

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° : Ph/APP/08/2021



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : PHYSIQUE APPLIQUEE

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par : Abbes Rabiaa

Intitulé

**Etude d'un matériau à base de bismuth pour
Le photovoltaïque**

Soutenu le 24 /06 /2021 devant le jury composé de :

CHARIFI ZOULIKHA	Université M. Boudiaf -M'sila	Président
BAAZIZ HAKIM	Université M. Boudiaf -M'sila	Promoteur
BOUFERACHE KARIM	Université M. Boudiaf -M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020/2021



Remerciement :

*Je remercie en premier lieu ALLAH le tout qui m'a offert
La santé, le courage et la volonté, me permettant à terme
Ce présent travail.*

*Je remercie les membres de jury le Pr .CHARIFI Zoulikha, et le Pr. ·
BOUFERACHE KARIM pour avoir accepté de juger
Et évaluer ce mémoire.*

*Je tiens tout d'abord à remercier monsieur
Le Pr, BAAZIZ Hakim de m'avoir fait l'honneur de
L'aide M'encadrer et de m'avoir fortement et consacré
Beaucoup de son précieux temps durant l'élaboration
De ce travail.*

*Un grand merci au MCA « GHELLAB Torkia » pour ses aides
techniques, son savoir scientifique de qualité, ses avis, sa gentillesse,
sa disponibilité et sa patience.*



Dédicace :

*Je dédie ce modeste travail à mes chers parents qui ont
Toujours été là pour moi tout au long de mes études.*

A mes frères spécialement Abd el Malik

A mes sœurs et mes belles sœurs.

*A mes anges : Alia, Raad, Mohamed, Iness, Fadi et
Mouhib.*

*A tous mes collègues en physique appliqué promotion
2020/2021.*

A mes amies : Hiba, Imen et Kahina.

Introduction générale	1
Référence.....	2

Chapitre I : Généralités sur les matériaux a base bismuth

I.1 Introduction	05
I .2.L'énergie renouvelable.....	05
I .3.Comment fonctionne l'effet photovoltaïque ?.....	06
I .4.Pourquoi les matériaux a base bismuth ?.....	06
I .5.Les propriétés des matériaux a base bismuth	07
I .6.Les propriétés thermoélectriques et optiques	08
Référence	09

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II .1.Introduction	11
II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristalline	11
II.3 .L'approximation de Born-Oppenheimer.....	13
II .4. L'approximation de Hartree-Fock.....	14
II.5. L'approche de Thomas-Fermi	15
II.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	15
II.6.1 Les théorèmes de Honhenberg et Khon	16
II .6.2 Les équations de Khon-Sham.....	16
II .6.3 Solutions des équations de Khon-Sham.....	17
II.7. Différents types de fonctionnelles.....	19
II.7.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	19
II .7.1.1La généralisation de l'approximation LDA (LSDA).....	20
II.7.2. L'approximation du potentiel modifié de Becke-Johnson mBJ	20
Référence	22

Chapitre III : la méthode des ondes planes augmentées linéaires

III.1.Introduction	24
III.2.La méthode de l'ondes planes augmentées (APW).....	24
III.3.Principe de la méthode FP-LAPW.....	26

III.4. Les rôles des énergies de linéarisation (El).....	27
III.5. Constructions des fonctions radiales	28
III.6. Le développement en orbitales locales (Lo)	28
III.6.1. La méthode LAPW+LO.....	28
III.6.2. La méthode APW +LO.....	29
III.6.3. Les fenêtres d'énergie multiples.....	29
III.7. Le code Wein2k.....	30
Référence	33

Chapitre IV: Résultats et Discussion

IV.1 Introduction	35
IV.2. Détail de calcul.....	35
IV.3. La structure cristalline de Al_2BiSe_4	37
IV.4. Les propriétés structurales	37
IV.4.1. Détermination des paramètres structuraux de composé Al_2BiSe_4	37
IV.5. Les propriétés électroniques de composé	41
IV. 5.1. Structure de la bande d'énergie	41
IV.5.2. La densité d'état électronique.....	43
IV.6. Les propriétés optiques.....	44
IV.6.1. Rappel théorique.....	44
IV.6.1.1. Interaction rayonnement-matière.....	44
IV.6.1.2. La réfraction des ondes plans.....	45
IV.6.2. Propriétés diélectriques	45
IV.6.3. Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k	47
IV.6.4. La partie imaginaire de la fonction diélectrique	49
IV.6.5. Le coefficient d'extinction	50
IV.6.6. La partie réelle de la fonction et indice de réfraction.....	51
IV.6.7. Le spectre de réflectivité	53
IV.6.8. Le coefficient d'absorption.....	53
IV.6.9. La fonction de perte d'énergie.....	55
.Références.....	58

Conclusion générale	60
Liste des tableaux.....	62
Liste des figures63
Résumé.....	64

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. Et Avant d'employer les matériaux (solides) dans n'importe quel domaine, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, et optiques.

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

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des Propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites ab-initio, basés sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la Fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [1] qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-(L)APW [2] est l'une des 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) [3] .

Ce Projet basés sur l'étude d'un matériau à base bismuth et étudier quelques différents propriétés (structurales, électroniques et optiques) de composé Al_2BiSe_4 qui ont font un matériau idéal pour la photovoltaïque .nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

- Le premier chapitre introduit les matériaux à base bismuth d'une façon générale.
- Le deuxième chapitre est consacré aux fondements théoriques, dans un premier temps on présentera le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ensuite l'approximation de la densité locale (LDA).
- Le troisième chapitre explique la méthode des ondes planes Augmentées linéarisées et donne une Description générale du code de simulation de code WIEN2k [4] .
- le quatrième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

Et enfin une conclusion générale qui résume ce travail.

Référence:

[1] Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 1964. 136(3B): p. B864.

[2]. Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 1965. 140(4A): p. A1133.

[3] A. D. Becke and E. R. Johson, *J. chem. Phys.*124, 221101 (2006).

[4] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University, (1993).

Chapitre I :
Généralités sur les matériaux à base
bismuth

I.1.Introduction :

La terre est aujourd'hui en situation de surexploitation ses capacités et cette situation va conduire inéluctablement à un épuisement prochain des ressources naturelles. En effet les ressources primaires fossiles, massivement exploitées depuis deux siècles sont non renouvelables, et sont sources d'émission gazeuses à effet de serre induisant des modifications chimiques potentiellement dommageables. Quant aux ressources fissiles, également épuisables, elles génèrent des déchets bien difficiles à confiner ou à recycler.

C'est dans ce contexte que l'électricité d'origine solaire photovoltaïque, est appelée à connaître un important essor qui devrait en faire l'une des sources majeures dans un bouquet énergétique nouveau au milieu du siècle, elle a fortement contribué au développement des systèmes spatiaux depuis 50 ans et joue un rôle déterminant dans les télécommunications et les télémesures.

Actuellement, les cellules solaires commercialisées sont composées essentiellement de semi-conducteurs monocristallins, dont la production nécessite une technologie avancée que seuls quelques pays de monde savent maîtriser, et une grande consommation énergétique et parmi ces matériaux il y a les matériaux à base bismuth qui jouent un rôle dans l'effet photovoltaïque.[1]

I.2. L'énergie renouvelable :

Les énergies renouvelables sont des formes finales d'énergie (électricité, chaleur ou carburant) obtenues à partir de sources renouvelables d'énergie. Contrairement aux sources d'énergie classiques, fossile ou nucléaire, les énergies renouvelables sont inépuisables à très long terme, car issues directement de phénomènes naturels liés au soleil, au vent, aux flux hydrauliques, à la chaleur naturelle de la terre, etc. Leur consommation ne limite pas leur utilisation future. En d'autres termes, elles se reconstituent plus rapidement qu'elles sont utilisées. Les énergies renouvelables reposent sur des flux, par opposition aux énergies classiques qui s'appuient sur des stocks issus de gisements limités de combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz) ou fissiles (uranium, plutonium, etc.). [2]

Parmi ces énergies il y a l'énergie solaire photovoltaïque qui provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité au sein de matériaux semi-conducteurs comme le silicium ou recouverts d'une mince couche métallique. Ces matériaux photosensibles ont la propriété de libérer leurs électrons sous l'influence d'une énergie extérieure. C'est l'effet photovoltaïque. L'énergie est apportée par les photons, (composants de la lumière) qui heurtent les électrons et les libèrent, induisant un courant électrique. Alors comment on peut fonctionner cette effet ? Et quelles sont les critères des matériaux disponibles pour faire-elle ? [3]

I.3. Comment fonctionnent l'effet photovoltaïque ?

Le fonctionnement est le suivant : les modules sont constitués de deux couches de semi-conducteur, une couche dopée n (chargées négativement) et une couche dopée p (chargées positivement). Ces deux couches de signes opposés créent un champ électrique, on parle de jonction PN. Lorsque le module absorbe les photons provenant du soleil, cela crée des paires électrons/trous dans le matériau, ou encore charges négatives/charges positives. Comme il est bien connu, les charges de signe opposé s'attirent ! Les électrons vont donc aller vers la couche dopée p et les trous vont se déplacer jusqu'à la couche dopée n. Ce mouvement de charges engendre un courant électrique, qui est recueilli dans un circuit conducteur placé sous les cellules et qui relie l'ensemble des cellules d'un panneau. [4]

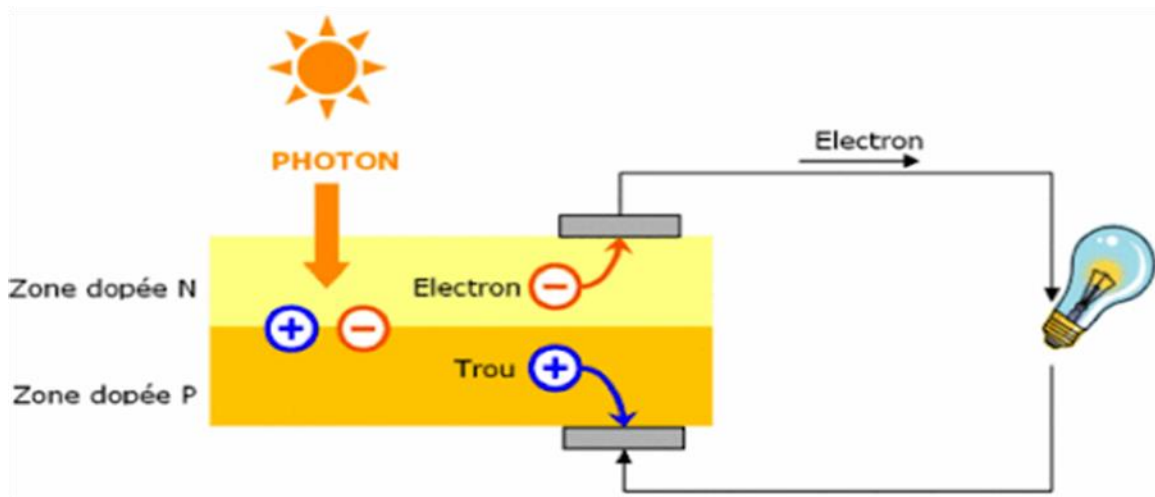


Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques sont constituées d'un matériau dit « semi-conducteur ». Ce type de matériau se trouve à mi-chemin entre les isolants et les conducteurs. Sa conductivité électrique est donc moyenne mais suffisante pour permettre le passage d'un courant électrique et parmi ces matériaux il y a les matériaux à base bismuth.

I.4. Pourquoi les matériaux à base bismuth ?

