

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

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N° : 2017/ME10/97/482



DOMAINE : SCIENCES ET
TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : Micro-électronique

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

Par :

DAKHOUCHE Oussama
BERRABAH Mohamed lamine

Intitulé

**Etude des propriétés optoélectronique du
semi-conducteur ternaire (CuGaTe₂)**

Soutenu devant le jury composé de:

BENTOUMI Mouloud	Université de M'sila	Président
BENNACER Hamza	Université de M'sila	Encadreur
Mohamed Issam ZIANE	CRTSE-Alger	Co-Encadreur
BAKHTI El hadi	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016 /2017

● Remerciements ●

En préambule à ce mémoire nous remerciant ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude. Ce mémoire n'aurait pas été possible sans l'intervention, consciente, d'un grand nombre de personnes .Nous souhaitons ici les en remercier.

Nous tenons d'abord à remercier très chaleureusement monsieur BENNACER Hamza qui nous a permis de bénéficier de son encadrement et les m'ombres de jury monsieur BENTOUMI Mouloud, monsieur BAKHTI El hadi . Les conseils qu'il nous a prodigué, la patience, la confiance qu'il nous a témoignés ont été déterminants dans la réalisation de notre travail de recherche. Nos remerciements s'étendent également à tous nos enseignants durant les années des études. A nos familles qui par leurs prières et leurs encouragements, on a pu surmonter tous les obstacles.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Merci à tous

Sommaire

Introduction Générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur le matériau CuGaTe₂

Introduction	4
I.1. Les matériaux chalcopyrites	4
I.2. Structure des matériaux chalcopyrites	5
I.3. Les chalcopyrites de type I-III-VI ₂ et II-IV-V ₂	5
I.3.1. Le chalcopyrite CuGaTe ₂	12
I.4. Les avantages du CuGaTe ₂ sous sa structure chalcopyrite	12
I.5. Les propriétés électroniques et optiques	12
Conclusion	13

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

II.1. La théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT)	15
Introduction	15
II.1.1. L'équation de Schrödinger	15
II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	16
II.1.3. Les débuts de la DFT	17
II.1.4. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	17
II.1.5. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	18
II.1.5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	19
II.1.5.2. Les équations de Kohn-Sham	20
II.1.5.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation	22
II.1.5.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)	23
II.1.5.3.b. Introduction du spin (LSDA)	25
II.1.5.3.c. La méthode du gradient généralisé (GGA)	25

II.1.6. Résolution des équations de Kohn-Sham	26
II.2.La méthode de calcul FP-LAPW	27
Introduction	27
II.2.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	28
II.2.1.a.La méthode des ondes planes augmentées (APW)	29
II.2.1.b.Principe de la méthode LAPW	32
II.2.2. Le rôle de la linéarisation	33
II.2.3.Développement en orbitales locales	33
II.2.3.1. La méthode LAPW+LO	33
II.2.3.2. La méthode APW+lo	34
II.2.4.Le concept de la méthode FP-LAPW	35
II.2.5.Le code Wien2k	35
Conclusion	38

Chapitre III : Résultats et Discussion

Introduction	40
III.1. Méthode du calcul	40
III.2. Les résultats et la discussion	42
III.2.1. Les propriétés structurales	42
III.3. Propriétés électroniques	44
III.3.1. La densité d'états (DOS)	44
III.3.2. La structure de bande d'énergie	45
III.4.Les propriétés optique	46
III.4.a.La fonction diélectrique	46
III.4.b. Le coefficient d'absorption	48
III.4.c.L'indice de réfraction	49
III.4.d.La réflectivité :	50
III.4.e.La conductivité optique	51
Conclusion	52

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure 1	La structure cristalline du CuFeS_2 .	04
Figure 2	la structure zinc blende (à gauche), et la structure chalcopirite (à droite)	06
Figure 3	Illustration schématique de la formation de composés I-III-VI ₂ et II-IV-V ₂ à partir d'éléments du Groupe IV (Diagramme de substitution cationique)	07
Figure 4	la représentation graphique de la première zone de Brillouin	07
Figure 5	Site anionique et le déplacement latéral u dans la structure chalcopirite ABC ₂	09
Figure 6	les valeurs expérimentales du déplacement latéral u (le paramètre interne) versus les valeurs calculées selon pour quelques chalcopirites	09
Figure 7	la structure de chalcopirites CuGaTe_2 .	12
Chapitre II		
Figure 1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	22
Figure 2	Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la Fonctionnelle de la Densité.	27
Figure 3	Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total, et (b) Potential muffin-tin.	28
Figure 4	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en Région Interstitielle.	30
Figure 5	Structure du code Wien2k.	37
Chapitre III		
Figure 1	l'interface graphique du code de calcul Wien2k	42
Figure 2	La variation de l'énergie totale en fonction du c/a du CuGaTe_2 obtenue par l'approximation LDA.	43
Figure3	La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CuGaTe_2 obtenue par l'approximation LDA.	43
Figure 4	La densité d'états de CuGaTe_2 obtenue par l'approximation (TBmBJ).	44

Figure 5	la structure de bandes électroniques calculée pour le CuGaTe ₂ .	46
Figure 6	La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le CuGaTe ₂ .	47
Figure 7	La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le CuGaTe ₂ .	48
Figure 8	Le Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ du CuGaTe ₂ .	49
Figure 9	L'indice de réfraction $n(\omega)$ de CuGaTe ₂ .	50
Figure 10	L'indice de réflectivité $R(\omega)$ de CuGaTe ₂ .	51
Figure11	La Conductivité $\sigma(\omega)$ optique de CuGaTe ₂ .	52

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau (I.1)	La formule chimique des composés ternaires de type I-III-X ₂ et II-IV-X ₂ et leurs analogues binaires.	05
Tableau (I.2)	les composés chalcopyrites les plus étudiés dans les littératures.	10
Tableau (I.3)	Paramètre de croissance <i>CVD</i> , dimensions des ampoules et caractéristiques des cristaux obtenus pour quelques composés chalcopyrites de type I-III-VI ₂ .	10
Tableau (I.4)	Les paramètres cristallines <i>a</i> , <i>c</i> , <i>u</i> et le point de fusion et le gap d'énergie <i>E_g</i> pour quelques ternaires chalcopyrites de type Cu-III-VI ₂ qui existent dans les littératures.	11
Chapitre III		
Tableau (III.1)	Choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le chalcopyrite CuGaTe ₂ .	48
Tableau (III.2)	Les paramètres structuraux obtenus dans notre calcul	49
Tableau (III.3)	la valeur de gap énergétique calculé avec l'approximation TBmBJ.	53
Tableau (III.4)	Les pics de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, la valeur statique de la partie réel $\epsilon_1(0)$ et la valeur statique de l'indice de réfraction $n(0)$ calculés avec l'approximation TBmBJ.	56
Tableau (III.5)	Le pic et leur largeur de la conductivité optique pour CuGaTe ₂ calculé avec l'approximation TBmBJ.	60

Introduction

générale

Introduction

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 des domaines de notre vie quotidienne, tels que l'industrie, l'information, communication et la santé [1].

Avant d'employer les matériaux dans l'industrie, il faut s'assurer la qualité de leurs propriétés physico-chimiques. Cependant, la compréhension des ces propriétés physiques pour un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses différentes propriétés, mécaniques, élastiques, thermoélectriques, magnétiques et en particulier les propriétés optoélectroniques.

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteur dans les domaines d'électronique, optoélectronique et photonique à cause de leurs excellentes propriétés électronique et optique linéaire et non linéaire. Parmi ces matériaux semi-conducteurs on trouvent la famille de Cu-III –VI2 qui est largement utilisé ces dernières années dans la recherche et le développement des nouvelles cellules solaires. il ya Plusieurs types de semi-conducteurs ternaires et quaternaires peuvent être proposés sous forme des couches minces. Parmi ces types de semi-conducteurs les chalcopyrites. un intérêt particulier est porté sur les chalcopyrites à cause de leurs propriétés prometteurs dans les différents domaines physique, micro et optoélectroniques, photovoltaïque et technologique (à titre d'exemple : les cellules solaires en couches minces, les diodes électroluminescentes et Détecteurs) [2].

Récemment, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience et l'expérimental, qui est parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire. Au cours des dernières décennies, les techniques de calcul de la structure électronique mises au point, sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio, qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes.

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

- Les méthodes empiriques exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.

Introduction Générale

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

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)[3]. Notre objectif dans ce mémoire est l'étude des propriétés structurales, optoélectroniques du chalcopyrite CuGaTe_2 .

Cependant, notre travail comprend trois chapitres. Le premier chapitre représente une description générale sur la structure chalcopyrite et les domaines d'application. Dans le deuxième chapitre nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). et troisième chapitre, nous présentons les résultats de la simulation, leurs interprétations et leurs discussions. Nous présentons les principaux résultats obtenus tels que les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique, et les propriétés optiques (l'absorption, la fonction diélectrique, réflectivité et l'indice de réfraction) du composé chalcopyrite CuGaTe_2 dans la phase chalcopyrite. Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature[2].

Enfin Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale.

Chapitre I

*Généralités sur le
matériau CuGaTe_2*

Introduction

Ces dernières années, les composés semi-conducteurs de structure chalcopyrite I-III-VI₂, ont trouvés un intérêt croissant. Cette émergence découle de la richesse de leurs propriétés physiques. Leurs basse symétrie, grande stabilité, grand coefficients optiques et leurs bande interdite directe confère aux ternaires chalcopyrites des propriétés prometteuses en optique non linéaire, diodes électroluminescentes et comme candidat potentiel à l'usage photovoltaïque. Parmi ces composés chalcopyrites, on trouve le ternaire CuGaTe_2 [cuivre- gallium -Tellure], dont l'énergie de sa bande interdite est $E_g=1.24$ eV [4,5].

I.1.Les matériaux chalcopyrites

Le mot "chalcopyrite" ou bien le "cuivre jaune" est lancé à l'origine sur l'espèce et l'opaque minérale de formule « CuFeS_2 - sulfure de cuivre et de fer » (figure.I.1) composée de sulfure double (35 %), de cuivre (34,5 %) et de fer (30,5 %) (décrite par Henckel en 1725)[6,7].

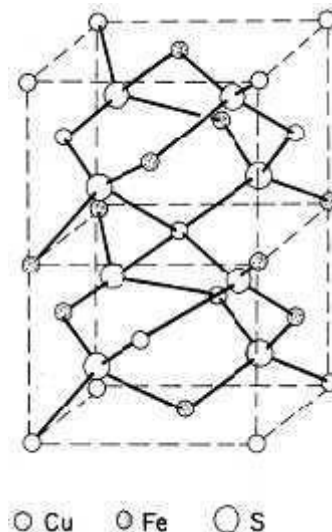


Figure.I.1. La structure cristalline du CuFeS_2 [6].

Le chalcopyrite intéressante pour nous dans ce mémoire, sont des composés semi-conducteurs ternaires avoir la même structure cristalline tétragonale et appartenant au même groupe d'espace ($I\bar{4}2d$) du CuFeS_2 .

I.2. Structure des matériaux chalcopyrites

Les semi-conducteurs ternaires de type Chalcopyrite (I-III-VI₂) se cristallisent dans le système cristallin tétragonal, à groupe d'espace ($\bar{I}42d$). Ils sont constitués de trois éléments : un métal de transition (le cuivre, gallium ...) et un élément de la troisième colonne tel que l'indium ou le gallium... et d'un chalcogène, sélénium ou soufre...etc. Généralement les chalcopyrites ABX₂ sont composés d'un mélange entre deux structures Zinc-Blende introduit un changement de groupe de symétrie du (F-43m) au ($\bar{I}42d$) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux. En doublant son cube unité le long de l'axe z qui devient l'axe c de la structure chalcopyrite. Dans les cristaux chalcopyrites les plus réels, le rapport c/a est approximativement égal à 2. Pour une structure idéale chalcopyrite $c=2a$ [6].

I.3. Les chalcopyrites de type I-III-VI₂ et II-IV-V₂

récemment, une grande attention a été accordée à l'étude des propriétés optiques des composés ternaires de la formule chimique : $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$ (N=3, 2). Théoriquement, l'étude des propriétés électroniques et optiques de ces composés est une extension logique à l'étude de leurs plus proches analogues les semi-conducteurs Zincblende de type $B^N C^{8-N}$ (N=3, 2) (tableau I.2). Les composés $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$ ont de nombreuses propriétés physiques intéressantes qui promettent d'être utiles pour les applications de la technologie des semi-conducteurs [6,8].

Tableau.I.1. La formule chimique des composés ternaires de type I-III-VI₂ et II-IV-V₂ et leurs analogues binaires [6].

	Le composé $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$	L'analogue binaire $B^N C^{8-N}$
N=2	$A^I B^{III} C_2^{VI}$ (I-III-VI ₂)	$B^{II} C^{VI}$ (II-VI)
N=3	$A^{II} B^{IV} C_2^V$ (II-IV-V ₂)	$B^{III} C^V$ (III-V)

Les composés chalcopyrites ABC_2 de la structure $(I\text{-III-VI}_2)$ avec des anions de type *chalcogenide*) et font toujours l'objet de nombreux travaux. Ils constituent une extension naturelle des composés de structure Zinblende $(II\text{-VI})$ dont ils découlent cristallographiquement (figure.I.2). Ils ont presque le même arrangement des atomes anions mais différent dans l'ordre de distribution des atomes cations (A et B) qui font que la cellule unité tétragonale a un *axe-c* avoisinant le double de *l'axe-a* de la cellule unité zinblende. On peut définir un analogue binaire à chaque composé ternaire ABC_2 en prenant le cation de la colonne située entre les atomes A et B dans le tableau périodique [9,10]. C'est le cas du ZnS qui est l'analogue binaire de CuGaS_2 (figure.I.2).

