

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :



DOMAINE : Science De La Matière
FILIERE : Physique
OPTION : Sciences Des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: AOUINA ZAHIA

Intitulé

Calcul des propriétés électroniques et optiques
des semi-conducteurs

Soutenu le 07 / 06 /2017 devant le jury composé de:

Dr M.IBRIR	Université de M'sila	Président
Pr S.SAIB	Université de M'sila	Rapporteur
Pr N. BOUARISSA	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016/2017

Remerciements

Je remercie Allah tout puissant de nous avoir donné la force et le courage d'établir ce modeste travail.

Je tiens à remercier particulièrement mon encadreur "M^{me}.SAIB SALIMA ", qui je a accepté de superviser mon humble travail, qui a fourni des conseils judicieux et ainsi son exigence de rigueur. Ses compétences et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master.

Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa générosité et je la remercier de m'avoir orienté pour la réalisation de ce travail.

Je suis très reconnaissant au professeur Nadir bouarissa d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.

J'aussi remercie chaleureusement le professeur Miloud Ibrir d'avoir accepté de présider le jury et de me honorer de sa présence.

Mes remerciements vont également à tous les enseignants du département de physique qui n'ont pas ménagé leurs efforts.

Je ne saurais aussi oublier mes amis et mes collègues pour les beaux moments et pour leurs soutiens, leurs présences et leurs encouragements.

Ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près et qui nous ont aidés pour l'élaboration de ce mémoire.

Z, AOUIINA

Dédicace

Je dédie ce travail :

A la mémoire de mon père, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis.

A ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

A mes chères sœurs et A mes frères.

A toute famille Aouina.

A mes amis.

A ceux que j'aime.

Z. Aouina

II.1: Structure de type fluorine.....	18
II.2: Structure de type anti fluorine de composé K_2S/Rb_2S	20
III.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de k_2S et Rb_2S dans l'approximation GGA-PBE.....	26
III.2: structure de bande des composées K_2S et Rb_2S calculé en GGA-PBE	29
III.3: la densité d'état total et partielle du K_2S dans la structure anti fluorine obtenue par GGA-PBE.....	32
III.4: la densité d'état total et partielle du Rb_2S dans la structure anti fluorine obtenue par GGA-PBE.....	33
III.5: la partie imaginaire de la fonction diélectrique électronique de K_2S et Rb_2S en utilisant GGA-PBE.....	36
III.6: la partie réelle de la fonction diélectrique électronique de K_2S et Rb_2S en utilisant GGA-PBE.....	36
III.7: Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de K_2S et Rb_2S en utilisant GGA-PBE.....	37
III.8: Le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie de K_2S et Rb_2S en utilisant GGA-PBE.....	38
III.9: L'indice de réfraction en fonction des énergies des photons incidentes des composés K_2S et Rb_2S en utilisant GGA-PBE.....	38

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

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

I. 1. Introduction.....	4
I.1.1. Equation de Schrödinger.....	4
I.1.2. Approximation de Borne Oppenheimer.....	5
I.1.3.Approche de Hartree-Fock.....	6
I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	8
I.2.1.Approche de Thomas-Fermi.....	8
I.2.2.Equations de Kohn et sham.....	10
I.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation:(LDA et GGA)	11
I.3.1.Approximation de la densité locale (LDA)	11
I.3.2.Approximation du gradient généralisé (GGA).....	12
I.4. Le pseudo potentielle.....	13
I.4.1.Qu'est-ce qu'un pseudo-potentiel.....	13
I.4.2.Pseudo-potentiels modernes: les pseudo- potentiels ab-initio.....	14
Références bibliographiques.....	16

Chapitre 2:Description des composées utilisées

II.1. Introduction	18
II.2. Structure type fluorine CaF_2	18
II.3. Structure anti fluorine	19
II.4. Sulfure de potassium K_2S	20
II.4.1.Structure cristallin de K_2S	20
II.4.2.Synthèse et réactions.....	20

