

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : Ph APP 09/2020



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique Appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: SASSAOUI Dounya

Intitulé

**Contribution à l'étude des propriétés physique
de BiCuSeO : calcul ab-initio**

Soutenu le /06 /2020 devant le jury composé de:

Miloud IBRIR	Université de M'sila	Président
Nafissa Megag	Université de M'sila	Rapporteur
BERRI SAADI	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments, pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs sacrifices.

A mon frère et mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral

À toute ma famille

À tous mes enseignants depuis le primaire jusqu'à maintenant

A tous mes amis et groupe physique appliquée MASTER 2 2020

Remerciements

Je remercie tout d'abord Mme. Nafissa MEGAG, maitre-assistant à l'université de M'sila d'avoir dirigée et suivie ce travail. Je suis honorée d'avoir pu travailler avec quelqu'un d'aussi assidue et brillante que vous. Merci pour votre présence, vos conseils et votre puissance de travail hors du commun.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Miloud IBRIR, professeur à l'université de M'sila, d'avoir aimablement accepté la présidence du jury de ce mémoire.

Je suis très honorée par la présence de BERRI Saadi, maitre de conférences à l'université de M'sila, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Mes sincères remerciements vont à tous les amis qui m'ont soutenu le long de ce travail plus particulièrement Imen, Hanan, fatima et anissa

Je remercie vivement toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail.

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure (I.1)	L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	10
Figure(II.1)	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	13
Figure (II.2)	Les fenêtres d'énergie multiple.	17
Figure (II.3)	L'organigramme des programmes du code Wien2K	21
Figure(III.1)	La structure cristalline tétragonal du composé BiCuSeO	25
Figure(III.2)	L'énergie totale en fonction du volume pour BiCuSeO	27
Figure(III.3)	L'énergie totale en fonction du rapport c/a pour BiCuSeO par l'approximation GGA	28
Figure(III.4)	La structure des bandes du composé BiCuSeO calculée par l'approximation mBJ-GGA	30
Figure(III.5.a)	la densité d'états totale (TDOS) du composé BiCuSeO	31
Figure(III.5.b)	la densité d'états partielle (PDOS) du composé BiCuSeO	33
Figure(III.6.a)	La fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(\omega)$ du composé BiCuSeO en utilisant mBJ	38

Figure(III.6.b)	La fonction diélectrique imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ du composé BiCuSeO en utilisant mBJ	38
Figure(III.6.c)	Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ du composé BiCuSeO en utilisant mBJ	38
Figure(III.6.d)	La conductivité optique du composé BiCuSeO en utilisant mBJ	38
Figure(III.7.e)	La réflectivité optique $R(\omega)$ du composé BiCuSeO en utilisant mBJ	40
Figure(III.7.f)	L'indice de réfraction $n(\omega)$ du composé BiCuSeO en utilisant mBJ	40
Figure(III.8.g)	la perte électronique d'énergie $L(\omega)$ pour le composé BiCuSeO en utilisant mBJ	41

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titres	Pages
Tableau (III.1)	Les valeurs de $R_{MT}^{min} \times K_{max}$, K-points, K point (optique), R_{MT} du composé BiCuSeO	25
Tableau (III.2)	Les propriétés structurales du BiCuSeO, constante du réseau a, et c/a, le module de compressibilité B, sa dérivée B' et l'énergie minimale E_{min} (Ryd)	29
Tableau (III.3)	Les valeurs du gap pour le composé BiCuSeO	31
Tableau (III.4)	La valeur de $\epsilon_1(0)$ comparée aux résultats théoriques et expérimentaux des autres auteurs	35
Tableau (III.5)	La position du pic principal de la conductivité optique pour le composé BiCuSeO en utilisant mBJ	37
Tableau (III.6)	Les Valeurs des constantes statiques de l'indice de réfraction $n(0)$	39
Tableau (III.7)	Les Valeurs des constantes statiques des réflectivités $R(0)$	40

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction.....	4
I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	4
I.3. L'approximation de Born Oppenheimer.....	5
I.4. L'approximation de Hartree	5
I.5. L'approximation de Hartree-Fock.....	6
I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	6
I.7. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	6
I.7.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	6
I.7.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	7
I.8. Les équations de Kohn et Sham.....	7
I.9. Fonctionnelle d'échange et corrélation : LDA et GGA.....	8
I.9.1. Approximation de la densité locale (LDA)	8
I.9.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	8
I.9.3. L'approximation mBJ.....	9
Références bibliographiques du Chapitre I.....	11

Chapitre II : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction.....	12
II.2. La méthode des ondes planes augmentées APW.....	12
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	15
II.4. Les énergies de linéarisation.....	16
II.5. Développement en orbitales locales.....	16
II.5.1. La méthode LAPW+LO	18
II.5.2. La méthode APW+Lo.....	18
II.6. Le concept de la méthode FP-LAPW	19
II.7. Le code Wien2k.....	19

Références bibliographiques du Chapitre II.....	22
---	----

Chapitre III : résultats et discussions

III.1. Introduction.....	24
III.2. La structure cristalline du composé BiCuSeO.....	24
III.3. Détails de calcul.....	24
III.4. Les propriétés structurales de composé BiCuSeO	26
III. 5. Propriétés électroniques	29
III.5.1. La structure de bandes	29
III.5.2. Densités d'état de BiCuSeO	31
III.6. Propriétés optiques	34
III.6.1. Fonction diélectrique.....	34
III.6.2. Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$	36
III.6.3. La conductivité optique $k(\omega)$	36
III.6.5. Indices de réfraction $n(\omega)$	39
III.6.4. Réflectivité optique $R(\omega)$	39
III.6.6. La fonction de perte d'énergie.....	40
Références bibliographiques du chapitre III.....	42
Conclusion générale.....	43

Introduction générale

Introduction

Aujourd'hui, 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 dans notre vie quotidienne. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques...etc. 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 physiciens et chimistes ont développés plusieurs méthodes de calcul permettant la prédiction des propriétés de la matière condensée, telles que les propriétés structurales, élastiques, électroniques, mécaniques, optiques et magnétiques...etc. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Ces méthodes de calcul peuvent être classées en deux catégories : les méthodes dites 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*, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. 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* les plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des

matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. L'objectif essentiel de ce travail est d'étudier des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé BiCuSeO dans la structure tétragonale.

Le présent travail de master est divisé en 3 chapitres.

Le premier, décrit le cadre théorique de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), la méthode employée pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation.

Le deuxième chapitre, nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est implémenté dans le code de calculs *ab-initio* WIEN2k qui nous a permis d'étudier les propriétés aussi bien électroniques de nos systèmes.

Le troisième chapitre rapporte les résultats sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé BiCuSeO.

Références bibliographiques

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) **123**, 714, (1929).

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

I.1. Introduction

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été effectuées pour résoudre cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1].

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

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé de : N_e électrons de coordonnées \vec{r}_i et de masse m_e et de charge e , et N_N noyaux de coordonnées \vec{R}_N et de nombre atomique Z_N et de masse m_N , l'équation de Schrödinger s'écrit [2] comme suit (pour des effets relativistes, nous devons employer l'équation du Dirac)

$$(H-E)\psi = (T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} - E)\psi = 0 \quad (\text{I.1})$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien, représentant l'énergie totale du système.

$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i$; est l'énergie cinétique des électrons.

$T_n = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N}$; est l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{en} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux).

$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$V_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N=1}^{N_e} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

Dans le cas d'un agrégat isolé, on écrit ce Hamiltonien, en unités atomiques ($\hbar^2 = e^2 = m^2 = 1; 4\pi\epsilon_0 = 1$), comme suit :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \frac{-1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{A_N}{m_N} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{\vec{R}_{r_i}} + \sum_{i>j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{N'>N}^{N_e} \frac{Z_N Z_{N'}}{\vec{R}_{NN'}} \quad (\text{I.2})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger est impossible pour les solides (nombre de particules est trop élevé) donc il faut faire des approximations.

I.3. L'approximation de Born Oppenheimer

L'approximation de Born- Oppenheimer [3], appelée aussi approximation adiabatique, permet d'étudier séparément les mouvements électroniques et nucléaires, en négligeant l'effet du déplacement des noyaux. Ceci est justifié par le fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons. De ce fait, l'énergie cinétique des noyaux est négligée et l'énergie de répulsion entre noyaux est considérée comme étant constante. L'Hamiltonien du système ainsi obtenu s'écrit comme suit:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{I.3})$$

H_e est l'Hamiltonien électronique.

Et l'équation de Schrödinger devient comme suit:

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (\text{I.4})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer ne peut nous permettre de trouver une solution exacte de l'équation de Schrödinger pour des systèmes contenant deux électrons ou plus. D'autres approximations sont nécessaires [4].

I.4. L'approximation de Hartree

Cette approximation est introduite en 1928 par Hartree [5], elle consiste à Chercher les fonctions d'onde sous forme de produit de spin-orbitales mono-électroniques supposées normalisées :

$$\Psi_i(r_i) = \psi^1(r^1). \psi^2(r^2). \psi^3(r^3) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{I.5})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin [6].

I.5. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree a été généralisée par celle de Hartree et Fock (HF) [7] tenant compte de la corrélation entre les mouvements électroniques. La fonction d'onde est calculée par le déterminant de Slater construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli [8]. Sa forme est donnée par la relation (I.6).

Il est possible, dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant l'énergie à l'aide du principe variationnel. [6]

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.6})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation

La méthode Hartree-Fock ne permet pas de retrouver l'énergie exacte, car elle part du principe qu'un électron donné subit l'influence moyenne des électrons qui l'entourent. L'approximation conduit, cependant, à de bons résultats en physique moléculaire, et ne peut traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle reste difficile à appliquer.

I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [9] et Fermi [10] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [11] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

I.7. théorèmes de Hohenberg et Kohn

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn [11] établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT.

I.7.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Pour tout système de particule en interaction dans un potentiel externe V_{ext} , le potentiel V_{ext} uniquement détermine, à une constante près, par la densité électronique

$\rho(r)$ du système dans son état fondamental, et à partir de là l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit [12] :

$$E = E(\rho) \quad (\text{I.7})$$

I.7.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité d'état fondamental ρ_0 par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons [12] :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.8})$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

I.8. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [13], de considérer un système fictif de N électrons indépendants dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par N orbitales ψ_i des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham [14] qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn et Sham sont couplées par la densité électronique $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r})^* \psi_i(\mathbf{r})$ couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en terme de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ à travers un cycle auto-cohérent. Kohn et Sham, ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham

$$-\left\{\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r)\right\}\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{I.9})$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{I.10})$$

$$V_{KS} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{I.11})$$

Avec :

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

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I.12})$$

$V_{ext}(\mathbf{r})$: Représente le potentiel ionique.