Les matériaux choisis pour l'application photovoltaïque doivent répondre à certains critères imposés par l'application visée, ils doivent avoir une bande interdite d'énergie adaptée au rayonnement solaire (1.1-1.8 eV), et un fort coefficient d'absorption optique ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$) dans la gamme de spectre solaire, afin de présenter une grande efficacité de conversion d'énergie. Ainsi beaucoup de matériaux sont en voie d'émerger dans ce domaine, parmi ceux-ci nous citons les matériaux à base bismuth, ils présentent des propriétés électronique, électrique et optique intéressantes pour les applications optoélectroniques notamment le domaine photovoltaïque. La

bande interdite d'elles est de nature directe et une idéal valeur de sa largeur. La mise au point de matériaux possédant les propriétés pré requises pour leurs utilisations comme couches absorbantes dans des cellules solaires. Classées parmi les matériaux qui sont utilisées en photovoltaïque. [5]

I.5 .Propriétés des matériaux a base bismuth :

I .5.1.Les propriétés thermoélectriques :

La thermoélectricité fait partie de ces nouvelles sources d'énergies renouvelables. De nos jours, la grande majorité des dispositifs thermoélectriques existant Concernant ces plages de température, deux familles de matériaux sont présentes. La première est basée sur les alliages de bismuth et d'antimoine pour des usages à basse température. La seconde inclut les alliages de tellure de bismuth et d'antimoine pour des applications autour de la température ambiante Composés à base de bismuth et d'antimoine :

- ✓ Les alliages de bismuth et d'antimoine, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$,

Sont considérés comme les matériaux de type n'ayant les meilleures performances autour de 80 K. Cependant l'usage de ces matériaux dans le développement de modules a été limité par la faiblesse des performances pour les matériaux de type p et la fragilité du type n, ces derniers étant principalement des monocristaux

- ✓ Composés à base de Bi_2Te_3

Ces matériaux et leurs dérivés sont connus depuis les années 1950. Ces matériaux offrent les meilleures performances et se sont ceux également utilisés dans la réalisation de modules commerciaux principalement pour des usages en refroidissement. Les matériaux de type n sont réalisés à partir de tellure de bismuth Bi_2Te_3 en substituant une partie du tellure par du sélénium pour un obtenir un composé du type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Les matériaux de type p sont quant à eux obtenus sur la base du tellure d'antimoine en substituant une partie de l'antimoine par du bismuth, $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$., les matériaux de type p sont plus performants que ceux de type n pour cette famille. Cette catégorie de matériaux possède généralement un coefficient Seebeck élevé, une bonne conduction électronique et une conductivité thermique relativement basse qui procurent ainsi de bonnes performances. De plus, la température de fusion élevée de ces matériaux par rapport à la gamme d'utilisation en température limite les problèmes de stabilité. [6]

I.5.2 .Propriétés Optiques :

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. [7]

Référence :

[1]. SAHRAOUI, K. (2017). Fabrication et Caractérisations Optique et Electrique de Couches Minces de Matériaux Composites de Type $(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x-(\text{Ag}_2\text{S})(1-x)$ (Doctoral dissertation).

[2].<https://cain-info/revue-courrier>

[3]. Fabien, C. (2015). 'Les énergies renouvelables' (7-8) (N° 2252/2253) pages 5 à 72.

[4]. [http://quelleenergie.fr/questions/composepanneau-photovoltaïque-fonctionne./12-04-2021.](http://quelleenergie.fr/questions/composepanneau-photovoltaïque-fonctionne/)

[5]. Bude, R. (2018). Synthèses et caractérisations de matériaux thermoélectriques nanostructures (Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay).

[6]. Selmane, N. (2018). Etude Expérimentale des Couches Minces de Trisulfure de Bismuth : Etude des propriétés structurales des couches minces de Bi_2S_3 élaborées par la technique de dépôt par bain chimique CBD. Éditions universitaires européennes.

[7]. L'Observateur des énergies renouvelables (2007).journal des énergies renouvelables.

Chapitre II :
La théorie de la fonctionnelle de
densité (DFT)

II.1. Introduction :

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, la description d'un système de particules en interactions (ou problème à N corps) a fait l'objet d'incessantes recherches, qui sont d'une importance extrême lorsque l'on veut décrire le plus fidèlement la structure électronique d'un solide. Le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique, plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de Schrödinger. Le nombre des études théoriques a augmenté ces dernières années grâce aux procédures de calculs très poussées et au développement des outils informatiques de plus en plus puissants. L'utilisation de multiples codes de calcul disponibles n'est plus réservée aux chimistes et physiciens théoriciens, mais intéresse maintenant un large public de scientifiques, y compris expérimentateurs.

Dans ce chapitre, nous allons développer les outils théoriques, nous commençons par décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et de HartreeFock, par la suite nous présentons la théorie de la fonctionnelle de densité et les équations de Kohn-Sham et on va déterminer la résolution de ces équations.

Finalement on va citer tous les approximations qui évaluent les termes celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Pour cela, deux classes de fonctionnelles sont disponibles: l'approximation de la densité locale (LDA) et GGA (nous utilisons dans ce chapitre l'approximation de LDA).

II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Considérons un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger[1] indépendante du temps :

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

Avec :

- \mathbf{H} : l'opérateur Hamiltonien de système qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle)
- E : est l'énergie propre du système.
- Ψ : la fonction propre, elle contient toute l'information du système.

L'opérateur Hamiltonien est défini par :

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

1. T_e est l'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} \right) \quad (\text{II-3})$$

Avec :

m_e : la masse de l'électron.

- T_n est l'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_n = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2M_i} \right) \quad (\text{II-4})$$

Avec M_i : la masse du noyau

- V_{e-e} Est l'énergie potentielle d'interaction des électrons deux par deux

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\zeta_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-5})$$

- V_{n-n} est L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\zeta_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-6})$$

Où i, j, z et z sont les nombres atomiques des noyaux i et j

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

$$V_{e-n} = \frac{1}{4\pi\zeta_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-7})$$

Donc Hamiltonienne totale s'écrit sous la forme :

$$H_{tot} = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} \right) + \sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2M_i} \right) + \frac{1}{8\pi\zeta_0} \sum_{i \neq j} \left(\frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right) - \frac{1}{4\pi\zeta_0} \sum_{i,j} \left(\frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right) \quad (\text{II-8})$$

Et l'équation de Schrödinger s'écrit

$$\begin{aligned} (T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n}) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, r_{Ne}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_{Nn}) = \\ E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_{Nn}) \end{aligned} \quad (\text{II-9})$$

La résolution de l'équation (II-1) pour un système de (Ne et Nn) corps en interaction est très compliqué. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, Différentes méthodes existent pour résoudre l'équation de Schrödinger à une dimension. Le choix d'une

méthode particulière repose généralement sur la forme du potentiel et sur celle de la fonction d'onde recherchée et on doit faire des approximations pour la résolution de cette équation.

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

L'approximation de Born et Oppenheimer constitue la première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger. Elle consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, du fait de leurs masses très différentes. En effet, à cause de leur masse plus élevée d'un facteur d'environ 2 000 ($\sim 1 836$), les noyaux ont un mouvement beaucoup plus lent que les électrons [2]. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) + \Psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II-10})$$

Où \vec{R} est le jeu de toutes les coordonnées nucléaires et \vec{r} est celui des électrons contenus dans le système.

Dans le cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de façon **adiabatique**. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($j \neq k$)

On considère donc les noyaux comme immobiles d'où ($T_n \approx 0$) et on étudie le mouvement des électrons dans un réseau cristallin rigide. et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante ($V_{n-n} = C^{ste}$). Les conséquences de cette double simplification peuvent être mesurées en évaluant l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système et le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{II-11})$$

Avec :

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_{ee} : L'énergie de répulsion entre les électrons

V_{en} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

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

Alors :

$$\left[\sum_i \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \frac{1}{8\pi\zeta_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\zeta_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-13})$$

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, 'l'équation électronique' (II-13) restant à résoudre demeure un problème à N corps. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

II.4. L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [3].

Cela permet de remplacer le potentiel du type $1/r_{ij}$ qui dépend des coordonnées des deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II-14})$$

Avec :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-15})$$

Tel que :

$U_i(\vec{r}_i)$: Le potentiel qui subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux j .

$$U_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-16})$$

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-17})$$

$V_i(\vec{r}_i)$ Est le champ effectif de Hartree.

$\Psi(r_1, r_2, r_3) = \Psi_{\Pi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne})$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques.

$$E_i = \sum_i E_i \quad (\text{II-18})$$

Avec :

$$H_i \Psi(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-19})$$

La méthode de Hartree-Fock est typiquement utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des atomes, molécules, nanostructures et solides, mais elle est de nos jours utilisée comme point de départ de résolution. Effectivement, cette méthode prend en compte l'impact de la densité électronique dans le terme de Hartree ainsi que le principe de Pauli à travers la forme d'un déterminant de Slater pour les fermions mais elle oublie toutes les autres contributions de type corrélations associées aux systèmes à plusieurs corps interagissant. Pour inclure un minimum de corrélations, il faut passer à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

$$\Psi(r_1, r_2, r_3) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1), & \psi_1(r_2) \dots \dots \dots, & \psi_{Nd}(\psi_{Nd}) \\ \psi_2(r_2), & \psi_2(r_2) \dots \dots \dots, & \psi_{Nd}(\psi_{Nd}) \\ \psi_3(r_3), & \psi_3(r_3) \dots \dots \dots, & \psi_{Nd}(\psi_{Nd}) \end{pmatrix} \quad (\text{II -20})$$

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

II. 5.L'approche de Thomas-Fermi :

Cette modèle de Thomas-Fermi, laquelle considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité de ces électrons $\rho(r)$. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi (1927), utilisent l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène considéré comme un ensemble de fermions indépendants à la température $T=0^\circ\text{k}$ pour construire la même quantité pour le système inhomogène sous cette façon [4] :

$$E = \int E_\alpha[\rho(\vec{r})]d^3\vec{r} \quad (\text{II-21})$$

Où $E_\alpha[\rho(\vec{r})]$ représente la densité d'énergie correspondante à la portion α

II .6 .La théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (pour Density Functional Theory, sous-entendu électronique : DFT) constitue au début du XXIe siècle l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [5] et Enrico Fermi [6] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg [7], Walter Kohn et Lu Sham [8] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la

fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. [9]

II.6.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme initial de la DFT est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn

✓ Théorème 1 :

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel V_{ext} est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et l'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, et s'écrit sous forme :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3 r \quad (II-22)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn F_{HK} comme suit :

$$F_{HK} = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (II-23)$$

✓ Théorème 02 :

L'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(r) dr = N$ associée à un potentiel extérieur, V_{ext} est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental .

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'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée. [10]

II.6 .2 Les équations de Kohn-Sham :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi

variationnelle. Nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, E_{KS} , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Kohn et Sham ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\mathbf{r})$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction.

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique. La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_{XC}(\rho) + E_H(\rho) + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3 r \quad (\text{II-24})$$

Avec :

- T_{KS} : L'énergie cinétique des particules indépendantes.
- $E_H(\rho)$: L'énergie d'Hartree.
- $E_{XC}(\rho)$: L'énergie d'échange-corrélation

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

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \varphi_i(\vec{r}) = \zeta_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-25})$$

$$\text{Avec :} \quad V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II-26})$$

$V_{XC}(\vec{r})$ le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation XC E par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-27})$$

Et $V_H(\vec{r})$ le terme de Hartree.

II.6.3. Solution de l'équation de Kohn-Sham :

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham consiste deux points :

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

$$\phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p C_m^p \phi_p^b(\vec{r}) \quad (\text{II-28})$$

ϕ_p^b : sont des coefficients de base appelé orbitales de Kohn Sham.

C_m^p : Les coefficients de développement.

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est ramenée les coefficients C_m^p pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale.

Deuxièmement, cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent SCF (Self Consistent Field) (Figure II.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{int} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$H_{ij} = \langle \phi_i^b | H | \phi_j^b \rangle$: représente la matrice hamiltonienne.

$S_{ij} = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle$: La matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{int} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{int}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-29})$$

i représente la i ème itération et α un paramètre de mixage, qui devrait être suffisamment petit pour atteindre la convergence où $(1 \geq \alpha \geq 0)$, et cela se produit lorsque $(\rho_{out} \approx \rho_{in})$ et donc la densité obtenue à la convergence correspond à l'énergie de l'état fondamentale du système [11] .