II.4.3.Utilisation en pratique.....	21
II.5.Sulfure de rubidium Rb₂S.....	21
II.5.1.Structure cristallin de Rb ₂ S.....	22
II.5.2.Synthèse et réactions.....	22
Références bibliographiques.....	23
Chapitre III: Résultats et discussions	
III.1.Introduction.....	24
III.2.Détailes et techniques de travail.....	24
III.3. .Propriété structurales.....	24
III.4.Propriété électroniques.....	28
III.4.1.Structure de bande	28
III.4.2. Densités d'états électroniques	30
III.5.Proprétés optiques.....	34
III.5.1.La fonction Diélectrique.....	34
III.5.2.Coefficient d'absorption.....	37
III.5.3.Cofficient d'extinction.....	37
III.5.4.Indice de réfraction.....	38
Références bibliographiques.....	39
Conclusion générale	40



Introduction générale

Introduction générale

La physique du solide a connu dans les cinquante dernières années un essor impressionnant de par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides. Ceci a permis la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, dans des nouvelles technologies, mais aussi de mieux comprendre l'organisation de la matière au sein de structures formées d'atomes ordonnés, à l'échelle atomique.

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels soient les domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement biomatériaux, énergie etc).

Le Sulfure de Potassium K_2S et Sulfure de Rubidium Rb_2S sont des composés inorganiques, ont un intérêt croissant dû à leur application en bijouterie et les feux d'artifice.

Grâce aux énormes progrès de la technologie moderne des ordinateurs, il a été possible de mener des théories permettant une bonne description des phases solides, de leurs structures électroniques et de leurs propriétés optiques au moyen de méthodes *ab-initio*. Les atouts de ces méthodes sont leurs prédictibilités et la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et d'atteindre des zones thermodynamiques inaccessibles à l'expérience, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoires.

Les méthodes *Ab-initio* [1] ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces méthodes de calcul *Ab-initio* sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voire même dangereuse, destructive ou polluante.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, électronique et optiques des composés K_2S et Rb_2S , cristallisant dans la phase anti fluorine, dans les conditions normales (température et pression nulles). Afin de le réaliser, nous allons employer le code de calcul *ABINIT* [2]. Ce programme est basé sur la théorie de la

fonctionnelle de la densité (DFT), il permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamental du système.

Après avoir fait apparaître l'importance technologique des composés K_2S et Rb_2S et l'intérêt de la simulation numérique. Notre travail sera composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous présenterons un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est à la base des méthodes moderne de calcul de structures électronique, qui utilise la densité électronique comme variable fondamentale, ou tous les grandeurs physiques sont exprimés en fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham [3].

Dans le deuxième chapitre, nous tentons d'exposer quelque notions fondamentales sur les composés étudiés (K_2S et Rb_2S), on a défini leurs structures, synthèses et l'utilisation de ces composés.

Enfin, nous exposons dans le troisième chapitre les résultats de nos calculs de différentes propriétés pour les composés K_2S et Rb_2S et leurs interprétations.

Finalement, nous terminons notre travail par une conclusion résumant l'ensemble des résultats.

Références bibliographiques:

- [1] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hatree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems, Springer-Verlag, (1986).
- [2] ABINIT: First Principe approach to material and nano-system properties, Computer Physics communications, 180, 2582 (2009).
- [3] W. Kohn and L. J. Schm, Phys. Rev 140(41) 1133(1965).



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

I.1.Introduction:

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissants.

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 des équations de cette dernière équation est extrêmement difficile, pour cette raison des approximations doivent être faites.

I.1.1.Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base des théoriciens physico-chimistes. Elle permet de trouver l'énergie totale et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné [1].

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi=E\Psi \quad (I.1).$$

Tel que :E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde Ψ . H est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électroniques d'interactions, répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions , électrons) et donné par la relation suivant:

$$H=T_e+T_N+V_{eN}+V_{ee}+V_{NN} \quad (I.2).$$

L'opérateur hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle:

T_e =est l'énergie cinétique des électrons.

T_N =est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} =est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

V_{NN} =est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

V_{eN} =est l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux.

Les formules utilisées sont exprimées en unités atomiques (U.a) pour simplifier l'écriture des équations ($\hbar^2=e^2=m=4\pi\epsilon_0=1$); On écrit ce hamiltonien pour un système ayant N noyant et n électrons.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (I.3).$$

Où : r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j.

M_A : est la masse du noyau.

R_{AB} : est la distance entre le noyau A et le noyau B.

Z_A, Z_B : les nombres atomiques des noyaux A et B.