$V_H(\mathbf{r})$: Représente le terme de Hartree donné par :

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I.13})$$

L'énergie totale est obtenue à partir de la résolution des équations de Kohn et Sham à l'aide de l'équation suivante :

$$E(r) = \sum_{i \text{ occup}} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'(\rho) - \int V_{XC}(r)\rho(r) dr \quad (\text{I.14})$$

I.9. Fonctionnelle d'échange et corrélation (LDA et GGA)

I.9.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou **LDA** transforme la **DFT**, qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement, [15-18] s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}[\rho(r)]dr^3 \quad (\text{I.15})$$

La fonction ε_{XC} peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (\text{I.16})$$

La généralisation de la **LDA** au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la **LSDA**. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et ε_{XC} sont alors décrits par ces deux fonctions.

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)) = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}[\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)]dr^3 \quad (\text{I.17})$$

I.9.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (**GGA** : Generalized Gradient Approximations) apporte une amélioration par rapport à la **LSDA**, dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et corrélation ne dépend que de la densité $\rho(r)$ alors que dans l'approximation **GGA**, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(r)$ et de son gradient $\nabla(r)$ [15-18]

$$E_{XC}^{GGA}(\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)) = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho\uparrow, \rho\downarrow, \nabla\rho\uparrow, \nabla\rho\downarrow)dr^3 \quad (\text{I.18})$$

I.9.3. L'approximation mBJ

Récemment, 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** [19] 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** [20] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [7].

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson** [21] est comme suit:

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I.19})$$

Avec:

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

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

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

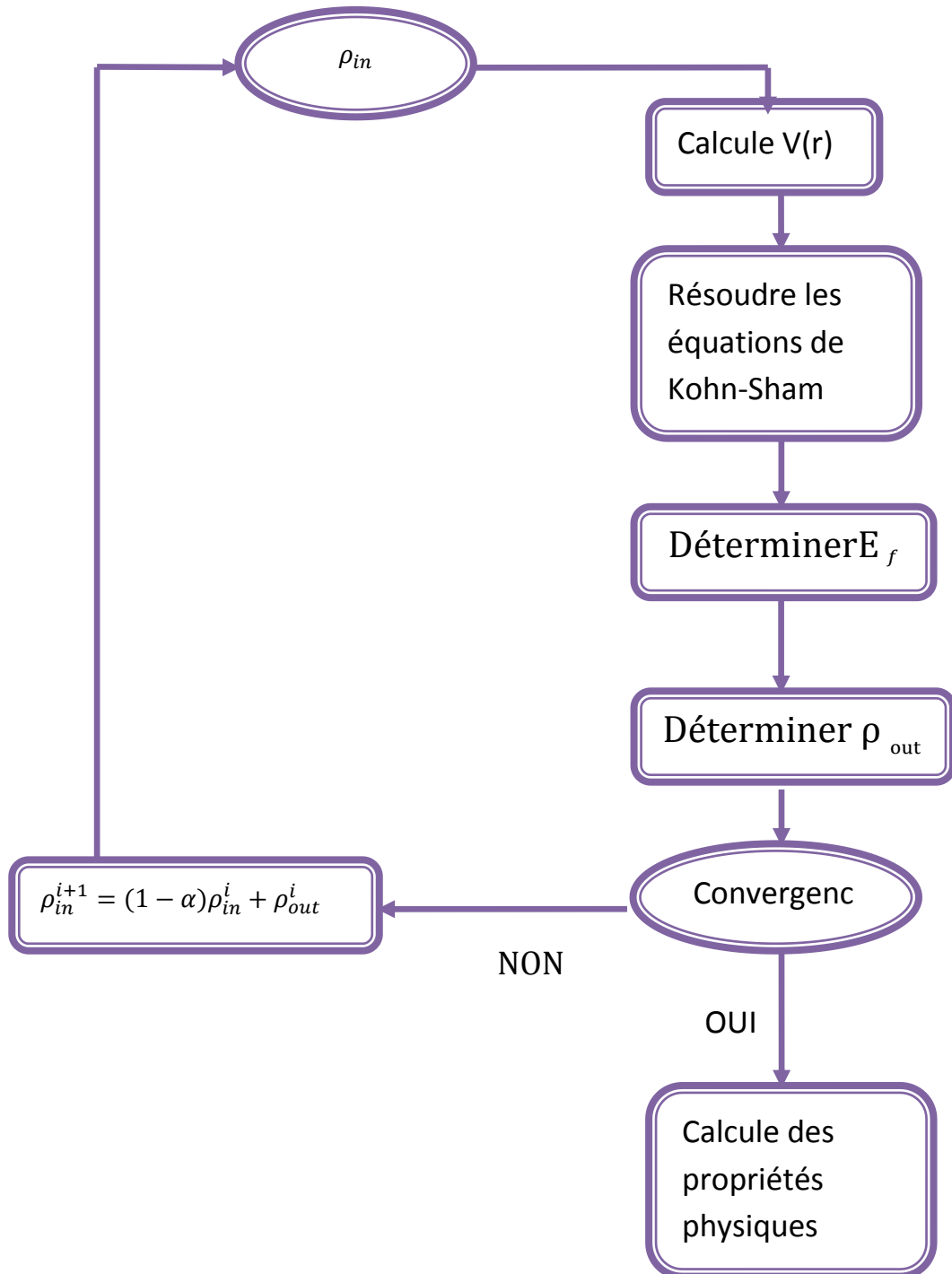
Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [21]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend c=1, on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [21]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\bar{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour c est la suivante:

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\bar{\nabla}\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.20})$$

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

$\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$.



Figure(I.1): L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136.864 (1969).
- [2] R. M. Martin, Cambridge University Press (2004).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys, 87, 457 (1927).
- [4] W. Benstaali, « Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition », thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem(2014).
- [5] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc, 24, 426(1928)
- [6] A. Zitouni, « modélisation des propriétés optoélectronique et magnétiques du semi conducteur CdTe à désordre corrélé », thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [7] V.Z. Fock, Z. Phys, 61, 126 (1930)
- [8] J.L. Rivail, « Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes », inter-Editions/Editions du CNRS, Paris (1989)
- [9] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927)
- [10] E. Fermi, Z. Phys. 5, 2466 (1927).
- [11] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136.864 (1964).
- [12] Harrison, N. (2003). "An introduction to density functional theory."Nato Science Series Sub Series III Computer And Systems Sciences 187: 45-70.
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, 1133 (1965).
- [14] W. Kohn, Phys, Rev 71, 305, (1999).
- [15] K. Burke et al., (2007). "The ABC of DFT." Department of Chemistry, University of California: 40.
- [16] Bertrand, B. (2010). Génération de pseudo-potentiel atomique pour des matériaux semi-conducteur, Université Claude Bernard Lyon 1.
- [17] X. Blaise , (2013). Méthodes analytiques et numériques pour la matière condensée, Cours de Master 2 à l'ENS de Lyon .
- [18] Perdew, J. P., et al. (1992). "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation." Physical Review B 46(11): 6671.
- [19] F. Tran and P. Blaha, phys. Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [20] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [21] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).

Chapitre II
La méthode des ondes planes
augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon la nécessité des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles On peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) [1,2], utilisables, par exemple, pour les bandes « *d* » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2,3], mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « *s-p* » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type des ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5,6], applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO),
- permettant de gagner plusieurs ordres de grandeurs dans les temps de calcul.

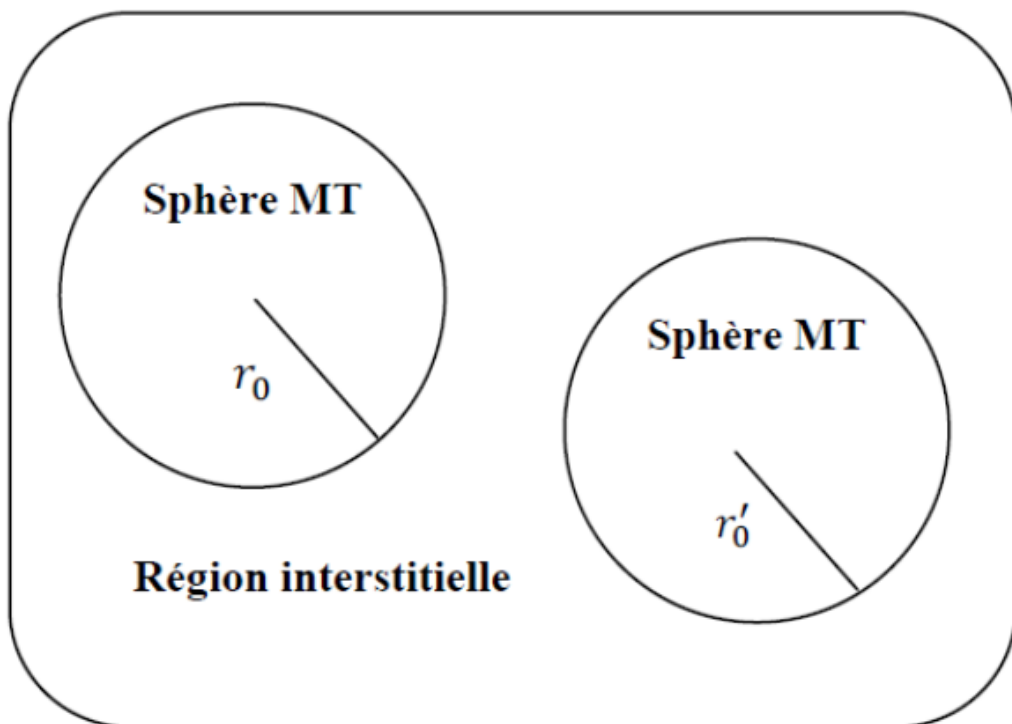
II.2. La méthode des ondes planes augmentées APW

L'élaboration de la méthode APW est basé sur l'observation de Slater [4] que :

- À proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique.
- Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions: (1) des sphères appelées (muffin-tin) englobant les atomes et (2) une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure II.1), dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

1. Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques (muffin-Tin).
2. Des ondes planes pour la région interstitielle.