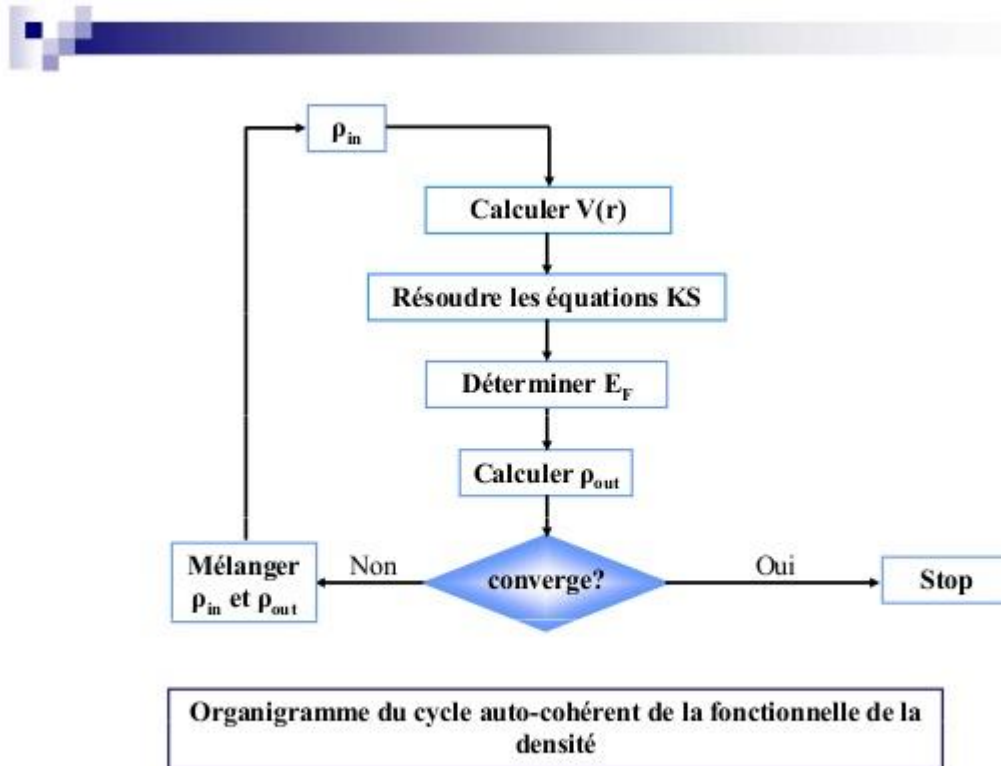


Figure II-1 : L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.7 Différents types de fonctionnelles :

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

L'approximation locale de la densité ou LDA de l'anglais Local Density Approximation doit donc reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation plutôt que du trou lui-même. Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \\ E_{XC}^{LDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) \end{array} \right\} \quad (\text{II-30})$$

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue. L'approximation de $\varepsilon_{XC}[\rho]$ est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(\vec{r})$. De plus $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ peut être considérée comme la Somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

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

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" [12] (symbolisé par S du fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

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

II.7.1.1. La généralisation de l'approximation LDA (LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA (Local Spin Density Approximation). L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité.

Le système et XC sont alors décrits par ces deux fonctions. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [13,14] :

$$E_{XC}^{LSDA} = [\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{II-33})$$

$$\text{Où :} \quad \rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow \quad (\text{II-34})$$

Et le potentiel d'échange-corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$V_{XC}[\rho, \rho \downarrow] = \frac{\partial(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow))}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-35})$$

ou $\varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-36})$$

II.7.2. L'approximation du potentiel modifié de Becke-Johnson mBJ :

Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha [15] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides).

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [16] est comme suit :

$$V_{X,\sigma}^{mbj}(r) = CV_X^{BR}(r) + (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II-37})$$

Avec :

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

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

Référence :

- [1] SEBTI, I. B., & KADDOUR, R. B. Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs de la corrosion.
- [2] Cohen, Tannoudji ,Dui et Lalea , Mécanique quantique ,tomes 1 et 2 ,Hemann
- [3] <https://file:///C:/Users/infinity/Downloads/Documents/ChapitreII-1.pdf>/29-04-2021.
- [4] <http://dspace.univ-msila.dz:8080/xmlui/handle/123456789/7733>/29-04-2021
- [5] <https://techno-science.net/théoriedelafonctionde densité.html>// 30-04-2021.
- [6] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [7] E. Fermi. Z. Phys. 48 (1928) 3.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864
- [9] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [10] Orio, M.. Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I). (2007).
- [11] BELAID, N.. Etude des propriétés physiques fondamentales de quelques composés de terres rares (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA). (2020).
- [12] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [13] P.M. Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp.1 (1967) 567.
- [14] N. Elyashar and D.D. koelling, Phys. Rev. B 13 (1976) 5362.
- [15] F. Tran and P. Blaha, phys. Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [16] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).

Chapitre III :
La méthode des ondes planes
Augmentées linéarisées

III.1 Introduction :

Actuellement, nous avons à notre disponibilité plusieurs méthodes, basées sur des approximations bien spécifiées, pour le calcul de la structure électronique des solides. Ces méthodes nous fournissent beaucoup d'avantages, pour atteindre les différentes précisions et détails numériques (vitesse de calcul, et mémoire de stockage d'informations), mais ils possèdent toujours des inconvénients, dont on essaye de les surmonter à chaque fois.

Trois principaux types se présentent, selon qu'ils sont désignés pour les travaux et résultats expérimentaux, ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques, qui nécessitent dans leurs calculs, des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques, qui nécessitent dans leurs calculs, à la fois des résultats expérimentaux, et des données fondamentales.
- Les méthodes de premier principe, leurs calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

La résolution des équations de Kohn et Sham, de façon auto-cohérente, reste le point commun, de toutes les méthodes de calculs de structures électroniques. Et la forme de représentation du potentiel demeure leur spécification respective, la densité électronique et en particulier les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham.

III.2. La méthode des ondes planes augmentées APW :

La méthode APW (Augmented Plane Wave) a été développée par Slater en 1937 [1]. Elle repose sur un principe où le potentiel est représenté sous une forme appelée «muffin-tin» Et où ce potentiel est sphériquement symétrique.

Dans cette méthode il faut prendre compte des considérations suivantes : près du noyau Atomique, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient Fortement ; par contre entre les atomes (région interstitielle), le potentiel et la fonction d'onde Sont lisses. Dans ce cas, le cristal est considéré comme un ensemble de régions atomiques Sphériques séparées par des espaces vides et par suite différentes bases sont utilisées, une Fonction radiale, solution de l'équation radiale de Schrödinger à l'intérieur de la sphère de Rayon R_α et des ondes planes dans la région interstitielle, voir la figure (III-1) [2] :

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} \quad r > R_\alpha \quad (\text{III-1})$$

Avec :

- Ω est le volume de la cellule de base du réseau.
- les $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques.
- R_α Le rayon de la sphère «Muffin-Tin»-
- U_l^α Est la solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger :

$$U_l^\alpha = \left(\frac{-d}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(\vec{r}) - E_1 \right) r U_l^\alpha(\vec{r}, E) = 0 \quad (\text{III-2})$$

$V^\alpha(r)$: représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère «MuffinTin» et E représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [3]. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère comme on peut le remarquer partir de l'équation de Schrödinger suivante :

Dans laquelle U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies et Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- ✓ les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- ✓ les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsqu'est égale à une valeur propre.

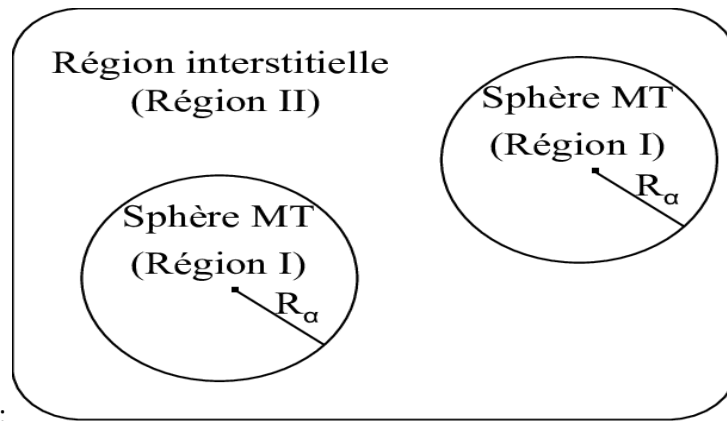


Figure (III-1) : Représentation de la partition de l'espace suivant la méthode APW. I : Zone «Muffin-Tin», II : zone interstitielle.

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients $A_{l,m}^\alpha$ sont complètement Déterminés par les coefficients C_G , les paramètres qui constituent les coefficients Variationnels dans cette méthode. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent Ainsi des ondes

planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères « Muffin-Tin » et Correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

En revanche, ce modèle devient beaucoup moins fiable à mesure que la symétrie et la n'est plus utilisée Coordination diminuent. Actuellement car elle est remplacée par les méthodes Dérivées LAPW, LAPW+LO et APW+Lo, qui sont respectivement les méthodes:

- Ondes planes augmentées linéarisées (Linearized augmented plane waves) LAPW
- Ondes planes augmentées linéarisées plus orbite locale (Linearized augmented plane waves plus local orbitales) LAPW+LO
- Ondes planes augmentées plus orbitale local (Augmented plane waves plus local Orbitales) APW+Lo.

III. 3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW) :

La méthode 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 [4], koelling et arbman [6].

Cette procédure reprend la partition de l'espace en Deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à La méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $U_l(\vec{r}, E)Y_{l,m}(\vec{r})$ et de leurs dérivées $U_l(\vec{r}, E)Y_{l,m}(\vec{r})$ par rapport à l'énergie .

Les fonctions $U_l(\vec{r}, E)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $U_l(\vec{r}, E)Y_{l,m}(\vec{r})$ doit satisfaire la condition suivante [7] :

$$\left(\frac{-d}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(\vec{r} - E_1)\right)U_l(\vec{r}) = rU_l(\vec{r}) \quad (\text{III-3})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales U_1 et U_2 assurent, à la surface de Sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées Constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}, E) &= \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C G e^{i(\vec{k}+\vec{g})\vec{r}} & r > R_\alpha(i, e, r \in II) \\ & \sum_{l,m} [A_{l,m}^\alpha U_l(\vec{r}) + B_{l,m}^\alpha \dot{U}_l(\vec{r})] Y_{l,m}(\vec{r}) & r < R_\alpha(i, e, r \in I) \end{aligned} \quad (\text{III-4})$$

Où : $B_{l,m}^\alpha$ sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les Coefficients $A_{l,m}^\alpha$ les coefficients $A_{l,m}^\alpha$ et $B_{l,m}^\alpha$ sont déterminés de sorte que chaque fonction de Base et sa dérivée soient continués au niveau du passage sphères Muffin-Tin /région Interstitielle.

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles Comme dans la méthode APW. En effet, si l'E diffère un peu de l'énergie de bande E une Combinaison linéaire de U_l et \dot{U}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW Constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction $U_l(r)$ peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(U_l, r) + (E - E_1)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_1)^2) \quad (\text{III-5})$$

Où : $O((E - E_1))$ représente l'erreur quadratique énergétique

La précision dans la méthode LAPW est contrôlée par deux paramètres. : R_{min}^α , K_{max} et I_{max}

- ✓ R_{min}^α : Représente le plus petit rayon des sphères Muffin-tin.
- ✓ K_{max} : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle.
- ✓ I_{max} : La coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-tin.

En vue comparative de quelques avantages de la méthode LAPW, par rapport à la méthode APW, on peut remarquer que :

- La convergence est plus rapide dans LAPW que dans la méthode APW.
- Par une seule diagonalisation, en un point K, les énergies des bandes sont obtenues dans la méthode LAPW. Alors que dans la méthode APW, on doit calculer l'énergie pour chaque bande.
- Les énergies des bandes à un point donné (k), sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui réduit le temps de calcul par rapport à la méthode APW.
- l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie, qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, il élimine Le problème de l'asymptote dans la méthode LAPW, en comparaison avec la méthode APW.

III.4. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions 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 avec le même l, et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états

de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat. Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier. La solution idéale dans e tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l . [8]

III.5. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer [9] :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie.
- Les coefficients $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$ qui satisfont aux conditions aux limites.

III.6 Le développement en orbitales locales (Lo) :

L'obtention des énergies de bandes précises, au voisinage des énergies de linéarisation E_l restent le but essentiel de la méthode LAPW. Dans la plupart des matériaux, ils sont choisis énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible, et le choix d'une seule valeur de E_l en effet n'est pas toujours suffisante, pour calculer toutes les bandes d'énergies pour certain matériaux. Et c'est l'état semi-cœur, qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur, qui présente ce problème fondamental. Cependant, l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales, nous fournissent deux moyens pour traiter cette situation. [10]

III.6.1. La méthode LAPW+LO :

En trois grandes catégories, les états électroniques sont classés : les états de cœur, les états semi-cœurs et les états de valence, à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » on trouve les états du cœur complètement enfermés, Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère « Muffin-tin » et participent directement à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre ceux du cœur et ceux de valence. [11]

Singh [12] a proposé comme solution pour le problème l'erreur dans le calcul des bandes de conduction et de valence e une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes, et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions, appelé le concept des orbitales locales (LO), qui est en effet la méthode LAPW+LO.

$$\Phi_{l,m} = [A_{l,m}U_l(r, E_{1,l}) + B_{l,m}U'(r, E_{1,l}) + C_{l,m}U_l(r, E_{2,l})] Y_m(r) \quad r > R_\alpha \quad (\text{III-6})$$

Ou les coefficients $C_{l,m}$ restent de même nature que les coefficients $A_{l,m}, B_{l,m}$ définis précédemment.