Les énergies propre et les fonctions d'ondes propres sont données par la résolution de l'équation de Schrödinger (I.1), la solution générale de l'équation (I.1) est impossible parce que l'équation de Schrödinger (I.1) contient $3(Z+1)N$ variable, N étant le nombre d'atomes du cristal dans 1cm^3 d'un solide cristallin on trouve presque 5.10^{24} atomes en posant $Z=14$ le nombre des variables sera égale 2.10^{24} [2]. Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution général pour cette équation ; cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique mais également à une impossibilité de le faire, car la mécanique ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernent un grand nombre de particules et trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un grand nombre des particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

I.1.2. Approximation de Born – Oppenheimer

Il est possible de simplifier l'équation de Schrödinger en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Pour l'atome d'hydrogène dont le noyau et plus léger, ce dernier est 1836 fois plus lourd que l'électron .les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation ils s'adoptent instantanément aux déplacements des premiers, les noyaux

apparaissent donc comme immobiles aux yeux électrons. Cette approximation est dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer [2]. On adoptant cette hypothèse. On peut simplifier notamment l'équation de Schrödinger puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $T_N=0$ et $V_{nn}=0$ On peut définir une fonction d'onde électronique Ψ_e qui dépende des coordonnées des noyaux que paramétriquement L'hamiltonien des électrons H_e donnée par :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \tag{I.4.}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \tag{I.5.}$$

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \tag{I.6.}$$

L'équation (I-6) obtenue qui décrit le problème à N corps, dont la résolution ne peut être qu'approximativement.

Un approche qui a eu du succès a été la réduction de l'équation (I.6) à une équation à seul corps, comme par exemple les équations de Hartree – Fock [3,4].

I.1.3.Approche de Hartree-Fock

En 1928, Hartree considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons [3,4].

L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens, chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \tag{I.7.}$$

$$\text{Avec } H_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \tag{I.8.}$$

Tel que :
$$U_i(\vec{r}_i) = \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A^o|} \quad (I.9).$$

C'est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (A)

R_A^o : Est la position fixe des noyaux (A).

$$V(\vec{r}_i) = \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.10).$$

C'est le champ effectif de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (I.11).$$

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

$V_N(\vec{r})$: Le potentiel d'interaction électron-toutes autre noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (I.12).$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonctions d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_n(\vec{r}_n) \quad (I.13).$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (I.14).$$

En 1930, *Fock* a démontré que la méthode de *Hartree* ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [4], en effet d'après le principe d'exclusion de *Pauli*; deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique, pour corriger ce défaut, *Fock* [5] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de *Pauli*, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminante de *Slater* [5]:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_n) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_n(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.15}).$$

Ces équations de *Hartree-Fock* sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons, et cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendant du temps) et de l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [6] et Fermi [7] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de la densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur.

I.2.1. Approche de Thomas-Fermi

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interactions dans un potentiel dépende de la distribution de la densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons, cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans le champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créé par l'ensemble des noyaux fixes [6].

L'énergie totale du système est la somme de:

- 1- l'énergie des électrons.
- 2- leurs interactions coulombiennes.
- 3- leurs interactions avec les noyaux.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie total, la théorie a fait une approximation très draconienne et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron

uniforme, on sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnée comme suite [7]:

$$E_c = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}} / 10m \quad (\text{I.16}).$$

Cette théorie permet d'écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction; comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ .

$$E = E(\rho) \quad (\text{I.17}).$$

Hohenberg et Kohn [8] ont montré que la vraie densité de l'état fondamental n'est autre que la densité qui minimise cette fonctionnelle.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.18}).$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin haut et bas.

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (\text{I.19}).$$

L'avantage essentiel de cette théorie est l'énorme simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger, car le problème à $3N$ variable est ramené à un problème d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions.

Nous sommes maintenant capables de déterminer la densité et toutes les propriétés de l'état fondamental par une simple recherche du minimum de l'énergie, ou l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de ρ . Elle s'écrit sous la forme:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{\text{ext}}(r)(\rho)(r) dr \quad (\text{I.20}).$$

Où $F(\rho)$ est une fonction universelle qui ne dépend pas du système et V_{ext} est le potentiel créé par les noyaux.

Malheureusement on ne connaît pas l'expression de la fonctionnelle $F(\rho)$

Il faut donc trouver une approximation de $F(\rho)$ qui explicite l'expression à minimiser.