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

Alors la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ est alors de la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Où

r_0 : est le rayon de la sphère MT

Ω : est le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} les coefficients de développement et $U_l(r)$ la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radial donnée par :

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

$V(r)$ représente le potentiel muffin-Tin, c'est le composant sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du coeur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [7] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

Où U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.3) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E . Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

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

J_l : La fonction de Bessel.

C_G : Sont les coefficients des ondes planes existants dans la région interstitielle.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r_0 est son rayon, ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l est un coefficient variationnel dans la méthode (APW).

La fonction qui apparaît dans l'équation (II.3) est dépendante de r , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [8], ainsi que celui de Koelling[9].

Les modifications consistent à représenter la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$. Ces modifications ont donné naissance à la méthode FP-LAPW.

II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

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

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

Les fonctions sont définies exactement comme dans la méthode APW

et la fonction $\dot{U}_l(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.5})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Où

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

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

Si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire produira mieux la fonction radiale. Alors, on peut écrire la fonction $U_l(r)$ en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.7})$$

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

Dans cette méthode les calculs perdent un peu en précision par rapport à la méthode APW dont les fonctions d'onde sont plus correctes. La méthode FP-LAPW entraîne une erreur d'ordre $O((E - E_l)^2)$ sur les fonctions d'onde et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O((E - E_l)^4)$. Malgré ces inconvénients mineurs, les fonctions LAPWs forment une bonne base permettant avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie assez large.

Il arrive cependant de diviser l'intervalle d'énergie en plusieurs fenêtres énergétiques, dont chacune correspond à une énergie E_l et où la solution sera obtenue séparément [10].

II.4. Les énergies de linéarisation

L'énergie de linéarisation joue un rôle très important dans la méthode FP-LAPW, mais le choix de ce paramètre n'est pas toujours facile, si E_l est égale à l'énergie de la bande E considérée, LAPW se réduit à APW et les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $O((E - E_l)^2)$ et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $O((E - E_l)^4)$, ceci indique que le meilleur choix de paramètre E_l doit être au centre de la bande si on veut obtenir de bon résultat. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l : En calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Mais cette condition n'est pas toujours satisfaite, dans certains cas à cause de la présence des états du cœur étendus appelés les états semi cœur qui posent un problème et les calculs vont échouer.

Pour les états du cœur complètement confinés dans les sphères, les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales, s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire l . Si cette condition n'est pas satisfaite donc ces états ne sont pas orthogonaux. Dans certains cas il y aura un chevauchement entre les fonctions de la base.

II.5. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [11]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant

pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [12-13], et les métaux de transition [14-15]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

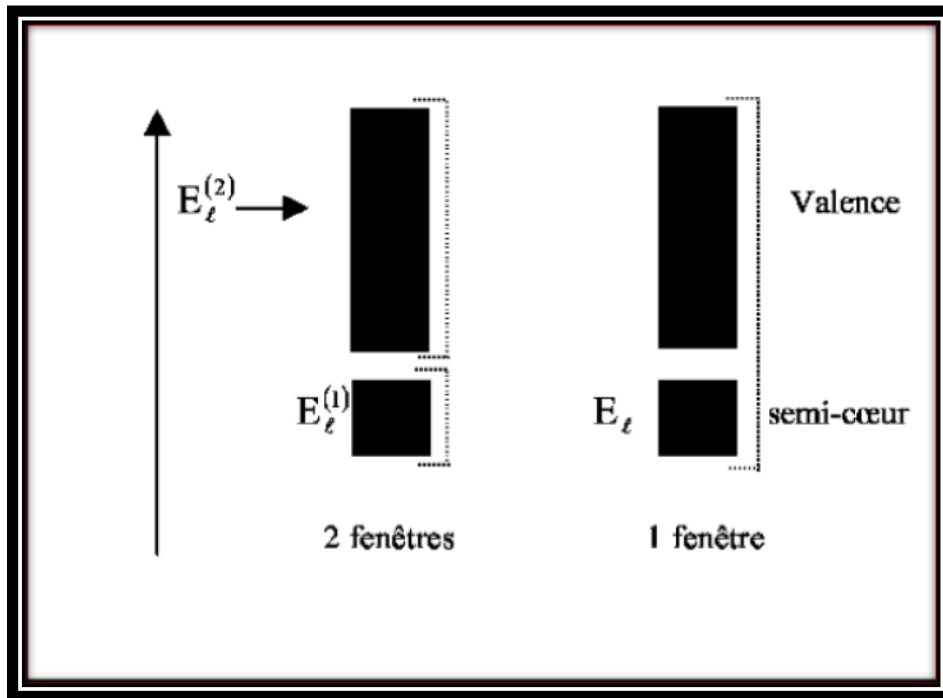


Figure (II.2) : Les fenêtres d'énergie multiple.

II.5.1. La méthode LAPW+LO

Dans notre cas, le développement de la méthode LAPW en orbitales locales, consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [16], Smrcka[17], Petru [18] et Schanghnessy[19]. Récemment Singh [20] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ |A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})|Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Où C_{lm} : sont les coefficients possédant la même nature que coefficients A_{lm} et B_{lm} .

II.5.2. La méthode APW+Lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquiert toutes les deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh [21] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+Lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle Consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

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

$$\text{par } \phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ |A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l)|Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+Lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+Lo et le reste avec une base LAPW [22].

II.6. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [23], aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r < r_0 \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

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

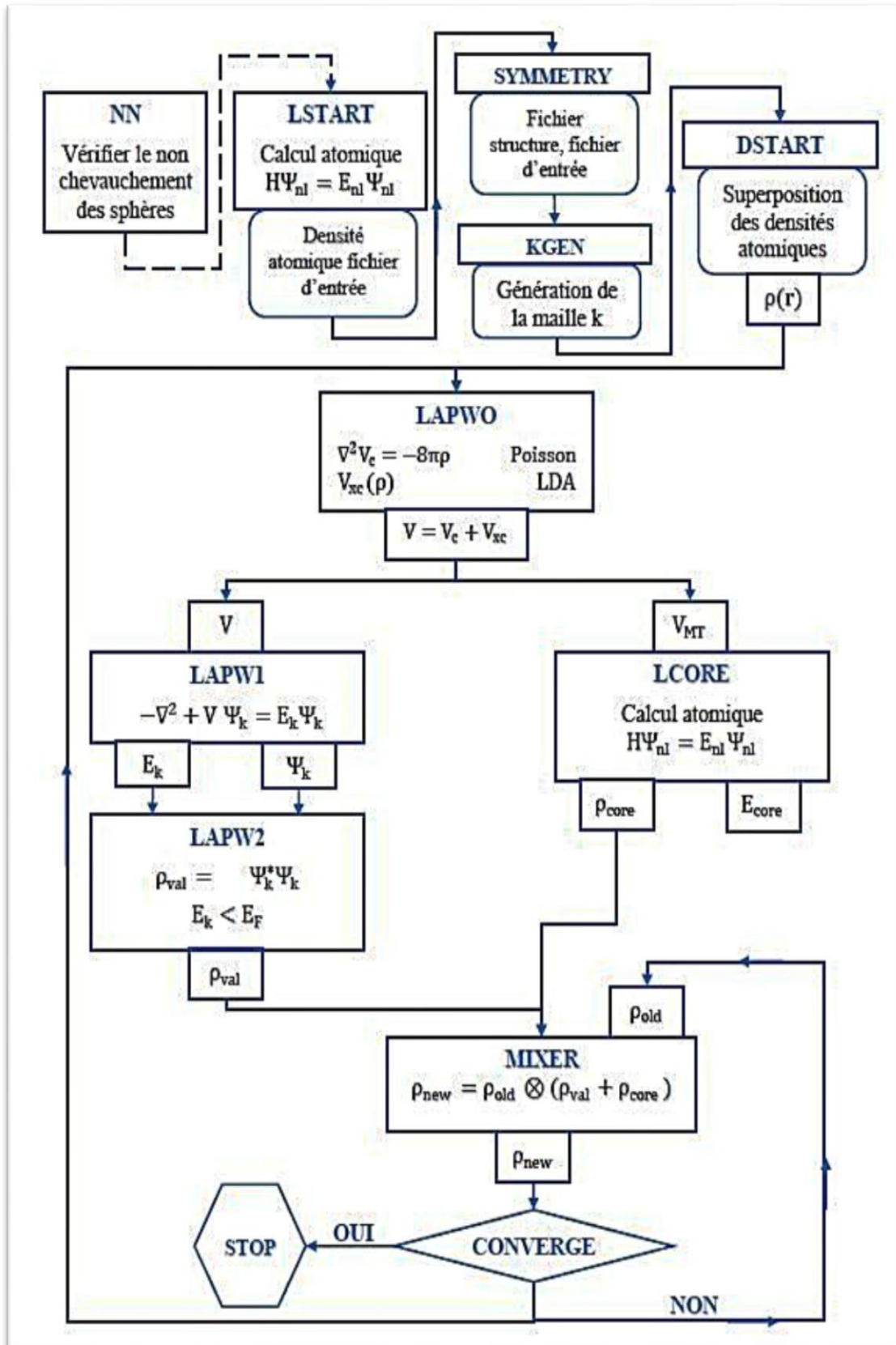
$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r < r_0 \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.12})$$

II.7. Le code Wien2k

Le code Wien2k est l'implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [24]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [25,26], les systèmes supraconducteurs à haute température [27], les minéraux [28], les surface des métaux de transition [29], les oxydes non ferromagnétiques [30].

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la Figure (II.3). Le calcul se fait en trois étapes :

1. **Initialisation** : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case.Struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, le rayon muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes :
 - **NN** fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
 - **LSTART** : permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence).
 - **SYMMETRY** : permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
 - **KGEN** : génère une maille de points k dans la zone de Brillouin.
 - **DSTART** : génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART
2. **Calcul SCF** : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :
 - **LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité.
 - **LAPW1** : calcul les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)
 - **LAPW2** : calcul les densités de valence à partir des vecteurs propres.
 - **LCORE** : calcul les états de cœur et les densités.
 - **MIXER** : mélange les densités de valence et du cœur pour produire la nouvelle densité.
3. **Calcul des propriétés** : calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :
 - **OPTIMISE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
 - **TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.
 - **SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.