III.6.2. La méthode APW+lo :

Sjösted et al. [13], proposent récemment une autre approche alternative, nommée la méthode APW+lo. En gardant toujours la même taille que celui de la méthode APW, dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendante en énergie. Donc la méthode APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW, elle a éliminé Le problème de la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de la base, au prix d'un plus grand ensemble des fonctions de base. Et ceci était le problème de la méthode APW.

Les deux types de fonctions d'ondes, sont contenus dans l'ensemble des fonctions de base des APW+lo. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées l'équation (III-2) et Le deuxième type de fonctions, sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW, définies en équation (III-4) précédent.

III .6 . 3. 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 fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (III.2)

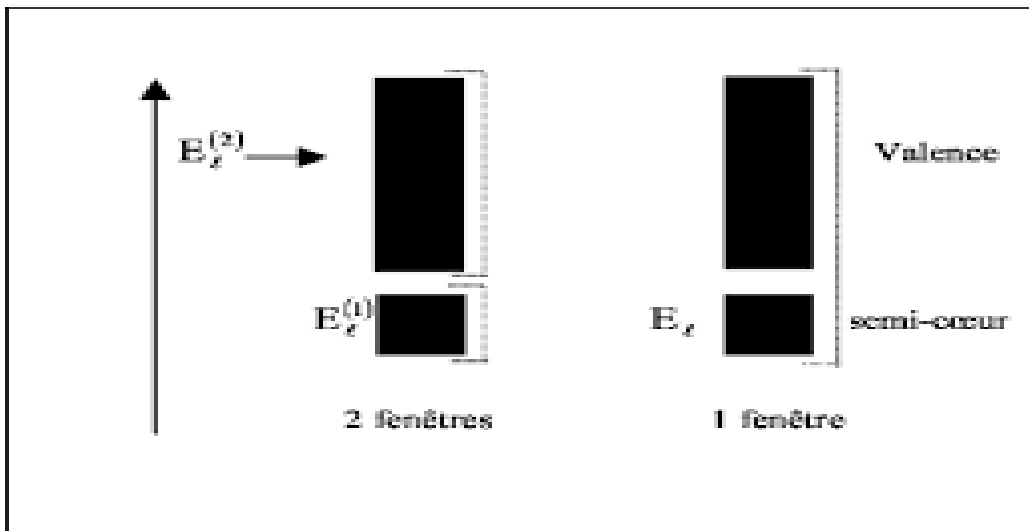


Figure (III.2) : Les fenêtres d'énergies multiples.

Dans ce traitement par le moyen des fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_f 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. [14]

III.7. Code de calculs Wien2k

WIEN2k : il effectue des calculs quantiques sur les solides périodiques, il utilise en général, la méthode du potentiel complet, avec les ondes planes augmentées (linéarisées), plus les orbitales localisés [FP-(L) APW+lo], pour résoudre les équations de Kohn-Sham la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), est parmi les concepts les plus précis, pour les calculs de structure de bande. Il se présente sous forme d'un programme informatique écrit en Fortran.

Au début, WIEN2k a été développé, par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche) [15]. Pour une première fois en 1990 le code a été disponible. Et bien sûr depuis il est passé par plusieurs versions, passant du code WIEN nommé WIEN97 [16], Jusqu'à la version la plus améliorée actuelle nommée WIEN2k [18]. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant Figure (III-3).

Trois étapes de calcul caractérisent la procédure de calcul du code WIEN2k.

1- Première Etape :

L'initialisation : c'est la construction de la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la

zone irréductible de Brillouin...etc. Une série de programmes auxiliaires assurent le déroulement de toutes ces opérations de calculs, et génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier le non chevauchement des sphères (distance entre les plus proches voisins), et les positions équivalentes, ainsi la détermination du rayon atomique de la sphère.

LSTART : les densités atomiques sont générées à ce niveau ; et le genre de traitement des différentes orbitales atomiques, dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : la génération des opérations de symétrie du groupe spatial, et la détermination du groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGGEN : Le nombre de points k dans la zone de Brillouin seront générés à ce stade.

DSART : Pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF), on génère une densité de départ, en superposant les densités atomiques générées dans LSTART.

2- Deuxième Etape :

Calcul auto-cohérent (ou self-consistent) : selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force), seront calculées les énergies et la densité électronique de l'état fondamental, dans cette étape. Les sous programmes utilisés sont : LAPW0 : où il génère le potentiel pour le calcul de la densité.

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

LAPW2 : à cette étape, s'effectue le calcul des densités de valence pour les vecteurs propres.

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

MIXER : le mélange des densités d'entrée et de sortie, effectuée à cette étape (de départ, de valence et de cœur)

3- Détermination des propriétés : la détermination, des propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.), s'effectue une fois le calcul auto-cohérent achevé.

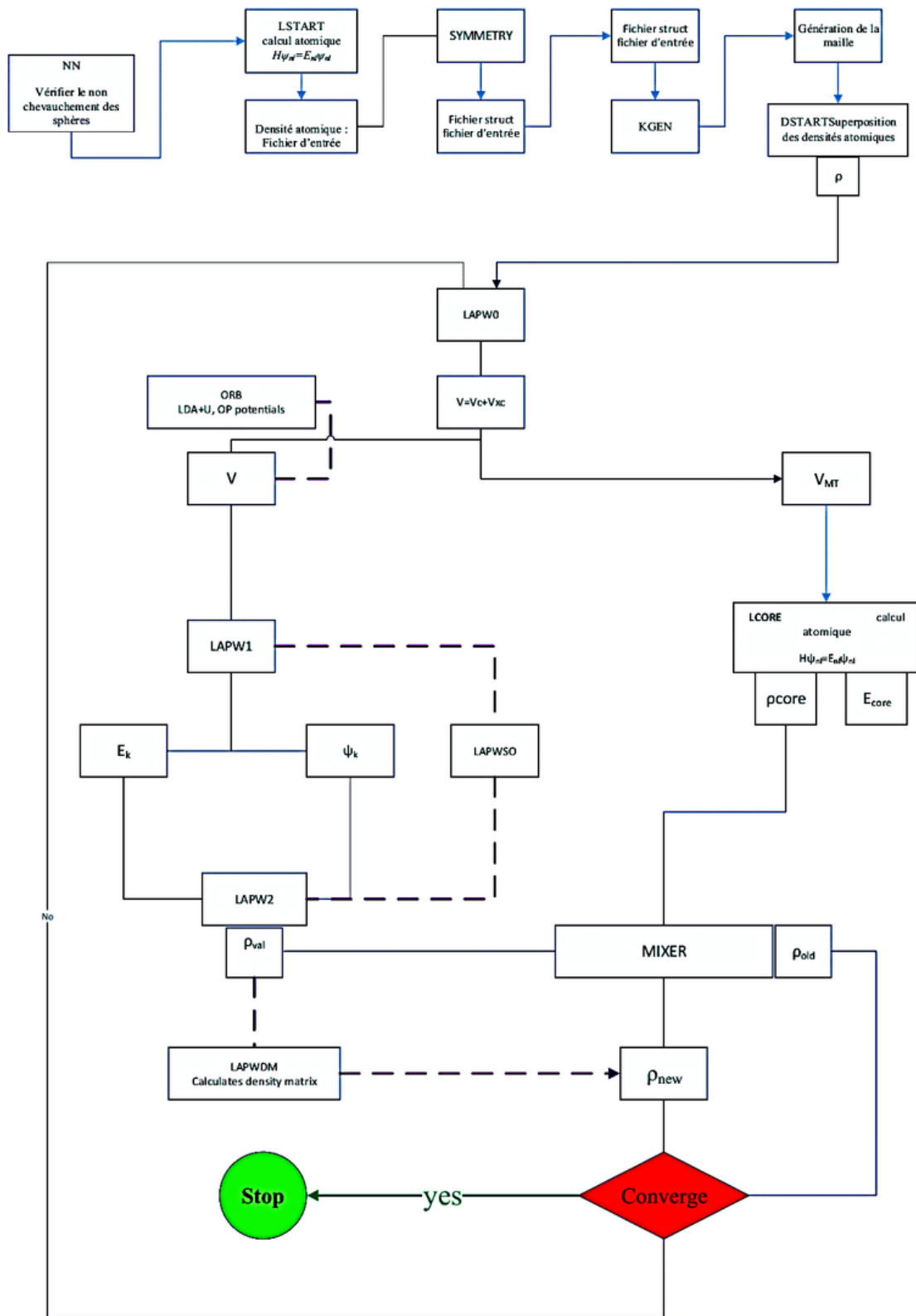


Figure (III-3) : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Référence :

- (1) J.C.Slater, Phys. Rev 51, 846 (1937).
- [2] .Rachida, Soudani. Etude ab-antio des alliages d'Husler pour les applications spintroniques $Rh_2 MnGe$ et $Rh_2 Ni Ge$ ' (Doctoral dissertation Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem). (2014).
- [3].O.K. Anderson, Phys. Rev. B 12, 3060(1975).
- [4]. O. Andersen, Phys .Rev. B, vol. 12, p. 3060. (1975).
- [5] J. Slater, Adv. Quantum. Chem, vol. 1. p. 35. (1964).
- [6] D. D. Koelling and G.O. Abrman, J.Phys.F5. 2041. (1975).
- [7] D. Singh, L. NORDSTRÖM Plane waves, pseudo potentials and the LAPW-method, Springer, ISBN 0-387-29684-0. 2eme Edition. (2006).
- [8] Touhami, Zahra. L'effet de contrainte sur l'anisotropie magnétique dans les alliages du Fer Cobalt (FeCo. Diss. Université Mohamed Boudiaf, M'sila, 2016.
- [9] <https://www.rapport-gratuit.com/la-methode-des-ondes-planes-augmentees-linearisees-fp-lapw/03-05-2021>.
- [10] <https://www.clicours.com/memoire-online-transformation-structurale-des-phases-ternaires-a-haute-pression/>
- [11] KhEITR, Mohamed El- Amine. Étude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la nouvelle classe des alliages Husler (thèse de Doctorat), (2016).
- [12] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [13] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [14] T. Takeda, J. Phys. F 9. 815. (1979).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University.
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

Chapitre VI :

Résultats et Discussion

VI .1.Introduction

Les propriétés électroniques, optiques du composé Al_2BiSe_4 dans la structure tétragonale est calculée en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) avec la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW). Dans cette étude, nous avons utilisé l'approximation LDA et mBJ-LDA. Ce travail est élaboré en quatre étapes : Nous avons commencé par optimiser les paramètres du réseau (paramètres de maille et paramètres internes). Nous avons calculé les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'état. En se basant sur la structure de la bande, nous avons également calculé les propriétés optiques comme la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, et la réflectivité.[1]

Les positions des atomes : Al, Bi, Se :

- Al : (0 .75 ,0.25 ,0 .5)
- Bi :(0.75 ,0.75, 0.624976)
- Se :(0.086933, 0.912620, 0.625233)

La configuration électronique de ces éléments est comme suit :

Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

Bi : $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^3$

Se : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$

IV.2. Détail de calcul :

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [2] dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K [3].

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

- -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 divisée en deux régions :

- ✓ Les sphères qui ne se chevauchent pas qui sont centrées sur chaque atome de rayon RMT.

- ✓ La région interstitielle (la région qui reste). Pour étudier les différentes propriétés, la première chose est de préciser les meilleures valeurs des paramètres importants :
- ✓ Les rayons de Muffin-tin (RMT), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs que nous avons utilisées pour le composé Al_2BiSe_4 (**Tableau (IV.1)**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie. 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.

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]** :

Composé	approximation	$R_{mt} \cdot K_{max}$	K_{points}	$R_{MT}(Al)$	$R_{MT}(Bi)$	$R_{MT}(Se)$
Al_2BiSe_4	LDA	8	1000	2	2	2

Tableau IV.1 : Les valeurs des, K_{points} R_{MT} et $R_{MT} \cdot K_{max}$ De composé Al_2BiSe_4 .