Nous pouvons décomposer $F(\rho)$ sous la forme :

$$F(\rho) = T(\rho) + W(\rho) \tag{I.21}$$

Où T est l'énergie cinétique et W le terme d'interaction électronique. $W(\rho)$ peut lui-même s'écrire comme un terme de Hartree représentant l'énergie électrostatique classique d'une densité de charge ρ , plus des termes quantique E_{XC} .

$$W(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}(\rho) \tag{I.22}$$

Et l'énergie totale devient

$$E = T(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + E_{XC}(\rho) \tag{I.23}$$

Le terme d'énergie $E_{XC}(\rho)$ (énergie d'échange et de corrélation) contient tous les effets multiélectroniques.

I.2.2: Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [9] de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V_{ee}=0$) dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par N orbitales Ψ des électrons individuelles et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham [10] qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique.

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) \sum_i \psi_i^*(r) \tag{I.24}$$

Ce couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion orbitales en termes de base de fonction d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleur densité ρ à travers un cycle auto-cohérent. Kohn et Sham, ont montré que la vraie densité et donnée par la solution auto cohérent (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_{KS}^2(r) \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.25}).$$

$$\rho(r) = \sum_{\text{occupe}} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.26}).$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{I.27}).$$

avec:

$V_{XC}(r)$: le potentiel d'échange et de corrélation qui donnée par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I.28}).$$

et

$$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (\text{I.29}).$$

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

$$E(\rho) = \sum_{i \text{ occup}} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r)\rho(r) dr \quad (\text{I.30}).$$

I.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation : LDA et GGA

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_{XC}(\rho)$ et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

I.3.1. Approximation de la densité locale LDA

L'approximation de LDA est l'une des deux générales approximations mises à jour le traitement des systèmes poly électriques [11]: l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation de gradient généralisée (Generalized Gradient Approximation, GGA). Cette approximation de la LDA est utilisée comme un premier niveau d'approche pour le

calcul des potentiels d'XC et des contributions énergétiques (énergie) correspondes, pour des systèmes manifestants de très faibles variations de leurs densités.

L'idée base d'une telle approximation est liée au traitement du système polyélectronique inhomogène comme étant localement homogène [12,13,14] à travers sa division en volumes élémentaires de densités locales uniformes (constantes), la contribution de chacun de ces volumes à l'énergie d'XC est égale à celle d'un volume occupé par un gaz d'électrons homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivant :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (I.31).$$

Avec: $\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(r))$

Où: ε_{XC}^{hom} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ .

L'énergie d'échange et de corrélation ε_{XC} peut être décomposé en contribution d'échange ε_X et contribution de corrélation ε_C , telle que:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (I.32).$$

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de corrélation s'écrit:

$$E_{XC} = \frac{e^2}{2} \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (I.33).$$

I.3.2. Approximation du gradient généralisé GGA

La manière la plus normale d'améliorer LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité, en introduisant dans l'énergie d'échange -corrélation des termes dépendants du gradient de la densité.

Les fonctionnels non locaux, où dépend du gradient de la densité $\frac{d\rho(r)}{dr}$ fournissent une augmentation considérable de l'exactitude des énergies et des structures prévues, mais avec un coût plus. Parmi les fonctionnels non locaux sont: PW91(**Perdew-Wang**

Generalized-Gradient approximation)[15], PBE (**P**erdew-**B**urke-**E**rnzerhof Functional) [16] et RPBE (Revised Perdew –Burke-Ernzerhof) [17].

La plupart des corrections de LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\nabla\rho(r)$.

La GGA permet dans de nombreux cas de mieux d'écrire la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour la liaison faible. Elle a aussi tendance à mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité que la (LDA) [18]. L'énergie d'échange – corrélation par particule E_{XC} en (GGA) est une fonctionnelle des densités de charge locales et de leurs gradients s'écrivent de la manière suivante:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.34).$$

Où f est une fonctionnelle de la densité locale est son gradient.

I.4. Le pseudo potentiel

I.4.1. Qu'est-ce qu'un pseudo-potentiel ?

Comme nous l'avons dite précédemment, le but est de réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème. Nous avons déjà retiré avec l'approximation de Born-Oppenheimer toutes les variables liées aux noyaux des atomes. Il reste encore à traiter le nombre important d'électrons.

