

N° d'ordre :



جامعة محمد بوضياف - المسيلة
Université Mohamed Boudiaf - M'sila
كلية التكنولوجيا
Faculté de Technologie
قسم الإلكترونيك
Département d'Electronique



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : DECHOUCHA DJAMEL

DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIES

FILIERE : ELECTRONIQUE

OPTION : Microélectronique

Thème

**Etude des propriétés électronique et
optique linéaire pour le chalcopyrite
 CuAlTe_2**

Soutenue le : 08 / 06 /2015 a 14 :00 devant le jury composé de :

KHEDROUCHE Djamel	M.C.A - Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Président
HOCINI Abdesselam	M.C.A - Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Encadreur
BENNACER Hamza	M.A.B - Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Co - Encadreur
BOURAS Mounir	M.A.B - Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Examineur

Promotion : Juin 2015

La recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques et chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, quels que soient les domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement, biomatériaux, énergie etc...). Les composés ternaires I-III-VI₂, est considéré comme les matériaux les plus utilisés comme des couches absorbantes dans la fabrication des cellules solaires. Les cellules solaires à base de ces matériaux atteignent des rendements très élevés, elles sont très stables et leurs durée de vie est très élevée. Ils sont considérés comme une classe importante des matériaux et cela grâce à l'ajustement de leur paramètre du réseau, le gap énergétique, l'indice de réfraction, les constantes optique et d'autre paramètre physique. Une importante partie des travaux a été consacrée à l'étude de la propriété optoélectronique du composé CuAlTe₂. Le programme utilisé dans ce travail est le programme Wien2k. Développé par Blaha et Schwarz depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne, à basé sur la méthode FP-LAPW. Ce Code a été distribué pour la première fois en 1990[1,2,3].

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres.

- Dans le premier chapitre, nous exposons des généralités sur le matériau CuAlTe₂.
- Dans le deuxième chapitre nous avons présenté la technique ab-initio utilisée. C'est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) qui l'une des méthodes les plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de la simulation, leurs interprétations et leurs discussions. Nous présentons les principaux résultats obtenus tels que 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) du composé chalcopyrite CuAlTe₂ dans la phase chalcopyrite. Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature. Enfin Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale.

المخلص

الكالكوبيرات : هي مجموعة المواد الواعدة في ميدان الإلكترونيك , الإلكترونيك الضوئي أو البصري. بسبب امتيازها بخصائص إلكترونية ونظرية خطية و غير خطية, من بين هذه المواد "شبه الموصل " من عائلة (Cu-III –VI₂) والتي أصبحت واسعة الاستعمال في البحث وتطوير الخلايا الشمسية الجديدة.

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الالكترونية و الضوئية الخطية لـ (CuAlTe₂), المستعملة كمادة ممتصة داخل الخلايا 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 الخطية (FP-LAPW), (DFT) , الكالكوبيرايت

Abstract

Chalcopyrites are promising materials in the electronics, optoelectronics and photonics fields, because of their excellent electronic, linear and non-linear optic properties. Among these semiconductor materials there is the family of Cu-III-VI₂ which is widely used these last years in research and development of new solar cells. The aim behind this work is to study the electronic and the linear optical properties of the CuAlTe₂ as an absorber in a solar cell. We used the FP-LAPW method, packaging in the Wien2k code which is based on the DFT theory to calculate and analyze their optoelectronic properties.

Keywords: Chalcopyrite, DFT, FP-LAPW, Photovoltaic, electronic properties, linear optical properties.

Résumé

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteur dans les domaines d'électronique, optoélectronique et photonique à cause de leurs excellentes propriétés électronique et optique linéaire et non linéaire. Parmi ces matériaux semi-conducteurs on trouvent la famille de Cu-III –VI₂ qui est largement utilisé ces dernières années dans la recherche et le développement des nouvelles cellules solaires. Le but de ce travail est d'étudier les propriétés électronique et optique linéaire du CuAlTe₂, utilisés comme absorbeurs dans les cellules photovoltaïques .On va utiliser la méthode FP-LAPW sous l'environnement Wien2k, qui est basé sur la théorie la DFT pour calculer et analyser leur propriété optoélectroniques.

Mots clés : chalcopyrite, DFT, FP-LAPW, photovoltaïque, propriétés électronique, propriétés optique linéaire.

Matériel requis : Linux, le code Wien2k, L'origine.

Remerciements

Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail. Je tiens à exprimer mes remerciements à un certain nombre des personnes.

J'exprime toute ma profonde gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements, a Mr bennacer Hamza, et Mr Hocini Abdesslam, pour m'avoir encadré tout le long de mon travail, par ses conseils et qui ont été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire. Mes remerciements les plus vifs à toute ma famille surtout mon père et ma mère pour leurs soutien et ses encouragements.

Aussi Je remercie particulièrement mes collègues **Boudraa Ali**, ainsi que **Abderraouf Mohamed Karim Dechoucha** et **Azi Oussama**. Et en fin je remercie tous les enseignements le personnel administratif du département d'électronique à l'université de M'sila.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- à mon père.
- Ma très chère mère qui m'a soutenue durant toute ma
Vie.
- Mes frères.
- Mes sœurs
- A toute ma famille.
- A tous mes amis.

DECHOUCHA DJAMEL

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure 1	Le paramètre de maille a et l'énergie de gap E_g de certains composés I-III-VI ₂ .	04
Figure 2	Le diagramme de substitution Cationique.	04
Figure 3	Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes, les Nouvelles familles sont signalées en pointillé.	05
Figure 4	Représentation schématique de la structure chalcopyrite CuAlTe₂ .	06
Figure 5	Mise en évidence de la distorsion de l'anion VI dans l'unité de base de la Structure chalcopyrite.	08
Chapitre II		
Figure 1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	20
Figure 2	Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la Fonctionnelle de la Densité.	23
Figure 3	Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total, et (b) Potentiel muffin-tin.	24
Figure 4	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en Région Interstitielle.	25
Figure 5	Structure du code Wien2k.	33
Chapitre III		
Figure 1	Représentation schématique de la structure chalcopyrite CuAlTe ₂ .	42
Figure 2	Densité d'états totale et partielle de CuAlTe ₂ obtenue par l'approximation mBj LDA .	44
Figure 3	Densité d'états totale et partielle de CuAlTe ₂ obtenue par l'approximation LDA	44
Figure 4	Structure de Bandes électronique du CuAlTe ₂ .	46
Figure 5	La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le CuAlTe ₂ .	48
Figure 6	La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le CuAlTe ₂ .	49
Figure 7	Le Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ du CuAlTe ₂ .	51
Figure 8	L'indice de réfraction $n(\omega)$ de CuAlTe ₂ .	52
Figure 9	L'indice de réflectivité $R(\omega)$ de CuAlTe ₂ .	53
Figure10	La Conductivité optique $\sigma(\omega)$ de CuAlTe ₂ .	54

Sommaire

Introduction Générale	01
-----------------------------	----

Chapitre I : Généralités sur le matériau CuAlTe_2

Introduction

I-1- Les matériaux chalcopyrites I-III-VI ₂	03
I-2- Les Avantages des chalcopyrites.....	05
I-3- La structure du CuAlTe_2	06
I-4- Les propriétés électroniques et optiques.....	08

Conclusion

Les Références.....	10
---------------------	----

Chapitre II : La DFT, La méthode de FP-LAPW, et le code Wien2k

II-1-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT).....	13
---	----

Introduction

II-1-1 Équation de Schrödinger.....	13
II-1-2 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	14
II-1-3 L'approximation de Hartree–Fock.....	15
II-1-4 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité.....	16
II-1-4-1 Théorème de Hohenberg-kohn.....	17
II-1-4-2 Les équations de kohn-sham	18
II-1-4-3 Résolution d'échange-corrélation.....	20

II-1-4- 3-a . L'approximation de la densité locale (LDA).....	20
---	----

II-1-4- 3-b . L'approximation des gradients généralisés (GGA).....	22
--	----

II-2- La méthode de calcul (FP-LAPW)	23
--	----

Introduction

II-2-1 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)	24
II-2-1-a.La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	25
II-2-1-b.Principe de La méthode LAPW.....	27
II-2-2 Le rôle de la linéarisation.....	28
II-2-3 Développement en orbitales locales.....	29

II-2-3-1La méthode LAPW+Lo.....	29
II-2-3-2La méthode APW+lo.....	30
II-2-4 Le concept de la méthode FP-LAPW.....	31
II-2-5 Le code Wien2k	31
Conclusion	
Les Références.....	35

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction

III-1 Détails de calculs.....	41
III-2 Propriétés électroniques.....	43
III-2-a . La densité d'état.....	43
III-2-b . La structure de bande d'énergie.....	45
III-3 Les Propriétés optique.....	47
III-3-a.La fonction diélectrique.....	47
III-3-b.Le Coefficient d'absorption.....	49
III-3-c.L'indice de réfraction.....	51
III-3-d.La réflectivité.....	52
III-3-e.La conductivité optique.....	53

Conclusion

Les Références.....	55
La conclusion Générale.....	58

Introduction Générale

La recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques et chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, quels que soient les domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement, biomatériaux, énergie etc...). Les composés ternaires I-III-VI₂, est considéré comme les matériaux les plus utilisés comme des couches absorbantes dans la fabrication des cellules solaires. Les cellules solaires à base de ces matériaux atteignent des rendements très élevés, elles sont très stables et leurs durée de vie est très élevée. Ils sont considérés comme une classe importante des matériaux et cela grâce à l'ajustement de leur paramètre du réseau, le gap énergétique, l'indice de réfraction, les constantes optique et d'autre paramètre physique. Une importante partie des travaux a été consacrée à l'étude de la propriété optoélectronique du composé CuAlTe₂. Le programme utilisé dans ce travail est le programme Wien2k. Développé par Blaha et Schwarz depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne, à basé sur la méthode FP-LAPW. Ce Code a été distribué pour la première fois en 1990[1,2,3].

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres.

- Dans le premier chapitre, nous exposons des généralités sur le matériau CuAlTe₂.
- Dans le deuxième chapitre nous avons présenté la technique ab-initio utilisée. C'est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) qui l'une des méthodes les plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de la simulation, leurs interprétations et leurs discussions. Nous présentons les principaux résultats obtenus tels que 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) du composé chalcopyrite CuAlTe₂ dans la phase chalcopyrite. Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature. Enfin Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur le
matériau CuAlTe_2

Introduction

Ces dernières années, les composés semi-conducteurs de structure chalcopyrite I-III-VI₂, ont trouvés un intérêt croissant. Cette émergence découle de la richesse de leurs propriétés physiques. Leurs basse symétrie, grande stabilité, grand coefficients optiques et leurs bande interdite directe confère aux ternaires chalcopyrites des propriétés prometteuses en optique non linéaire, diodes électroluminescentes et comme candidat potentiel à l'usage photovoltaïque. Parmi ces composés chalcopyrites, on trouve le ternaire CuAlTe_2 [Cuivre-Aluminium-Tellure], dont l'énergie de sa bande interdite est $E_g = 2,06$ eV (T.Bekkay et al) [4,5].

I-1- Les matériaux chalcopyrite I-III-VI₂

Les matériaux semi-conducteurs sont des corps composés formés à partir d'un élément de la colonne **I**, un élément de la colonne **III** et élément de la Colonne **VI** de la classification périodique de Mendeleïev. Les semi-conducteurs I-III-VI₂ se cristallisent dans la structure chalcopyrite tétragonale ou le réseau de Bravais est tétragonale centré, par rapport à celui de la structure zinc blende qui est cubique à faces centrées [4]. Parmi ces types des matériaux chalcopyrite on trouve le composée CuAlTe_2 .