IV.3 La structure cristalline de Composé Al_2BiSe_4 :

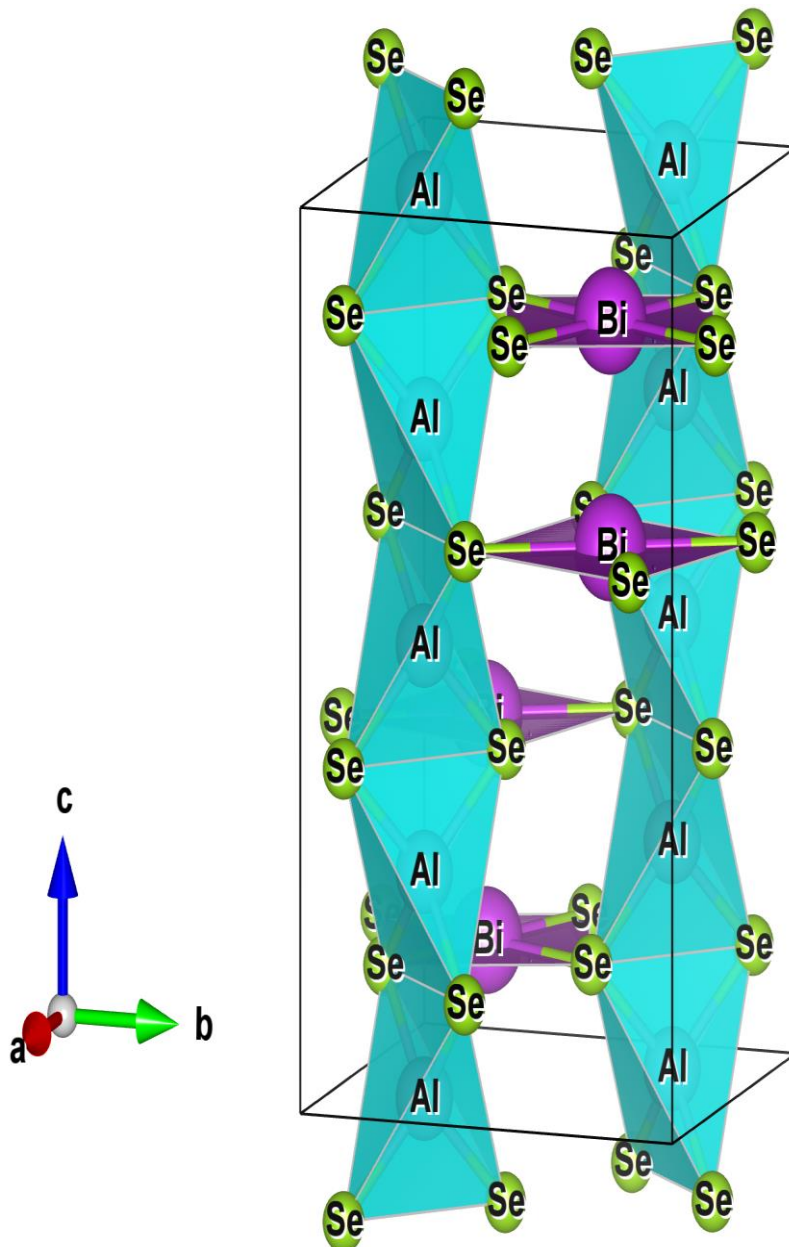


Figure (IV-1) : la structure cristalline du Al_2BiSe_4 .

IV.4. Les propriétés structurales :

IV.4.1. Détermination des paramètres structuraux :

La théorie de la matière condensée et la science des matériaux sont fondamentalement concernées par la compréhension et l'exploitation des propriétés de systèmes, la détermination de ces propriétés est très important pour le calcul[8], Ils sont généralement présentés en les paramètres de maille (a, b et c), le module de compressibilité B et sa dérivé

par rapport a la pression B' , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, L'étude des propriétés de la matière peut se faire de manière expérimentale ,Elle a également donné lieu à des travaux théoriques visant à déterminer des équations d'état, c'est-à-dire des relations liant les différents paramètres qui définissent dans ce cas l'état de la matière : le volume (ou la densité), la température et la pression. la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de **Murnaghan [9]** donnée par :

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

Où E_0, V_0 Sont l'énergie et le volume d'équilibre, B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression. Le module de compressibilité est donné par :

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

La dérivée du module de compressibilité est donnée par :

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

A l'aide de l'équation d'état de Murnaghan le volume V et l'énergie E sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$ qui sont présentés en **Figure (IV-2)** pour le composé $Al_2 BiSe_4$:

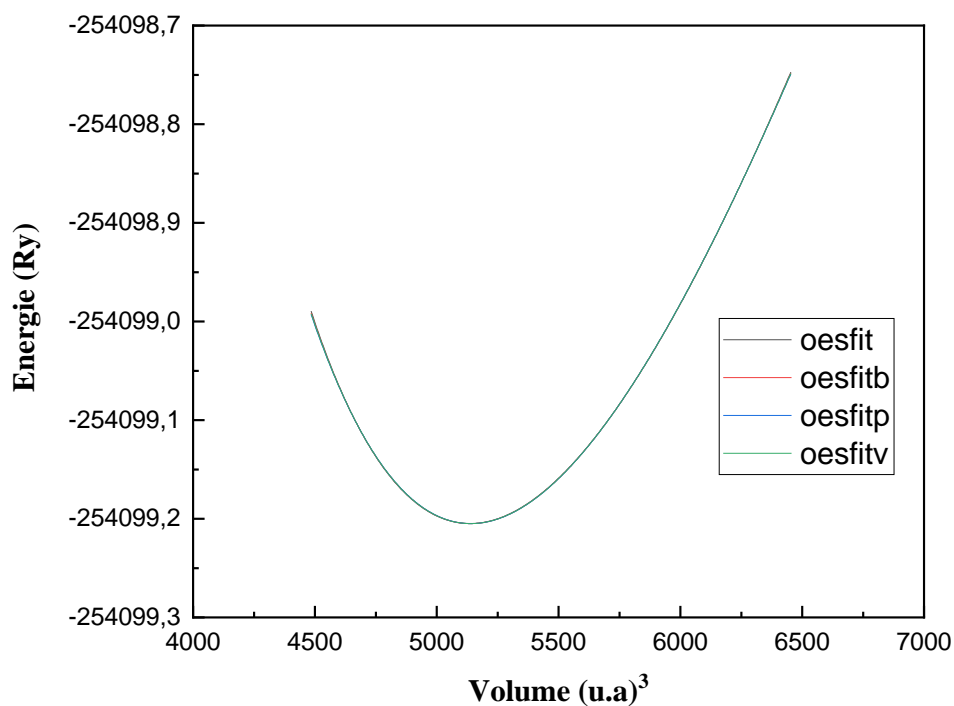


Figure (IV-2) : la variation de l'énergie en fonction du volume de composé Al_2BiSe_4 calculée par LDA.

On n'observe qu'aucun effet de l'interpolation de l'équation Murnagan sur la stabilité de composé Al_2BiSe_4 .

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental de notre composé sont rassemblés dans **le tableau (IV-2)**.

Composé	Paramètres	LDA	Autre calcule
Al_2BiSe_4	a (Å)	8,016	7,8377[10]
	c (Å)	12,612	12,395[10]
	c/a	1,573	1,581[10]
	B (Gpa)	59 ,8772	/
	E _{min}	254099 ,18772	/

Tableau (IV-2) : les paramètres structuraux de composé Al_2BiSe_4 calculé par l'approximation **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 module de compressibilité et l'énergie totale minimale en utilisant l'approximation LDA.

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

Pour notre composé Al_2BiSe_4 , Nous avons constaté que LDA donne de bons résultats pour les paramètres de maille est très convergent vers les valeurs théoriques

Notons que nous avons trouvé des valeurs identiques pour le rapport c/a et le paramètre avec l'approximation LDA. En conclusion, les résultats obtenus sont en accord avec les résultats disponibles.

VI.5. Les propriétés électroniques de composé Al_2BiSe_4 :

L'étude de la structure électronique d'un matériau permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide, elle nécessite la détermination de la structure de bande, la densité de charge et la densité d'états électroniques (DOS). Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique.

Nous avons utilisés la méthode FP-LAPW avec les deux approximations LDA et mBj-LDA et calculons les structures des bandes électroniques ainsi que la densité d'états de composé. [11]

VI.5.1. Structure de bandes d'énergie :

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique. Il est issu de la théorie des orbitales moléculaires.

Dans un solide, les niveaux d'énergie permis sont confinés dans une bande dont la largeur, de l'ordre de l'électronvolt, dépend du cristal et du recouvrement des orbitales atomique. Les solides ont une structure de bandes ; on distingue les bandes d'énergie permises, et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi : on montre qu'à 0 K, les électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi, ou niveau de Fermi. Sa valeur est caractéristique du cristal considéré. On met alors en évidence la bande de valence et la bande de conduction. [12]

La première zone de Brillouin de la structure est obtenue en figure (VI-3)

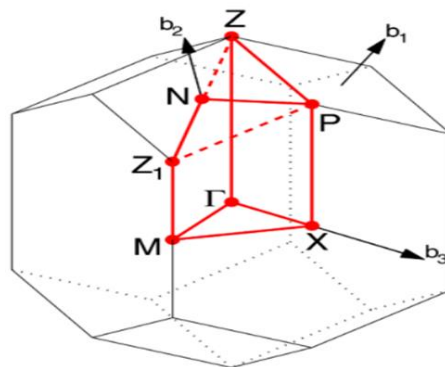


Figure (VI. 3) : la première zone de Brillouin de structure.

Les courbes de structure de bandes de composé Al_2BiSe_4 sont calculées par les deux approximations LDA et mBJ-LDA et illustrées en figure (VI-4) comme suivant :

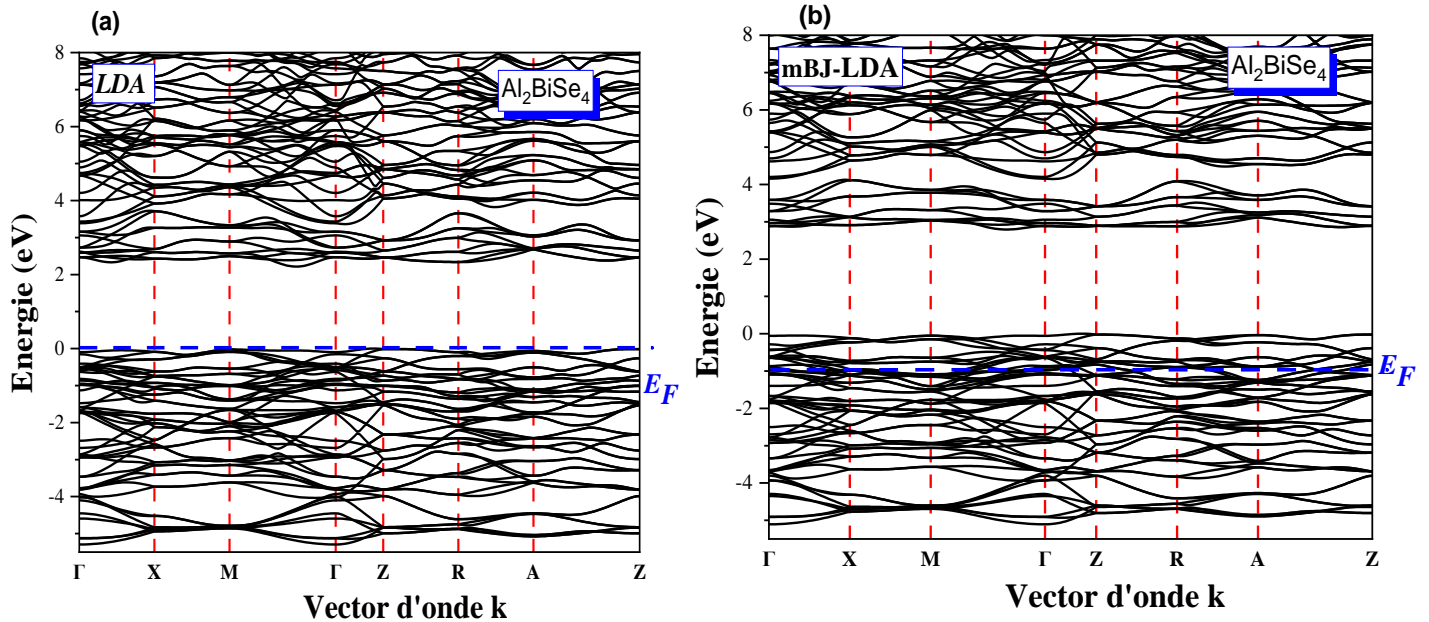


Figure (VI. 4) : La structure de bandes du Al_2BiSe_4 en utilisant (a) LDA, (b)mBJ-LDA.