Une façon possible de simplifier le problème ,en particulier quand on veut utiliser une base d'ondes plans ,ce qui permet d'exploiter au mieux la symétrie translationnelle du cristal est alors de considérer deux groupes d'électrons :les électrons de cœur, chimiquement lents et les électrons de valence ,qui sont eux les acteurs principaux des réactions chimiques, de cette séparation ,on établit le modèle suivant : le pseudo-potentiel.il comprend toutes les interactions existantes entre le noyau et les électrons de valence, ainsi qu'entre les électrons de cœur et les électrons de valence.

Cette approximation permet de réduire grandement le nombre d'équations à résoudre, étant donné qu'on a réduit le nombre d'électrons dans notre système, cela permet aussi de

s'affranchir des résultats les plus localisés, qui nécessitent le plus grand nombre d'ondes planes. [19,20]

Cette solution a été pour la première fois par Fermi en 1934, et Heilmann proposa en 1935 un pseudo-potentiel pour le potassium de la forme [19,20] :

$$\omega(r) = -\frac{1}{r} + \frac{2.74}{r} e^{-1.16r} \quad (\text{I.35}).$$

Malgré tout, les pseudo-potentiels ne seront réellement utilisés qu'à partir des années 50, suite aux travaux de Philips et Kleinmann (pseudo-potentiels empiriques).

I.4.2. Pseudo-potentiels modernes : les pseudo-potentiels ab-initio

Aujourd'hui les physiciens utilisent ce qu'on appelle les pseudo-potentiels ab-initio. Le terme ab-initio en calcul physique signifie « à partir des principes premiers », c'est-à-dire sans paramètres ajustés sur l'expérience.

Les pseudo-potentiels ab-initio à conservation de norme (ceux que nous avons utilisés par la suite) sont des pseudo-potentiels que l'on a ajustés en gardant la densité de charge des électrons de cœur. Pour les électrons de valence, à partir d'un certain r_l (rayon de coupure), la pseudo-fonction d'onde doit coïncider avec la vraie fonction d'onde de valence

De plus la norme de la pseudo-fonction d'onde doit aussi être la même que celle de la fonction d'onde du système total. Tout cela se traduit par [19] [20]:

$$R_i^{pp}(r) = R_i^{AE}(r) \quad (\text{I.36}).$$

Ces conditions ne sont pas suffisantes pour déterminer de façon unique un pseudo-potentiel: il y a en effet beaucoup de « recettes » différentes pour obtenir des pseudo-potentiels à norme conservée.

Et parmi les pseudo-potentiels à norme conservée on a:

❖ Le pseudo-potentiel de Hartwigsen Geodeker Hutter

La partie locale du pseudo-potentiel est donnée par [21]:

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6 \right] \quad (\text{I.37}).$$

erf est la fonction erreur et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique, c.a.d. la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudo potentiel est donnée par:

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}(r) P_i^l(r) h_{i,j}^l P_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (\text{I.38}).$$

Où $Y_{l,m}$ sont les harmonique sphériques, l est le moment angulaire, et les projecteurs $P_i^l(r)$ sont gaussiens de la forme:

$$P_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l + \frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (\text{I.39}).$$

Γ représente la fonction Gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. Une caractéristique spéciale de ce pseudo potentiel est qu'il ajuste les paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont elles mêmes construites à partir de ces derniers.

Références bibliographiques

- [1] C. Kittel ; Introduction à la physique de l'état solide. 5^e édition Dunod.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree. Proc. Camb. Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61. 126 (1930); ibid 62, 795 (1930).
- [5] L. Fast, J.M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys. Rev. B 51 (1995) 17431.
- [6] Thomas, L. H. Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927).
- [7] Fermi, E. Z. Phys. 48, 73, 140 (1928).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133 (1965).
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [11] E. K. U. Gross, in DFT-I & TDFT-I & II International center for Theoretical physics, Trieste, (2000).
- [12] L. H. Thomas .Proc. Camb. Phi. soc. 23, 542 (1927).
- [13] E. Fermi, Z. Phys. 48, 13 (1928).
- [14] J. Kohanof, in Electronic Structure Calculation and First-principles Molecular Dynamics Simulations International center for Theoretical physics; Trieste, (1998).
- [15] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made simple", Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3868 (1996).

[17] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals", Phys. Rev. B 59, 7413-7421 (1999).

[18] G. Gracia, C. Elsesser, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B 46, 9829 (1992).