D'après les littératures, les chalcopyrites les plus intéressants pour les applications photovoltaïques sont: CuInSe_2 , CuInS_2 et CuGaSe_2 , avec des énergies de gap 1,04, 1,5 et 2,7 eV, respectivement [4]. Ces matériaux composés offrent un coefficient d'absorption très grand, et différentes constantes de maille "a" et énergie de gap E_g . On peut obtenir des gaps intermédiaires en combinant de deux composés en alliage, par exemple, en dopant le CuInSe_2 par la gallium (Ga) on obtient le composé Cu (In,Ga)Se_2 et donc le gap change de 1,04 à 1,15 [4]. La figure(I-1) récapitule le paramètre de maille a et l'énergie du gap E_g de ces composés:

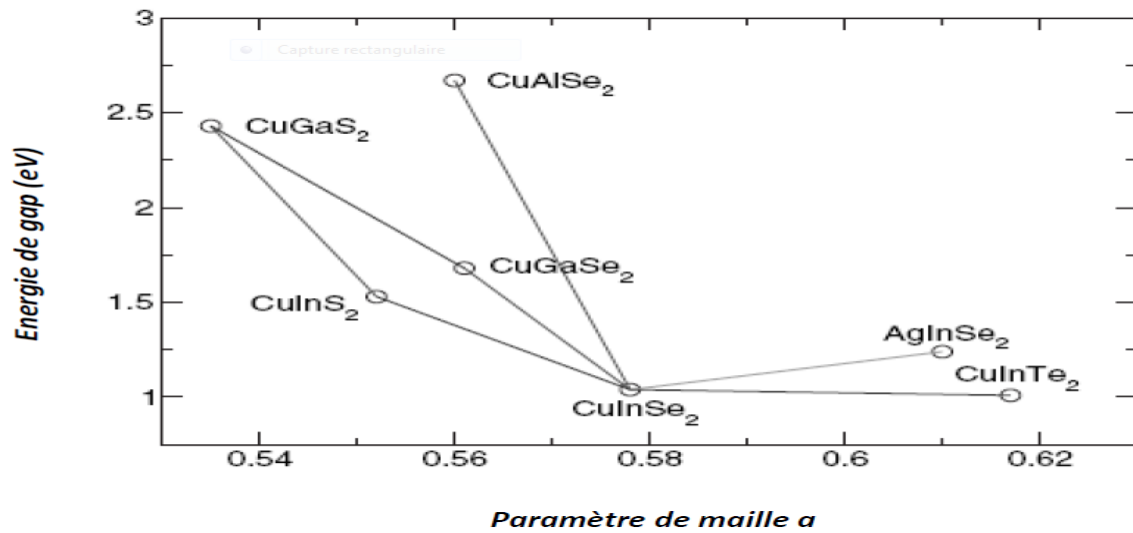


Figure (I-1): Le paramètre de maille a et l'énergie de gap E_g de certains composés I-III-VI₂ [4].

Dans des certaines conditions expérimentales, de nombreux auteurs ont synthétisés ces matériaux dans la structure sphalérite (zinc blende). Ces composés étant homologues aux éléments de la colonne VI, cristallisant dans la structure diamant, cette relation peut être représentée par le digramme ci-dessous [6]:

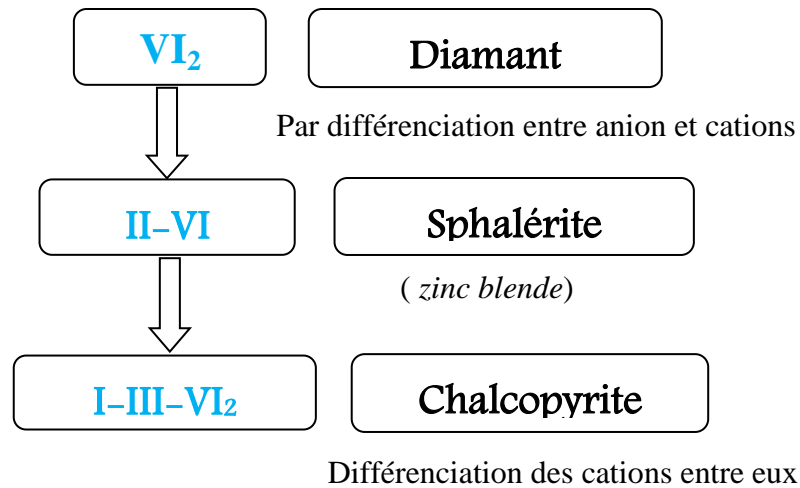


Figure (I-2): Le diagramme de substitution Cationique [6].

La structure tétraédrique de la chalcopyrite peut être considérée comme un super réseau de la structure sphalérite ou de la structure zinc blende. Leurs symétries sont réduites du fait de ces deux types de cations différents (Cu) et qui conduit à une maille élémentaire de huit atomes

(dans la structure chalcopryrite) par rapport à une maille élémentaire de deux atomes dans la structure zinc blende [7].

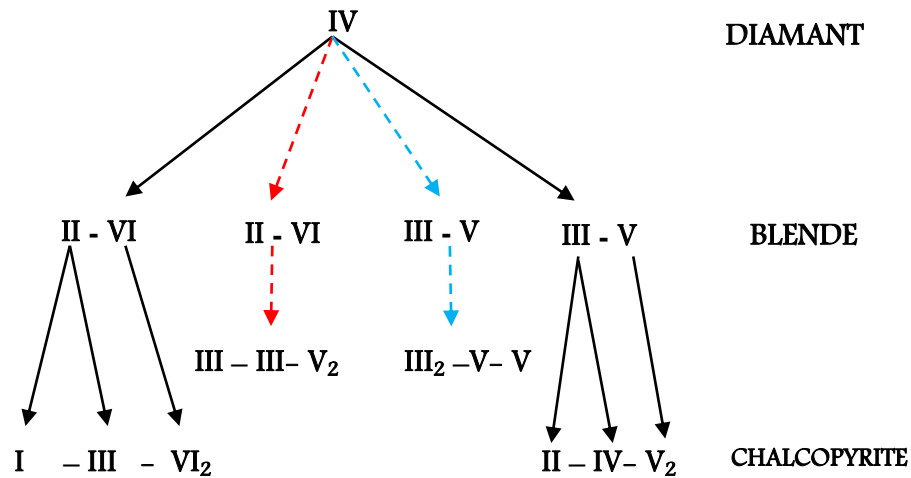


Figure (I-3): Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes, les Nouvelles familles sont signalées en pointillé [8].

I-2- Les Avantages des chalcopryrites

Parmi les avantages des chalcopryrites on cite:

- 1-Ils sont fabriqués en couches minces, soit de type p soit de type n, ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homo, et hétérojonction.
- 2-Ce sont des semi-conducteurs à gap direct, et ils ont une énergie de gap située 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 dans le visible, et l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires, les diodes électroluminescentes, ou les détecteurs infrarouges [4].

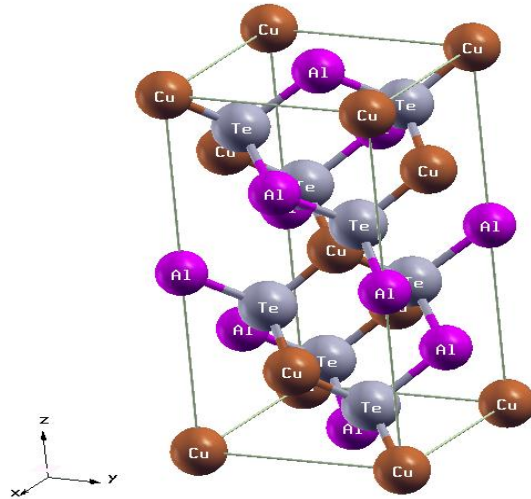
I-3-La structure du CuAlTe_2 

Figure (I-4): Représentation schématique de la structure chalcopyrite CuAlTe_2 .

On peut considérer que la maille de la chalcopyrite consiste en deux mailles de zinc blende, avec les atomes de cuivre et d'Aluminium occupant les mêmes sites du réseau dans les mailles du haut et du bas, alternativement. La valeur $(2-(c/a))$ est la mesure de la distorsion tétragonale [9]. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, dans chaque cellule chalcopyrite l'anion **Te** à quatre liaisons deux avec l'atome **Cu** et deux liaisons avec **Al**, dans le cas de la structure chalcopyrite, (Jaffe et Zunger) [10] ont montré que l'on pouvait introduire un paramètre " μ " qui rendrait compte de la distorsion de réseau. Ainsi les Distances cation-chalcogène et anion-chalcogène sont exprimées par [9]:

$$R_{\text{Cu}-\text{ch}} = a \left[\mu^2 + \left(1 + (c/2a)^2 / 16 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-1})$$

ET:

$$R_{\text{Al}-\text{ch}} = a \left[(\mu - 1/2)^2 + \left(1 + (c/2a)^2 / 16 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-2})$$

Où: a et c sont les paramètres cristallins.

Le déplacement μ de l'anion de sa position idéal est donné par:

$$\mu = \frac{1}{4} + (\alpha/a^2) \quad (\text{I-3})$$

α est l'écart des longueurs de liaisons, qui s'écrit:

$$\alpha = R_{\text{Cu-Te}}^2 - R_{\text{Al-Te}}^2 \quad (\text{I-4})$$

Avec u qui vaut **0,2507** dans le CuAlTe_2 ($d_{\text{Cu-Te}}=2,601 \text{ \AA}$), ($d_{\text{Al-Te}}=2,596 \text{ \AA}$ et $a=5,62 \text{ \AA}$) [11].

Dans le tableau 1, nous présentons les coordonnées des différents atomes (**Cu**, **Al** et **Te**) dans la maille élémentaire de CuAlTe_2 à structure chalcopyrite.

Tableau 1: Positions des atomes de **Cu**, **Al** et **Te** dans la maille du chalcopyrite CuAlTe_2 [6].

Cu	(0,0,0)	(1/2,0,1/4)	(1/2,1/2,1/2)	(0,1/2,3/4)
Al	(1/2,1/4,0)	(0,1/2,1/4)	(0,0,1/2)	(1/2,0,3/4)
Te	(1/4,1/4,1/4)	(1/4,3/4,1/4)	(3/4,1/4,1/4)	(1/4,3/4,3/4)

Tableau 2: Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire pour la famille CuIIIIV_2 [12].

Atome	Occupation	Coordonnées
Cu	A₁	(0,0,0)
	A₂	(0,a/2,c/4)
III	B₁	(a/2,a/2,0)
	B₂	(a/2,0,c/4)
VI	C₁	(a/4+ μ ,3a/4,c/8)
	C₂	(3a/4- μ ,3a/4,c/8)
	C₃	(a/4,a(3/4+ μ),3c/8)
	C₄	(3a/4,a(1/4- μ),3c/8)

Dans la structure chalcopyrite de CuAlTe_2 , chaque atome de tellure (**Te**) dans le réseau est le centre d'un tétraèdre avec quatre cations à chaque coin (figure I-5)[12].