Figure(II.3) : L'organigramme des programmes du code Wien2K

Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52 (1928) 555.
- [2] J.C. Slater, V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57 (1940) 1169.
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [5] J. Koringa, Physica 13 (1947) 392.
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124 (1961) 1786.
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 306
- [8] D.D. Koelling et G.O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.
- [9] M.Z. Huang, W. Y. Ching, J. Phys. Chem Solids. 46 (1985) 977.
- [10] L.F. Matheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [11] T.L. Loucks, Benjamin, New York (1967).
- [12] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44 (1991) 7451.
- [13] S. Goedecker et K. Maschke, Phys. Rev. B 42 (1990) 8858.
- [14] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43 (1991) 1441.
- [15] D. J. Singh, K Schwarz et P. Blaha, Phys. Rev. B 46 (1992) 5849.
- [16] T. Takeda et J. Kubler, J. Phys. F 5 (1979) 661.
- [17] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34 (1984) 694.
- [18] J. Petru et L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35 (1985) 62.
- [19] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans et M.I. Drby, J. Phys. F 14 (1987) 1671.
- [20] D.J. Singh, Kluwer Academic Publishers, Boston (1994).
- [21] E. Sjösted, L. Nordström et D. J. Singh, Solid State Commun. 15 (2000) 114.
- [22] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted et L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, (2001) 195134.
- [23] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212 (1979) 662.

- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2001).
- [25] W. A. Harrison, Phys. Rev. B 10, 767 (1974).
- [26] W. A. Harrison and S.Ciraci, Phys. Rev. B 10, 1516 (1974).
- [27] S. P .Kowalsczyk, L. Ley, F. R. Mc Feely and D. A. Shirley, J. Chem 61, 2850 (1974).
- [28] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, 2093 (1962).
- [29] P. J. Stiles, Sol. Stat. Com. 11, 1063 (1972).
- [30] D. Shifert, Phys. Rev. B 10, 3316 (1974)

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) et les propriétés optiques telles que (la fonction diélectrique réelle et imaginaire, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, Réflectivité optique, La conductivité optique et La fonction de perte d'énergie) du composé BiCuSeO, par simulation numérique. On utilise le code (**Wien2k**) basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**). Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation mBJ. Les résultats obtenus ont été comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

III.2. La structure cristalline du composé BiCuSeO

Le composé BiCuSeO a une structure tétragonale, avec un groupe d'espace $P4/nmm$.

La configuration électronique du composé BiCuSeO est comme suit :

$$Bi^{84} = [Xe]^{54}4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$$

$$Cu^{29} = [Ar]^{18}3d^{10}4s^1$$

$$Se^{34} = [Ar]^{18}3d^{10}4s^24p^4$$

$$O^8 = 1S^22S^22P^4$$

III.3. Détails de calcul

La première étape dans ce calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres d'entrée. La densité de charge et le potentiel ont été développés sur les harmoniques sphériques multipliés par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-Tin. Avec des ondes planes dans la région interstitielle $G_{\max}=14$.

Pour chaque calcul, nous précisons les paramètres importants suivants :

- Les rayons des sphères Muffin-Tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr) ou en Angstrom (Å).
- Le paramètre de coupure $RK_{\max} = R_{MT}^{\min} \times K_{\max}$, avec R_{MT}^{\min} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{\max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

- Le nombre de points \mathbf{k} (optimisation des paramètres structuraux) considéré dans la zone irréductible de Brillouin (**IZB**).

Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente en utilisant l'approximation **GGA** pour le potentiel d'échange-corrélation. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau (III.1).

Tableau(III.1) : Les valeurs de $R_{MT}^{\min} \times K_{\max}$, K-points, K point (optique) et R_{MTde} du composé BiCuSeO.

Composé	$R_{MT}^{\min} \times K_{\max}$	K-points	K-point (optique)	R_{MTde} Bi	R_{MTde} Cu	R_{MTde} O	R_{MTde} Se
BiCuSeO	10	3000	8000	2.4300	2.4500	1.9900	2.3300

La représentation schématique de la structure du composé **BiCuSeO** est donnée sur la Figure(III.1) :

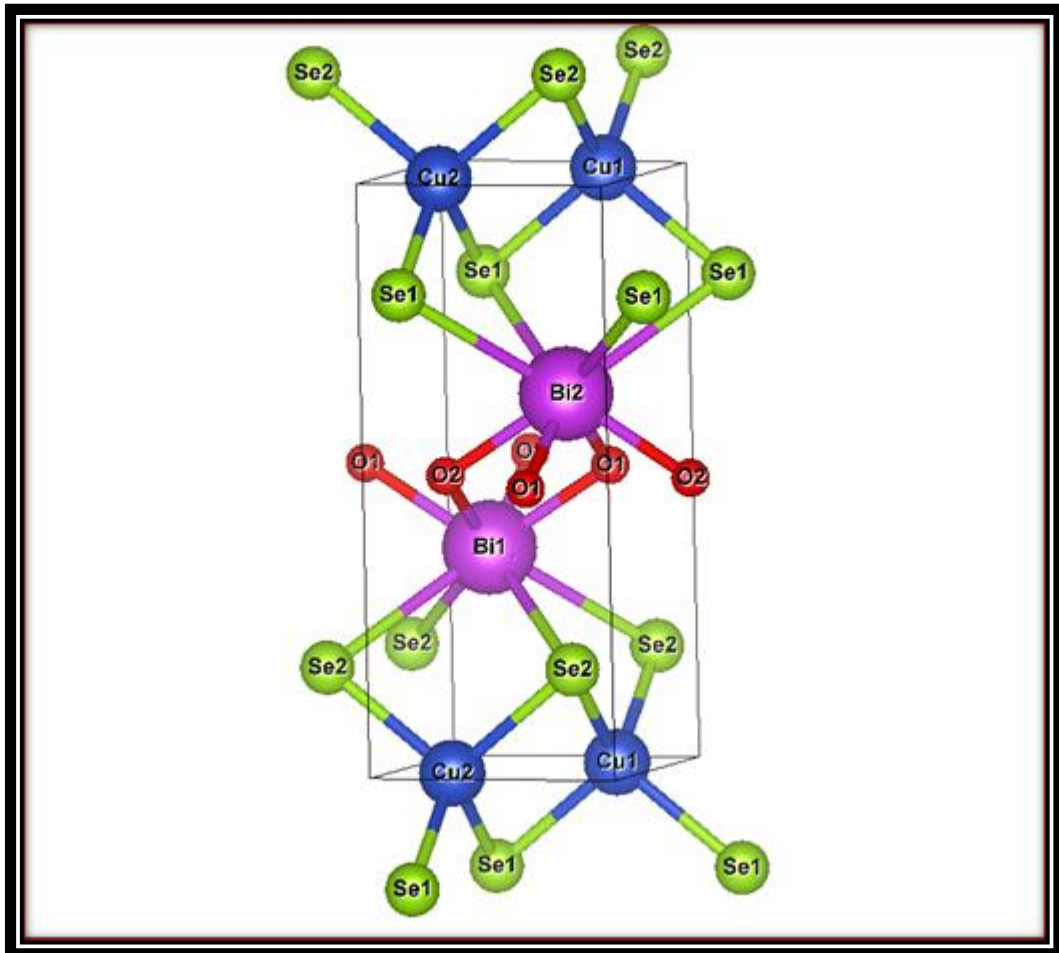


Figure (III.1) : la structure cristalline tétragonale du composé BiCuSeO

III.4. Les propriétés structurales du composé BiCuSeO

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique telles que les paramètres de réseau \mathbf{a} et \mathbf{c} , le module de compressibilité \mathbf{B} , et sa dérivée \mathbf{B}' , pour cela Nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau pour " \mathbf{a} " et " $\mathbf{c/a}$ " au voisinage du paramètre expérimental \mathbf{a}_0 de la maille primitive, puis on a ajusté les valeurs obtenues par l'équation d'état de Murnaghan [1] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où E , V , B et B' respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre et le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par les Figures (III. 2 et III. 3).

La compressibilité \mathbf{B} est donné par :

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (\text{III.2})$$

Où \mathbf{P} est la pression et \mathbf{V} est le volume.

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) \quad (\text{III.3})$$

Alors que :

$$B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (\text{III.4})$$

La dérivée du module de compressibilité \mathbf{B}' :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right) \quad (\text{III.5})$$