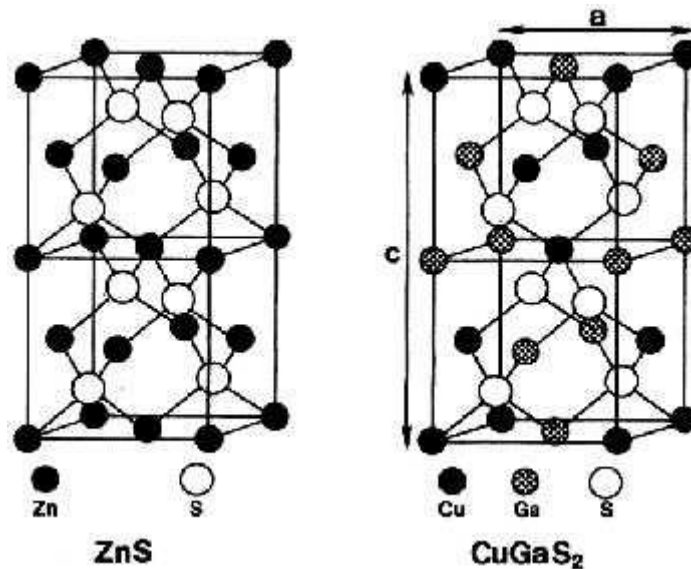


Figure.I.2. La structure zinblende (à gauche), et la structure chalcopyrite (à droite) [11,12].

Donc, ces matériaux de structure à empilement tétraédrique peuvent être considérés comme des dérivés polycationiques d'un composé monoatomique de la quatrième colonne du tableau périodique de *Mendeleïev*. La substitution cationique des composés $(II\text{-VI})$ donne lieu à des familles de composés qui possèdent à nouveau une même structure tétraédrique : la structure chalcopyrite. Cette relation peut être représentée par un diagramme de substitution cationique (figures.I.3) [6,9,13].

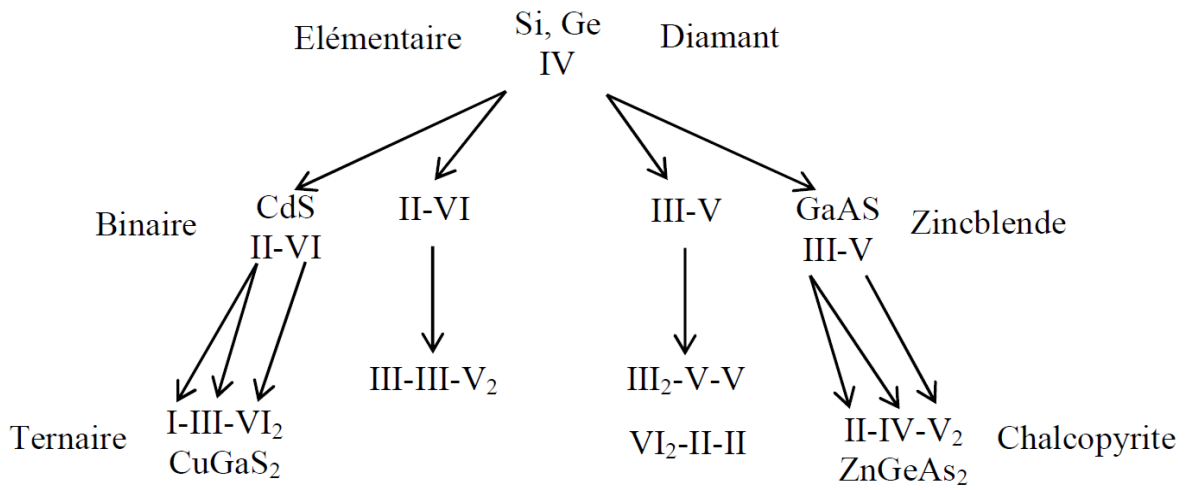


Figure.I.3. Illustration schématique de la formation de composés I-III-VI_2 et II-IV-V_2 à partir d'éléments du Groupe IV (Diagramme de substitution cationique) [14, 15].

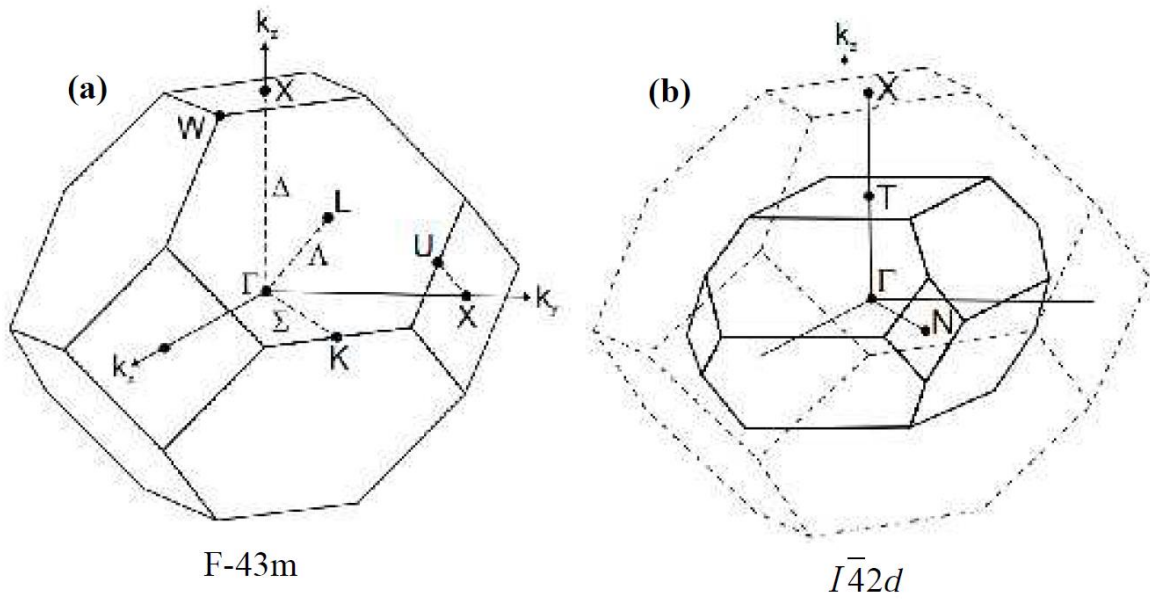


Figure.I.4. La représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : zincblende et (b) : chalcopyrite [18].

Généralement, un ternaire chalcopyrite, est composé de mélange entre deux structures Zinblende et introduit un changement du groupe de symétrie du (F-43m) au ($\bar{I}42d$) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux, le paramètre de maille c devrait être le double du paramètre a [14], or les chalcopyrites présentent, de par l'alternance des cations, des modifications structurales qui sont : un déplacement anionique u (aussi appelé le paramètre interne) et une compression quadratique c/a [9]. Le paramètre interne u n'influe que sur les distances entre le premier voisin (d_{AX} et d_{BX}). De plus, en raison des différences de rayon entre les deux cations, le réseau est distordu avec une hauteur de cellule unie et légèrement inférieure au double de la base. Le cristal entier se trouve compressé le long de l'axe cristallographique c . Cette compression quadratique est caractérisée par τ , tel que [9].

$$\triangleright \mathbf{u} = \frac{1}{4} + \frac{d_{AX}^2 + d_{BX}^2}{a^2} \quad (\text{I.1})$$

$$\triangleright \mathbf{\Gamma} = 2 - \frac{c}{a} \leq 0 \quad (\text{I.2})$$

$$\triangleright \mathbf{\eta} = \frac{c}{2a} \quad (\text{I.3})$$

Pour une chalcopyrite idéale, $u = 1/4$, $c/a = 2$, $\tau = 0$ et $\eta = 1$ [14]. Les deux atomes A et B sont coordonnés par un tétraèdre d'atomes X . Les deux distances les plus importantes d_{AX} et d_{BX} sont liées à la longueur de cellule et l'atome X par sa position interne libre par la relation [17]:

$$\triangleright d_{AX} = \sqrt{a^2 u^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \quad (\text{I.4})$$

$$\triangleright d_{BX} = \sqrt{a^2 \left(u^2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \quad (\text{I.5})$$

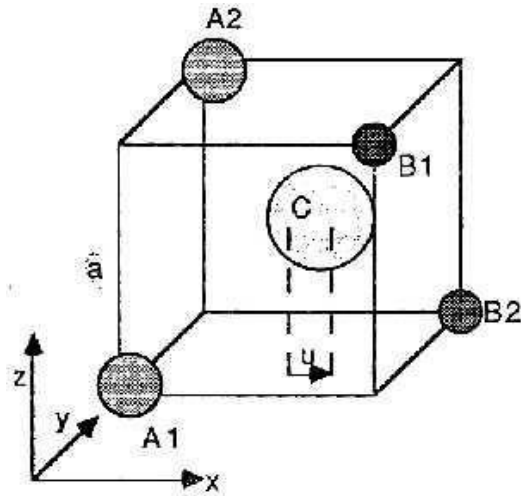


Figure.I.5. Le Site anionique et le déplacement latéral u dans la structure chalcopryrite ABC_2 [13,16].

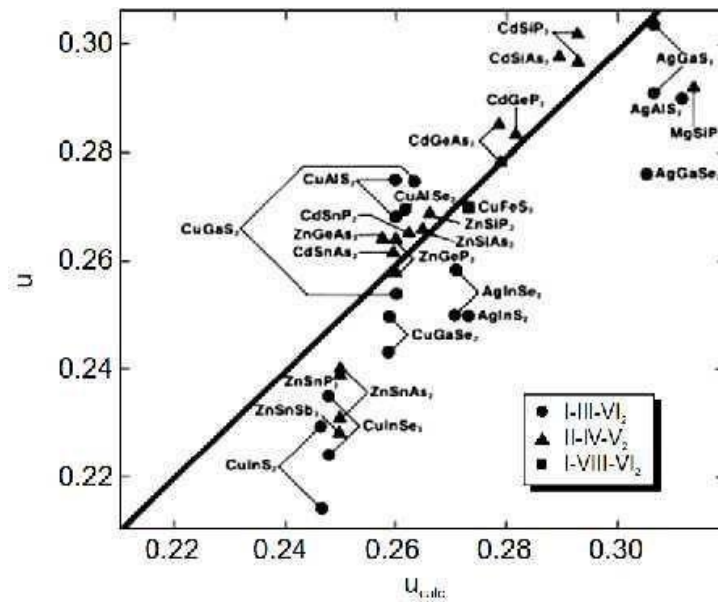


Figure.I.6. Les valeurs expérimentales du déplacement latéral u (le paramètre interne) versus les valeurs calculées pour quelques chalcopryrites [18,19].

Tableau.I.2. Les composés chalcopyrites les plus étudiés dans les littératures [17].

I-II-VI₂	
CuAlS ₂	AgAlS ₂
CuAlSe ₂	AgAlSe ₂
CuAlTe ₂	AgAlTe ₂
CuGaS ₂	AgGaS ₂
CuGaSe ₂	AgGaSe ₂
CuGaTe ₂	AgGaTe ₂
CuInS ₂	AgInS ₂
CuInSe ₂	AgInSe ₂
CuInTe ₂	AgInTe ₂
CuTlS ₂	
CuTlSe ₂	

Tableau.I.3. Paramètre de croissance *CVD*, dimensions des ampoules et caractéristiques des cristaux obtenus pour quelques composés chalcopyrites de type *I-III-VI₂* [13].

Composé	Diamètre (mm)	Longueur (mm)	Température en °C	Temps de croissance	Cristaux obtenus
CuAlS ₂	15	15	800-700	Quelques jours	Cristaux en forme d'aiguilles verts foncé ou noirs
CuGaS ₂	18	20	800-700 850-750	3 jours	Rendement élevé, cristaux jaunes grisâtres stable à l'air
CuAlTe ₂	18	20	780-650	5 jours	Rendement faible, cristaux transparents jaunes
AgGaS ₂	18	20	840-740	2 semaines	Rendement moyen, cristaux transparents jaunes
AgAlS ₂	15	14	800-600	3 semaines	Cristaux colorés très instables
AgAlSe ₂	18	20	750-630	3 mois	Rendement faible, cristaux jaunes blanchâtres
AgAlTe ₂	18	20	830-630	2 semaines	Ce n'est pas un cristal

Tableau.I.4. Les paramètres cristallins a , c , u et le point de fusion et le gap d'énergie E_g pour quelques ternaires chalcopyrites de type Cu-III-VI_2 qui existent dans les littératures.