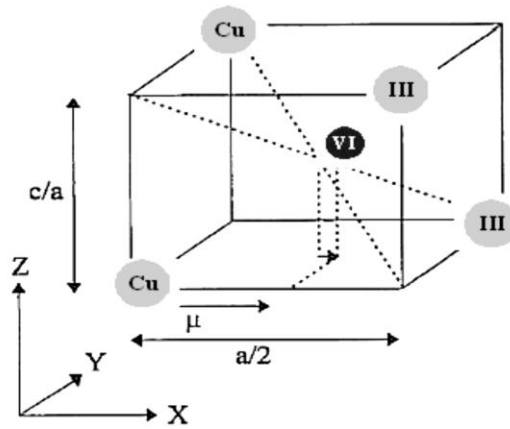


Figure (I-5): Mise en évidence de la distorsion de l'anion VI dans l'unité de base de la structure chalcopyrite [12].

I-4- Les propriétés électroniques et optiques

Les chalcopyrites de la famille Cu-III-VI_2 montrent que les énergies de gap sont imposées essentiellement par deux facteurs [4]:

Le premier est un facteur structural pur provoqué par la déformation tétragonale, $\eta = c/2a \neq 1$, et le deuxième est un déplacement d'anion de l'emplacement tétraédrique idéal, $u = 1/4$, produisant dans la structure chalcopyrite. Ces paramètres, en particulier u , déterminent l'énergie de gap dans le système. Même une petite augmentation de u de sa valeur idéale de zinc blende, résulte dans une polarisation ionique substantielle des liaisons, et par conséquent dans une augmentation remarquable de l'énergie de gap [4]. Le second est un facteur électronique. Une grande influence des états du **Cu 3d** sur la bande de valence a été trouvée pour les composés Cu-III-VI_2 chalcopyrites. Ces états hybrident avec les états **p** des composants du groupe VI. Car les états **d** trouvés dans la moitié supérieure de la bande de valence sont responsables de la réduction de la bande interdite.

La structure électronique des ternaires de type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ sous leurs structures chalcopyrites peut être déduite de leurs dérivés du groupe II-VI des semi-conducteurs, car pour les deux Structures, zinc blende et chalcopyrite. La structure de bande électronique résultante au point Γ

est déterminée par une bande de conduction de type s et une bande de valence de type p . Pour les semi-conducteurs I-III-VI₂, les niveaux supérieurs de la bande de valence sont largement influencés par les niveaux d de l'élément qui appartient à la première colonne du tableau périodique (le cuivre pour les composés CuAlTe_2) [7].

Dans notre étude les propriétés optiques présentées sont principalement le gap optique et le coefficient d'absorption, qui sont liés à l'absorption de la lumière solaire. D'après les littératures le CuAlTe_2 est un semi-conducteur à gap direct, dont l'énergie de gap a été trouvée expérimentalement égale à **2,06 eV** [13].

Conclusion

Les semi-conducteurs I-III-VI₂ sont des matériaux prometteurs dans les domaines d'optoélectronique et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière et dans les cellules solaires. Le chapitre suivant représente les méthodes utilisées, parmi les méthodes de calculs ont été procédés par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour étudier les propriétés optoélectroniques.

Référence chapitre I :

- [1] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52,153 (1989).
- [2] K. Schwarz, «Density functional theory (DFT) and the concepts of the augmented-plane-Wave plus local orbital (L)APW+lo method», Institute for Material Chemistry TU Wien Vienna University of Technology.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [4] Reguieg Soumia, «Etude et modélisation du composé CuInS_2 pour son utilisation comme Couche absorbante dans la cellule solaire», Mémoire de Magister en physique, Université Abou-Bekr belkaid-Tlemcen, (Algérie), (2012).
- [5] T. Bekkay, M. Boustani, K. El Assali, A. Khiara, J.C. Bernde & J. Pouzet, «Structural And Optical properties of CuAlTe_2 thin films prepared by RF. sputtering, International Journal Of Electronics», Journal: doi.org/10.1080/00207210412331334806.
- [6] Kerroum Djamel Eddine, «Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques Et Optiques des chalcopyrites CuInX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$)», Mémoire de Magister en Physique, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf- Oran, (Algérie), (2013).
- [7] Omar Meglali, «Etude de l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés physico-Chimiques des couches minces CuXY_2 ($X: \text{Al, In}, Y: \text{Se, Te}$)», Thèse de doctorat En Physique, Université de Constantine 1, (Algérie), (2014).
- [8] Ouahrani Tarik, «Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés Chalcopyrite par La méthode FP-(L)APW», Thèse de doctorat en Physique, Université de Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen, (Algérie), (2011).

Références bibliographiques

- [9] Ouled Ali Mohammed, «Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se₂ Appliquée aux cellules photovoltaïques», Mémoire de Magister en Physique, école Normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran, (Algérie), (2010/2011).
- [10] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **29**, 1882 (1984) .
- [11] B.V. Korzun^{*,1}, A. A. Fadzeyeva¹, A. V. Mudryi¹ and S. Schorr², «Growth and Optical Properties of CuAlTe₂», *phys. stat. sol.(b)* **243**, No.8, R57–R59 (2006)/DOI 10.1002/pssb.200642222.
- [12] Ouahida Aissaoui, «Etude des propriétés physiques des couches minces de structure Chalcopyrite», Thèse de Doctorat en physique, Université Badji Mokhtar - Annaba, (Algérie), (2011).
- [13] Dr .M. K. Jayaraj, «Preparation and characterisation of certain II-VI, I-III-VI₂ Semi-Conductor thin films and transparent conducting oxides», Cochin University of Science And Technology, Cochin–682022, Kerala, India, (2004).

Conclusion Générale

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés, électroniques et optiques du ternaire CuAlTe_2 en phase chalcopryrite, utilisant la méthode FP-LAPW basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), avec le potentiel d'échange et corrélation, c'est le potentiel de Becke-Johnson modifié mBJ-LDA.

Cette méthode ab-initio montre une efficacité dans la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux par rapport les données expérimentales.

Pour les propriétés électroniques, nous ont fourni une description excellente de la structure de bande pour le semi-conducteur CuAlTe_2 ou le gap est un gap direct, ce qui en bon accord avec une sous-estimation par rapport l'expérimental.

Concernant les propriétés optiques, nous avons étudié la partie imaginaire ϵ_2 et la partie réelle ϵ_1 de la fonction diélectrique pour reproduire la constante diélectrique ϵ_0 et l'indice de réfraction n . Aussi on a calculé le coefficient d'absorption et la conductivité optique.

Nos résultats montrent que ce matériau chalcopryrite est un semi-conducteur prometteur pour les applications optoélectronique et surtout comme un candidat noble dans les cellules solaires.

Chapitre II

**La DFT, la méthode de
FP-LAPW, et le code
Wien2k**

II-1- La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Introduction

Les codes de calcul dans tous les domaines et spécialement l'état de la matière, solide liquide ou gaz ont été mis en service ces dernières décennies. Devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément l'interaction des phases. Ces codes utilisent les méthodes ab-initio ou le premier principe, pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT (densité fonctionnelle théorie) implantée dans ces codes c'est imposée comme meilleure méthode, pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par les méthodes traditionnelles), par la densité électronique de charges [1].

II-1-1- Équation de Schrödinger:

Un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par [2]:

$$\mathbf{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{II-1})$$

Avec:

E : est l'énergie totale du système.

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre) ($\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$).

H : son hamiltonien.

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 résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [3].

$$\mathbf{H}_{total} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (\text{II-2})$$

Avec:

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{e-n} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

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

$$H\Psi = \left[- \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M} - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum V_{e-e} + \sum V_{n-n} - \sum V_{e-n} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II-3})$$

La solution de l'équation (II-3) conduit à la résolution d'un problème à N corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

II-1-2- L'approximation de Born-Oppenheimer:

Il est possible de simplifier l'équation de Schrödinger en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Pour l'atome d'hydrogène dont le noyau est le plus léger, ce dernier est 1836 fois plus lourd que l'électron [4]. Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation, ils s'adaptent instantanément aux déplacements des premiers. Les noyaux apparaissent donc comme immobiles aux yeux des électrons. Cette approximation est dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer [5]. Elle conduit à une fonction d'onde électronique qui ne dépend des coordonnées des noyaux que para métriquement.

Nous pouvons donc définir un nouvel hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons H_e donné par:

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-4})$$

On peut donc écrire une équation de Schrödinger relative aux électrons:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-5})$$

Avec Ψ_e et E_e l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

E_{totale} : l'énergie totale du système est alors donnée par:

$$E_{totale} = E_e + E_{noy} \quad (II-6)$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (II-5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

II-1-3- L'approximation Hartree (des électrons libres):

L'approximation de Hartree [6] consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron [2]:

$$\Psi_{approchée} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (II-7)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes:

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [7] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (II-8)$$

Dans le calcul montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule:

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (\text{II-9})$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ d'équation (II-9) est issu directement du hamiltonien H . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel $U_i(r)$ de l'équation (II-9) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 p_i(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{II-10})$$

Où:

$$p_i(r') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(r')|^2 \quad (\text{II-11})$$

Pour chaque densité électronique au point r' , il existe N équations de la forme (II-9), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

II-1-4-Principe de La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT):

Le concept fondamental de la fonctionnelle de densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [8] et de Fermi [9]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la

démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [10]. La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en r . On a [11]:

$$\rho(r) \geq 0 \quad \text{Avec:} \quad \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II-12})$$

Et:

$$\int_R^3 \rho(r) = N_e \quad (\text{II-13})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, a été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998) [3][12].

II-1-4-1- Théorèmes de Hohenberg–Kohn:

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans Les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [9] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit:

Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ et le potentiel externe $V_{ext}(r)$ et donc entre $\rho_{fond}(r)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond} .

$$E = E[\rho_{fond}] = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{e-n}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II-14})$$

Avec:

$$F_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II-15})$$

Où:

$F_{HK}[\rho_{fond}]$: La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ?

Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2: Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E(\rho)$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$.

$$E(\rho_{fond}) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II-16})$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle \quad (\text{II-17})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(r)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $EH.K[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant ?

II-1-4-2- Les équations de Kohn–Sham:

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [13] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{fond}(r)$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham* (K.S) $V_{eff}[\rho(r)]$:

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-18})$$

Avec: $V_{Hartree}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définie par:

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II-19})$$

Et: $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$: le potentiel d'échange et corrélation.

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-20})$$

Dans cette expression (II-20) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons.