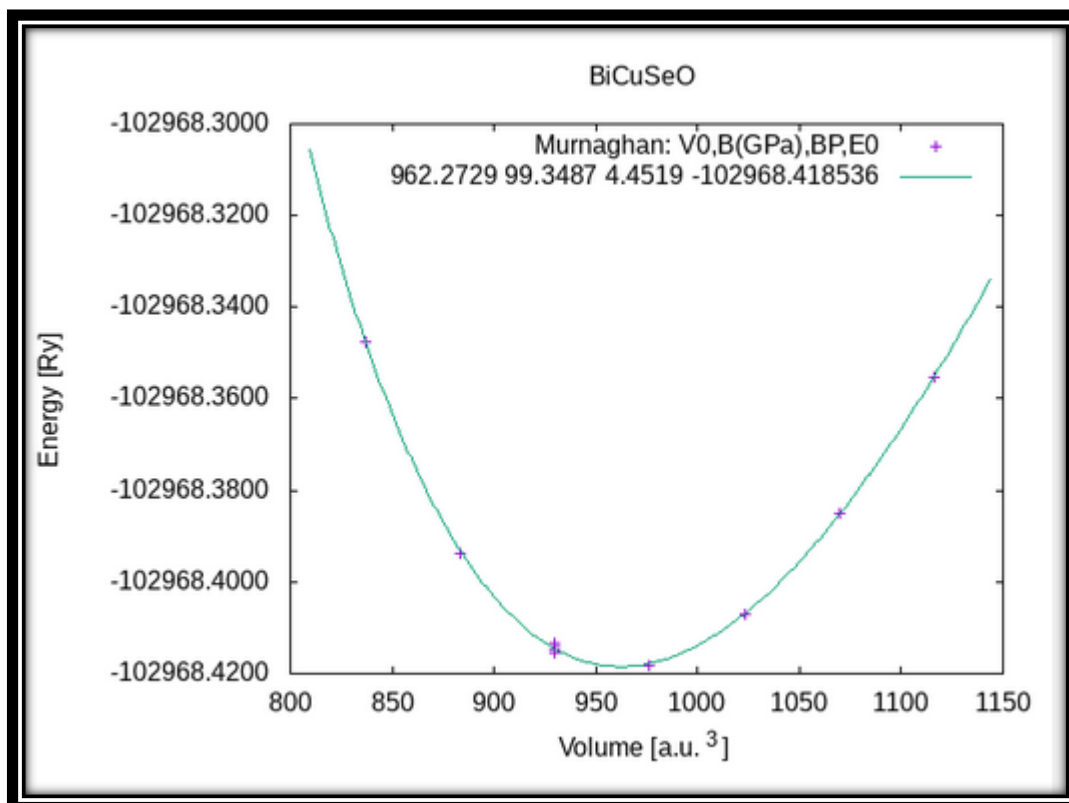


Figure (III.2) :L'énergie totale en fonction du volume pour BiCuSeO

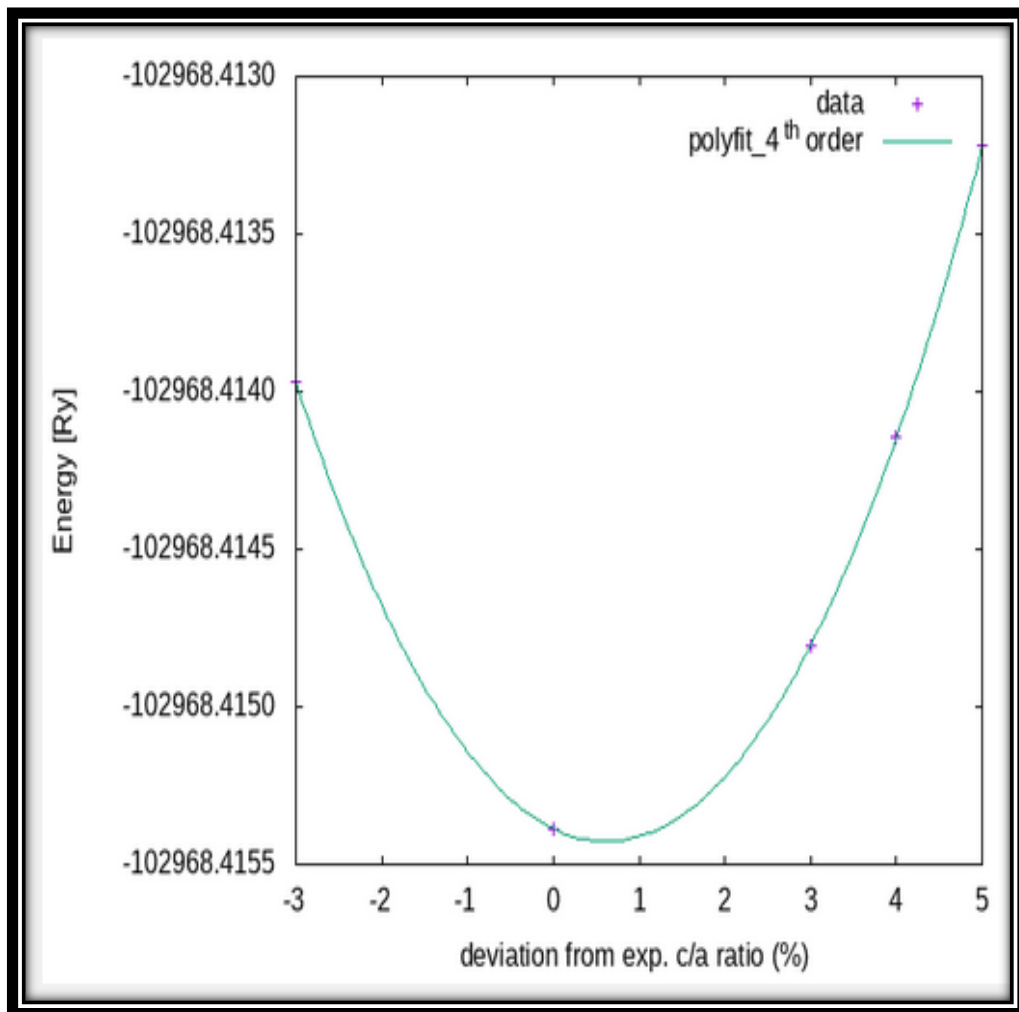


Figure (III.3) : L'énergie totale en fonction du rapport c/a pour BiCuSeO par l'approximation GGA

Les paramètres du réseau, module de compressibilité ainsi que sa dérivée, et l'énergie minimale du composé BiCuSeO, sont rassemblés dans le tableau (III.2).

Tableau (III.2) : Les propriétés structurales du BiCuSeO, constante du réseau a , et c/a , le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie minimale $E_{\min}(\text{Ryd})$

Composé	Paramètre	GGA	Exp	Théorique
BiCuSeO	a (Å°)	3.921	3.928 [2]	3.927 [3]
	c (Å°)	8.966	8.933 [2]	8.929 [3]
	c/a	2.286	2.274[2]	2.273 [3]
	B (GPa)	99.3487	---	---
	B'	4.4519	---	---
	$E_{\min}(\text{Ryd})$	-102968.418536	---	---

Les valeurs optimales sont présentées dans le tableau (III.2). Les paramètres structuraux obtenus sont en bon accord avec les autres données théoriques et expérimentales [2,3]. On remarque que les résultats obtenus par l'approximation GGA, sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux.

III.5. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités de charges et les densités d'états.

III.5.1. La structure de bandes

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde K . Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Nous avons étudié la structure de bandes du composé BiCuSeO en utilisant les deux approximations mBJ et GGA.avec les paramètres de maille optimisés obtenus dans les propriétés structurales. La structure de bande de BiCuSeO présente dans la Figure (III.4).

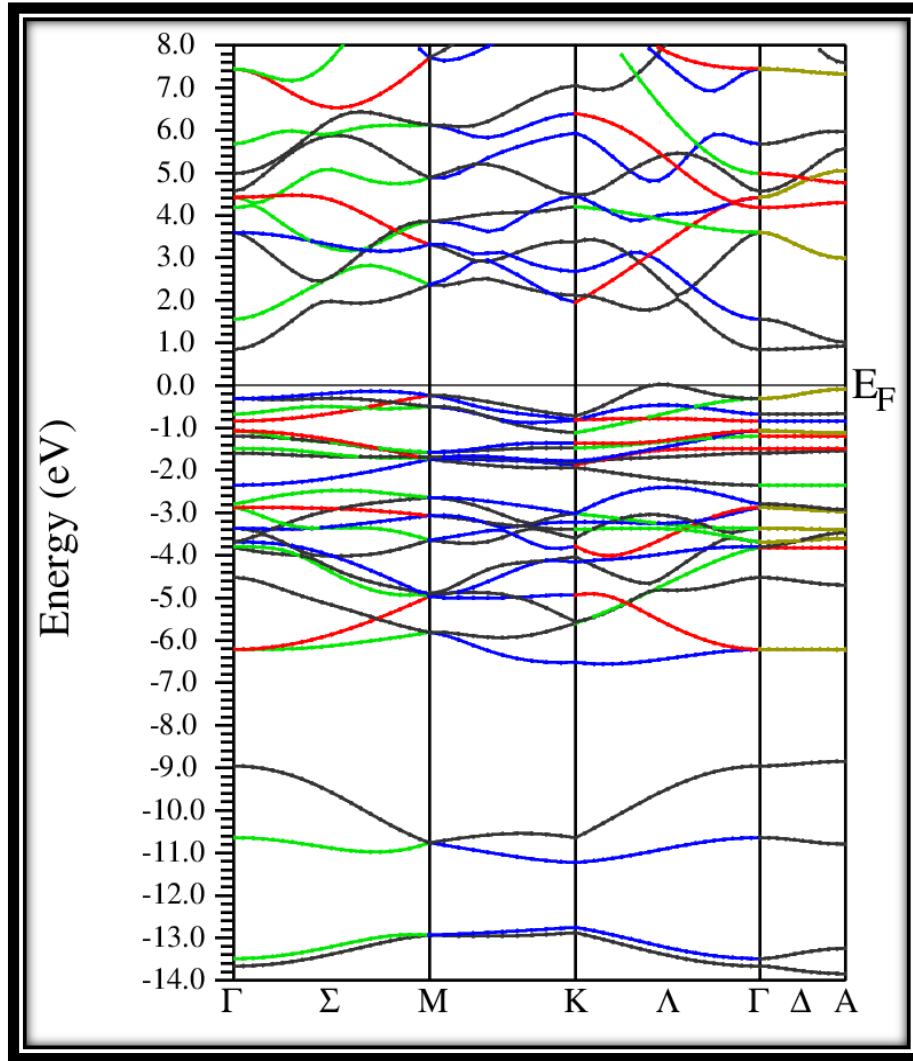


Figure (III.4) : La structure de bandes du composé BiCuSeO calculée par l'approximation mBJ-GGA.

Le gap d'énergie est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous trouvons que BiCuSeO présente un gap indirect: le maximum de la bande de valence se situe au point Λ et le minimum de la bande de conduction se situe au point Γ .

Tableau (III.3) : les valeurs du gap pour le composé BiCuSeO.

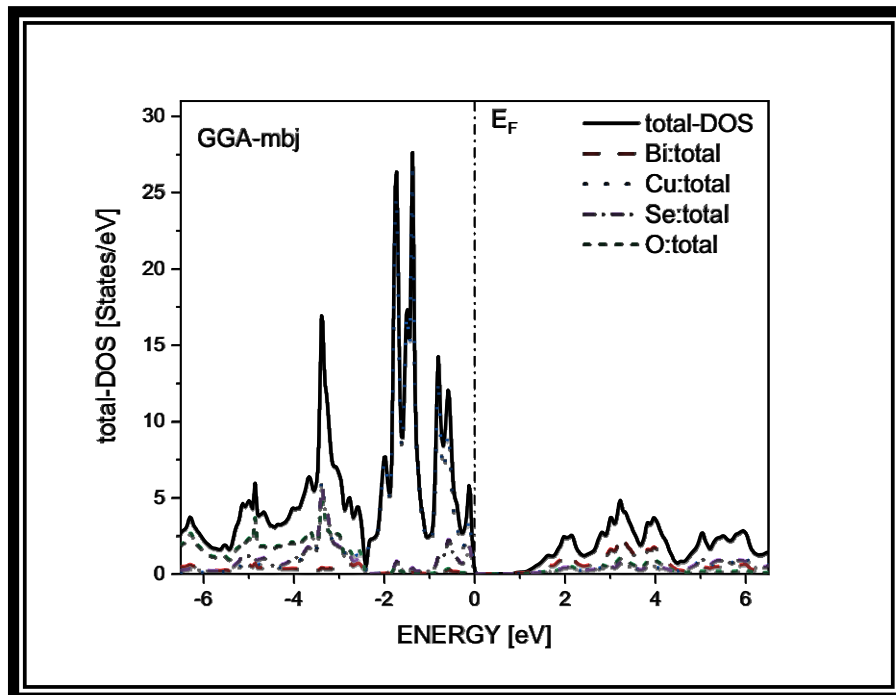
Composé	Energie de gap (eV)			
	Méthode de calcul		Exp	Théorique
BiCuSeO	GGA	mBJ	0.8 [2]	0.45 [4]
	0.443	0.964		0.66 [5]