Nos résultats du gap d'énergie sont présents sur le tableau (VI-3) :

Composé	LDA	mBJ-LDA	Autre calcul
Al_2BiSe_4	2,246	2,80	2,404 [13]

Tableau (VI-3) : les valeurs du gap (eV) pour le composé Al_2BiSe_4
Calculé par les approximations LDA, mBj-LDA.

A travers ces courbes et le tableau (VI-3) nous pouvons remarquer que le composé Al_2BiSe_4 possède :

- ✓ l'approximation mBJ-LDA est mieux que les autres approximations.
- ✓ Nous remarquons aussi à travers les courbes précédentes que le composé a une propriété semi-conductrice.
- ✓ le minimum de la bande de conduction et de maximum de la bande de valence est dans l'intervalle $(\Gamma Z, M \Gamma)$, en conséquence le composé Al_2BiSe_4 est caractérisé par un gap indirect. $E_g = 2,404$ (ev).

VI.5.2. La densité d'états électronique de Al_2BiSe_4 :

En physique du solide et physique de la matière condensée, la densité d'états électroniques, en anglais Density of States ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques susceptibles d'être occupés, et possédant une énergie donnée dans le matériau considéré, on va calculer la densité d'état totale (DOS) de notre composé en utilisant l'approximation LDA [14].

La figure (VI : 5) représente la densité d'état totale de composé Al_2BiSe_4 :

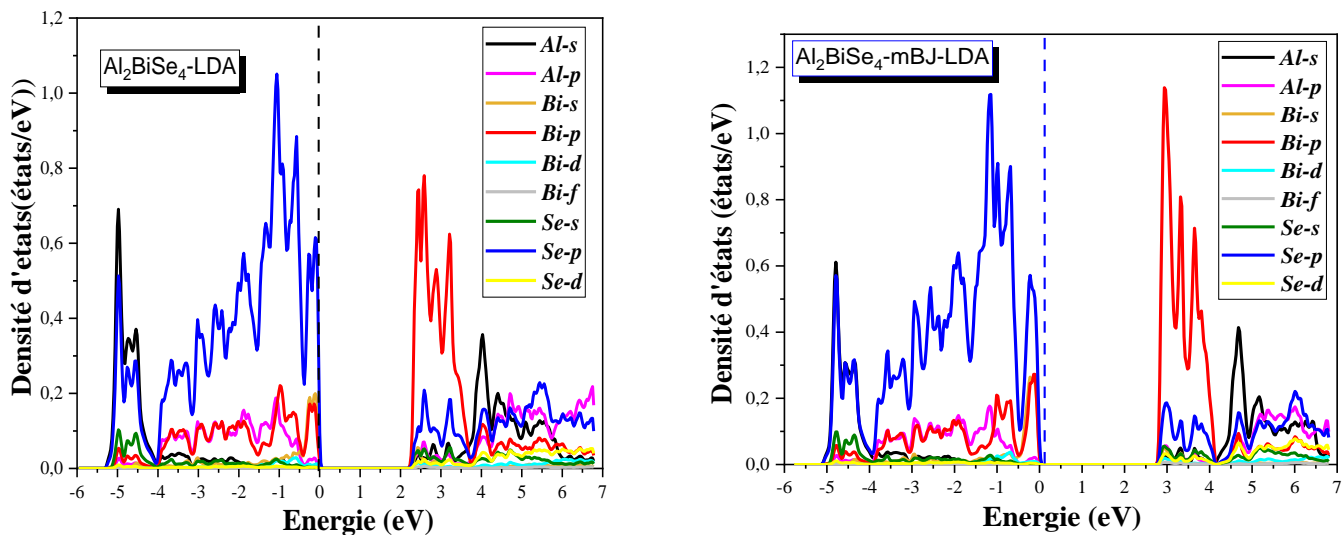


Figure (VI-5) : La densité d'états électroniques partiels du composé Al_2BiSe_4 calculée par LDA et mBJ-LDA.

A travers ces courbes nous pouvons distinguer, deux bandes de valence et une bande de conduction comme suivant :

- ✓ Première région entre (-5,5 eV et -4 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale s de l'atome Al et p de l'atome Se avec une faible contribution des autres orbitales s de l'atome Se et p de l'atome Bi.
- ✓ Deuxième région entre (4,5 eV et 0 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale de l'atome p de Se et une faible contribution de l'orbitale s de Se, s de Bi et l'orbitale s de Al.
- ✓ Troisième région entre (2.5 eV et 7 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p du Bi et l'orbitale s de Al avec une faible contribution des l'orbitales s, p et d du Se.
- ✓ Même remarque pour l'approximation mBJ-LDA avec une amélioration de gap énergétiques (2,30 eV en l'approximation LDA et 2,7 eV en l'approximation mBJ-LDA).
- ✓ Les résultats obtenus par la densité d'états confirment les résultats obtenus par la structure de bandes pour le composé $Al_2 BiSe_4$.

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 [15].

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 [16]

IV.6.1. Rappel théorique :

IV.6.1.1. Interaction rayonnement-matière :

Les interactions rayonnement-matière (ou interactions lumière-matière) décrivent, dans le cadre de la mécanique quantique, les effets d'un rayonnement sur un atome et ils sont utilisés pour analyser la matière. En effet, les atomes sont trop petits pour être visibles ou palpables, on ne peut donc les connaître que de manière indirecte ; on observe la manière dont ils perturbent un rayonnement incident, 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 [17] :

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

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 :

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

$n(\omega)$: 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:

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

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

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

La mesure de la réflexion de la lumière fournit l'information la plus complète sur les systèmes électroniques. [18]

IV.6.2. propriétés diélectriques :

Le constant diélectrique complexe noté ε décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique, il relie le vecteur champ électromagnétique E à l'induction électrique dans le solide D [19]. Par la relation suivant :

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{VI-8})$$

Pour décrire le comportement des composés soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique

Les relations de Kramers-Kronig, nommées en l'honneur de Hendrik Anthony Kramers [20] et Ralph Kronig, [21] décrivent la relation qui existe entre la partie réelle et la partie imaginaire de certaines fonctions complexes comme le constant diélectrique complexe comme suivant :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{VI-9})$$

La partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu et la partie imaginaire (coefficient d'absorption) ε_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [22,23] :

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

Où $\langle i|M|j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initiaux 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 $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) = P_{vc}$ 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 $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

. La mesure simultanée des deux quantités est difficile ; les relations de Kramers-Kronig qui permettent de calculer l'un en connaissant l'autre ont donc une grande importance pratique, ils sont donnés comme suivant [24]:

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

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

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

$$p = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega - \alpha} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega + \alpha}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{VI-13})$$

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

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

Avec :

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

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

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 [25, 26] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

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

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation [27, 28]:

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{VI-16})$$

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$ pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [29]:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)-1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega)+1}} \right|^2 \quad (\text{VI-17})$$

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 $|\varphi_{ik}$ 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 routine « optic » calculée pour chaque point k et pour chaque combinaison de bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire $\langle \varphi_{fk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle$.

- .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 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 est effectuée par la routine « kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « l'opérateur ciseau » Δc . Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique mesuré et de gap optique calculé. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement Lorentzien, qui rend compte de l'élargissement expérimental avec le logiciel Wien2k. On encadre les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée.[30]

Pour caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire la fonction diélectrique.

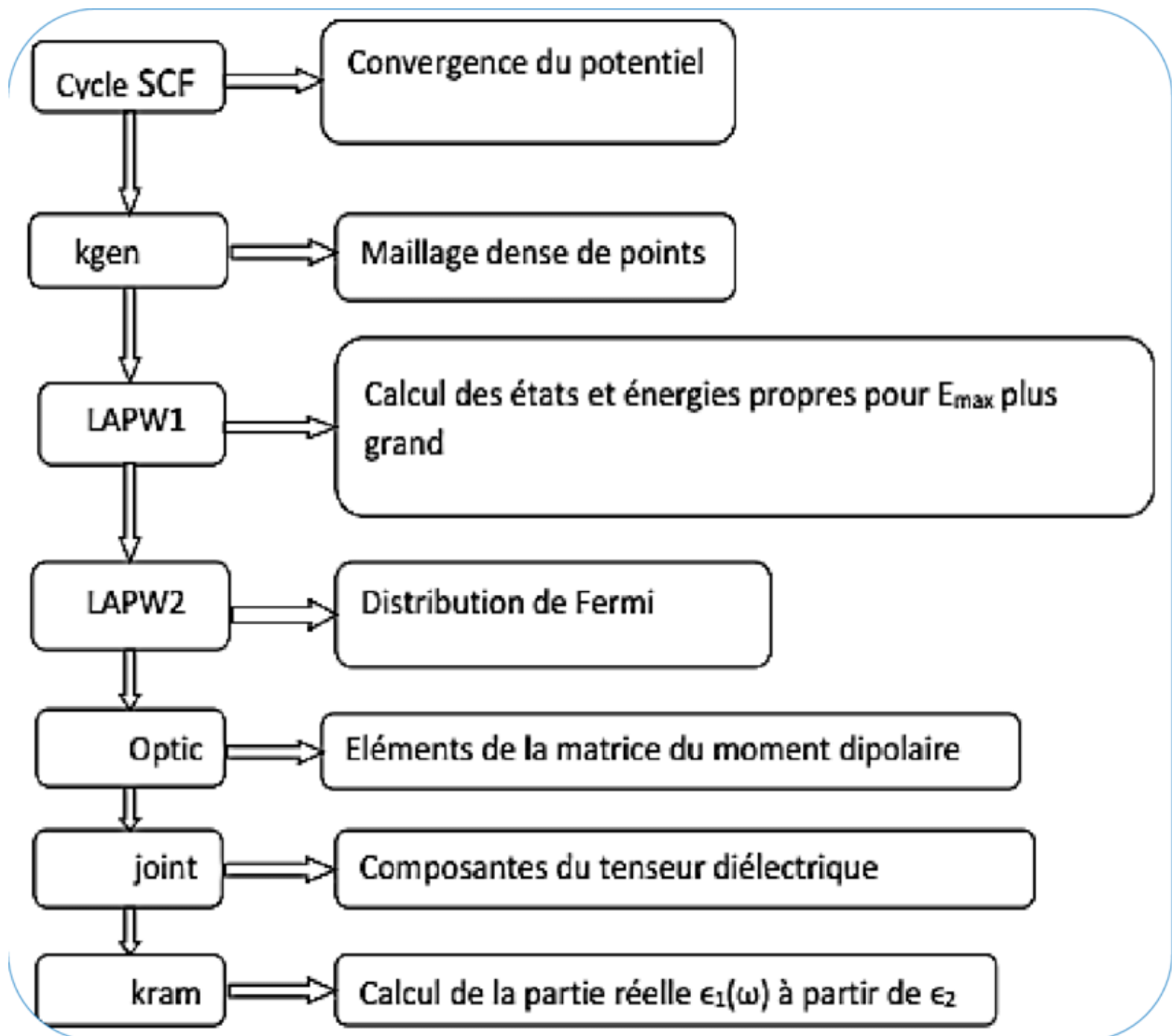


Figure (VI- 6) : schéma de différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe.

Pour décrire le comportement des composé soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique il faut alors calculer La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et on peut être extraite la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant les relations de Kramers-Kronig.

IV.6.4. La partie imaginaire de la fonction diélectrique :

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie est illustrée sur la Figure (IV-10), 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 xx , zz .

La Figure (IV-10) illustre la variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé Al_2BiSe_4 .

Nous constatons que l'absorption commence aux énergies 2,29 eV pour le composé (**Figure (IV-7)**). Par identification avec la structure de bande, cette énergie correspond au gap optique indirect ($\Gamma Z, M\Gamma$), le maximum de l'absorption pour notre composé est situé à 3,73 eV.

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-8). La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et qui correspond aux énergies 4.03 eV, 4.12 eV pour le composé selon l'axe xx, et zz respectivement. L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.