Chalcopyrites Type Cu-III-VI ₂							
Le composé	a (Å°)	c (Å°)	c/a	μ	point de fusion (K)	E _g (eV)	Ref
CuBSe ₂	5.539	10.734	-	-	-	-	[18]
CuAlS ₂	5.322	10.44	1.96	-	-	3.35	[18]
	5.31	10.42	1.961	0.27	-	3.49	[24, 19]
CuAlSe ₂	5.617	10.92	1.94	-	1270	2.50	[18]
	5.606	10.90	1.945	0.26	-	2.67	[24, 19]
CuAlTe ₂	5.976	11.80	1.97	-	1160	2.06	[18]
	5.964	11.78	1.975	0.25	-	2.06	[24, 19]
CuGaS ₂	5.359	10.49	1.96	-	1513	2.43	[18]
	5.368	10.601	1.975	0.251	-	1.41	[20]
	5.349	10.47	1.958	0.25	-	2.43	[24, 19]
CuGaSe ₂	5.596	11.004	1.96	-	1310	1.71	[18]
	5.665	11.232	1.983	0.247	-	0.82	[20]
	5.607	10.99	1.96	0.25	-	1.68	[24, 19]
CuGaTe ₂	6.006	11.93	1.99	-	-	1.24	[18]
	5.994	11.91	1.987	0.25	-	1.23	[24, 19]
CuInS ₂	5.528	11.08	2	-	1300	1.54	[18]
	5.576	11.251	2.018	0.223	-	0.54	[20]
	5.517	11.06	2.005	0.20	-	1.53	[24, 19]
CuInSe ₂	5.782	11.62	2.01	-	1259	0.95	[18]
	5.862	11.792	2.012	0.22	-	0.31	[20]
	5.773	11.55	2.001	0.22	-	1.04	[24, 19]
CuInTe ₂	6.161	12.360	2	-	970	0.96	[18]
	6.167	12.34	2	0.225	-	1.06	[24, 19]
CuTlS ₂	5.591	11.19	2	-	-	-	[18]
	5.580	11.17	2.001	0.19	-	-	[24, 19]
CuTlSe ₂	5.844	11.65	1.99	-	680	1.07	[18]
	5.832	11.63	1.995	0.23	-	-	[24, 19]
CuTlTe ₂	6.299	-	2.068	0.233	650	0.9	[19,18]
CuFeS ₂	5.25	10.32	1.91	0.27	1150	0.53	[18]
CuFeSe ₂	-	-	-	-	850	0.16	[18]
CuFeTe ₂	-	-	-	-	1010	-	[18]
CuLaS ₂	5.25	10.86	1.93	-	-	-	[18]

I.3.1. Le chalcopyrite CuGaTe_2

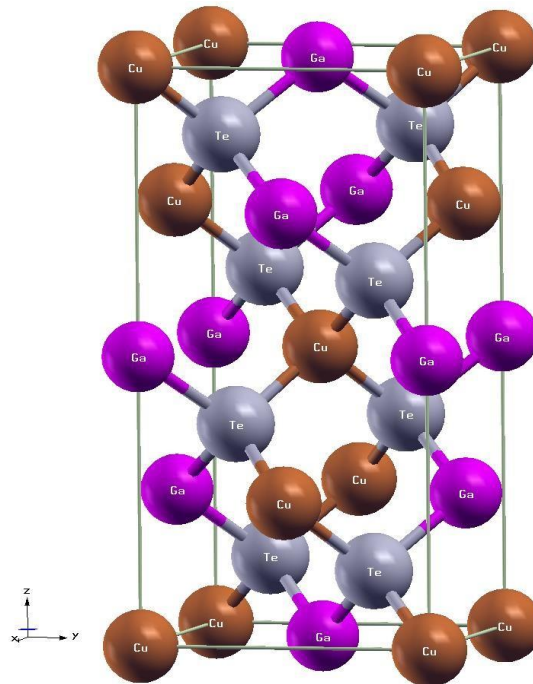


Figure.I.7 La structure de chalcopyrites CuGaTe_2 .

I.4. Les avantages du structure chalcopyrite CuGaTe_2

Parmi les nombreux des chalcopyrites on trouve :

- 1- Les chalcopyrite sont fabriqués en couches minces, soit de type p soit de type n, ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homo, et hétérojonction.
- 2- Ce sont généralement des semi-conducteurs à gap direct, et ils ont une énergie de gap situé dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, On peut dire que l'importance de ces matériaux réside dans leurs applications optoélectroniques, en particulier dans le visible, et l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires, les diodes électroluminescentes, ou les détecteurs infrarouges [25].

I.5. Les propriétés électroniques et optiques

Les chalcopyrites de la famille Cu-III-VI_2 montrent que les énergies de gap sont imposées essentiellement par deux facteurs [25].

Le premier est un facteur structural provoqué par la déformation tétragonale, $\eta=c/2a$,

et le deuxième est un déplacement d'anion de l'emplacement tétraédrique idéal, $u=1/4$, produisant dans la structure chalcopyrite. Ces paramètres, en particulier u , déterminent l'énergie de gap dans le système. Même une petite augmentation de u de sa valeur idéale de zinc blende, résulte dans une polarisation ionique substantielle des liaisons, et par conséquent dans une augmentation remarquable de l'énergie de gap[21].

Le second est un facteur électronique. Une grande influence des états du Cu 3d sur la bande de valence a été trouvée pour les composés de type Cu-III-VI₂ chalcopyrites. Ces états hybrident avec les états p des composants du groupe VI. Car les états d trouvés dans la moitié supérieure de la bande de valence sont responsables de la réduction de la bande interdite. La structure électronique des ternaires de type (ABC₂, I-III-VI) sous leurs structures Chalcopyrites peut être déduite de leurs dérivés du groupe II-VI des semi-conducteurs, car pour les deux Structures, zinc blende et chalcopyrite. La structure de bande électronique résultante au point Γ est déterminée par une bande de conduction de type s et une bande de valence de type p. Pour les semi-conducteurs I-III-VI₂, les niveaux supérieurs de la bande de valence sont largement influencés par les niveaux de l'élément qui appartient à la première colonne du tableau périodique (le cuivre pour les composés Cu-III-VI₂) [22]. Dans notre étude les propriétés optiques présentées sont principalement le gap optique et le coefficient d'absorption, qui sont liés à l'absorption de la lumière solaire. D'après les littératures le CuGaTe_2 est un semi-conducteur à gap direct, dont l'énergie de gap a été trouvés expérimentalement de 1.24 eV [23].

Conclusion

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans plusieurs domaines et applications et surtout en cellule photovoltaïque, soit dans les cellules solaires a base des couches minces (*Thin film Solar cells*) comme le cas de Cu-III-VI₂, ou bien comme des matériaux absorbeurs dans des cellules solaires multi jonction (*MJ solar cells*).

Dans cette étude on va essayer de calculer les propriétés optoélectroniques pour la chalcopyrite CuGaTe_2 avec la méthode FP-LAPW qui est basée sur la DFT, pour montrer la possibilité est la capacité de ce matériau comme un candidat d'un matériau photovoltaïque.

Chapitre II

*Généralités sur la
DFT, FP-LAPW et
le code Wien2k*

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

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maîtresse plus facile. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par les méthodes traditionnelles), par la densité électronique de charges.

II.1.1. Equation de Schrödinger

Au 17^{ème} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20^{ème}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

Avec :

E : est l'énergie totale du système

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre)

H : son hamiltonien

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux, ...etc.) [27].

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

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

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

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

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

$V_{e-e} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

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

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

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

II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [28] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental et ce quelque soit la position des noyaux atomiques.

Le problème passe donc d'un système de $Ne + Nn$ particules en interaction à un système de Ne électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [28] :

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

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

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

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

Et l'énergie totale du système est alors donnée par :

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

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

II.1.3. Les débuts de la DFT

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [29], et Fermi [30] . L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système à toujours existé en leitmotive depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théories de Kohn et Sham [31] .

Notons qu'il est attractive d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales ou à la limite de six coordonnées si l'on considère deux population de spin (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques.

II.1.4. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ de l'état fondamental.

La première solution approchée de l'équation:

$$H = T_e(P) + V_{ee}(r) + V_{ee}(r,R) \quad (\text{II} - 7)$$

est obtenue par Hartree en 1928 [32]. En faisant, l'approximation que les électrons ne ressentent qu'un potentiel effectif moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins, la fonction d'onde à N électrons $\Psi(r_0, \dots, r_{n-1})$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\Psi_i(r_i)$ pour lesquelles le hamiltonien s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + \Phi_i \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \Psi_i \quad (\text{II} - 8)$$

Le terme Φ_i étant le potentiel de Coulomb obtenu par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \Phi_i = 4\pi^2 \sum_{j \neq i} |\Psi_j|^2 \quad (\text{II} - 9)$$

En 1930 Fock [33] a montré que les solutions de ce hamiltonien violent le principe d'exclusion de Pauli car il n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. Il propose d'y adjoindre un quatrième terme représentant le potentiel d'échange qui d'après [34] s'écrit :

$$\mathbf{V}_x \Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\Phi_j(r') \Phi_i^*(r') \Phi_j^*(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{s_i, s_j} d^3 r' \quad (\text{II} - 10)$$

Où δ dénote un complexe conjugué. Cette méthode est assez approximative car outre l'approximation du champ moyen elle n'inclut aucun terme de corrélation électronique .

II.1.5. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Elle ne fait pas d'autres approximations que celle énoncée plus haut et stipule que les propriétés de l'état fondamental d'un système sont entièrement déterminées par la fonction de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ qui minimise l'énergie du système.

Le théorème de base de cette théorie est celui de Hohenberg et Kohn [35] qui affirme qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ et celui des densités $\rho(\mathbf{r})$ minimisant l'équation (II.11). En conséquence obtenir la densité $\rho_0(\mathbf{r})$ minimisant l'énergie associée à l'hamiltonien l'équation (II.11) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Ceci grâce à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (\text{II} - 11)$$

$$= \int [\mathbf{T}e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{\text{ext}}] \rho_0 d^3 r_\alpha \quad (\text{II} - 12)$$

Il est donc possible d'exprimer l'énergie comme une simple fonctionnelle de $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, R)$. En laissant tomber les indices zéro, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est définie par l'équation (II - 13).

$$E_{V_{\text{ext}}} = \mathbf{F}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}} d\mathbf{r} \quad (\text{II} - 13)$$

La DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre. Il faut donc procéder à d'autres approximations sur $\mathbf{F}[\rho]$.

II.1.5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'étude de Hohenberg-Kohn [36] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

1. Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental.

En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental ρ_{fond} . C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

2. Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale ρ_{fond} . Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

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

Avec :

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

Avec $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de $T[\rho]$ l'énergie cinétique et $V[\rho]$ l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ existe pour tout système et qu'elle est universelle. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système de N_e électrons interagissant.

II.1.5.2. Les équations de Kohn-Sham

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [37] en 1965 est de ramener le système de N_e électrons interagissant à un système fictif de N_e électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes mono électroniques $\Phi(r)$ appelées états de Kohn Sham. On note $T_{ind}[\rho]$ l'énergie cinétique du système de N_e électrons indépendants et $V_{ind}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$V_{ind}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (\text{II} - 16)$$

L'énergie du système devient donc :

$$\mathbf{E}[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II} - 17)$$

$$\mathbf{F}_{HF} = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II} - 18)$$

$E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets multiélectroniques

Avec

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (\text{II} - 19)$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale.

En minimisant (II-12) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[\frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + V_{e-n}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \delta \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{II} - 20)$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\delta \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (II-15) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 21)$$

Avec le potentiel de Hartree

$$V_{hartree}(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II} - 22)$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II} - 23)$$

Avec (II-15) et (II-17) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des Ne équations de Schrödinger mono électroniques qui permet de trouver les Ne états Kohn Sham

$\Phi_i(\mathbf{r})$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \left(\frac{\rightarrow}{r} \right) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 24)$$

Avec ϵ_i les énergies Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{Ne} |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II} - 25)$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure II-1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde ψ_e de Ne électrons du système.

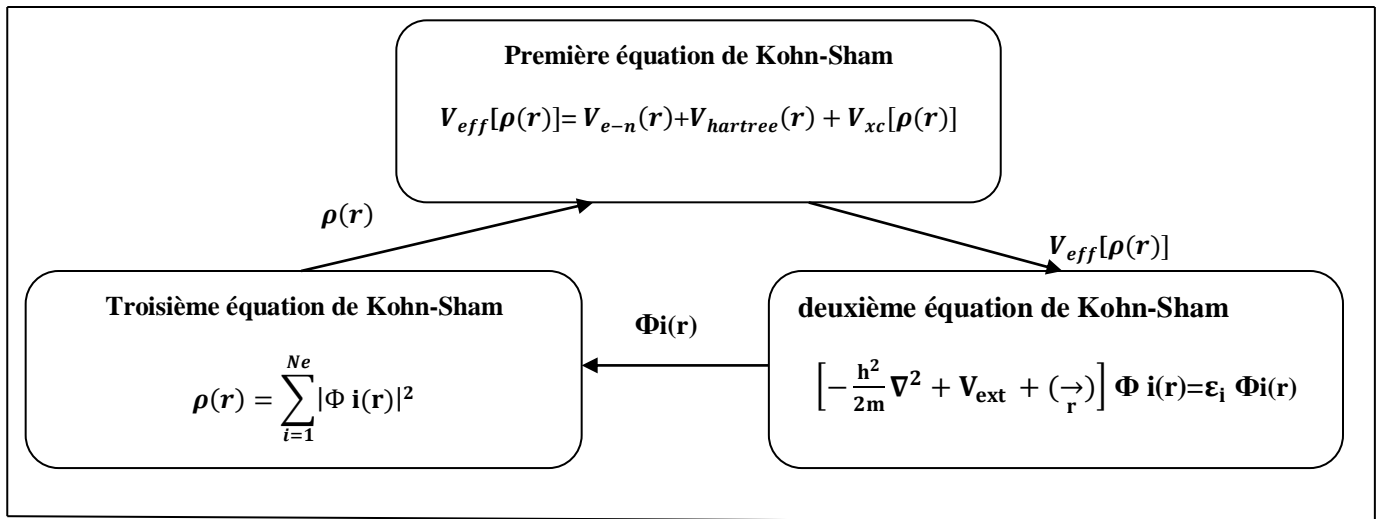


Figure .II. 1. Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

II.1.5.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'élaboration des équations de *Kohn* et *Sham* a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Ainsi, pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de *Pauli* qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde. L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons

de coeur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de " *selfinteraction* ", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

Les différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développées [38], parmi lesquelles on cite les suivantes :

II.1.5.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ s'écrit [39] :

$$\mathbf{E}_{XC}^{LAD}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho) d\mathbf{r} \quad (\text{II} - 26)$$

Où ϵ_{XC} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ et le potentiel d'échange-corrélation correspondant devient:

$$\mathbf{V}_{XC}^{LAD}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathbf{E}_{XC}^{LAD}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{XC}(\rho) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{XC}(\rho)}{\delta(\rho)} \quad (\text{II} - 27)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + \mathbf{V}_{e-n}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{hartree}}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{XC}^{LAD}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 28)$$

La fonction $\epsilon_{XC}(\rho_e)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

$$\epsilon_{XC}(\rho) = \epsilon_C(\rho) + \epsilon_X(\rho) \quad (\text{II} - 29)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [40] :

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II} - 30)$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [41]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ dont parmi les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [42].