[19] C. Fiolhais, F. Nogueira, M. A. L. Marques, A premier in Density-Functional Theory, Lecture note in Physics, Vol. 620, Springer, Berlin, 2003, chapitre 1 et 6.

[20] Micael Oliveira, Relativistic effects in the optical response of low-dimensional structures: new developments and applications within a time-dependent density functional theory framework, University of Coimbra, 2008.

[21] Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).



Chapitre II:
Description des composées utilisées

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous faisons un rappel d'ordre général sur les semi-conducteurs; Sulfure de Potassium K_2S et Sulfure de Rubidium de famille I-VI qui sont les matériaux de base de structure anti-fluorine.

II.2. Structure type fluorine CaF_2

❖ Description de la structure

L'analyse par diffraction des RX a montré que la structure fluorine CaF_2 dérive de CsCl (Fig.II-1) elle peut être décrite par une maille cubique d'arête a dans laquelle les ions F^- occupent les sommets, les centres des faces, les milieux des arêtes et le centre du cube: soit un réseau cubique simple (CP) d'arête $a/2$. Les cations Ca^{2+} occupent les centres de la moitié des petits cubes d'arête $a/2$ en quinconce.

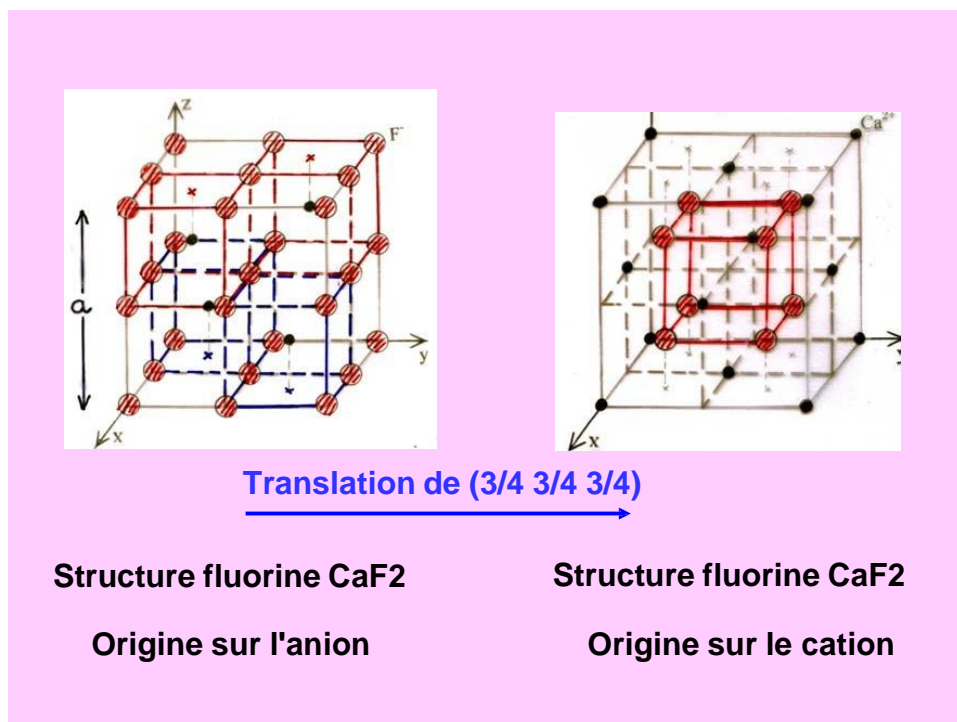


Figure.II.1:Structure de type fluorine.

❖ **Coordonnées réduites**

Origine sur l'anion:

F^- : (0 0 0) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2) (1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2) (1/2 1/2 1/2).

Ca^{+2} : (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4).

Si on fait une translation de type (3/4 3/4 3/4) on obtient les nouvelles coordonnées :

Origine sur le cation:

F^- : (3/4 3/4 3/4) (1/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 1/4) (1/4 3/4 3/4) (3/4 1/4 3/4) (3/4 3/4 1/4) (1/4 1/4 1/4).

Ca^{2+} : (0 0 0) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2).

L'examen de ces nouvelles coordonnées montre que la structure fluorine peut aussi être décrite par un réseau cubique dans lequel les cations Ca^{2+} sont situés aux sommets et aux centres des faces d'un cube d'arête a (CFC). Les anions F^- occupent les centres des 8 petits cubes d'arête $a/2$ (Fig.II-1). Les deux réseaux se déduisent l'un de l'autre par une translation de type (3/4 3/4 3/4).