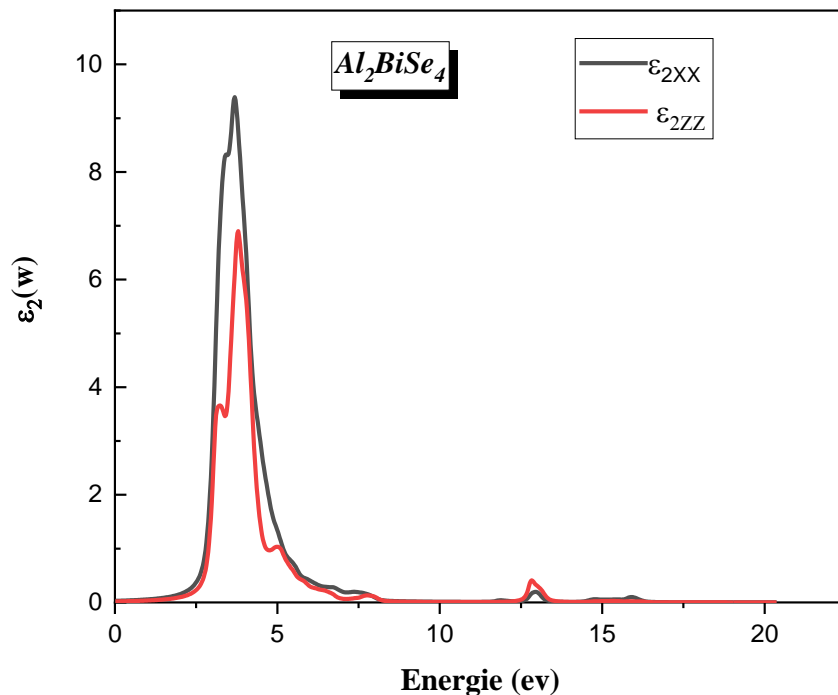


Figure (IV-7) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé Al_2BiSe_4 avec LDA.

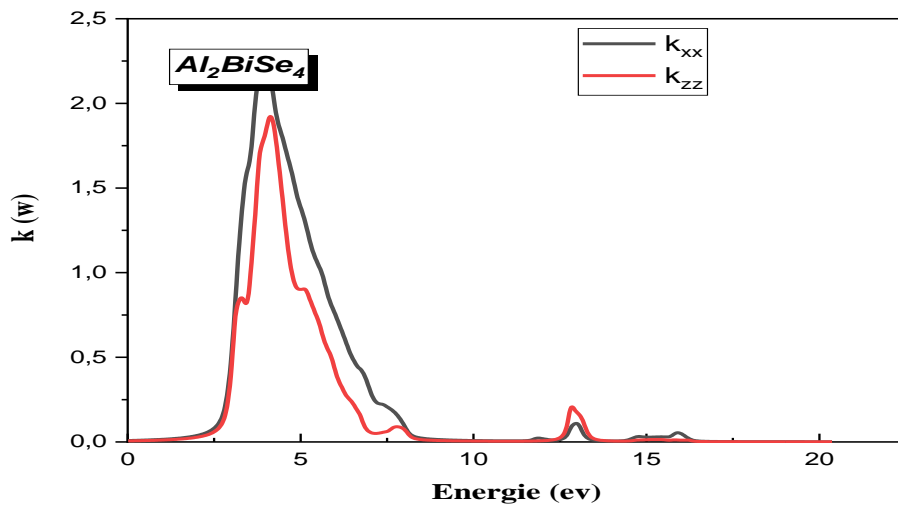


Figure (IV-8) : Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour le Composé Al_2BiSe_4 avec LDA.

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 au moyen des transformations de Kramers-Kronig comme [31] le montre la Figure (IV-9).

La Figure (IV-9) montre les résultats calculés de la partie réelle (dispersive) de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique de composée Al_2BiSe_4

La Figure (IV-9) montre qu'à partir des valeurs $\epsilon_1(0)$ la partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux énergies 3.73 eV. Le pic principal est suivi par une structure oscillante autour de zéro puis le, un minimum suivi par une lente progression vers le zéro a une énergie égale a 6.88 eV et 7.88 eV selon l'axe zz et xx respectivement.

De la Figure (IV-9), on peut voir une légère anisotropie dans la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le composé à proximité du pic principal. À partir du modèle de Penn $\epsilon_1(0) = 1 + \left(\frac{\hbar \omega_p}{E_g}\right)^2$ [32] la bande interdite de composé est inversement proportionnelle à la valeur statique $\epsilon_1(0)$.

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-10) où l'on peut observer que l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par $n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$ L'indice de réfraction statique calculé $n(0)$ est résumé dans le même tableau avec $\epsilon_1(0)$.

Composé	$\epsilon_1(0)$		n (0)	
	ϵ_{xx}	ϵ_{zz}	n_{xx}	n_{zz}
Al_2BiSe_4	3.11	2.38	1.79	1.54

Tableau (IV-4) : $\epsilon_1(0)$ calculé et n(0) de composé Al_2BiSe_4 .

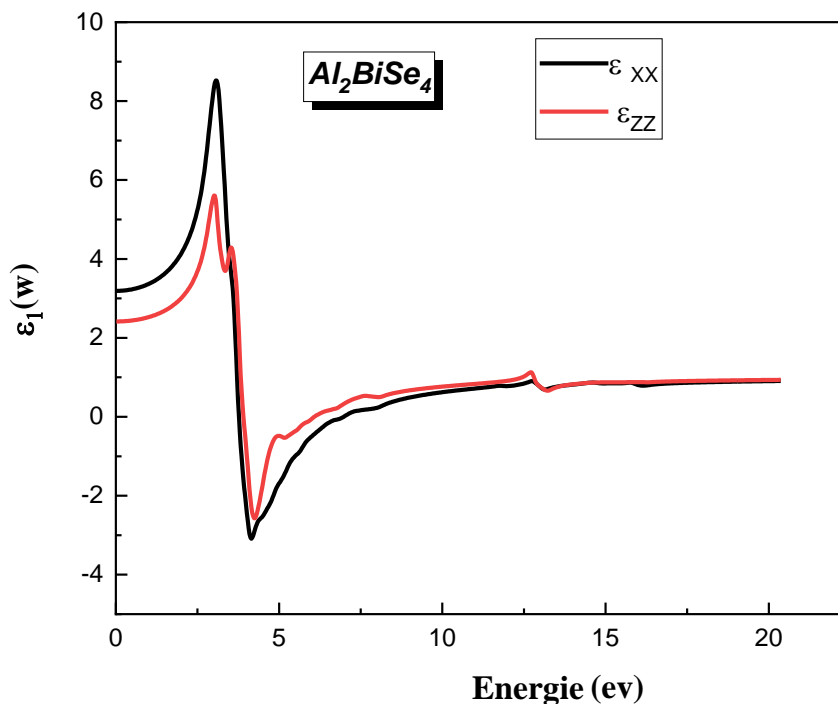


Figure (IV-9) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé Al_2BiSe_4 avec LDA.

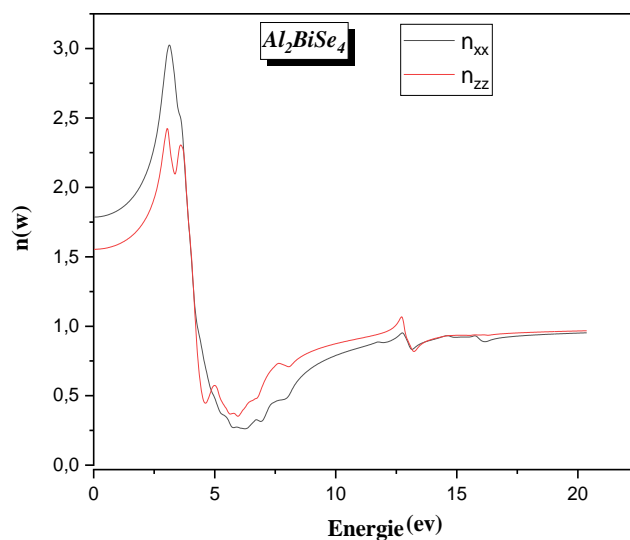


Figure (IV-10) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour Le composé avec LDA.

IV.6.7. Le spectre de réflectivité :

Selon la Figure (VI-11) on observe que, à basses énergies ce composé possède une petite réflectivité. Elle commence à 12.46 % de ce composé, 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 4.83 eV, 3.96 eV selon l'axe xx et zz respectivement pour le composé. Ces maximales de réflectivité résultent de transitions inter-bandes.

IV.6.8. Le coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption de Al_2BiSe_4 est présenté sur la Figure (IV-12). 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 (10^4cm^{-1}) et augmente rapidement. Pour Al_2BiSe_4 pic fort est observé à 4.11 eV le long de l'axe x. Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans la gamme d'énergie 3.24-5.82 eV.

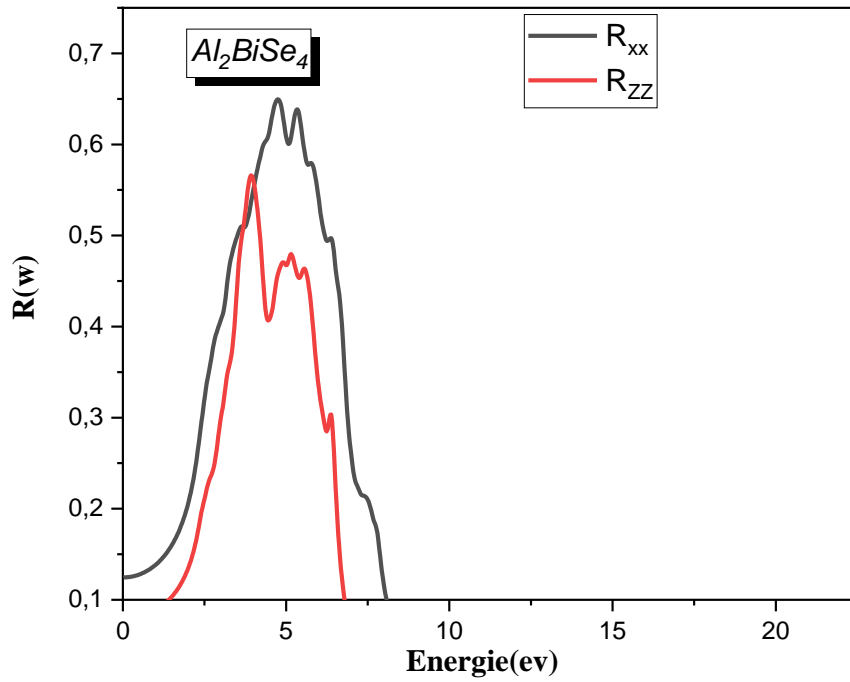


Figure (IV-11) : Spectres de réflectivité de composé Al_2BiSe_4 avec -LDA.

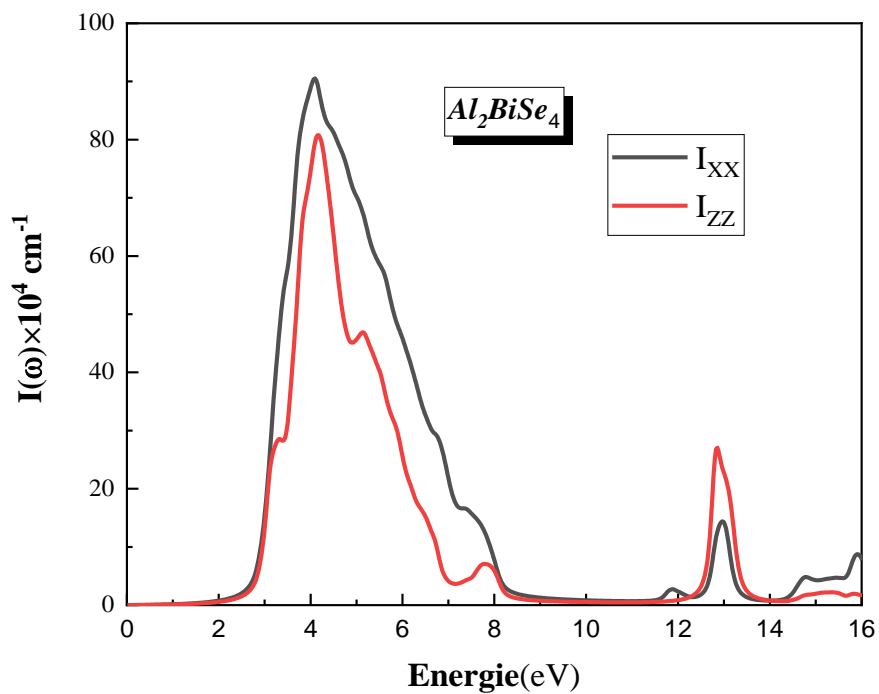


Figure (IV-12) : Le coefficient d'absorption des composé Al_2BiSe_4 avec -LDA.

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 :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{VI-18})$$

Qui peut aussi être écrite comme suit :

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{VI-19})$$

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure (IV-13).