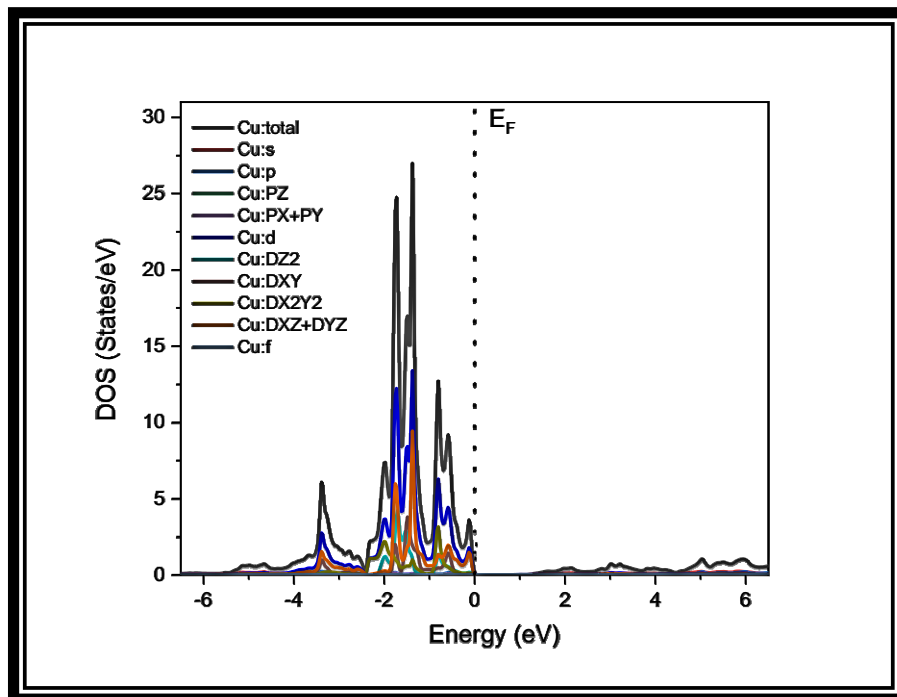
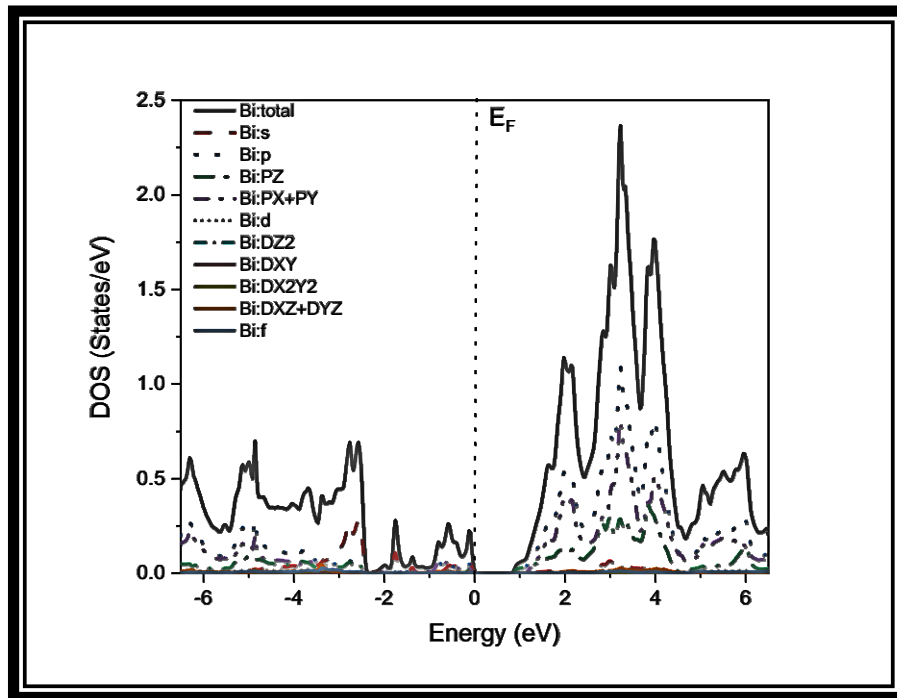
D'après les résultats du tableau (III.3), les gaps calculés sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales. Cependant, il est clair que l'approximation mBJ donne des valeurs du gap le plus proche aux données expérimentales.

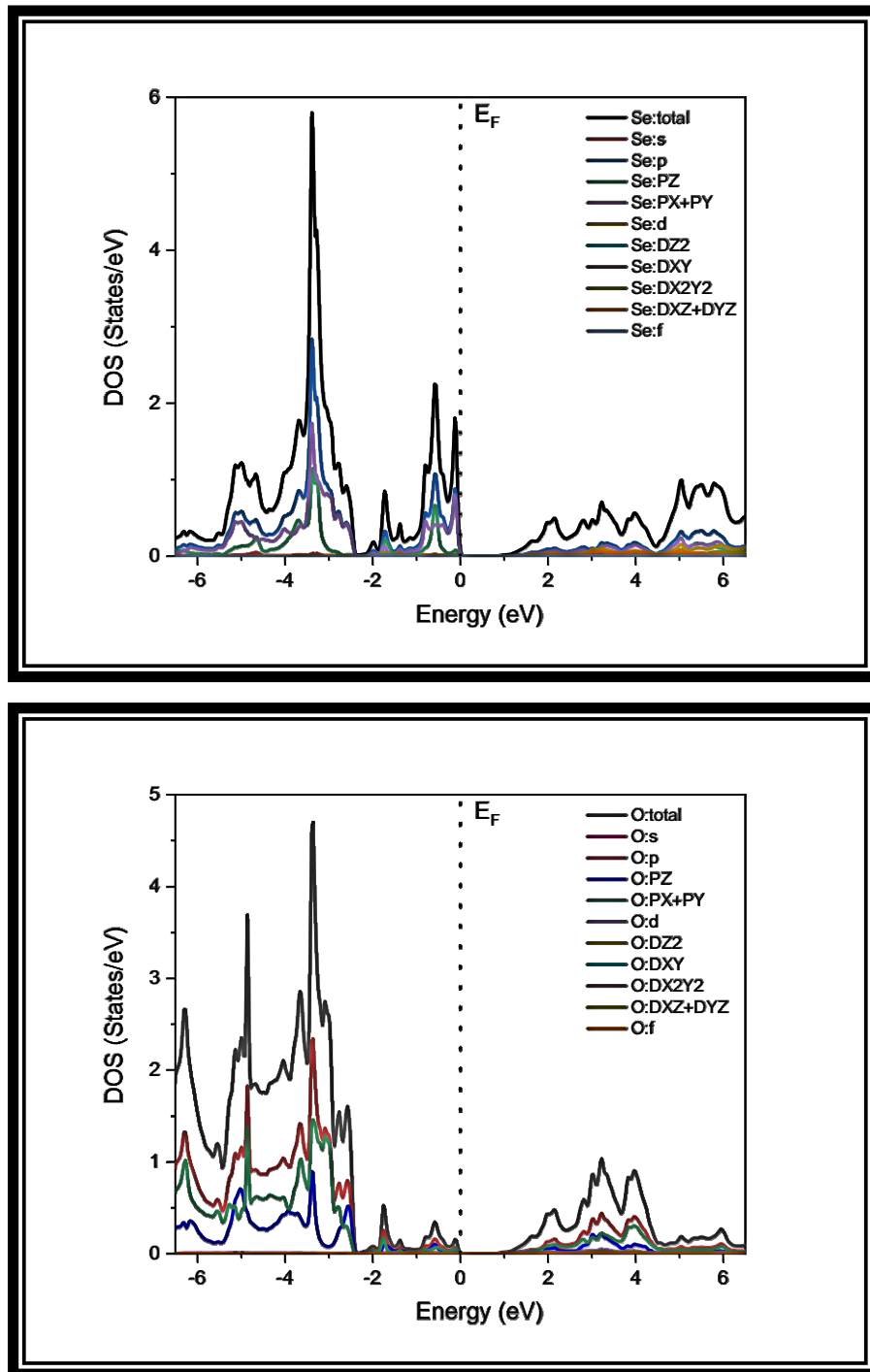
III.5.2. Densités d'état de BiCuSeO

Les courbes de densités d'états électroniques (**DOS** Density Of States) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des **DOS**, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi.

Les courbes de la densité d'état totale (**TDOS**) et partielle (**PDOS**) pour le **BiCuSeO** sont illustrées sur les Figures (III.5).

**Figures (III.5.a)** : la densité d'états totale (TDOS) du composé BiCuSeO





Figures (III.5.b) : la densité d'états partielle (PDOS) du composé BiCuSeO

On peut divisée **DOS** (Densités d'états) **PDOS** (Densités partielle), en trois régions distinctes pour le composé BiCuSeO.

- La première région est située entre -6.596 eV et -2.406 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale **p** de (**O**) et la deuxième est de l'orbital **p** de (**Se**).

- La deuxième région est située entre -2.406 eV et 0.00 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale **d** de (**Cu**)
- La troisième région est située entre 0.852 eV et 6.791 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale **p** de (**Bi**).

III.6. Propriétés optiques

Selon les propriétés électronique et à l'aide de la structure des bandes, nous avons trouvé que le composé BiCuSeO a une bande indirecte de semi-conducteur. Ce composé est donc un bon candidat pour l'application dans l'optoélectronique et leur pouvoir d'exploitation dans le domaine de l'énergie solaire. Dans ce contexte, nous avons étudié les propriétés optiques de notre composé. Au sens large du terme des propriétés optiques, c'est à dire les propriétés dues à l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable, ce qui induit des effets de polarisation et des déplacements des électrons entre les bandes occupées et les bandes vides. La DFT permet de calculer toutes les propriétés optiques, à savoir l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, qui se déduisent de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$.