Ce terme définie par:

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3 r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - T_{fond}[\rho] \quad (\text{II-21})$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ:

$$E \begin{cases} H\Psi_j = E_j\Psi_j \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N \left| \Psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right|^2 \end{cases} \quad (\text{II-22})$$

Par le problème plus simple:

$$E' \begin{cases} H_{KS}\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (\text{II-23})$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car:

- ❖ On a résoudre une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à N_e états φ_j .
- ❖ On donne l'expression de la densité électronique en fonction des N_e fonctions d'onde φ_j .
C'est la troisième équation de Schrödinger.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental figure (II-1). Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont

que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

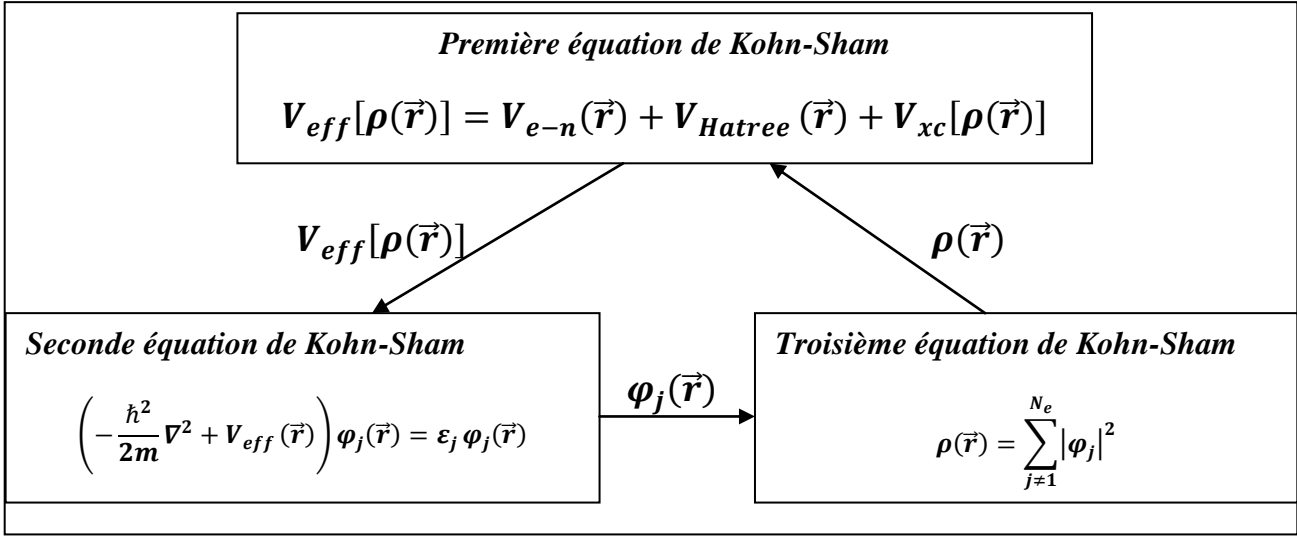


Figure (II-1): Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

II-1-4-3- Résolution de l'échange et de corrélation:

Il existe deux approximations très courantes pour traiter le terme V_{xc} .

II-1-4- 3-a . L'approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité local ou LDA [14] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r [15,16]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ s'exprime alors de la manière suivant:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (II-24)$$

Où: ε_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Elle peut-être considérer comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation:

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (II-25)$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x(\rho)$, appelé échange de Dirac [17], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad (\text{II-26})$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [18]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [19] ou Perdew et al [20].

Bien que la détermination de la structure électronique des solides soit possible, notons qu'avec cette méthode, les énergies de cohésion sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue [21].

Cette méthode sous-estime également les gaps dans un matériau isolant, les longueurs de liaison à l'équilibre, tandis que les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées. Ces erreurs proviennent du modèle de gaz d'électrons homogène, car l'approximation n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement [21].

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [22,23], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [24].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [25] où il proposa la méthode $X\alpha$ comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 + V_{e-n}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{X\alpha}^{LDA}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-27})$$

Avec le potentiel local $V_{x\alpha}$:

$$V_{x\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4}\alpha \left(\frac{3}{4}\rho(\vec{r})\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-28})$$

Dans l'équation (II-28), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [26]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$. La méthode X α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha \left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} d\vec{r} \quad (\text{II-29})$$

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (II-28).

II-1-4- 3-b .L'Approximation du gradient généralisé (GGA):

Dans L'approximation du gradient [27,28] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de r qu'à travers la densité $\rho(r)$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(r)$ que son gradient $\nabla\rho(r)$. Ainsi on écrit:

$$E_{XC}^{GGA} = [\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II-30})$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [29,30]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [31].

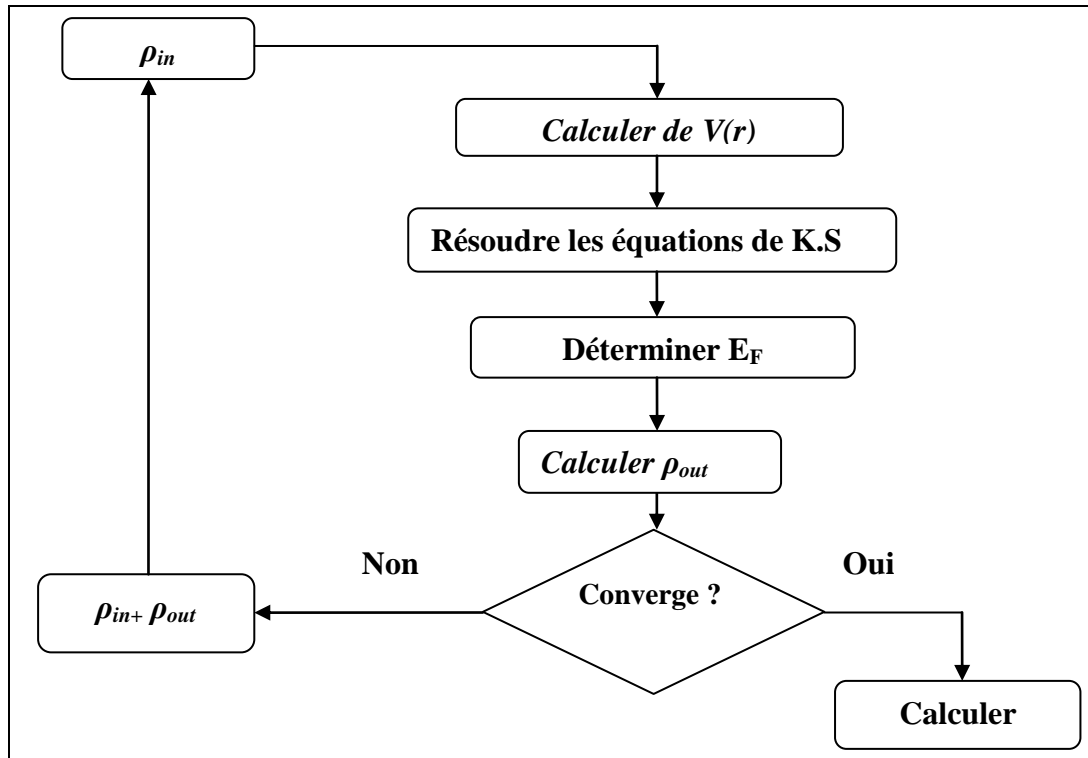


Figure (II-2): Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.

II-2- La méthode de calcul FP-LAPW:

Introduction

La méthode de l'onde plane augmentée (APW) a été développée en 1937 par Slater [32]. Après plusieurs modifications faites par Anderson [33]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans Figure (II-3) et Figure (II-4). Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r_s [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$] et assumé constant à l'extérieur [$U(\vec{r}) = U_0$]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme:

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II-31})$$

Avec: $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

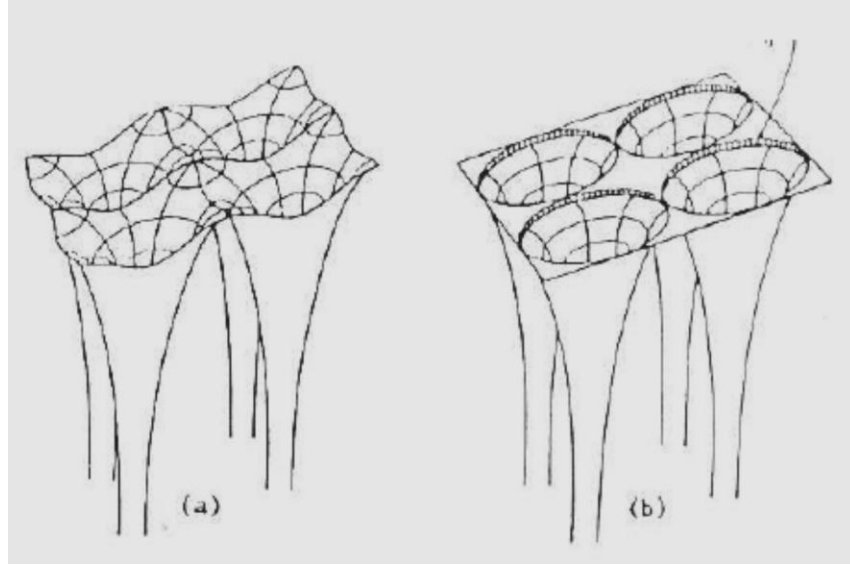


Figure (II-3):Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

II-2-1- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères [2].

La méthode dite des ondes planes augmentées ou APW a été introduite par Slater [34], reprise ensuite par Andersen [33], elle a été améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW. Dans cette dernière le potentiel à la surface de la sphère «muffin-tin» (MT) est continu et prend la forme suivante [35]:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum V_K e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II-32})$$

Ceci est à l'origine du nom de la méthode. La méthode FP-LAPW appartient aux méthodes dites tout-électrons qui tiennent compte du fait que les électrons interagissent fortement et on ne peut par

conséquent omettre l'effet d'aucun d'entre eux [36]. Il faut alors chercher une méthode qui permet de résoudre les équations de Kohn-Sham tout en gardant le potentiel total et en traitant la totalité des électrons. La méthode APW étant le parent direct de la FP-LAPW, nous jugeons nécessaire et naturel de bien comprendre en quoi elle consiste.

II-2-1-a –La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Salter expose la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article [37,39]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [40] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn et Sham* à un électron. L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions:

- ✓ Des sphères «Muffin-Tin» (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- ✓ Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle Figure (II-4).

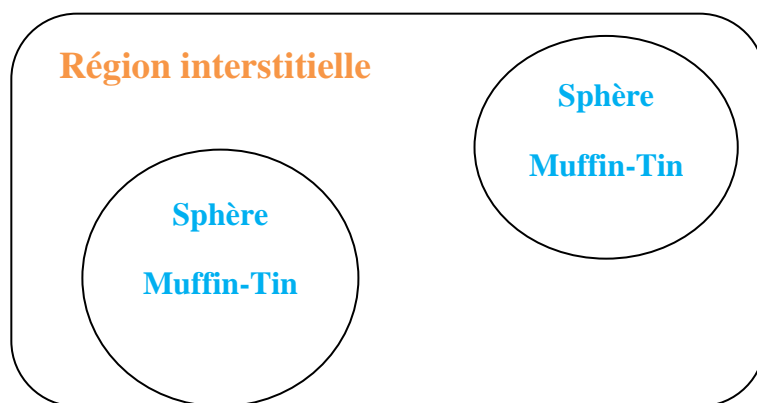


Figure (II-4): Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

La fonction d'onde $\Phi(r)$ est alors de la forme :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r < R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-33})$$

Avec :

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

$C_{\mathbf{G}}$: Coefficients de développement.

\mathbf{G} : Le vecteur du réseau réciproque.

\mathbf{K} : Vecteur d'onde.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [41]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-34})$$

$V(r)$ Représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [42] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{II-35})$$

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

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

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient $C_{\mathbf{G}}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs:

$$\left\{ A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^{1/2} U_l(R_{\alpha})} \sum_{\mathbf{G}} j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{G}| R_{\alpha}) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \right\} \quad (\text{II-36})$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes $C_{\mathbf{G}}$. Les paramètres d'énergies E_l sont appelés coefficients variationnels de la méthode

APW. Les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G .

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R\alpha)$ présente dans l'équation (II-34). Suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling [43] et par Andersen [33]. Cette modification consiste à présenter 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 $\dot{U}(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW [3].

II-2-1-b –Principe de la méthode LAPW:

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies dans la méthode APW et la fonction \dot{U}_l doit satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U'_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-37})$$

Dans le cas non relativiste ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité des ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G e^{i(G+K)r} & r < R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-38})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \hat{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. Si l'énergie E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \hat{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)U'_l(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II-39})$$

Où $O(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions *LAPWs* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Si U_l est égale à zéro à la sphère, sa dérivée \hat{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [44] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $N-1$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. David .J. Singh [45] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cuttof des ondes planes.