En utilisant la LDA (II – 25) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci.

On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}(\rho)\mathbf{dr}$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [43,44], ainsi que ceux de Moruzzi et al.(1978) [45].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [46] où il proposa la méthode $X\alpha$ comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{\text{hartree}}(\mathbf{r}) + V_{XC}^{\text{LAD}}(\mathbf{r}) \right) \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 31)$$

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

$$V_{X\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II} - 32)$$

Dans l'équation (II-28), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [47]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation $X\alpha$ était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en

plus $\alpha=2/3$. La méthode $X\alpha$ peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_X^{\text{LAD}}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[\frac{3}{4} \right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} d\mathbf{r} \quad (\text{II} - 33)$$

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (II – 30).

II.1.5.3.b. Introduction du spin (LSDA) :

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. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [48,49] :

$$E_X^{\text{LAD}}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \epsilon_{xc}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II} - 34)$$

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

II.1.5.3.c. La méthode du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient [50,51] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de \mathbf{r} qu'à travers la densité $\rho(r)$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(r)$ que son gradient $\nabla\rho(r)$. Ainsi on écrit :

$$E_{XC}^{\text{GGA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II} - 35)$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA.

A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [52,53]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [54].

II.1.6. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* (II-20) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II} - 36)$$

Où les $\Phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II-2). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II} - 37)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} 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 (II-21). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II} - 38)$$

i représente la $I^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

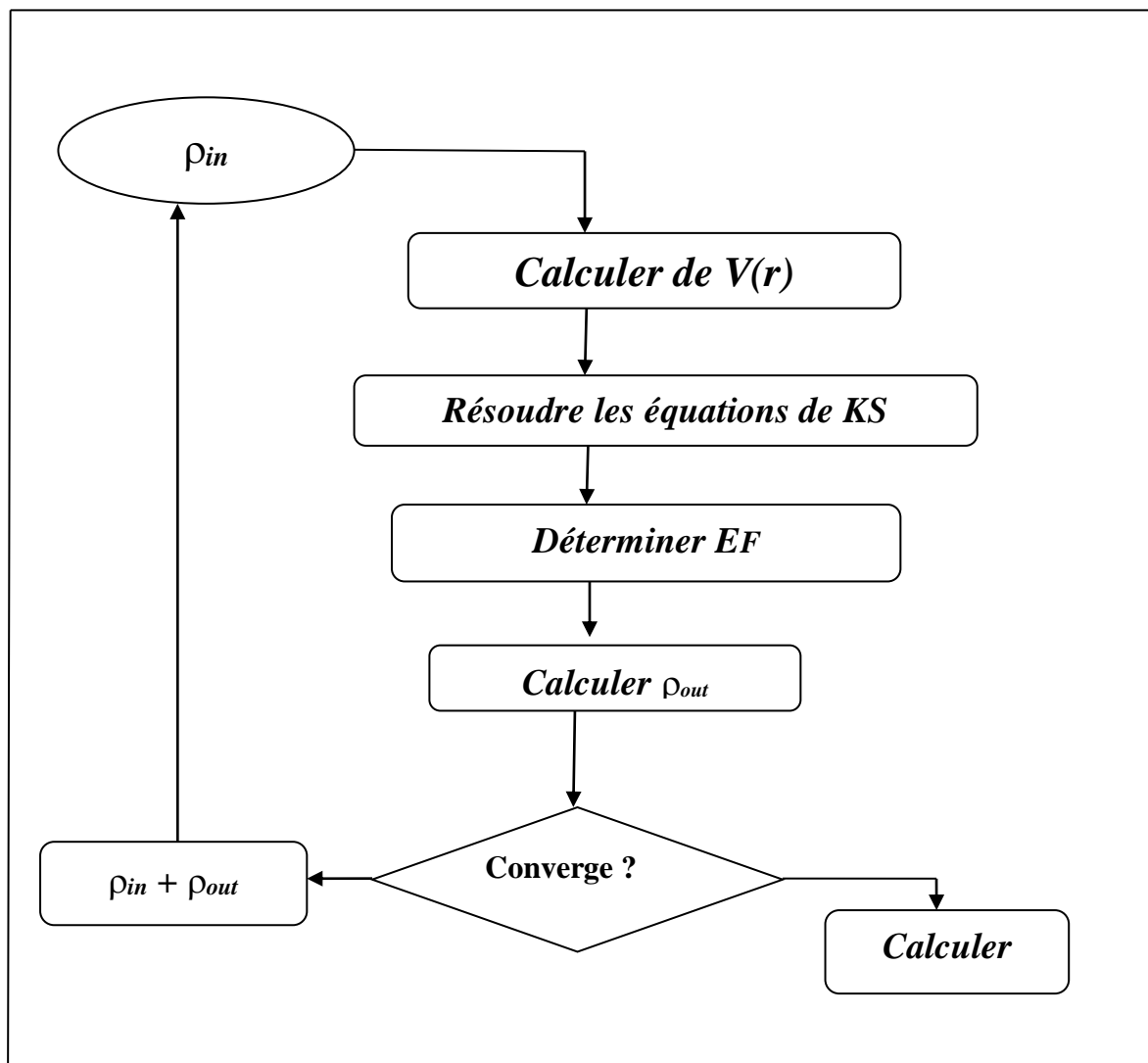


Figure .II.2.Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la Fonctionnelle de la densité.

II.2. La méthode de calcul FP-LAPW

Introduction

La méthode de l'onde plane augmentée (APW) a été développée en 1937 par Slater [55]. Après plusieurs modifications faites par Anderson [56]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans figure (II-3) et figure (II-4). Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r_s [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$] et assumé constant à l'extérieur [$U(\vec{r}) = U_0$] pour plus des simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme:

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II} - 39)$$

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

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

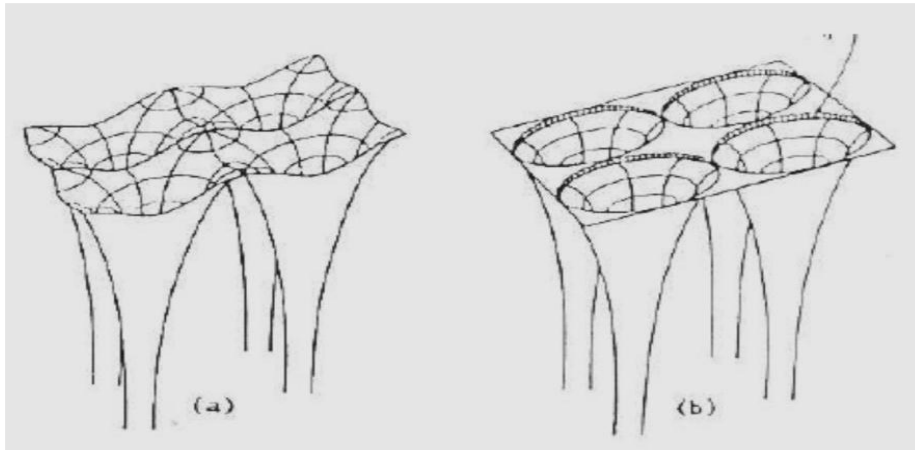


Figure .II.3.Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin[5].

II.2.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin tin , et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères [57]. La méthode dite des ondes planes augmentées ou APW a été introduite par Slater [58], reprise ensuite par Andersen [56], elle a été améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW. Dans cette dernière le potentiel à la surface de la sphère «muffin-tin» (MT) est continu et prend la forme suivante [59]:

$$V(\mathbf{r}) \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II} - 40)$$

Ceci est à l'origine du nom de la méthode. La méthode FP-LAPW appartient aux méthodes ditestout-électrons qui tiennent compte du fait que les électrons interagissent fortement et on ne peut par conséquent omettre l'effet d'aucun d'entre eux [60]. Il faut alors chercher une méthode qui permet de résoudre les équations de Kohn-Sham tout en gardant le potentiel total et en traitant la totalité des électrons. La méthode APW étant le parent direct de la FP-LAPW .

II.2.1.a .La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Salter expose la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article [61,62]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [63] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn et Sham* à un électron. L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions:

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

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin»(*MT*) présentant un symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon $R\alpha$. Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée:

Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle figure (II-4) .

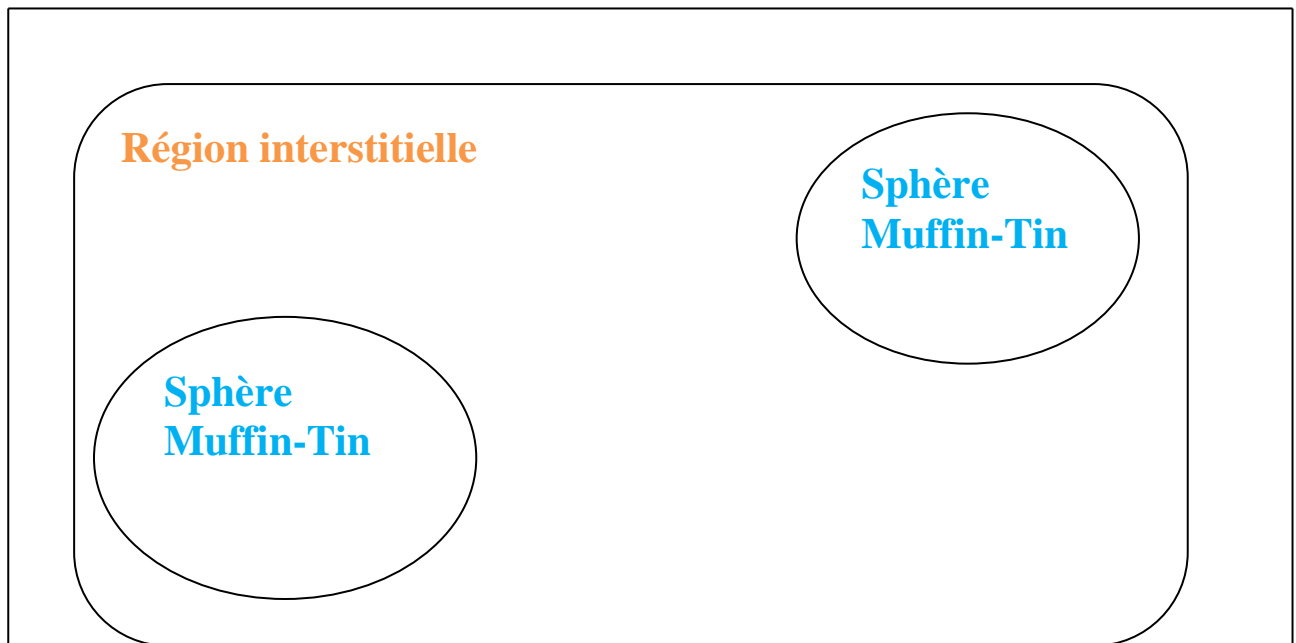


Figure .II.4. Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

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

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

Ω : Volume de la maille unitaire.

y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

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

\mathbf{K} : Vecteur d'onde.

U_l : La solution régulière de l'équation suivante [64]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r U_l(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II} - 42)$$

$V(\mathbf{r})$ Représente le potentiel Muffin-tin et U_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [65] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{II} - 43)$$

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

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsqu' E_l est une valeur propre. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs:

$$\left\{ A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \right\} \quad (\text{II} - 44)$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergies E_l sont appelés coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des planes augmentées (APWs).

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

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ présente dans l'équation (II-34). Suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur d' $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde splanes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling [66] et par Andersen [59]. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des

fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW [29].

II.2.1.b -Principe de la méthode LAPW

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U'_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II} - 45)$$

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

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} < R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}) + [B_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r})] y_{lm}(\mathbf{r})] & \mathbf{r} > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-46})$$

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

$$U_l(E, \mathbf{r}) = U_l(E_l, \mathbf{r}) + (E - E_l) U'_l(E_l, \mathbf{r}) + (E - E_l)^2 \quad (\text{II} - 47)$$

Où $O(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique. La méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Si U_l est égale à zéro à la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de

la discontinuité ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW. Takeda et Kubler [67] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $N-1$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. David .J. Singh [68] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.2.2. Le rôle de la linéarisation

Les fonctions U_l et U'_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT . Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat d' E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Ce pendant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

II.2.3. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [59]. 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 $4f$ [70,71] et les métaux de transition [72,73]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.3.1. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre

d'énergie. Le physicien David J. Singh [74] a donné ces orbitales, notées «LO» sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 49)$$

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

II.2.3.2. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et David J.Singh [75] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée «APW+lo» et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variation elle au niveau des fonctions de base radiales. Une base «APW+lo» est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants:

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 50)$$

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

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{0} & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm}U_l(\mathbf{r}, E_l) + C_{lm}U_l(\mathbf{r}, E_l)]y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 51)$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [75].

II.2.4. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW) [76] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles potentiel total .