III.6.1. Fonction diélectrique

L'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique noté $\varepsilon(\omega)$, qui peut être décomposée en partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ [6] à souvent :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.6})$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique s'écrit sous la forme : [7]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{K,v,c} |\langle \psi_K^c | \vec{u} \cdot \vec{r} | \Psi_K^v \rangle|^2 \delta(E_K^c - E_K^v - \hbar\omega) \quad (\text{III.7})$$

Où e est la charge de l'électron et ω est la fréquence des photons incidents, Ω est le volume du cristal et \vec{r} est le vecteur de position, \vec{u} est le vecteur unitaire définissant la polarisation de l'onde électromagnétique incidente, ψ_k^c et Ψ_k^v sont les fonctions d'onde de la bande de conduction (**CB**) et de la bande de valence (**VB**), respectivement. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique est calculée à partir de la partie imaginaire en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [8-10] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.8})$$

Où P implique la valeur principale de l'intégrale.

Pour les matériaux étudiés, la fonction diélectrique est résolue en deux composantes, $\epsilon_{xx}(\omega)$ qui est représentée par les spectres de polarisation ordinaire le long de direction x et $\epsilon_{zz}(\omega)$ correspondant à la polarisation extraordinaire le long de la direction de z [11]. On a tracé la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans la Figure (III.6) (a : la partie réelle de la fonction diélectrique, b : la partie imaginaire de la fonction diélectrique).

Dans la Figure (III. 6.a), on présente la partie réelle de la fonction diélectrique suivant les deux directions x et z. La quantité mesurable la plus importante de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, est sa valeur limite par rapport à la fréquence zéro $\epsilon_1(0)$, qui est la constante diélectrique statique, qui dépend fortement de la valeur du gap, il est inversement proportionnelle à l'énergie de gap (E_g), selon le modèle de *Penn* [12]. La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ calculée est présentée dans le tableau (III.4).

Tableau(III.4) : les valeurs de $\epsilon_1(0)$ comparées aux résultats théoriques et expérimentaux d'autres auteurs

Composé	$\epsilon_1(0)$	mBJ	Théorique
BiCuSeO	ϵ_{1xx}	10.84	12 [4]
	ϵ_{1zz}	9.75	

La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ augmente jusqu'à une valeur maximum (à environ 1.79 eV). Après cela, il décroît progressivement et devient négative dans d'autre intervalle d'énergie (supérieure à 6.10 eV), ceci montre que dans cette région d'énergie, les ondes électromagnétiques incidentes sont principalement dispersées par ce composé dans cette zones d'énergie [12], (Voir la figure III.6.a). Par conséquent, notre matériau présente un comportement métallique et peut être utilisé à des fins de protection contre les radiations dans cette gamme d'énergie.

La partie imaginaire traduit l'absorption du matériau pendant l'interaction avec l'onde électromagnétique, c'est-à dire l'étendue de l'interaction du matériau avec les ondes électromagnétiques à différente fréquence. Autrement dit, la réactivité de notre oxyde avec la lumière à différent longueurs d'ondes. Donc, les spectres optiques principaux dus à la transition des bandes de valence maximales aux bandes de conduction minimales nécessitent la connaissance de la fonction diélectrique imaginaire $\epsilon_2(\omega)$.

Nous avons étudié la transition électronique de l'état occupé Cu (3d) qui représente la bande de valence aux états non occupés représentés par Bi(6p), Avant le seuil, ce

matériau est transparent et au-delà, on remarque une croissance rapide de $\epsilon_2(\omega)$, avec une succession de pics qui sont dues aux transitions inter-bandes entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction. Le premier point critique de $\epsilon_2(\omega)$ se trouvent à 1.04 eV. Ce point critique est l'énergie qui donne le seuil des transitions optique indirecte ($\mathbf{A}_V - \Gamma_C$).

III.6.2. Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$

Le coefficient d'absorption inter bandes $\alpha(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée dans une unité de longueur de solide. Il dépend de la fonction diélectrique complexe et donné par la formule suivante:

$$\alpha(\omega) = 2\omega \left\{ \frac{1}{2} \left[\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right] \right\}^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

Le spectre du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ calculé en utilisant l'approximation mBJ, est indiqué dans la figure (III.6.c), il affiche une bonne absorption optique. L'absorption commence pour notre composé BiCuSeO à environ 1.047 eV, qui correspond à la longueur d'onde suivante $\lambda = 1186$ nm. Donc situé dans le domaine infra rouge. Ce point correspond au gap 0.964 eV. La figure (III.6.c) montre qu'il y a une forte absorption entre 1.047 eV et 31.410 eV. Cet intervalle est lié à des longueurs d'onde de (1186 nm \rightarrow 39 nm).

Alors que le pic centré correspondant au coefficient d'absorption maximal qui traduit la transition électronique maximal, est localisé principalement pour notre composé à $E = 6.625$ eV, correspondant une longueur d'onde $\lambda = 187.16$ nm. Le matériau BiCuSeO a donc une absorbance maximale dans l'ultra-violet et par conséquent il est un dispositif puissant dans l'exploitation comme capteur.

III.6.3. La conductivité optique $\kappa(\omega)$

La conductivité optique détermine le nombre d'électrons traversant la bande de valence vers la bande de conduction, elle est dérivée à partir de la fonction diélectrique [13]. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\kappa(\omega) = -(i\omega/4\pi)\epsilon(\omega) \quad (\text{III.10})$$

La courbe de la conductivité optique $\kappa(\omega)$ calculée dans l'approximation mBJ est affichée sur la Figure (III.6.d). Plusieurs pics critiques sont présentés dans la courbe caractéristique $\kappa(\omega)$ (Voir Figure 6.d), qui varient en conformité avec la bande interdite d'énergie et correspondent aux excitations Plasmon en vrac provoquées par les électrons qui passent de la valence à la bande de conduction. La position du pic principal de la conductivité optique pour le composé BiCuSeO est présentée dans le tableau (III.5).

Tableau (III.5) : La position du pic principal de la conductivité optique pour le composé BiCuSeO en utilisant mBJ

Composé	$\kappa(\omega)$	Pic
BiCuSeO	κ_{xx}	6.570
	κ_{zz}	6.542

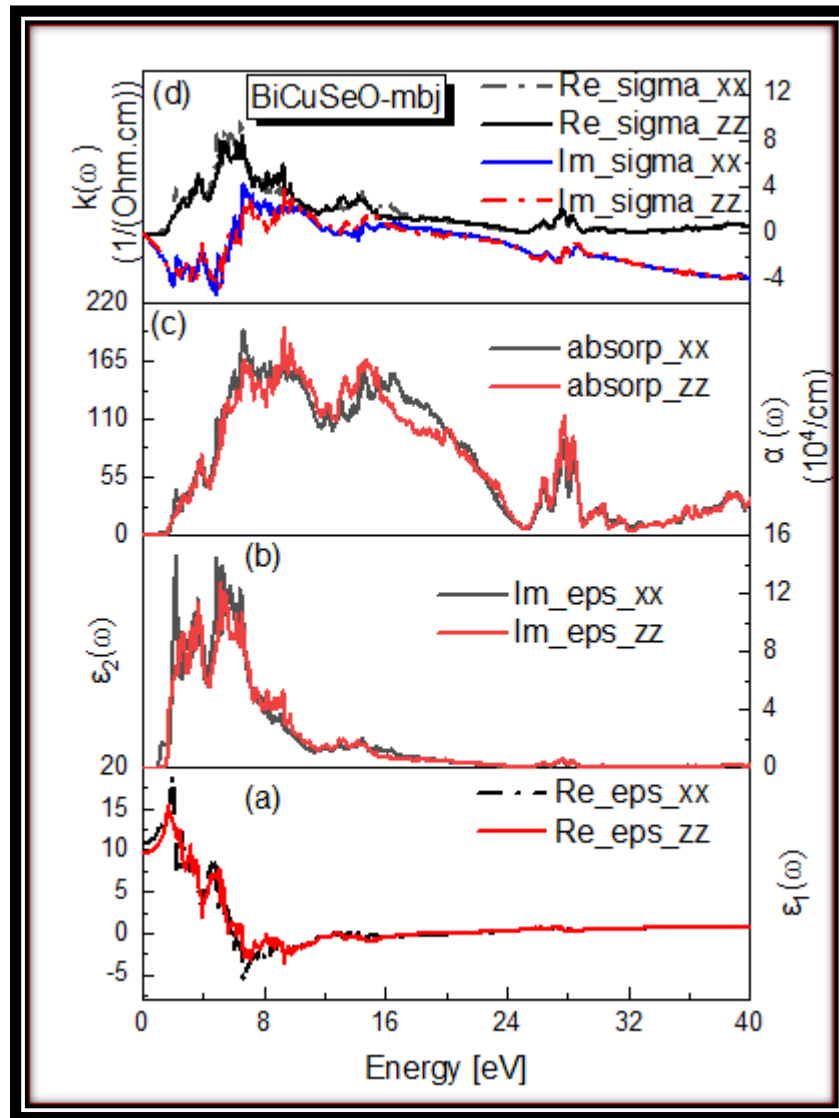


Figure (III. 6) : **a** : La fonction diélectrique réelle ϵ_1 ; **b** : La fonction diélectrique imaginaire ϵ_2 ; **c** : Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$; **d** : La conductivité optique $k(\omega)$ du composé BiCuSeO en utilisant mBJ.

III.6.4. Indices de réfraction $n(\omega)$

L'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique ou de manière équivalente, l'indice complexe qui est donnée par l'expression suivante :

$$\tilde{n} = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.11})$$

Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ caractérise l'intensité de l'interaction dans un phénomène de diffusion.

Les quantités $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ peuvent être liées à l'indice de réfraction $n(\omega)$ mesuré à une fréquence au-dessus des fréquences vibratoires du réseau.

L'indice de réfraction ordinaire (n_{xx}) et extraordinaire (n_{zz}) sont déterminés à partir de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique comme suit :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III.12})$$

La **Figure (III.7.f)** représente l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour le composé BiCuSeO.

$n(\omega)$ a une valeur maximale d'environ 1.972eV pour n_{xx} et 1.700eV pour n_{zz} .

Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ de $n(\omega)$ sont données par la limite inférieure de $n(\omega)$. Les valeurs sont calculées et données dans le tableau (III.6).