II-2-2- Le rôle de la linéarisation [46]:

Les fonctions U_l et U'_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT . Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de

cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat d' E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

II-2-3-Développement en orbitales locales:

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [33]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [47,48] et les métaux de transition [49,50]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II-2-3-1. La 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. Le physicien David J. Singh [51] 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:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-40})$$

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.

II-2-3-2 La méthode APW+lo:

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à 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 David J.Singh [52] 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+lo» 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 variation elle au niveau des fonctions de base radiales. Une base «APW+lo» 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:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G \mathbf{C}_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-41})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-42})$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [52].

II-2-4-Le concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves:FP-LAPW) [53] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «Full-Potential».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-43})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-44})$$

II-2-5-Le code Wien2k:

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Blaha* et *Karlheinz Schwarz* [54] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été partagé pour la première fois en 1990[55]. Les versions suivantes ont été Wien93, Wien97, Wien2k.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par *Blaha*, *Schwarz* et *Luitz* [56]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique, les

systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules.

Wien2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT.

L'usage des différents programmes est présenté dans la figure (II-5) les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont [3]:

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le 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 bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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.

KGEN: 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 à partir de la densité.

LAPW1: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcul les densités de valence.

LCORE: Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER: Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifier le critère de convergence.

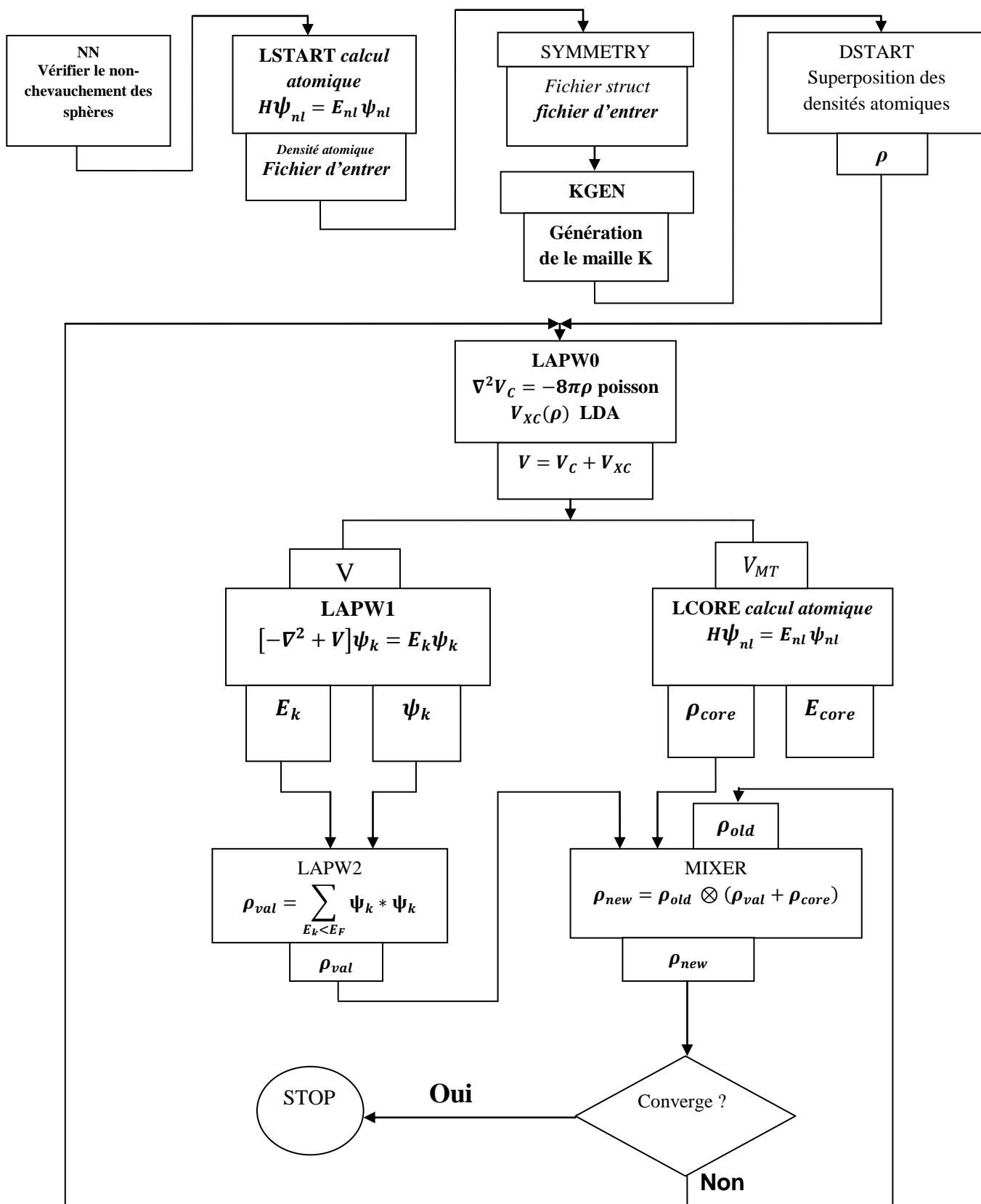


Figure (II-5) : Structure du code Wien2k.

Conclusion:

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer la réponse de n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleures conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes les mieux appropriées à ce type de problèmes.

Dans ce chapitre on a présenté la théorie de la DFT et la méthode FP-LAPW qui nous avons utilisés dans le but de calculer les propriétés électronique et optique de la chalcopyrite CuAlTe_2 .

Dans le chapitre suivant on va présenter nos résultats et leur interprétation.

Références chapitre II :

- [1] Chihi Tayeb ,«Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des Groupes IV et V:phases stables et métastables»,Thèse de doctorat en physique,université ferhat Abbas–Setif,(Algérie).
- [2] Kouriche Athmane,«Étude des propriétés structurales,électroniques et optiques des Semi-Conducteurs CdX (X=S, Se et Te) dans la phase Zinc-blende et wurtzite»,Mémoire de Magister En physique,Université de M'sila,(Algérie), **(2009)**.
- [3] Ouled Ali Mohammed,«Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In,Ga) Se₂ Appliquée aux cellules photovoltaïques»,Mémoire de Magister en physique,ecole Normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran,(Algérie),**(2010/2011)**.
- [4] Chami Sabah,«Etude théorique des propriétés électroniques, structurales et élastiques des semi-conducteurs et leurs super-réseaux»,Mémoire de Magister en physique,université de M'sila,(Algérie),**(2009)**.
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer,Ann.Phys.87, 457(1927).
- [6] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89, (1928).
- [7] V. Fock, Z. Phys.**61**, 126(1930).
- [8] L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927) .
- [9] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [10] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).

Références bibliographiques

- [11] Kerroum Djamel Eddine, «Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et Optiques Des chalcopyrites CuInX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)», Mémoire de Magister en physique, Université des Science et de La Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (Algérie), (2013).
- [12] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, (1927) 457.
- [13] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A **1133**, 140, (1965).
- [14] R.M. Dreizler and J. da Provincia, «Density Functional Methods in Physics», (Plenum, New York), (1985).
- [15] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098, (1988).
- [16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671, (1992).
- [17] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. **23**, 542, (1927).
- [18] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566, (1980).
- [19] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potential, J. Phys. C **4**, 2064, (1971).
- [20] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas Correlation energy, Phys. Rev. B **45**, 13244, (1992).
- [21] Badr-Eddine Nabil Brahmi, «Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques Des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc», Thèse de Doctorat en Physique, Université de Abou-Bekr belkaid Tlemcen, (Algérie), (2013).
- [22] A. Zunger and A. J. freeman, Phys. Rev. B **16**, 2901, (1977) .
- [23] A. Zunger and A. J. freeman, Phys. Rev. B **16**, 4716, (1977).

Références bibliographiques

- [24] V. L. Moruzzi, J. F. Janak , and A. R. William, «Calculated Electronic Properties of Metal, Pergamon», New York (1978) .
- [25] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385, (1951).
- [26] C. Fiolhais, F. Noguera and M. Marques. A primer in Density Functional Theory. Springer, (2003).
- [27] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett* **55**, (1985) 1665.
- [28] J. P. Perdew, *Physica B* **172**, (1991) 1.
- [29] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, (1992) 6671.
- [30] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **48**, (1993) 4978.
- [31] P. Bago, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* **40**, (1989) 1997.
- [32] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [33] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [34] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937) .
- [35] Nafissa Boukhris, «Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques Des alliages $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$ par la méthode FP-LAPW», Thèse de Doctorat en Physique, Université Badji Mokhtar-Annaba, (Algérie), (2011).
- [36] Dj. Mesri. Thèse de magister, Université Djilali Liabes, Sidi-Bel-Abbes (2000).
- [37] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [38] J. C. Slater *Advances in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1937).

Références bibliographiques

- [39] T. Loucks, «The Augmented Plane Wave Method», Benjamin, New York (1967).
- [40] Im Tsidilkovski, Band structure of semiconductors, **19**, 35 (1982).
- [41] Mohammed Benali Kanoun, «First-principles study of structural, elastic and electronic Properties of AlN and GaN semiconductors under pressure effect and magnetism in AlN : Mn and GaN : Mn systems», Thèse de Doctorat, Université de Abou-Bekr belkaid Tlemcen, (Algérie), **(2004)**.
- [42] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 2041 (1975) .
- [43] D. D. Koelling and G. O. Ahrman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [44] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [45] D. Singh, Phys. Rev. B **44**, 6388 (1991).
- [46] Reguieg Soumia, «Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation comme Couche absorbante dans la cellule solaire», Mémoire de Magister en physique, Université de Abou-Bekr belkaid-Tlemcen, (Algérie), **(2012)**.
- [47] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [48] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [49] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [50] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [51] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [52] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [53] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. **212**, 662 (1979).
- [54] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989).

Références bibliographiques

- [55] K. Schwarz, «Density functional theory (DFT) and the concepts of the augmented-plane-Wave plus local orbital (L)APW+lo method», Institute for Material Chemistry TU Wien
Vienna University of Technology.
- [56] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

Chapitre III

Résultats et discussion

Introduction

Avec le développement récent dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployé pour une meilleure compréhension du comportement de matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ces diverses propriétés structurales, optoélectroniques et magnétiques. Pour cela, il faut utiliser des techniques d'investigations expérimentales et théoriques. La simulation joue un rôle important dans la détermination de ces propriétés, cette dernière fait minimisée les dépenses des expériences coûteuses, dangereuse où même inaccessible au laboratoire et modéliser les phénomènes difficile ou impossible a réalisés expérimentalement [1]. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode FP-LAPW [2] implémentée dans le code Wien2k [3].

Notre étude a porté sur la recherche de bonnes propriétés électroniques et optiques du matériau chalcopryrite CuAlTe_2 et de comprendre comment investir ces propriétés pour des applications optoélectronique et surtout en photovoltaïques [1].

III-1 Détails de calculs

Notre calcule est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [4], utilisant la méthode FP-LAPW, basés sur les ondes planes linéarisées implémentée dans le code Wien2k.

Nous considérons ici par un composé ternaire CuAlTe_2 de la structure chalcopryrite tétragonale (dont l'espace de groupe (I^-42d) avec 8 atomes dans la cellule unitaire, représenté sur la figure (III-1).