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

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 52)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K V \rho_K e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 53)$$

II.2.5. Le code Wien2k

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Balha* et *Karlheinz Schwarz* [77] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été partagé pour la première fois en 1990 [78]. Les versions suivantes ont été Wien93, Wien97, Wien2k. Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par *Blaha*, *Schwarz* et *Luitz* [79]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition,

les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules. Wien2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la figure (II-5) les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont [80]:

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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

KGEN: Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART . Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes:

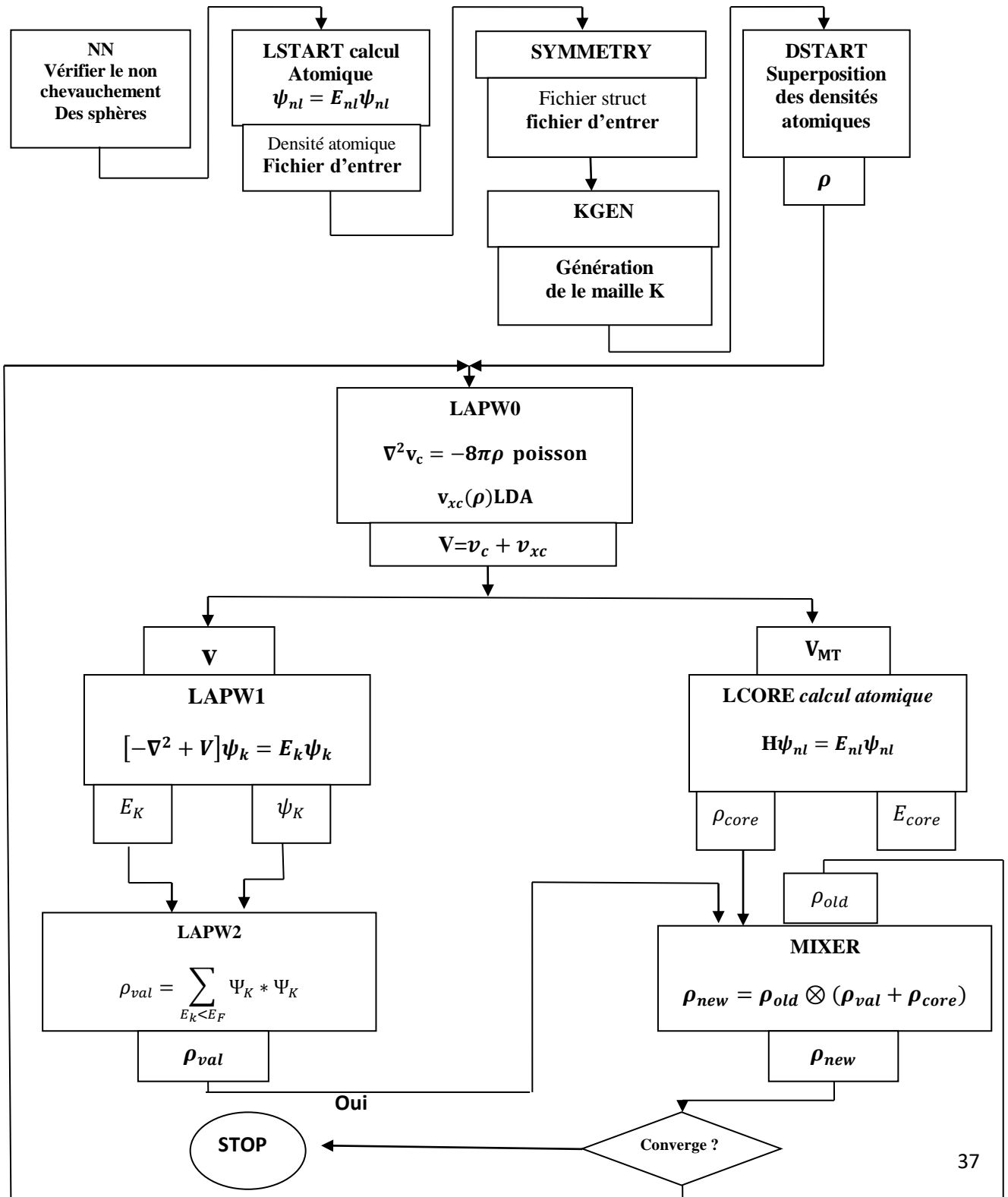
LAPW0: Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2: Calcul les densités de valence.

LCORE: Calcul les états du cœur et les densités.

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



Non

Figure .II.5.Structure du code Wien2k.

Conclusion

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer la réponse de n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleures conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes les mieux appropriées à ce type de problèmes. Dans ce chapitre on a présenté la théorie de la DFT et la méthode FP-LAPW qui nous avons utilisés dans le but de calculer les propriétés électroniques et optiques de la chalcopyrite CuGaTe₂. Dans le chapitre suivant on va présenter les résultats obtenus et leur interprétation.

Chapitre III

*Résultats et
discussion*

Introduction

Avec le développement récent dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement de matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ces diverses propriétés physico-chimiques. Pour cela, il faut utiliser des techniques d'investigations expérimentales et théoriques. La simulation joue un rôle important dans la détermination de ces propriétés, cette dernière fait minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses ou même inaccessibles au laboratoire et modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement [81]. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode FP-LAPW [82] implémentée dans le code Wien2k [83].

Notre étude a porté sur la recherche de bonnes propriétés électroniques et optiques du matériau chalcopyrite CuGaTe_2 et de comprendre comment investir ces propriétés pour des applications optoélectronique et surtout en photovoltaïques [81].

III.1. Méthode du calcul

Dans ce mémoire les calculs sont effectués avec le code de calcul WIEN2K [84]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT et basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [85]. Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, on a choisi d'utiliser les deux approximations LDA et TBmBJ. D'un côté, on a utilisé l'approximation de la densité locale (LDA : *Local Density Approximation*) [Perdew et Wang][86] pour calculer les propriétés structurales. De l'autre côté, et pour extraire les propriétés optoélectroniques, on a choisi d'utiliser l'approximation récemment développée par Tran et Blaha titrer « TBmBJ » [87]. Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure), et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{mt} * K_{\max}$ (ou R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{\max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes) [88]. La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul [89]. Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{mt} qui on a choisis dans le calcul, sont résumées dans le tableau (III.1). Ce choix est effectué de sorte que d'assurer l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin) et d'éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin). Le paramètre de coupure RK_{\max} ($R_{mt}^{min} * K_{\max}$) ou R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère

MT et K_{\max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres [90]. G_{\max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges. Il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2k [91]. Dans cette méthode il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin moyen R_{mt} et le vecteur K_{\max} ($R_{mt} \times K_{\max}$) noté ($R_{mt}K_{\max}$). Ce produit représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle [92]. Le deuxième paramètre est le nombre des points spéciaux utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale...). Les équations de Khon-Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux discrets dans la zone de Brillouin. Le choix des points doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde. Pour obtenir les bonnes valeurs du $R_{mt}K_{\max}$ et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec précision, on fixe la valeur de $R_{mt}K_{\max}$ égale à 5 et on varie les valeurs du nombre de points k allant de 10 à 1000, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale. On a montré que l'énergie totale converge dans les limites de 1000 points dans la première zone de Brillouin. Après la détermination du nombre de points k, on fixe cette dernière à la valeur de 1000 et on varie le $R_{mt}K_{\max}$ de 5 à 9 à pas de '1', pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale nous montrent que l'énergie totale converge dans les limites de 8. L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs effectués sur le composé CuGaTe₂ est rassemblé dans le tableau (III.1). En ce qui concerne l'énergie de ciseaux (Shift or Scissor Energy), la valeur de 0.08 eV a été utilisée.

Tableau .III.1. Choix des paramètres inclus dans le calcul pour la chalcopyrite CuGaTe₂.

	R_{mt}	$R_{mt}^{min} * K_{max}$	Nombre de points k	G_{max}	I_{max}	Shift
Cu	(2.1)	8	1000	14	10	0.08
Ga	(2.3)					
Te	(2.4)					

III.2. Les résultats et la discussion

III.2.1. Les propriétés structurales

Nous considérons ici par un composé ternaire CuGaTe_2 de la structure chalcopyrite tétragonale (dont l'espace de groupe $\overline{I4}2d$) avec 8 atomes dans la maille élémentaire, représenté sur la figure (I.7).

La structure chalcopyrite tétragonale est déterminé par leur paramètre de maille a (Å) qui est correspondant à celui de la structure Zinc-blende, le rapport c/a et le paramètre interne u . Dans le cas idéal le rapport $c/a = 2$ et le paramètre interne $u = 1/4$ [89]. Dans notre calcul on a obtenus les paramètres structuraux résumés dans le tableau (III.2).

Tableau.III.2. Les paramètres structuraux obtenus dans le calcul

Le paramètre	a (Å)	C (Å)	C/a	μ (Å)
Nos calculs	5.94086	11.881	2	0.229
Autre calculs et Exp	6,00[93]	11,93[93]	1,985[93]	0,25[93]
	6,006[94]	11,93[94]	1,99 [94]	-
	5.994[95]	11.91[95]	1.987[95]	0.25 [95]

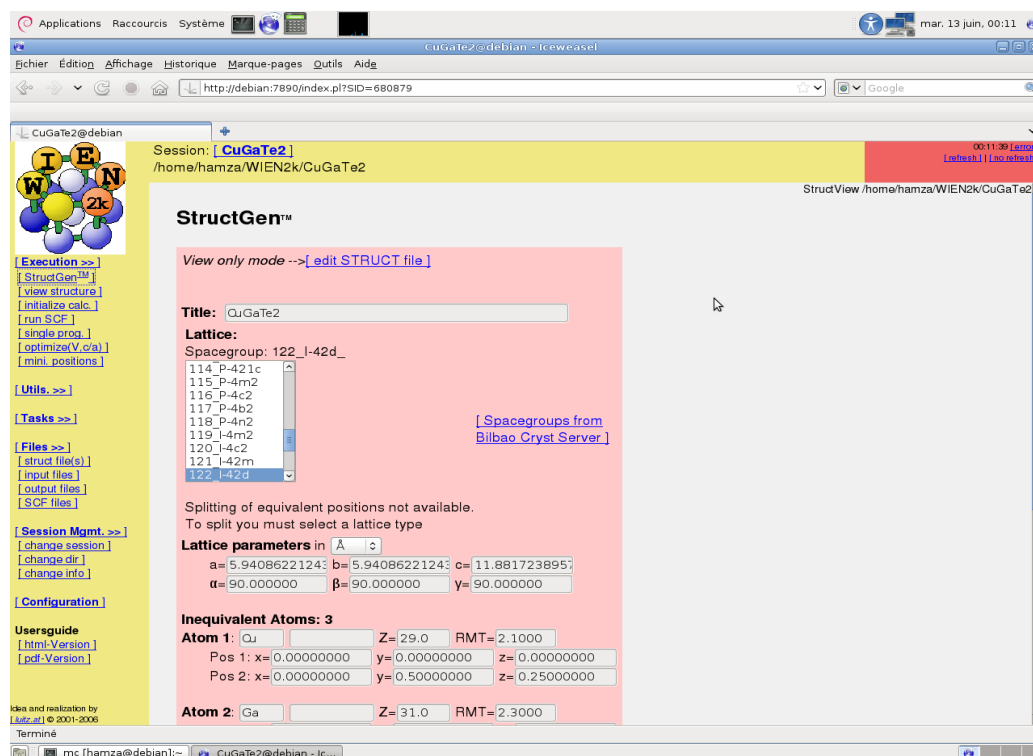


Figure III.1. l'interface graphique du code de calcul Wien2k

La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeur de c/a à volume constant figure (III.2). Finalement on calcule l'énergie totale du système pour différentes valeur de volume (paramètre de réseau) pour c/a constant figure (III.3).

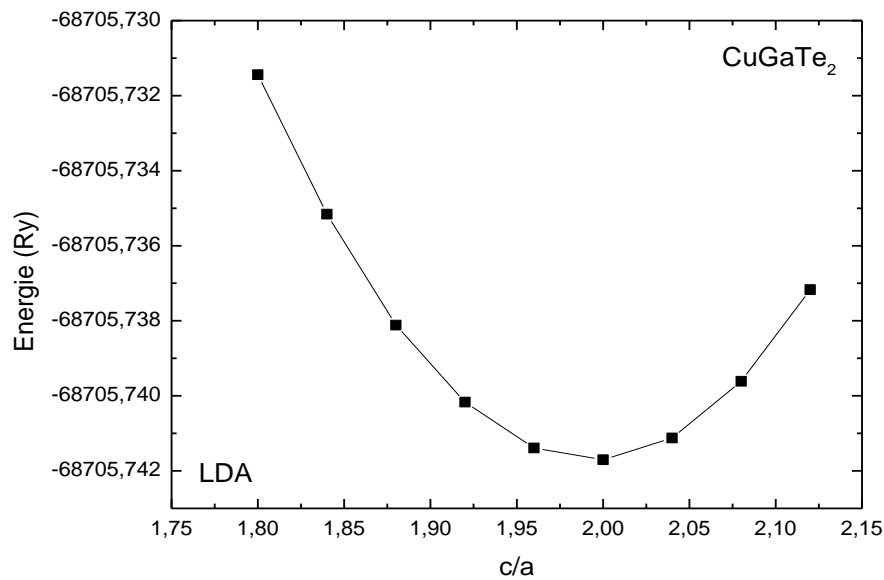


Figure.III.2. La variation de l'énergie totale en fonction du c/a du CuGaTe_2 obtenue par l'approximation LDA.