Tableau (III.6) : les Valeurs des constantes statiques de l'indice de réfraction $n(0)$

Composé	$n(0)$	mBJ	Théorique
BiCuSeO	n_{xx}	3.296	3.43[4]
	n_{zz}	3.189	

III.6.5. Réflectivité optique $R(\omega)$

La réflectivité est un paramètre très important donnant la partie de l'énergie réfléchi à l'interface du solide. Si l'on suppose l'orientation de la surface cristalline parallèle à l'axe optique, la réflectivité $R(\omega)$ découle directement de la formule de Fresnel :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{III.13})$$

La Figure (III.7.e) représente le spectre de réflectivité optique $R(\omega)$ pour le composé BiCuSeO.

La réflectivité maximale de BiCuSeO se produit autour de 6.625 eV et 9.347eV pour les deux modes de polarisation R_{xx} et R_{zz} , respectivement. Les valeurs de réflectivité optique $R(0)$ de $R(\omega)$ est donnée par la limite inférieure de $R(\omega)$. Les valeurs sont calculées et données dans le tableau (III.7).

Tableau (III.7) : les Valeurs des constantes statiques des réflectivités $R(0)$

Composé	$R(0)$	mBJ
BiCuSeO	R_{xx}	0.284
	R_{zz}	0.264

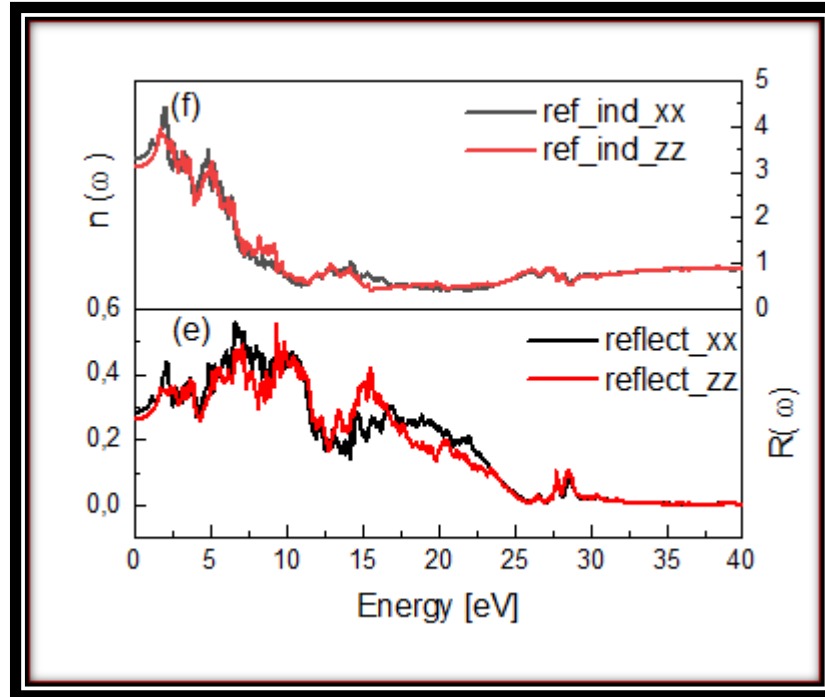


Figure (III. 7) : e : La réflectivité optique $R(\omega)$; f : L'indice de réfraction $n(\omega)$ du composé BiCuSeO en utilisant mBJ

III.6.6. La fonction de perte d'énergie

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

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{III.14})$$

Qui peut aussi être écrite comme suit :

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{III.15})$$

Comme le montre la figure (III.8.g), le spectre de perte d'énergie du le composé BiCuSeO montre des valeurs significatives dans la région d'énergie comprise entre 5.974 et 32.14eV. Le pic intense est observé à une énergie de 22.027 eV.

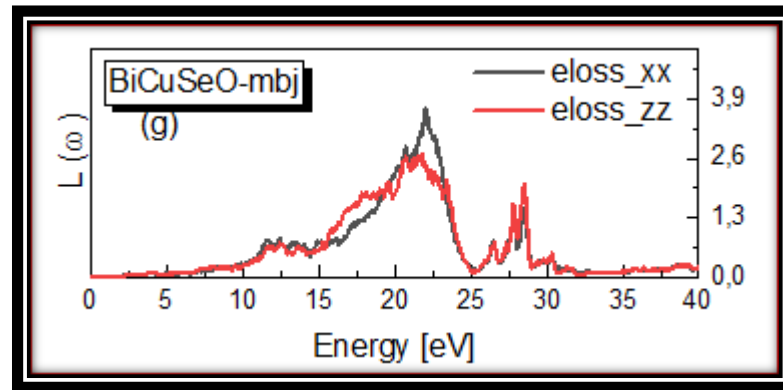


Figure (III. 8.g) : La perte électronique d'énergie du composé BiCuSeO en utilisant mBJ

Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] Tyuterev, V. and N. Vast (2006). "Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy." *Computational materials science* 38(2): 350-353.
- [2] C. Barreteau, Matériaux céramiques thermoélectriques pour la production d'électricité propre, THÈSE DE DOCTORAT, *Chimie des Matériaux, sous la direction Nita DRAGOE*, Paris, ÉCOLE DOCTORALE de Chimie de Paris Sud, 2013
- [3] Yaochun Liu et al, Enhanced thermoelectric performance of La-doped BiCuSeO by tuning band Structure, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 106, 233903 (2015)
- [4] Wilayat Khan et al, Optoelectronic structure and related transport properties of BiCuSeO based oxychalcogenides, *Solid State Sciences* 58 (2016) 86e93
- [5] Yan-Ling Pei et al, High thermoelectric performance of oxyselenides: intrinsically low thermal conductivity of Ca-doped BiCuSeO, *NPG Asia Materials* (2013) 5, e47; doi:10.1038/am.2013.15
- [6] Zuppiroli, L. and M.-N. Bussac (2009). *Traité de la lumière*, PPUR presses polytechniques.
- [7] Segall, M., P. J. Lindan, et al. (2002). "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code." *Journal of Physics: Condensed Matter* 14(11): 2717.
- [8] Kramers, H. (1927). "Atti Congr. Intern. Fisici, Como." *Como* 2: 545
- [9] Onodera, K., K. Nishimura, et al. (1993). "High microwave and ultra-low noise performance of fully ion-implanted GaAs MESFETs with Au/WSiN T-shaped gate." *IEEE Transactions on Electron Devices* 40(1): 18-24.
- [10] Patterson, J. D. and B. C. Bailey (2007). *Solid-state physics: introduction to the theory*, Partie 10 Optical Properties of Solids, Springer Science & Business Media.
- [11] Chahed Abbes, (2006). "Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs chalcopyrites $AgXY_2$ ($X=Al, Ga, In$ et $Y=S, Se, Te$)", thèse de doctorat d'état en physique, université de Sidi Bel Abbes.
- [12] D.R. Penn, *Phys. Rev* 128, 2093 (1962).
- [13] M. Hadjab., et al. (2016). "Full-potential calculations of structural and optoelectronic properties of cubic indium gallium arsenide semiconductor alloys." *Optik* 127: 9280-9294.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé BiCuSeO. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) implémentée dans le code (**Wien2K**). Le terme de potentiel d'échange et de corrélation était traité par deux approximations: l'approximation du gradient généralisé et l'approximation (**mBJ**).

- Les paramètres de maille (a , c/a) sont en bon accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales.
- La structure de bande calculée pour le composé BiCuSeO indique la présence d'un gap indirect: le maximum de la bande de valence se situe entre les points Λ et le minimum de la bande de conduction se situe au point Γ . de valeur 0,964eV, en exploitant l'approche (**mBJ**). Les résultats calculés sont en accord avec d'autres calculs.
- Une bonne concordance par rapport à les résultats théoriques a été obtenue avec l'approximation **mBJ** concernant les paramètres optiques.
- Les parties réelles et imaginaires par l'utilisation des relations de Kramers-Kronig, de la fonction diélectrique. Et l'indice de réfraction est en accord avec les résultats théoriques.

Nos prédictions obtenues pour la fonction diélectrique, l'absorption, la réflectivité et la conductivité optique indiquent que ce composé a des potentiels d'applications technologiques telles que les capteurs en optoélectronique et la fabrication des composants optiques contrôlant l'état de polarisation de la lumière. Aussi pour les applications potentielles de la conversion d'énergie solaire.

Abstract

In this work, we studied the structural, electronic and optical properties of BiCuSeO using density functional theory (DFT) based on the full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method. To treat the exchange-correlation potential for the total energy calculations, the approximation (GGA) was used. Additionally, the modified Becke Johnson (mBJ) potential approximation, which successfully corrects the band-gap problem, was used for the band structure calculations. The calculated lattice constants and band-gap values for this compound is in good agreement with the available theoretical and experimental data. The dielectric function and absorption coefficient are calculated to investigate the optical properties. Electronic and optical properties reveal this compound should be very useful for optoelectronics and optics applications.

Keywords: BiCuSeO, FP-LAPW, DFT, Band structure, mBJ, Optoelectronics.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية للمركب BiCuSeO باستخدام نظرية دالية الكثافة (DFT) باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل (FP-LAPW) ولمعالجة كمون الارتباط المتبادل لحساب إجمالي الطاقة، تم استخدام التقريب (GGA) بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام تقريب Becke Johnson (mBJ) للتصحيح فجوة الطاقة. حسابات الثوابت البلورية وقيم فجوة الطاقة لهذا المركب تتوافق جيداً مع النتائج النظرية والتجريبية المتاحة. كما تم حساب معامل العزل الكهربائي ومعامل الامتصاص لدراسة الخصائص الضوئية. وقد كشفت الخصائص الإلكترونية والضوئية أن هذه المركب مفيدة جداً للتطبيقات الضوئية، والإلكترونية.

الكلمات المفتاحية: BiCuSeO، FP-LAPW، DFT، بنية النطاق، mBJ، الإلكترونيات البصرية

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de BiCuSeO en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) basée sur la méthode d'onde plane augmentée linéaire (FP-LAPW). Pour traiter le potentiel d'échange-corrélation pour les calculs d'énergie totale, l'approximation (GGA) a été utilisée. De plus, l'approximation potentielle de Becke Johnson (mBJ) modifiée, qui corrige avec succès le problème de bande interdite, a été utilisée pour les calculs de structure de bande. Les constantes du réseau calculées et les valeurs de bande interdite pour ce composé est en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles. Ainsi que la fonction diélectrique et le coefficient d'absorption sont calculés pour étudier les propriétés optiques. Les propriétés électroniques et optiques révèlent que ce composé est très utiles pour des applications en optoélectronique et optique.

Mots Clés: BiCuSeO, FP-LAPW, DFT, structure de bande, mBJ, optoélectronique.