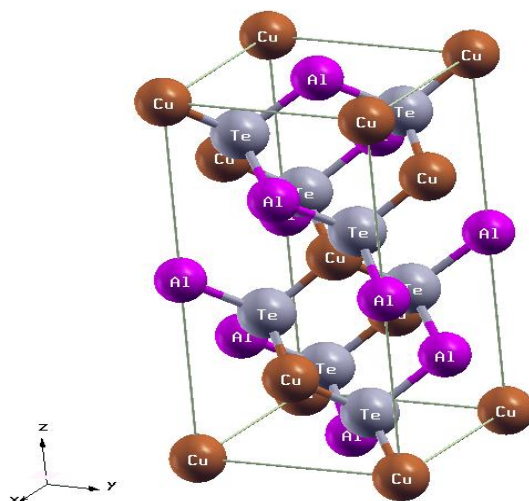


Figure (III-1): Représentation schématique de la structure chalcopyrite CuAlTe_2 .

La structure chalcopyrite tétragonale est déterminé par leur paramètre de mail a qui est correspondant à celui de la structure zinc-blende, le rapport c/a et le paramètre interne u . Dans le cas idéale le rapport $c/a = 2$ et le paramètre interne $u = 1/4$ [5].

Dans notre calcul on a utilisé les paramètres structuraux expérimentale suivante de *Bekkay et al* [6]:

Tableau 1: Les paramètres structuraux expérimentales utilisé dans notre calcul.

Le paramètre	CuAlTe_2
a	5.62 Å
c	12.45 Å
u	0.227 Å

Le potentiel d'échange-corrélation utilisé pour calculer les propriétés électroniques et optiques c'est le potentiel modifié de Becke–Johnson (mBJ-LDA ou bien TB-mBJ) de *Tran et Blaha* [7].

Tableau 2: Les approximations fonctionnelles semi-locales disponibles dans le code Wien2k [8].

Fonction	Auteur	Année
LDA	Dirac, Slater, ...	1930
GGA	/	/
PBE	Perdew et al	1996
WC	Wu, Cohen	2005
PBEsol	Perdew et al.	2007
HTBS	<i>Haas et al</i>	2011
TB-mBJ	Tran, Blaha	2009
meta-GGA :	/	/
rev TPSS	Perdew et al	2009

Les paramètres de convergences utilisées dans le calcul sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau 3: Les paramètres de convergences utilisées dans le calcul.

Le paramètre	Electronique	optique
I_{\max}	10	/
$R_{MT} \times K_{\max}$	8	/
G_{\max}	14	/
k-point	1000	20000
L'énergie de shift	/	0.29 eV

III-2 Propriétés électronique

On a utilisé la méthode FP-LAPW pour calculer la structure de bande et la densité d'état électronique (DOS) du matériau CuAlTe_2 dans la phase chalcopyrite.

III-2 –a. La densité d'états (DOS)

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique important pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaitre la nature

des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes [1].

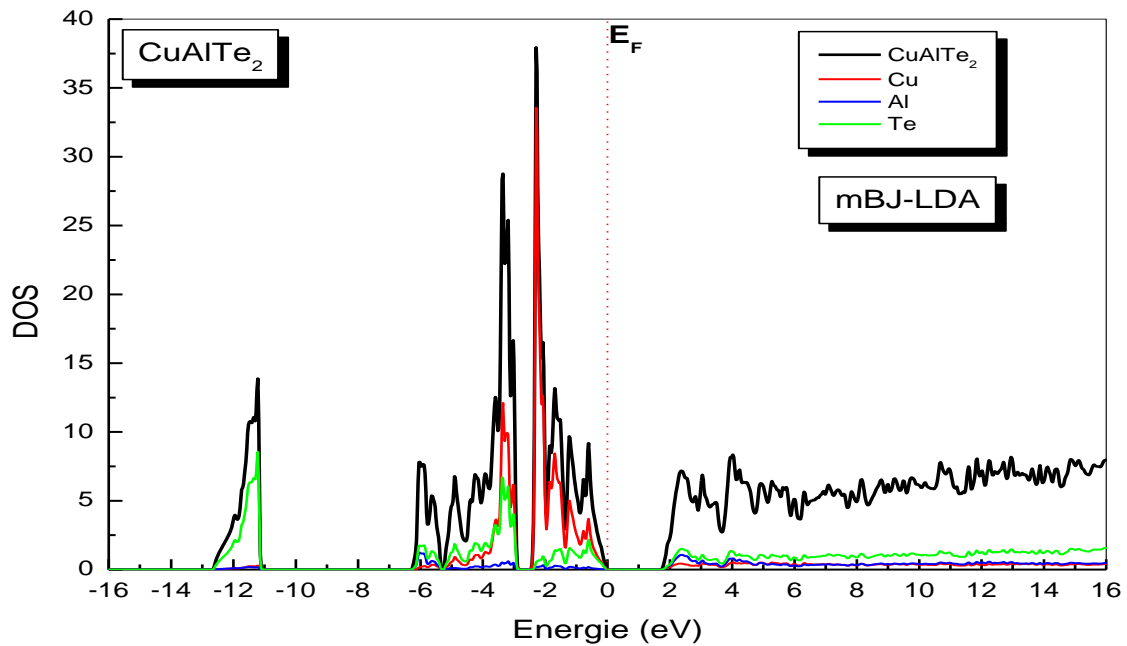


Figure (III-2): La densité d'états de CuAlTe_2 obtenue par l'approximation (mBJ-LDA).

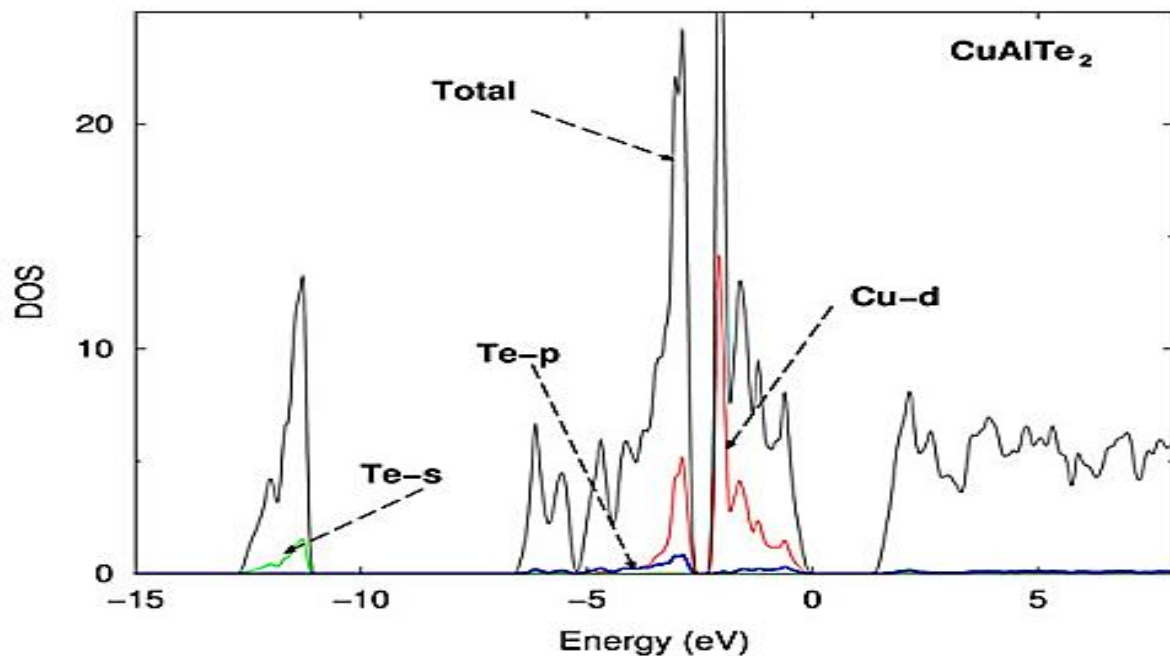


Figure (III-3): Densité d'états de CuAlTe_2 obtenue par l'approximation LDA (Reshak et al) [9].

Notre calcul de la densité d'états avec l'approximation mBJ-LDA est représenté sous la figure (III-2). On remarque que notre résultat est similaire (le même comportement) à celui de *Reshak et al* [9] calculé avec l'approximation LDA (figure III-3).

Nous pouvons distinguer, à partir de la densité totale trouvées par la méthode FP-LAPW que la région de la bande de valence est divisée en trois ensembles que nous appellerons bandes faible, moyen, et haute énergie. La région de valence, la plus basse en énergie entre **-12,72 eV** à **-11,2 eV** elle est dominée par les états Tellure (**Te**). La région suivante peut être subdivisée en deux sous-bandes. La première sous bande qui est entre **-6 eV** jusqu'à **-2,9 eV** est formée par une hybridation avec la Tellure (**Te**) moyenne, et le Cuivre (Cu). La deuxième sous-bande à partir de **-2,4 eV** jusqu'à **0 eV** est formée par une hybridation avec la Tellure (**Te**) moyenne, et la Cuivre (Cu) très grand. La région de conduction établie au-dessus du niveau de fermi est formée principalement des états Tellure (**Te**) et cuivre.

III-2 –b. La structure de bande d'énergie

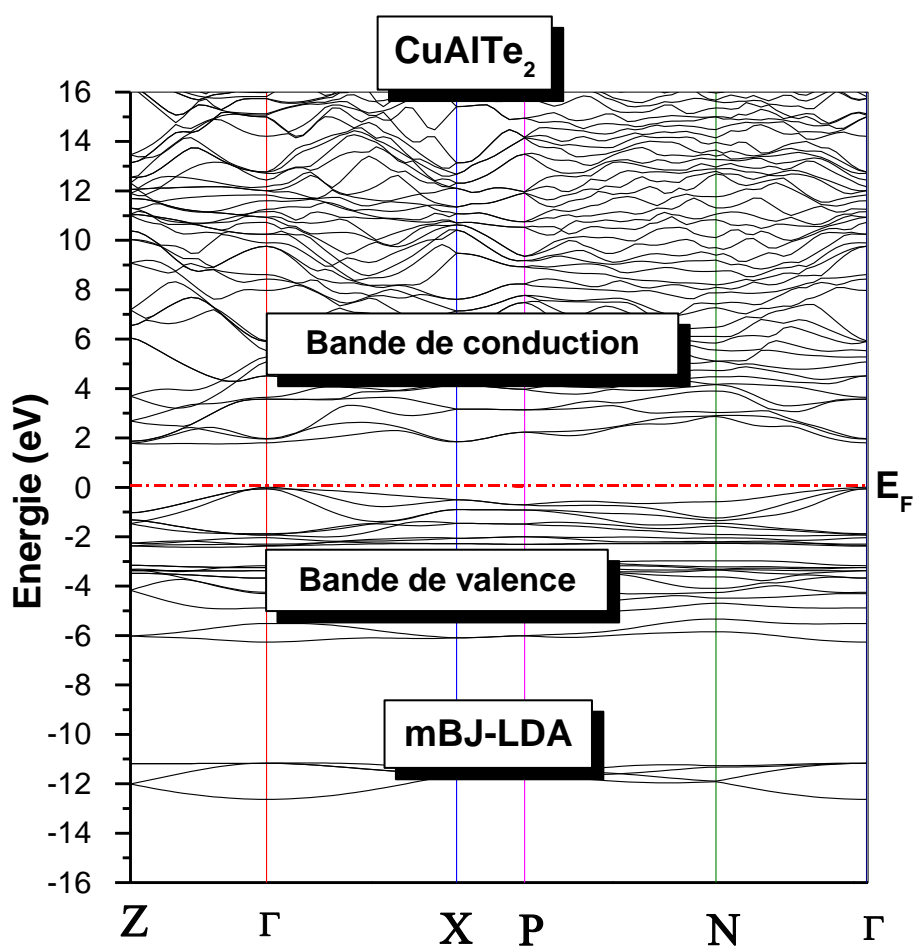
Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap énergétique [10].