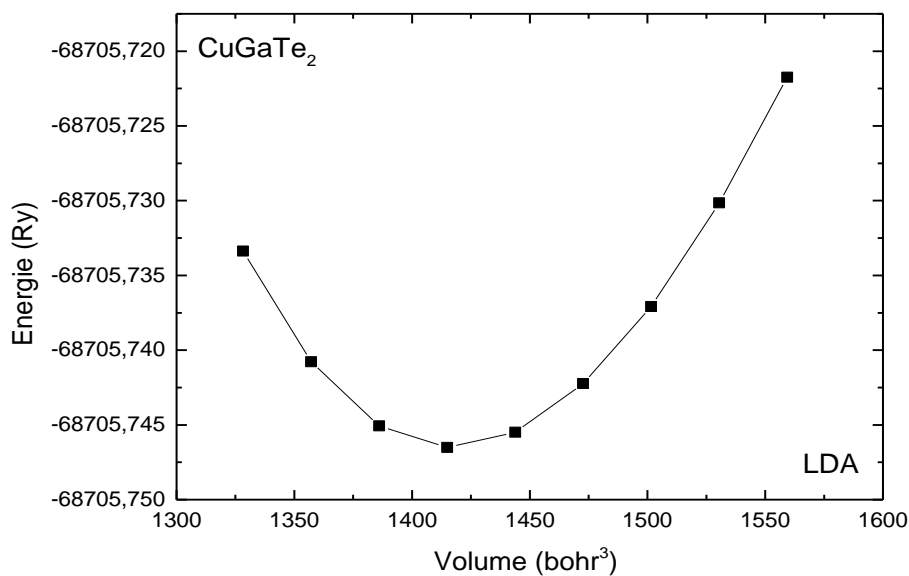


Figure.III.3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CuGaTe_2 obtenue par l'approximation LDA.

III.3. 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 électronique du matériau et les liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent la structure de bandes et la densité d'états électroniques [96].

III.3.1. La densité d'états (DOS)

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique important pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport électronique et optiques sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états [81].

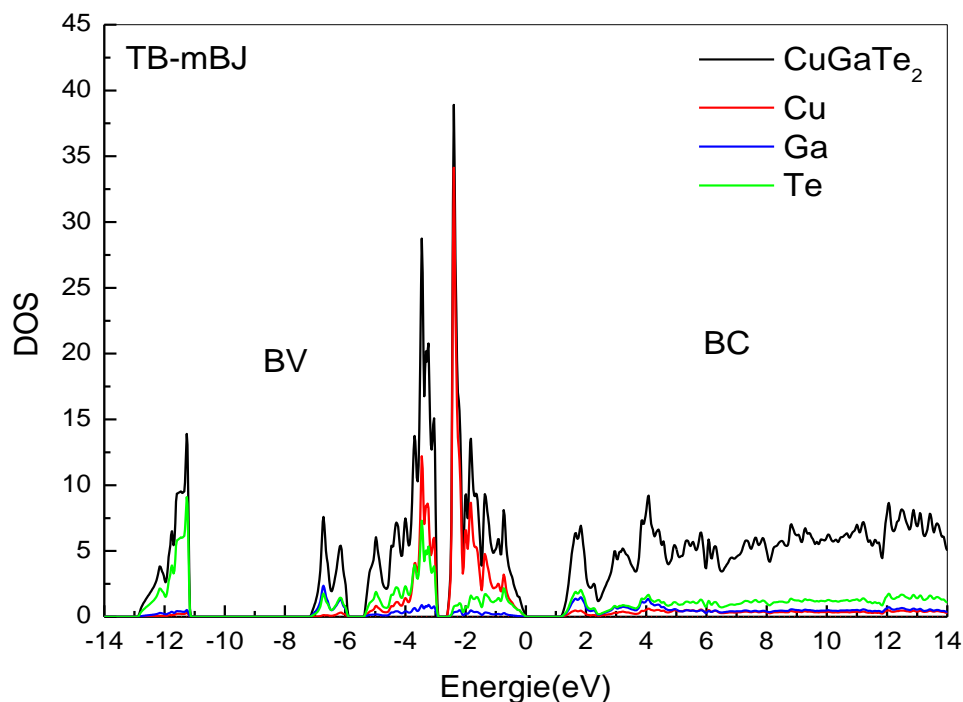


Figure.III.4.La densité d'état de CuGaTe_2 obtenue par l'approximation(TBmBJ).

Notre calcul de la densité d'état avec l'approximation TBmBJ est représenté sous la figure (III.4). Nous pouvons distinguer, à partir cette figure que la région de la bande de valence (BV) est divisée en trois ensembles que nous appellerons bandes faible, moyen, et haute énergie. La région de valence, la plus basse en énergie entre -12,96 eV à -11,09 eV elle est dominée par contribution des états de Tellure (**Te**). De l'autre côté, la région moyen compris entre -7,17 eV et -5,86 eV, est dominée par la contribution des états de Tellure (**Te**)et de Galium (**Ga**) en même temps. La région suivante peut être subdivisée en deux sous bandes.

La première sous bande qui est entre -5,4 eV jusqu'à -2,9 eV est formée par un mélange entre les états de Tellure (Te) et de Cuivre (Cu). La deuxième sous-bande a entamé de -2,5 eV jusqu'à 0 eV qui a dominé par les états du Cuivre (Cu). Par contre, la bande de conduction établie au-dessus du niveau de Fermi est formée principalement par une hybridation entre les états des différents éléments (Te, Ga et Cu).

III.3.2. La structure de bande d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le graph est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap énergétique [97].

La figure (III.5) représente la structure des bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. D'après cette figure on peut distinguer deux gaps énergétiques pour le CuGaTe_2 . Le premier, est un gap direct de nature $\Gamma_c-\Gamma_v$ égale à **1.16 eV** et le deuxième, et un gap indirect de nature $X_c-\Gamma_v$ égale à 1,13 eV. On remarque que le maximum de la bande de valence est situé au point de haute symétrie Γ_v , et le minimum de la bande de conduction se trouve au niveau X_c , donc c'est un gap indirect avec une valeur de **1.13 eV**. La valeur du gap d'énergie que nous avons trouvée avec l'approximation TBmBJ dans notre calcul, est donnée à travers le tableau (III.3), comparé avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Tableau.III.3: La valeur de gap énergétique calculé avec l'approximation TBmBJ.

Matériau	L'énergie de gap (eV)
CuGaTe₂	1,16 eV (direct) [notre calcul]
	1.13 eV (indirect)[notre calcul]
	1.24 eV(direct)[14]
	1.23 eV(direct)[15]
	1.00eV(direct)[18]

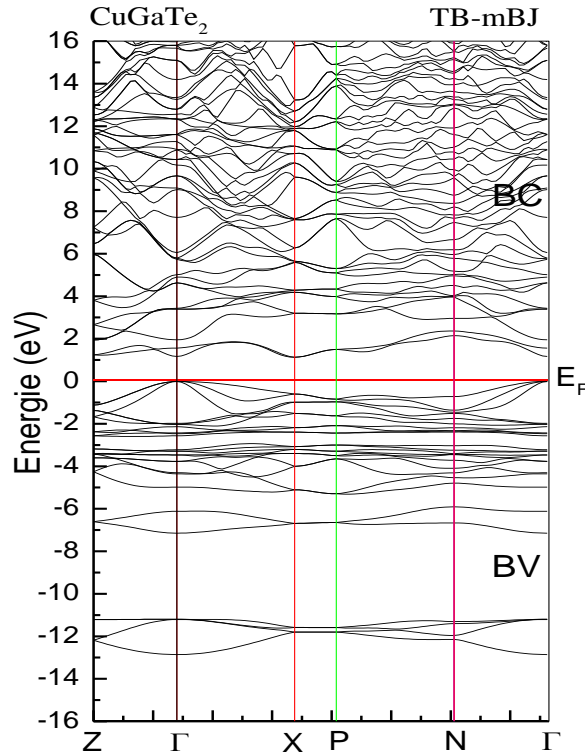


Figure.III.5.La structure de bandes électroniques calculée pour le CuGaTe₂.

III.4.Les propriétés optiques

L'importance de la physique des matériaux de l'état solide à basée sur les propriétés optiques, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission [81].

III.4.1.La fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ donnée par [99]:

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

La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ est indispensable pour l'identification des diverses transitions interbandes dans les semi-conducteurs [100, 101].

La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [102]:

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

Les figures (III-6) et (III-7) représenté l'évolution de la partie imaginaire et réelle de $\epsilon(\omega)$ respectivement dans la gamme d'énergie [0-3] eV. Comme on peut le constater, les spectres optiques montrent une considérable anisotropie entre les composantes ordinaires $\epsilon^{\perp}(\omega)$ et les

composantes extraordinaire $\epsilon^{\parallel}(\omega)$, $\epsilon_1^{\perp}(0)$, $\epsilon_1^{\parallel}(0)$ étant respectivement les valeurs statiques de la fonction diélectrique perpendiculaire et parallèle à l'axe des c . La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ est divisée par deux parties, la partie Imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et La partie Réelle $\epsilon_1(\omega)$

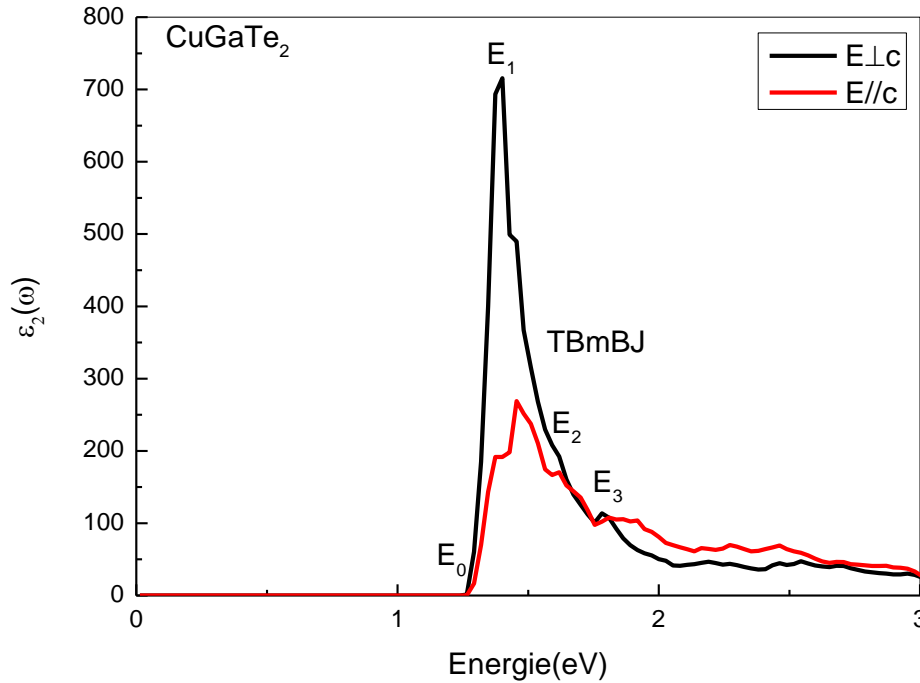


Figure III.6. La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le CuGaTe₂.

L'analyse de $\epsilon_2(\omega)$ montre que le premier point critique E_0 de la fonction diélectrique se produit à l'énergie **1,24 eV**. Cette valeur est correspondante à la valeur de transition électronique ($\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$).

Ce point représente le fractionnement $\Gamma^v - \Gamma^c$ qui donne le seuil des transitions directes optiques entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale. Au-delà de ce point, nous pouvons remarquer une augmentation rapide des points critiques formant la courbe (figure III.6). Les valeurs de ces pics est résumé dans le tableau (III.4).

Tableau III.4: Les pics de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, la valeur statique de la partie réel $\epsilon_1(0)$ et la valeur statique de l'indice de réfraction $n(0)$ calculés avec l'approximation TBmBJ.

Matériau		E_0	E_1	E_2	E_3	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
CuGaTe ₂	E⊥c	1,24 eV	1,40 eV	1,75 eV	2,07 eV	89,42	9
	E//c	1,24eV	1,45 eV	1,75 eV	2,25 Ev	66,93	8

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

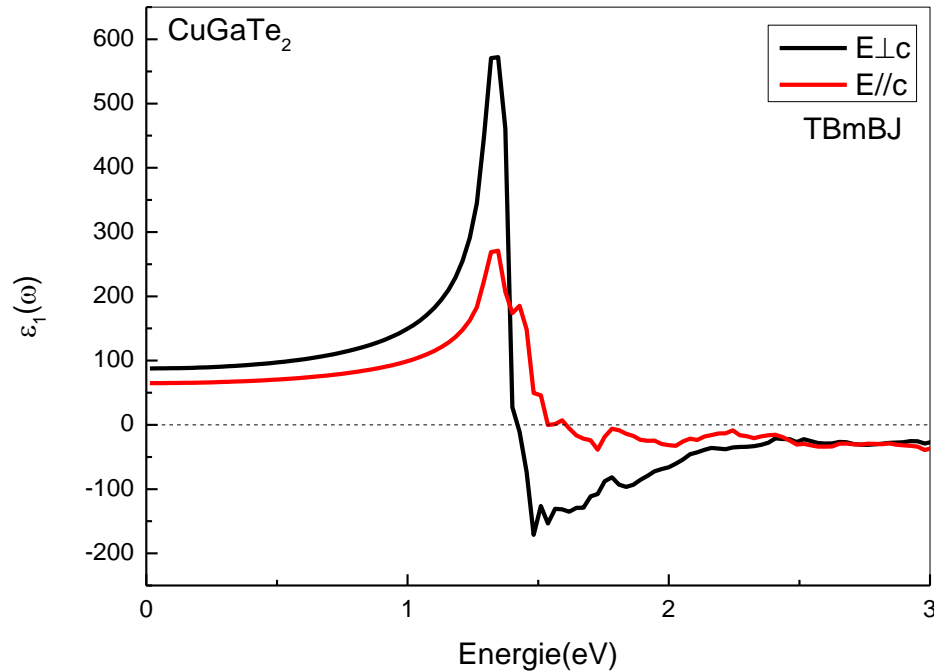


Figure III.7. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le CuGaTe_2 .