Pour le composé, sa gamme d'énergie 7.05 eV, et 6.27 eV selon l'axe xx et zz respectivement se caractérise par une perte d'énergie importante. Le pic le long de l'axe x est le plus élevé.

Notons que, le pic majeur survient lorsqu'est très petit et atteint de nouveau le zéro. Le pic moyen de la fonction de perte d'énergie est la fréquence plasmatique ω_p . Par conséquent, à titre d'exemple l'énergie plasmatique $\hbar\omega_p$ de sa position de pointe est 7.05 eV, et 6.27 eV selon l'axe xx et zz respectivement.

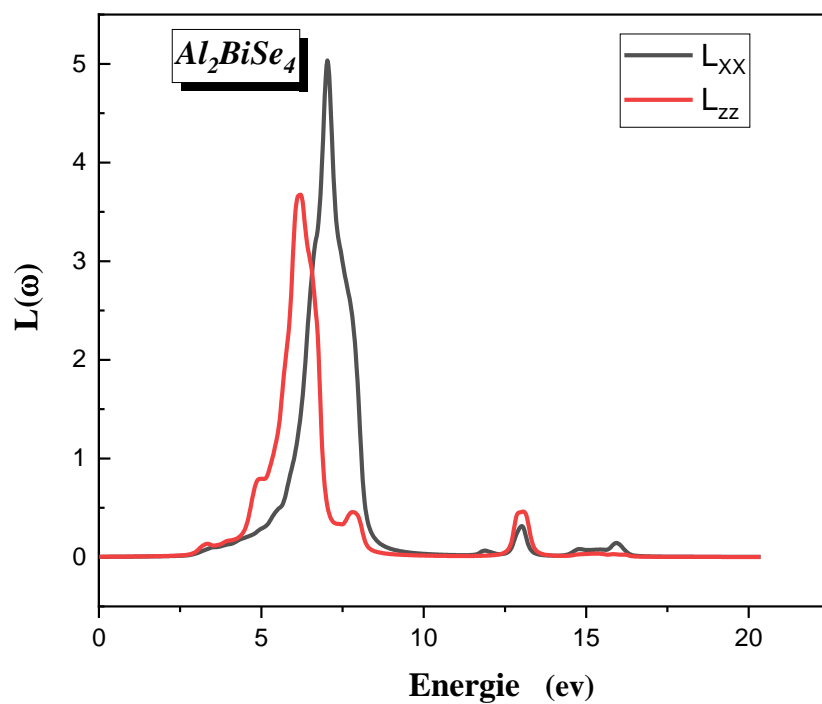


Figure (IV-13) : Spectres de perte d'énergie de composé Al_2BiSe_4 avec LDA.

Référence :

- [1]. EL Ketrouti, Mohamed El-Amine. Etude des propriétés optiques et piézoélectriques de Pérovskite Ca TiO₃ (Doctoral dissertation) .(2018).
- [2] . O. K. Anderson. Phys. Rev. B 42. 3060. (1975).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat.Vienna, Austria. (2001).
- [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] BELAID, Nadjat. Etude des propriétés physiques fondamentales de quelques composés de terres rares. Diss. UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA, 2020.
- [9] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30. 244. (1944).
- [10] [https:// materials Project .Org//materials/mp-571623/17-05-2021](https://materials.Project.Org/materials/mp-571623/17-05-2021).
- [11] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-dielectrique-347/17-05-2021>.
- [12, 13] [https:// materials Project .Org///materials/mp-571623](https://materials.Project.Org///materials/mp-571623).
- [14] https://fr.wikipedia.org/wiki/Densité_d'états_électronique/17-05-2021.
- [15] B. Chalmers, Structure et Proprietes des Solides, Ed Masson, Paris, New York, 65. (1987).
- [16] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61. 4869. (1987).
- [17] H. Mathieu, Physique des Semi-conducteurs et des Composants électronique, 4 Ed. Masson 21. 23. 24. 25. 33. 419. 420. (1998)
- [18] C. Kittel, Physique de l.état solide, Ed. Dunod Université 287, 325. (1983)
- [19] https://media4.obspm.fr/public/AAM/pa_residus/exo-refraction.htmlges /19-05-2021.
- [20] H. A. Kramers (1927). « La diffusion de la lumière par les atomes » dans Atti del Congresso internazionale dei fisico Transactions of Volta Centenary Congress 2545-557 545-557 p.
- [21] R. de L. Kronig, « On the theory of the dispersion of X-rays », Journal of the Optical Society of America, vol. 12,p. 547-557 ,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] <https:// Wikipidia.org/.23/04/2021>.

-
- [25] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. *Phys. Rev. B* 54. 1673. (1996).
- [26] M. Dressel, G. Gruner, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*. UK: Cambridge University Press. (2002).
- [27] 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).
- [28] J. L. Erskine and E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 12. 5016. (1975).
- [29] D.R. Hartree. *Proc.Camb. Philos. Soc.* 24. 89. (1928).
- [30] Sadi Salah, E. (2019). *La structure électronique et les propriétés optiques des semi-conducteurs ternaires de type 2 I-III-V* (Doctoral dissertation, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila).
- [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

Conclusion générale :

Ce travail a été conçu dans le but de d'étudier les matériaux a base bismuth et ces différents propriétés électroniques et optiques pour l'effet photovoltaïque.

A cet effet, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. La FP-LAPW, est l'une des méthodes les plus puissantes, elle est exacte, autant qu'elle utilise un potentiel total et des fonctions d'onde réelles, rapide, et prometteuse. Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales et électroniques, telles que : l'optimisation structurales, la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle.

Les principaux résultats sont résumés comme suit :

Pour les propriétés structurales :

Aucun effet de l'interpolation de l'équation Murnagan sur la stabilité de composé

Al_2BiSe_4 .

Pour notre composé Al_2BiSe_4 , Nous avons constaté que LDA donne de bons résultats pour les paramètres de maille est très convergent vers les valeurs théoriques

Notons que nous avons trouvé des valeurs identiques pour le rapport c/a et le paramètre avec l'approximation LDA. En conclusion, les résultats obtenus sont en accord avec les résultats disponibles.

Pour les propriétés électroniques :

L'approximation mBJ-LDA est mieux que les autres approximations. Nous remarquons aussi à travers les courbes précédentes que le composé a une propriété semi-conductrice.

le minimum de la bande de conduction et de maximum de la bande de valence est dans l'intervalle $(\Gamma Z, M \Gamma)$, en conséquence le composé Al_2BiSe_4 est caractérisé par un gap indirect. $E_g = 2,404$ (ev).

L'analyse de la densité d'états donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergie.

Pour les propriétés optiques :

Conclusion générale

Nous avons calculé les propriétés optiques avec l'approximation mBJ-LDA où nous avons noté que les résultats $\epsilon(0)$ et $n(0)$ sont en bon accord avec les résultats théoriques. Nous avons également présenté les fonctions diélectriques complexes des composés Al_2BiSe_4 . 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.

À partir de tous ces résultats, il est évident que le composé Al_2BiSe_4 semi-conducteur ternaire de types chalcopyrite étudiés est très bons candidats pour les futures applications dans les applications photovoltaïques

Liste des Tableaux :

N° de Tableau	Titre	Page
Tableau (VI-1)	Les valeurs des $R_{MT}K_{points}$ et $R_{mt} * K_{max}$ de composé Al_2BiSe_4 .	36
Tableau (VI-2)	Les paramètres structuraux de composé Al_2BiSe_4 calculés par l'approximation LDA.	40
Tableau (VI-3)	Les valeurs de gap (eV) pour le composé Al_2BiSe_4 calculé par LDA et mBj-LDA.	42
Tableau (VI-4)	$\varepsilon_1(0)$ calculé et $n(0)$ de composé Al_2BiSe_4 .	52

List des figures :

N°	Titre	Page
Figure (I-1)	Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.	05
Figure (II-1)	L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de densité.	19
Figure (III-1)	Représentation de la partition de l'espace suivant la méthode APW.	25
Figure (III-2)	Les fenêtres d'énergie multiple.	30
Figure (III-3)	L'organigramme des programmes du code Wien2k .	32
Figure (VI-1)	Structure cristalline de Al_2BiSe_4 .	37
Figure (VI-2)	La variation de l'énergie en fonction du volume de composé Al_2BiSe_4 calculé par LDA.	39
Figure (VI-3)	La première zone de Brillouin de structure.	41
Figure (VI-4)	La structure de bandes du Al_2BiSe_4 en utilisant (a)mBj (b) LDA.	42
Figure (VI-5)	La densité d'état électronique totale de composé Al_2BiSe_4 calculé par LDA.	43
Figure (VI-6)	Schéma de différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe.	49
Figure (VI-7)	La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie.	50
Figure (VI-8)	L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie.	51
Figure (VI-9)	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé avec LDA.	52
Figure (VI-10)	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie.	53
Figure (I-11)	Spectres de réflectivités de composé Al_2BiSe_4 avec LDA.	54
Figure (I-12)	La fonction d'absorption de composé Al_2BiSe_4 avec LDA.	54
Figure (I-13)	Spectres de perte d'énergie de composé Al_2BiSe_4 .	56

ملخص:

لقد قمنا في هذا العمل بدراسة مادة ذات قاعدة بيزموث من خلال معرفة مختلف الخصائص البنيوية، الالكترونية والضوئية ومدى تأثير هذه الخصائص على استعمال المركبات ذات قاعدة البزموت بصفة عامة في الظاهرة الكهروضوئية. الدراسة تمت وفق طرق *ab-initio* المعتمدة على طريقة الأمواج الخطية المتزايدة (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT) وحسابها باستعمال التقريب الموقعي LDA والتقريب المعدل mBJ-LDA. وبالمقارنة بين التقريبات الموقعي و المعدل تبين ان التقريب المعدل mBJ-LDA يعطي نتائج اكثر دقة من التقريب LDA في حساب كثافة الحالات و بلغت قيمة المانع الطاقى للمركب $E_g = 2.404 \text{ eV}$ ، و اما بالنسبة للخصائص الضوئية وجدنا ان معاملات الامتصاص و الانعكاسية تأخذ قيم عالية جدا و هو ما يجعل المركب Al_2BiSe_4 بشكل خاص و المواد ذات قاعدة البيزموث بشكل عام موادا مثالية للظاهرة الكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية: البيزموث, الظاهرة الكهروضوئية , الخصائص الضوئية , DFT, FP-LAPW .

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié une substance à base de bismuth en connaissant les différentes propriétés structurales, Electronique et optique et l'étendue de l'impact de ces caractéristiques sur l'utilisation des véhicules à base de bismuth en général dans le phénomène photoélectrique. L'étude a été réalisée selon les méthodes *ab-initio* basées sur la méthode des ondes linéaires croissantes (FP-LAPW), qui est basée sur la théorie de la densité de fonction (DFT) et calculée en utilisant l'approximation locale LDA et l'approximation modifiée mBJ-LDA. En comparant les approximations locales et moyennes, il a été constaté que l'approximation mBJ-LDA modifiée donne des résultats plus précis que l'approximation LDA dans le calcul de la densité d'états, et la valeur de l'inhibiteur d'énergie du composé est $E_g = 2,404 \text{ eV}$, Quant aux propriétés optiques, nous avons constaté que les coefficients d'absorption et de réflectivité prennent des valeurs très élevées, ce qui fait du composé Al_2BiSe_4 en particulier, et des matériaux à base de bismuth en général, des matériaux idéaux pour le photoélectrique. Phénomène.

Mots clés : bismuth, phénomène photoélectrique, propriétés optiques, DFT, FP-LAPW.

Abstract:

In this work, we have studied a substance with a bismuth base by knowing the various structural properties, Electronic and optical and the extent of the impact of these characteristics on the use of vehicles with a bismuth base in general in the photoelectric phenomenon. The study was carried out according to *ab-initio* methods based on the method of increasing linear waves (FP-LAPW), which is based on the theory of function density (DFT) and calculated using LDA local approximation and modified approximation mBJ-LDA. By comparing the local and average approximations, it was found that the modified mBJ-LDA approximation gives more accurate results than the LDA approximation in calculating the density of states, and the value of the energy inhibitor of the compound As for the optical properties, we found that the absorption and reflectivity coefficients take very high values, which is what makes the compound Al_2BiSe_4 in particular, and materials with a bismuth base in general, ideal materials for the photoelectric phenomenon.

Keywords: bismuth, photoelectric phenomenon, optical properties, DFT, FP-LAPW.