La valeur du gap d'énergie que nous avons trouvée avec l'approximation mBJ-LDA dans notre calcul, est donnée à travers le tableau 4, comparé avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux:

Tableau 4: la valeur de gap énergétique calculé avec l'approximation mBJ-LDA.

Matériaux	L'énergie de gap (eV)
CuAlTe₂	1.78 notre calcul (mBJ-LDA)
	1.6 Reshak et al (LDA) [9]
	2.06 Exp [11]
	2.45 Exp [12]

La Figure (III-4) représente notre structure de bandes électroniques obtenues avec l'approximation mBJ-LDA.

**Figure (III-4):** Structure de Bandes électronique du CuAlTe_2 .

La figure (III-4) représente la structure des bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. À partir de graphe de la structure des bandes, On peut dire que le

gap du CuAlTe_2 est un gap direct de nature $\Gamma-\Gamma$. On remarque que le maximum de la bande de valence est situé au point de haute symétrie Γ^V , et le minimum de la bande de conduction se trouve au niveau Γ^C , donc c'est un gap direct avec une valeur de **1,78 eV** ($\Gamma^C - \Gamma^V$) eV. Ce résultat est similaire avec les autres calculs théoriques et expérimentaux (Tableau 4).

III-3 Les propriétés optique

L'importance de La physique des matériaux de l'état solide à basée sur les propriétés optiques, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission [1].

III-3-a. La fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ donnée par [13]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III-1})$$

La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ est indispensable pour l'identification des diverses transitions inter bandes dans les semi-conducteurs [14, 15].

La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [16]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III-2})$$

Les figures (III-5) et (III-6) représenté l'évolution de la partie imaginaire et réelle de $\epsilon(\omega)$ respectivement dans la gamme d'énergie [0-8] eV. Comme on peut le constater, les spectres optiques montrent une considérable anisotropie entre les composantes ordinaires $\epsilon^\perp(\omega)$ et les composantes extraordinaire $\epsilon^\parallel(\omega)$.

$\epsilon_1^\perp(0), \epsilon_1^\parallel(0)$ étant respectivement les valeurs statiques de la fonction diélectrique perpendiculaire et parallèle à l'axe des c.

La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ est divisée deux partie, la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$

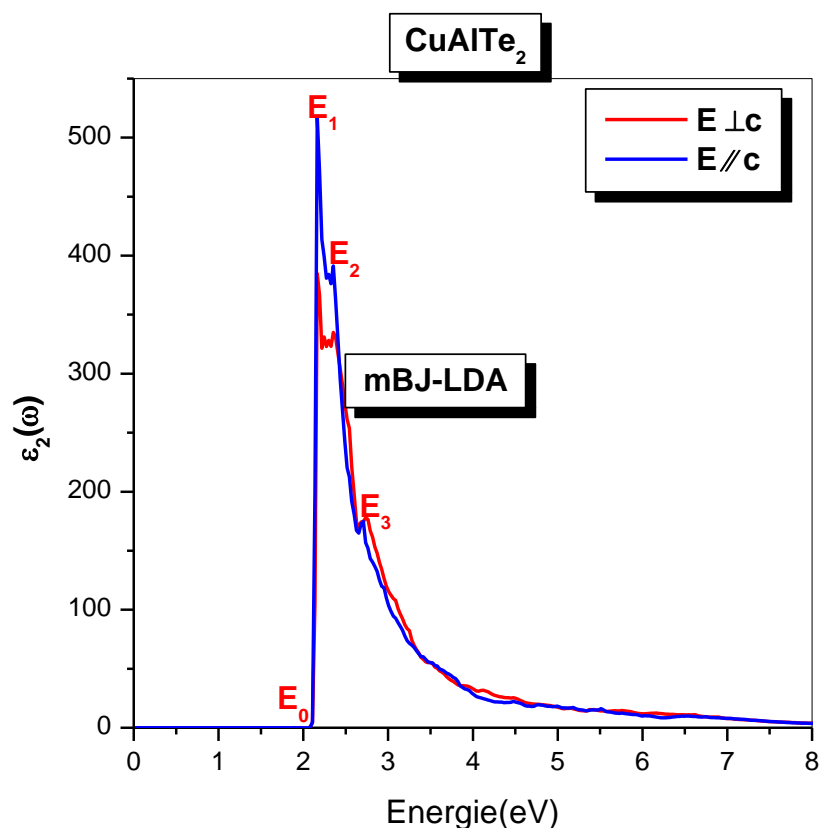


Figure (III-5): La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le CuAlTe_2 .

Notre analyse de $\epsilon_2(\omega)$ montre que leur premier point critique de la fonction diélectrique se produise à l'énergie **1,78 eV**. Cette valeur est correspondante à la valeur de transition électronique ($\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$). Ce point représente le fractionnement $\Gamma_v - \Gamma_c$ qui donne le seuil des transitions directes optiques entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale. Au-delà de ce point, nous pouvons remarquer une augmentation rapide des points critiques formant la courbe. Les valeurs de ces pics est résumé dans le tableau 5.

Tableau 5: Les pics de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, la valeur statique de la partie réel $\epsilon_1(0)$ et la valeur statique de l'indice de réfraction $n(0)$ calculés avec l'approximation mBJ-LDA.

Matériaux	/	E_0	E_1	E_2	E_3	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
CuAlTe₂	E_{⊥c}	2,05 eV	2,16 eV	2,35 eV	2,73 eV	72,83	8,52
	E//c	2,07 eV	2,16 eV	2,35 eV	2,70 eV	75,32	8,68

Le terme $\epsilon_1(0)$ est inversement proportionnel à E_g . Par conséquent, un gap E_g petit produit une grande valeur de $\epsilon_1(0)$.

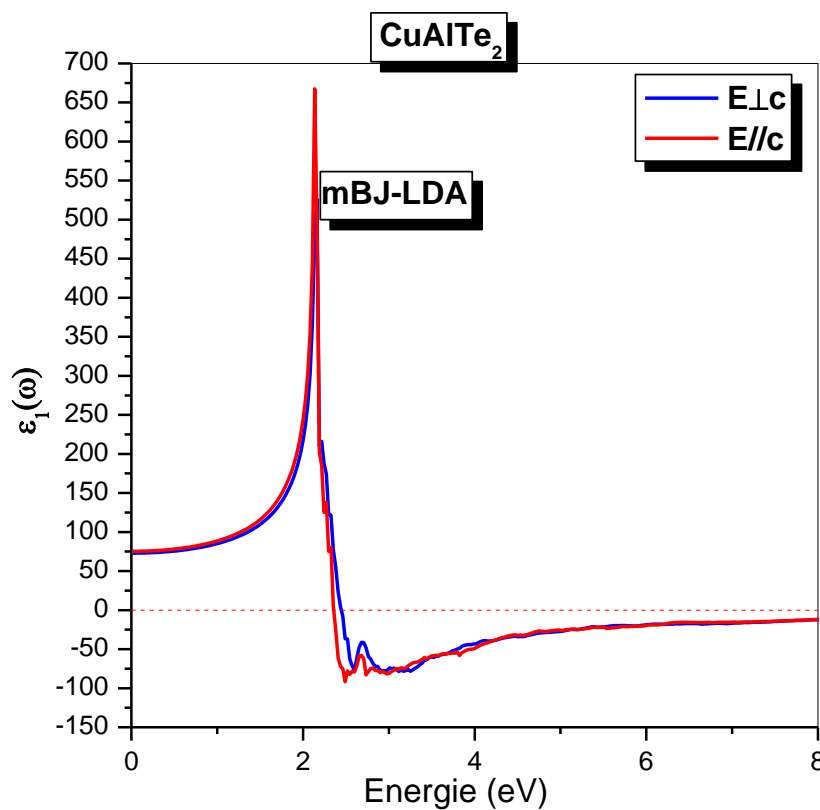


Figure (III-6): La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le CuAlTe₂.

III-3-b. Le Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption α est un paramètre principal et indispensable pour évaluer les matériaux optoélectronique. Lorsque le photon absorbé par le matériau, provoque un saut d'électron d'un état occupé dans la bande de valence vers un état vide de la bande de conduction, on dit qu'il y a

une absorption. Donc la relation entre le gap optique E_g et leur coefficient d'absorption α est la suivante [17,18]:

$$\alpha = \frac{A(E-E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu} \quad (\text{III-3})$$

Avec:

A : représente la constante de proportionnalité qui dépend de la densité des états liés avec l'absorption de photon.

E : C'est l'énergie d'irradiation en eV.

h : La constante de Planck, elle est égale à $6,626 \times 10^{-34}$ J.s ($\hbar = h/2\pi$).

ν : est la fréquence d'irradiation.

La figure (III-7) représente la variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie du gap, et montre que le composé CuAlTe₂ a une bonne absorbe dans l'intervalle de [2 eV–30 eV] qui correspondant à la longueur d'onde suivant: de 600 nm (Orange) jusqu'à 41,32 nm (loin ultraviolet) respectivement. Donc ce matériau est presque couvre le spectre visible (400 nm – 700nm).

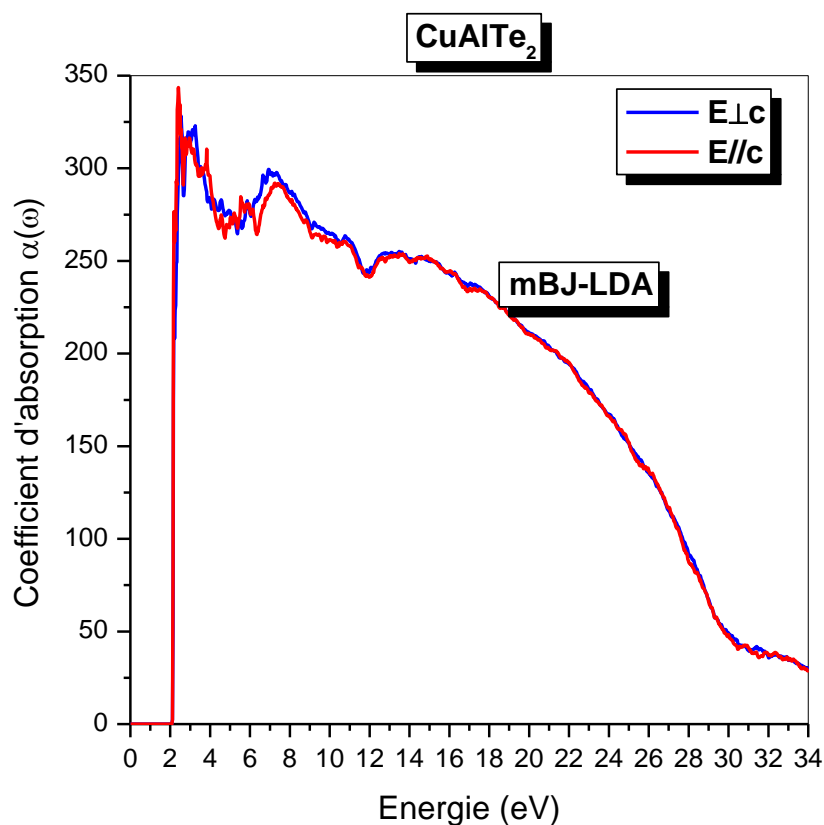


Figure (III-7): Le Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ du CuAlTe_2 .