III.4.2. Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption α est un paramètre principal et indispensable pour évaluer les matériaux optoélectronique (et en particulier pour les matériaux photovoltaïques). Lorsque le photon absorbé par le matériau, provoque un saut d'électron d'un état occupé dans la bande de valence vers un état vide de la bande de conduction, on dit qu'il y'a une absorption. Donc la relation entre le gap optique E_g et leur coefficient d'absorption α est la suivante [103,104]:

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

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

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

h: La constante de Planck, elle est égale à 6.626×10^{-34} J.S

v: est la fréquence d'irradiation.

La figure (III.8) représente la variation du coefficient d'absorption calculé $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie, ou elle montre que ce matériau (CuGaTe_2) a une bonne absorption dans l'intervalle de [1,24eV–12eV] qui correspondent à la longueur d'onde : de $0,1\mu\text{m}$ jusqu'à $1\mu\text{m}$. Donc l'absorption de ce matériau couvre le spectre visible ($0,4\mu\text{m} - 0,7\mu\text{m}$).

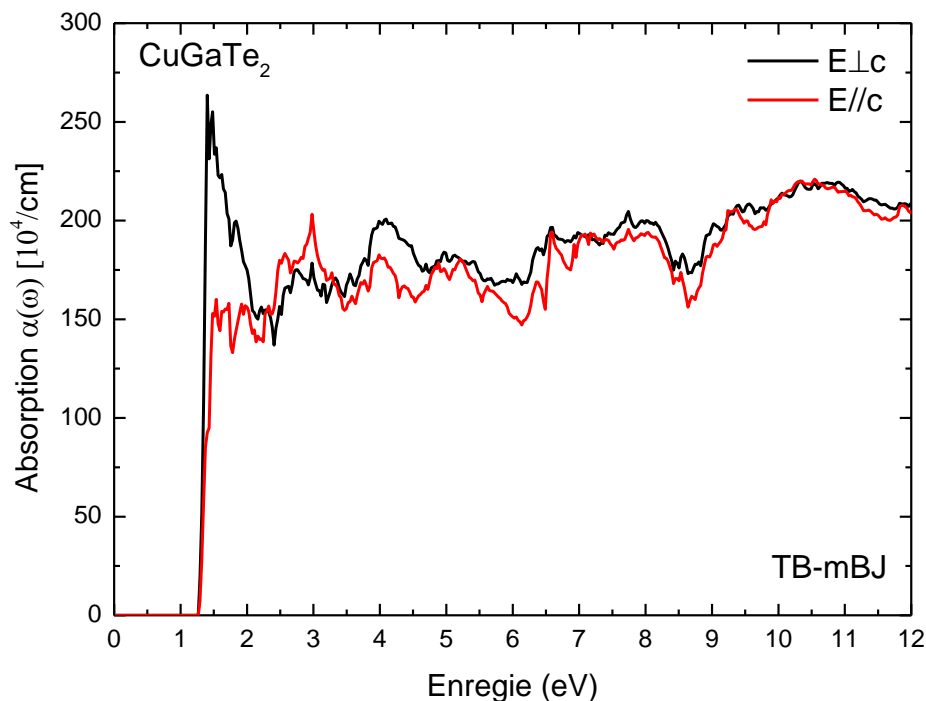


Figure.III.8.Le Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ du CuGaTe_2 .

III.4.3.L'indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est un paramètre physique important dans l'interaction atomique . L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe. Cette quantité $n^*(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$ peut être obtenue facilement car on connaît la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. L'indice de réfraction $n(\omega)$ déterminé par [105]:

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

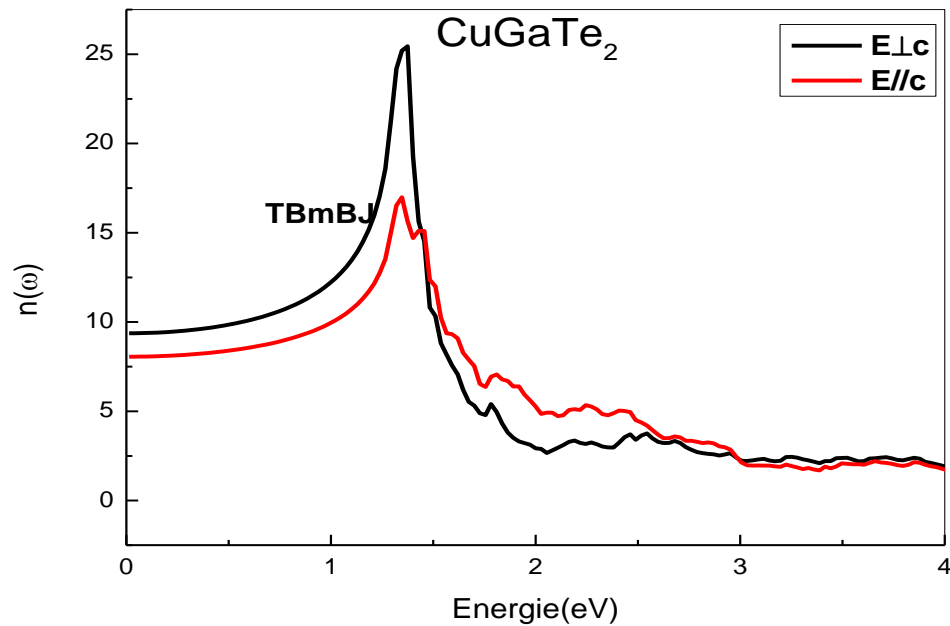


Figure .III.9.L'indice de réfraction $n(\omega)$ de CuGaTe_2 .

La figure (III.9) représente les composantes ordinaire et extraordinaire de l'indice de réfraction calculés. Les spectres font apparaître un comportement anisotrope entre les deux composantes. L'indice de réfraction atteint une valeur maximale d'environ **1,37 eV** et à **1,34 eV** pour $n(\omega)^\perp$ et $n(\omega)^\parallel$ respectivement et une valeur statique $n(0)^\perp = 9,39$ et $n(0)^\parallel = 8,03$.

III.4.4.La réflectivité

La connaissance des deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet de calculer une fonction optique importante comme la réflectivité $\mathbf{R}(\omega)$ donnée par l'équation (III.5) [89,106]:

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

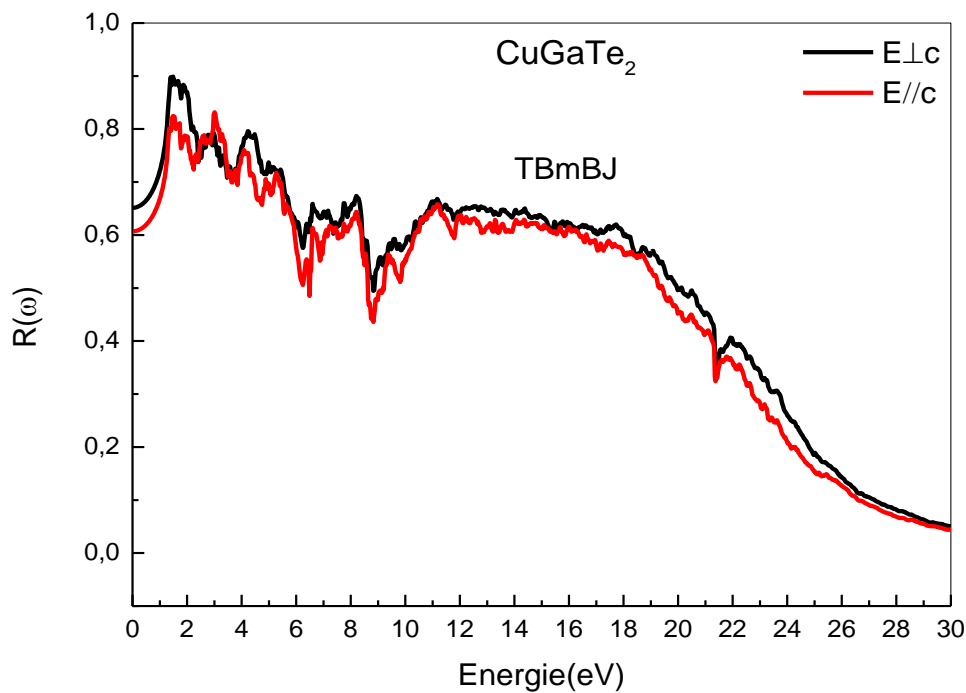


Figure .III.10.La réflectivité $R(\omega)$ calculée de CuGaTe_2 .

III.4.5.La conductivité optique

La conductivité optique est déduite de la fonction diélectrique. Elle est donnée par

$$\text{l'équation (III.6) [107]: } \sigma(\omega) = \frac{i\omega}{4\pi} \epsilon(\omega) \quad (\text{III-6})$$

6)

La courbe de la conductivité optique en fonction de l'énergie calculée avec l'approximation TBmBJ présentée dans la figure (III.11) pour le ternaire CuGaTe_2 . Cette courbe présente plusieurs pics, qui correspondent à l'excitation de plasma qui nous éclairer sur le nombre d'électrons traversant la bande de valence à la bande de conduction. Les pics et leur largeur sont présentés dans le tableau(III.5).

	CuGaTe_2
Pic	1.27eV
La largeur de pic	0.77 eV

Tableau .III.5.Le pic et leur largeur de la conductivité optique pour CuGaTe_2 calculé avec l'approximation TBmBJ.

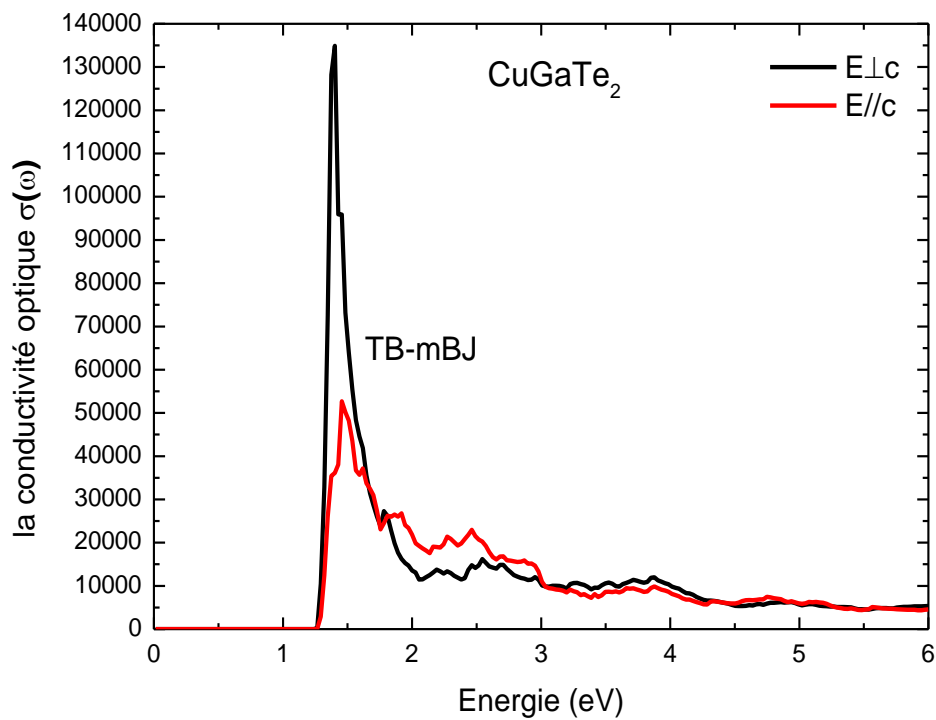


Figure .III.11. La Conductivité $\sigma(\omega)$ optique de CuGaTe_2 .

Conclusion

D'après les résultats obtenus, nous pouvons dire que la ternaire chalcopyrite CuGaTe_2 est un matériau intéressant et prometteur pour le demain d'optoélectronique et photonique et pourquoi non comme couche absorbante dans les cellules solaire photovoltaïque.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Au cours de ce mémoire, nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales, électroniques et optiques de composé CuGaTe_2 à l'aide d'une méthode de premier principe. Ce dernier est considéré actuellement comme un matériau prometteur dans plusieurs applications en optoélectronique et en thermoélectrique et pourquoi non, comme un absorbant dans la conversion photovoltaïque.

Le code utilisé a été validé en les appliquant au composé du CuGaTe_2 . L'ensemble des données expérimentales disponibles pour ce composé constitue au départ une base de données afin de les affronter à la théorie. Néanmoins, il a fallu à chaque étape, comparer, juger et vérifier la cohérence des résultats obtenus pour s'assurer de la validité de nos calculs.

Les propriétés structurales obtenues, telles que les paramètres de maille (a , c/a) et le paramètre interne (μ) sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales et d'autres calculs pour l'approche LDA.

La structure de bande calculée pour ce composé indique la présence d'un gap direct au point de haut symétrie Γ de 1.16 eV par l'approximation TBmBj. La valeur du gap d'énergie calculée par l'approche TBmBj est en bon accord avec d'autres calculs théoriques et aux données expérimentales.

Pour étudier le comportement de chalcopyrite CuGaTe_2 vis-à-vis de la lumière, nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité. L'absorption et la conductivité optique. L'analyse de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ confirme l'existence d'un gap d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point Γ égale à 1,16 eV, cette valeur de gap est en bon accord avec le gap expérimental de l'ordre de 1,24 eV. D'après ces résultats obtenus précédemment, le CuGaTe_2 montre qu'il est un candidat prometteur pour les applications optoélectroniques, grâce à leurs propriétés attirantes comme le gap optimal pour la conversion photovoltaïque, la forte absorption ($>10^5$) dans le spectre visible et une faible réflectivité. Donc on peut résumer que ce matériau représente un candidat encourageant comme un absorbeur photovoltaïque.

Les Références

Les Références

- [1].KERROUM.Djamel«Etude des propriétés structurales, électronique ,élastiques et optique des chalcopyrites CuInX₂».
- [2].Dachoucha.Djamel« Etude des propriétés électronique et optique linéaire pour le chalcopyrite CuAlTe₂»Université Mohamed Boudiaf - M'sila (2015).
- [3].ReguiegSoumia, «Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation commeCouche absorbante dans la cellule solaire»,Mémoire de Magister en physique, Université Abou-Bekrbelkaid-Tlemcen,(Algérie),(2012).
- [4] Reguieg Soumia,«Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation Comme Couche absorbante dans la cellule solaire»,Mémoire de Magister en physique,université Abou-Bekrbelkaid Tlemcen,(Algérie),(2012).
- [5] Contribution au développement des nouvelles cellules solaire à base des semi-conducteurs composés",thèse doctorat en science, université DL de Sidi Bel abbes, (2015).
- [6]David L. Jones, ‘‘ The Leaching of Chalcopyrite’’, Thèse de doctorat, University of British Columbia, Vancouver 8, Canada, (1974).
- [7]Mohsen Manutchehr-Dancu, ‘‘Dictionary of Gems and Gemology’’ (page 151), ISBN: 978-3-540-72795-8 (Print), ISBN: 978-3-540-72816-0 (Online), (2009).
- [8] Carmen Varea De Alvarez, ‘‘Electronic structure of Diamond, Zincblende and chalcopyrite semiconductors’’, Thèse, Inorganic Materials Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory and department of physics, University of California.
- [9]Ouahrani Tarik, ‘‘ Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composes chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW ’’, Thèse de doctorat en physique, Université de Tlemcen, (2011).
- [10]Chahed Abbes, ‘‘Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs chalcopyrites AgXY₂ (X=Al, Ga, In et Y=S, Se, Te), thèse de doctorat d'état en physique, université de Sidi Bel Abbes,(2006).
- [11] Wanxiang Feng, Jun Ding, Di Xiao, and Yugui Yao, Phys. Rev. Lett. 106, 016402 – (2011).
- [12] J. E. Jaffe and Alex Zunger, Physical Review B, Vol 30, N° 2 – p741, (1984).
- [13] Olivier Brisson, ‘‘Elaboration et caractérisation de monocristaux de AgGaX₂(X = S, Se) pour l'optique non-linéaire dans l'infrarouge. Approche par simulation numérique de l'hydrodynamique dans la phase fluide’’, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France, (1995).
- [14] Wernicke et al, ‘‘Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications’’, (livre), Pergamon press, (1975).

- [15] Siebentritt. S, Rau. U, ‘Wide-Gap chalcopyrite’, (Livre), Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).
- [16] SelmaneEmna, ‘Synthèse et caractérisation du ternaire chalcopyrite CuAlS₂’, Mémoire en chimie Minérale, Université de Tunis II,(1992).
- [17] J. E. Jaffe and Alex Zunger, Physical Review B, Vol 28, N° 10, p5822-5847,(1983).
- [18] Brian R. Pamplin et al, Prog. Crystal Growth Charact. 1979. Vol. 1, pp. 331-387, doi: 10.1016/0146-3535(79)90002-9.
- [19] J. E. Jaffe and Alex Zunger, Physical Review B, Vol 29, N° 4, p1882-1906, (1984).
- [20] V. L. Shaposhnikov et al, Physical Review B 85, 205201 (2012).
- [21] Welker, H. (1952) Z. Naturforsch. 11, 744.
- [22] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [23] Goryunova, N. A., and Obukhov, A. P. (1950) Seventh All-union Conference on the Properties of Semiconductors, Kiev.
- [24] Hahn, H. Frank, G., Kingler, W., Meyer, A., and Storger, G. (1953) Z. anorg. Chem. 271,153.
- [25] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133,140 (1965).
- [26] Dachouchadjamal« Etude des propriétés électronique et optique linéaire pour le chalcopyrite CuAlTe₂» Université Mohamed Boudiaf - M’sila (2015).
- [27] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [28] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, (1927) 457.
- [29] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [30] E. Fermi, Z. Phys. Rev. 53, (1951).
- [31] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 1133 (1965.)
- [32] D.R. HARTREE : Proc. Cambridge Philos. Soc., 24:89, 1928.
- [33] V. FOCK: Zeitschrift für Physik, 61:126, 1930.
- [34] J.P. PERDEW et A. ZUNGER: Self-interaction correction to density-functional.
- [35] P. Hohenberg an W. KOHN: Inhomogenous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, 1964.
- [36] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964) B864 .
- [37] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133 (1965)140.
- [38] C.Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [39] L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev. 145, (1966) 561 .
- [40] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, (1927) 542.
- [41] D. M. Ceperley and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett. 45, (1980) 566.
- [42] L .Heldin and B .I .Lundqvist . J .Phys. C: Solid state Phys. 4, (1971) 2064.

- [43] A. Zunger and A. J. Freeman *Phys. Rev. B* 16, (1977) 2901.
- [44] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 15, (1977) 4716.
- [45] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York (1978).
- [46] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
- [47] K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 5, (1972) 2466.
- [48] P. M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1, (1967) 567.
- [49] N. Elyashar and D. D. Koelling, *Phys. Rev. B* 13, (1976) 5362.
- [50] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett* 55, (1985) 1665.
- [51] J. P. Perdew, *Physica B* 172, (1991) 1.
- [52] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 6671.
- [53] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48, (1993) 4978.
- [54] P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* 40, (1989) 1997.
- [55] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [56] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [57] Kouriche Athmane, «Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Semi-Conducteurs CdX (X=S, Se et Te) dans la phase Zinc-blende et wurtzite», Mémoire de Magister En physique, Université de M'sila, (Algérie), (2009).
- [58] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [59] Nafissa Boukhris, «Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques Des alliages PbSe_{1-x}S_x, PbSe_{1-x}Te_x et PbS_{1-x}Te_x par la méthode FP-LAPW», Thèse de Doctorat en Physique, Université Badji Mokhtar-Annaba, (Algérie), (2011).
- [60] Dj. Mesri. Thèse de magister, Université Djilali Liabes, Sidi-Bel-Abbes (2000).
- [61] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [62] T. Loucks, «The Augmented Plane Wave Method», Benjamin, New York (1967).
- [63] Im Tsidilkovski, *Band structure of semiconductors*, 19, 35 (1982).
- [64] Mohammed Benali Kanoun, «First-principles study of structural, elastic and electronic Properties of AlN and GaN semiconductors under pressure effect and magnetism in AlN : Mn and GaN : Mn systems», Thèse de Doctorat, Université de Abou-Bekr belkaid Tlemcen, (Algérie), (2004).
- [65] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 2041 (1975).
- [66] D. D. Koelling and G. O. Ahrman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [67] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).

- [68] D. Singh, Phys. Rev. B **44**, 6388 (1991).
- [69] Reguieg Soumia, «Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation comme Couche absorbante dans la cellule solaire», Mémoire de Magister en physique, Université de Abou-Bekr belkaid-Tlemcen, (Algérie), (2012).
- [70] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [71] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [72] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [73] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [74] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [75] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [76] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. **212**, 662 (1979).
- [77] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989).
- [78] K. Schwarz, «Density functional theory (DFT) and the concepts of the augmented-plane-Wave plus local orbital (L)APW+lo method», Institute for Material Chemistry TU Wien Vienna University of Technology.
- [79] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [80] Ouled Ali Mohammed, «Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In,Ga) Se₂ Appliquée aux cellules photovoltaïques», Mémoire de Magister en physique, école Normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran, (Algérie), (2010/2011).
- [81] Ouled Ali Mohammed, «Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se₂ Appliquée aux cellules photovoltaïques», Mémoire de Magister en physique, école Normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran, (Algérie), (2010/2011).
- [82] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [83] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, «an Augmented Plane wave plus orbital's program for calculating crystal properties», Vienna University of Technology, (Austria) (2001).
- [84] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [85] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136** (1964) 864. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. **45**. (1992) 13244.
- [86] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. **45**. (1992) 13244.
- [87] F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009).

- [88]] ReguiegSoumia, «Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation Comme Couche absorbante dans la cellule solaire», Mémoire de Magister en physique, université Abou-Bekrbelkaid-Tlemcen, (Algérie), (2012).
- [89] Bennacer. Hamza, Contribution au développement des nouvelles cellules solaire à base des semi-conducteurs composés", thèse doctorat en science, université DL de Sidi Bel abbes, 2015.
- [90] Ouahrani Tarik, "Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-LAPW", thèse de doctorat en physique, Université de Tlemcen, 2011.
- [91] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka and Joachim Luitz, "Wien2k An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", User's Guide, WIEN2k 14.2, (release 10/15/2014), Vienna University of Technology, Inst. of Physical and Theoretical Chemistry, Getreidemarkt 9/156, A-1060 Vienna/Austria.
- [92] Samia Lamraoui, "Etude des propriétés physico-chimiques de semi-conducteurs ternaires et calcul à partir de premiers principes", Thèse de doctorat en science, Université Badji Mokhtar – Annaba, (2014).
- [93] Suzuki, K., Kambara, T., Gondaira, K., Sato, K., Kondo, K., Teranishi, T.: J. Phys. Soc. Jpn. 39 (1975) 1310.
- [94] Brian R. Pamplin et al, Prog. Crystal Growth Charact. 1979. Vol. 1, pp. 331-387, doi:10.1016/0146-3535(79)90002-9.
- [95] J. E. Jaffe and Alex Zunger, Physical Review B, Vol 29, N° 4, p1882-1906, (1984).
- [96] Dechoucha Djamel, "Etude des propriétés électronique et optique linéaire pour la chalcopyrite CuAlTe₂", Mémoire Master en électronique, Université Mohamed-Boudiaf de M'sila, (2015).
- [97] Chami Sabah, «Etude théorique des propriétés électroniques, structurales et élastiques Des Semi-conducteurs et leurs super-réseaux», Mémoire de Magister en physique, Université de M'sila, (Algérie), (2009).
- [98] W. Horig and all, «Electrical and optical properties of CuGaTe₂», kristall und Technik, p229-242, sektion phisik und sektion chemie, fachbereich kristallographie der karl-marx-universität leipzig, (1979).
- [99] K. Djamel Eddine, «Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques Des Chalcopyrites CuInX₂ (X=S, Se, Te)», Mémoire de Magister en physique, Université Des Sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf-Oran, (Algérie), (2013).

- [100] Badr-Eddine Nabil Brahmi, «Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques Des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc», Thèse de Doctorat en Physique, université de Abou-Bekrbelkaid-Tlemcen, (Algérie), (2013).
- [101] M. Flores, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco and A. Martín Pendás, Phys. Rev. **B66**, (2002) 144112.
- [102] E. Francisco, M. A. Blanco and G. Sanjurjo, Phys. Rev. **B 63**, (2001) 094107.
- [103] J.I. Pankove, «Optical processing semiconductors», Dover, New York (1971).
- [104] Omar Meglali, «Etude de L'influence des Conditions de Dépôt sur les Propriétés Physico-Chimiques des Couches Minces $CuXY_2$ (X: Al, In; Y: Se, Te)», Thèse de doctorat En Physique, université de Constantine 1, (Algérie), (2014).
- [105] T. Peng and J. Piprek, Electronics Letters **32**, 24 (1996).
- [106] F. Wooten, «Optical Properties of Solids», Academic Press, New York and London, (1972).
- [107] Great Clarendon Street, «Optical Properties of Solids», University Press, New York and, USA, (2002).

الملخص

الكوبيرات هي مجموعة المواد الواعدة في ميدان الإلكترونيك "الإلكترونيك الضوئي أو البصري" بسبب امتيازها بخصائص الالكترونية ونظرية خطية وغير خطية من بين هذه المواد "شبه الموصل" من عائلة (Cu-III- VI₂) والتي أصبحت واسعة الاستعمال في البحث وتطوير الخلايا الشمسية الجديدة .

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الالكترونية والضوئية الخطية (CuGaTe₂) المستعملة كمادة داخل الخلايا الشمسية باستعمال طريقة (FP-LAPW), ضمن برنامج الحساب (Wien2k) الذي يعتمد على نظرية (DFT) من اجل حساب وتحليل خصائصها الالكترونية والضوئية .

الكلمات المفتاحية

الخلايا الشمسية - الخصائص الالكترونية - الخصائص الضوئية الخطية - (DFT) - (FP-LAPW) - الكوبيرات

Résumé

Chalcopyrite est un groupe de matériaux prometteurs dans le domaine de l'électronique. « l'électronique Optical ou optique ». En raison de sa distinction des propriétés électroniques et la théorie de linéaire et non linéaire. Parmi ces matériaux, semi-conducteur de la famille (Cu-III- VI₂) Ce qui est devenu largement utilisé dans la recherche et le développement de nouvelles cellules solaires.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés électroniques et optiques linéaires (CuGaTe₂) Utilisé comme matériau dans les cellules solaires selon la méthode (FP-LAPW) , dans le cadre du programme compte (Wien2k) ce qui est basé sur la théorie (DFT) pour calculer et analyser les propriétés électroniques et optiques.

Mots-clés

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

Abstract

Chalcopyrite is the promising material group in the domain of Electronics "Photovoltaic or visual" because of its privileged electronic properties "linear and nonlinear theory". Among these materials semi-connecter from the family (Cu-III-VI₂), which has become widely used in the research and development of new solar cells.

The purpose of this work is to study the linear and photovoltaic properties (CuGaTe₂) used as a solar cell material using the (FP-LAPW) method within the (Wien2k) calculation program, which is based on the DFT theory to calculate and analyze its electronic and optical properties.

key words

Solar cells - Electronic properties - Linear optical properties - (DFT) - (FP-LAPW) - Chalcopyrite