III-3-.L'indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est un paramètre physique important dans l'interaction atomique. L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe. Cette quantité $n^*(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$ peut être obtenue facilement car on connaît la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. L'indice de réfraction $n(\omega)$ déterminé par [19]:

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-4})$$

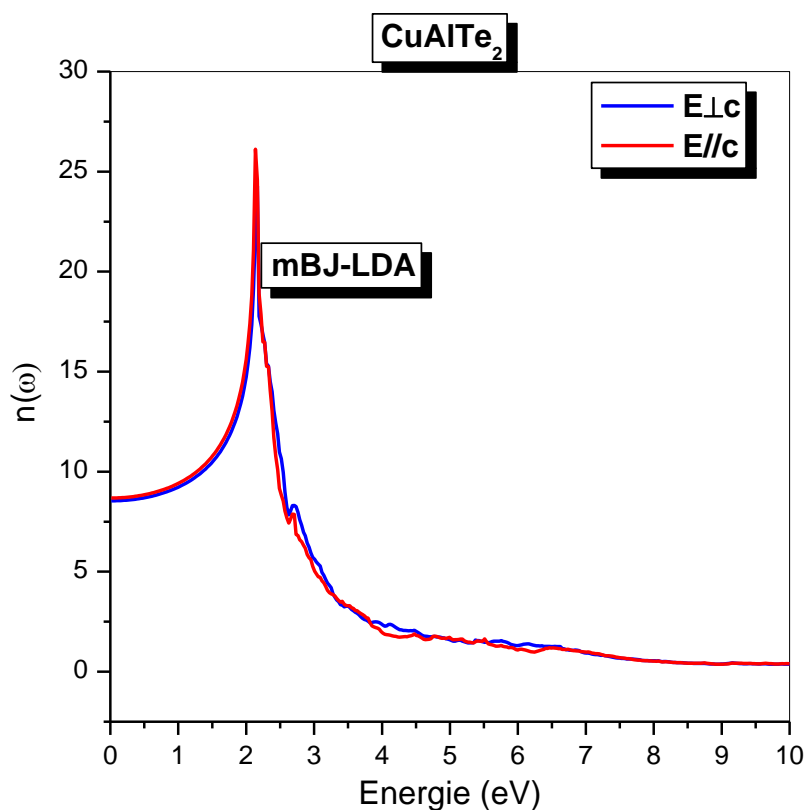


Figure (III-8): L'indice de réfraction $n(\omega)$ de CuAlTe_2 .

La figure (III-8) présente le calcul des composantes ordinaire et extraordinaire de l'indice de réfraction. Les spectres font apparaître un comportement anisotrope entre les deux composantes. L'indice de réfraction atteint une valeur maximale d'environ **2,15 eV** et à **2,13 eV** pour $n(\omega)^\perp$ et $n(\omega)^\parallel$ respectivement et une valeur statique $n(0) = 8,64$

III-3-d. La réflectivité

La connaissance des deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet de calculer une fonction optique importante comme la réflectivité $R(\omega)$ et donne par [5,20]:

$$R(\omega) = \frac{n+iK-1}{n+iK+1} \quad (\text{III-5})$$

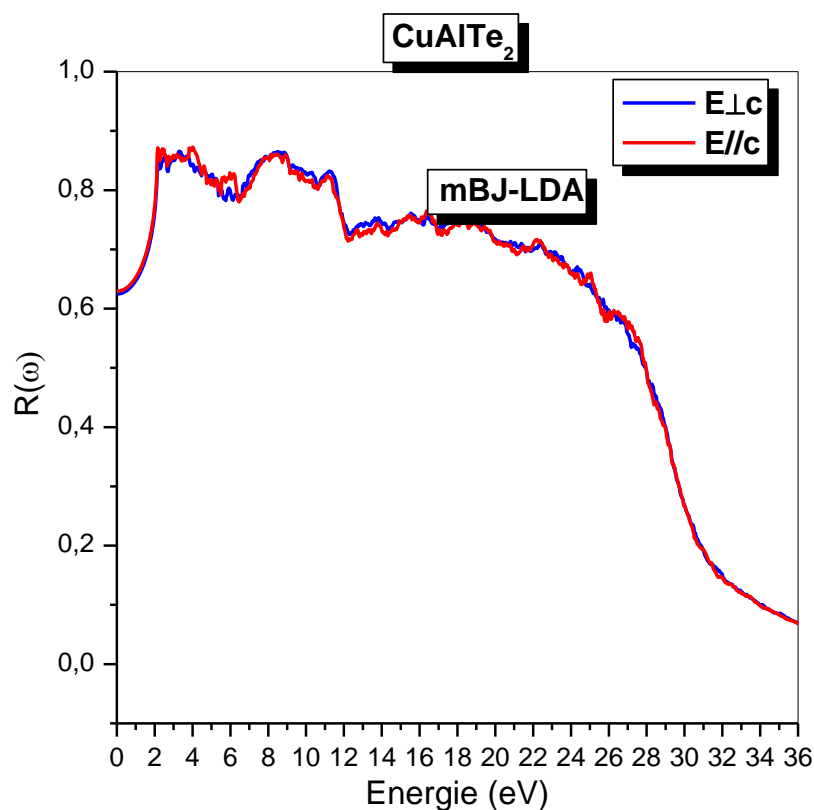


Figure (III-9): L'indice de réflectivité $R(\omega)$ de CuAlTe_2 .

III-3-e. La Conductivité optique

La conductivité optique est déduite de la fonction diélectrique. Elle est donnée par [21]:

$$\sigma(\omega) = \frac{-i\omega}{4\pi} \varepsilon(\omega) \quad (\text{III-6})$$

La courbe de la conductivité optique en fonction de l'énergie calculée avec l'approximation mBJ-LDA est présentée dans la figure (III-10) pour le ternaire CuAlTe_2 .

Cette courbe présente plusieurs pics, qui correspondent à l'excitation de plasma on qui nous éclairer sur le nombre d'électrons traversant la bande de valence à la bande de conduction. Les pics et leur largeur sont présentés dans le tableau 6.

	CuAlTe_2
Pic	2,16 eV
La Largeur de pic	1,78 eV

Tableau 6: Le pic et leur largeur de la conductivité optique pour CuAlTe_2 calculé avec l'approximation mBJ-LDA.

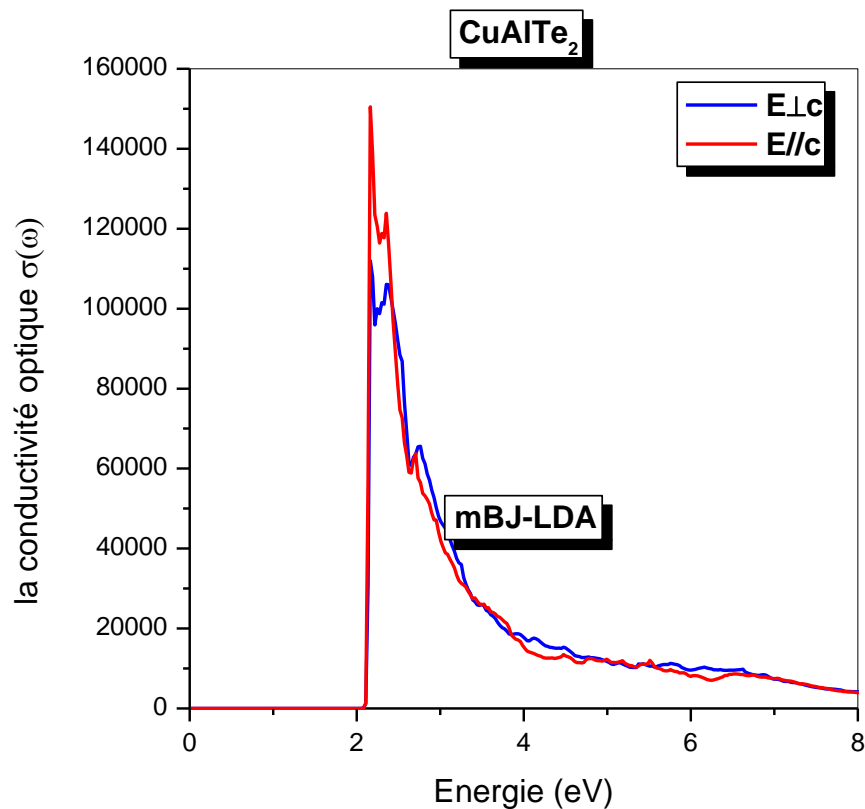


Figure (III-10): La Conductivité $\sigma(\omega)$ optique de CuAlTe_2 .

Conclusion

D'après nos résultats obtenus, nous pouvons dire que la ternaire chalcopyrite CuAlTe_2 est un bon matériau dans le domaine optoélectronique et en particulier pour des couches absorbantes dans les cellules solaires.

Référence chapitre III :

- [1] Ouled Ali Mohammed, «Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se₂ Appliquée aux cellules photovoltaïques», Mémoire de Magister en physique, école Normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran, (Algérie), (2010/2011).
- [2] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [3] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, «an Augmented Plane wave plus orbital's program for calculating crystal properties», Vienna University Of Technology, (Austria) (2001).
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **1** 133, 140 (1965).
- [5] Reguieg Soumia, «Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation Comme Couche absorbante dans la cellule solaire», Mémoire de Magister en physique, université Abou-Bekr belkaid-Tlemcen, (Algérie), (2012).
- [6] T. Bekkay, M. Boustani, K. El Assali, A. Khiara, J.C. Bernde & J. Pouzet, «Structural And Optical properties of CuAlTe₂ thin films prepared by RF. sputtering, International Journal Of Electronics», Journal: doi.org/10.1080/00207210412331334806.
- [7] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. B **79**, 224401 (2009).
- [8] WWW.Wien2k.at
- [9] Ali Hussain Reshak^{a,b,*}, S. Auluck^c, «Electronic properties of chalcopyrite CuAlX₂ (X=S, Se, Te) compounds», Article, Solid State Communications **145** (2008) 571–576.
- [10] Chami Sabah, «Etude théorique des propriétés électroniques, structurales et élastiques Des Semi-conducteurs et leurs super-réseaux», Mémoire de Magister en physique, Université de M'sila, (Algérie), (2009).

Références bibliographiques

- [11] R.R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, *Infrared Phys. Technol.* 36 (1995) 825–830.
- [12] B.V. Korzun, A.A. Fadzeyeva, A.V. Mudryi, S. Schorr, *Phys. Status Solidi C* 3 (8) (2006) 2626–2629.
- [13] K. Djamel Eddine, «Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques Des Chalcopyrites CuInX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)», Mémoire de Magister en physique, Université Des Sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf-Oran, (Algérie), (2013).
- [14] Badr-Eddine Nabil Brahmi, « Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques Des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc », Thèse de Doctorat en Physique, université de Abou-Bekr belkaid-Tlemcen, (Algérie), (2013).
- [15] M. Flrez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco and A. Martin Pend_s, *Phys. Rev. B* 66, (2002) 144112.
- [16] E. Francisco, M. A. Blanco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63, (2001) 094107.
- [17] J.I. Pankove, «Optical processing semiconductors», Dover, New York (1971).
- [18] Omar Meglali, «Etude de L'influence des Conditions de Dépôt sur les Propriétés Physico-Chimiques des Couches Minces CuXY_2 ($\text{X}: \text{Al}, \text{In}$; $\text{Y}: \text{Se}, \text{Te}$)», Thèse de doctorat En Physique, université de Constantine 1, (Algérie), (2014).
- [19] T. Peng and J. Piprek, *Electronics letters* 32, 24 (1996).
- [20] F. Wooten, «Optical Properties of Solids», Academic Press, New York and London, (1972).
- [21] Great Clarendon Stree, «Optical Properties of Solids», University Press, New York and, USA, (2002).

La Conclusion Générale