❖ **Nombre de groupements formulaires**

La maille comprend 4 cations Ca^{2+} et 8 anions F^- . Il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires CaF_2 par maille.

❖ **Coordination**

Chaque cation Ca^{2+} est entouré de 8 anions F^- situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. Chaque anion F^- est entouré de 4 cations Ca^{2+} situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. Les indices de coordination sont donc 8 pour les cations Ca^{2+} et 4 pour les anions F^- (coordination 8-4).

Exemples:

Ce type de structure existe dans CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , $SrCl_2$, SnF_2 , PbF_2 , CeO_2 ...

II.3. Structure anti fluorine

Il existe une structure anti fluorine qui correspond à des solides de type M_2X : elle dérive de la structure fluorine par permutation des positions des anions et des cations. C'est le cas des oxydes, des sulfures, séléniures, tellures de lithium, sodium, potassium ainsi que Cu_2S , Cu_2Se ...

II.4.Sulfure de Potassium

Le **Sulfure de Potassium** est le composé inorganique de formule brute K_2S . Ce solide incolore n'est que très rarement rencontré naturellement car il réagit facilement et de manière irréversible avec l'eau en formant de l'hydrogène-Sulfure de Potassium (KSH) et de l'hydroxyde de potassium (KOH).

Le K_2S est un composé de masse molaire $110,262 \pm 0,005$ g/mol formé d'un élément métallique, le potassium ($Z=19, [Ne]3s^23p^64s^1$) et d'un semi-métallique, le soufre ($Z=16, [Ne]3s^23p^4$) [1].

II.4.1.Structure cristalline de K_2S

Le sulfure de potassium adopte une structure anti fluorine ce qui signifie que les petits ions K^+ occupent les sites tétraédriques des anions F^- dans la fluorine et les centres S^{2-} , plus gros, occupent les sites de coordination 8 des Ca^{2+} . Li_2S , Na_2S et Rb_2S cristallisent de la même façon [2].

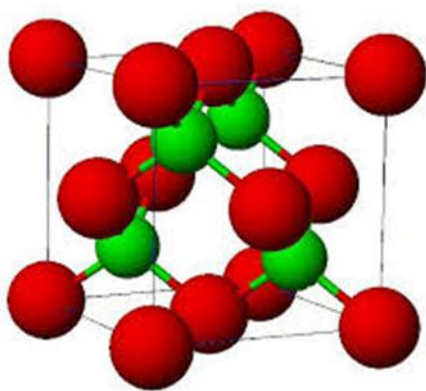
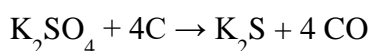
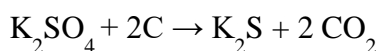


Figure.II.2:Structure de type anti fluorine (atome de soufre en rouge et K/Rb en vert).

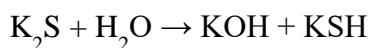
II.4.2.Synthèse et réactions

K_2S provient de la réaction du Potassium et du Soufre. En laboratoire, cette synthèse est généralement menée en combinant une solution de potassium dans l'ammoniac anhydre avec du soufre élémentaire.

Il peut également être produit par chauffage du sulfate de potassium, K_2SO_4 avec du charbon:



Ce sel contient des anions S^{2-} qui sont très basiques et qui s'hydrolysent complètement selon l'équation suivante :



Pour de nombreuses raisons, cette réaction est sans conséquence puisque le mélange des ions SH^- et OH^- se comporte comme une source de S^{2-} . Les autres sulfures de métal alcalin se comportent de façon similaire [2].

II.4.3. Utilisation en pratique

On peut utiliser le sulfure de potassium on deux domaines importante comme:

- ❖ **Utilisation dans les feux d'artifice:** Du sulfure de potassium se forme lorsque de la poudre noire est brûlée. Il est un intermédiaire important dans de nombreux effets pyrotechniques, tels que le *Senko Hanabi* et certaines formulations de paillettes [3].
- ❖ **Utilisation en bijouterie:** Il peut donner toutes sortes de teintes à l'argent (orange, rouge, bleu..).

II.5. Sulfure de rubidium

Le **Sulfure de Rubidium** est le composé inorganique de formule brute Rb_2S . Ce solide blanc, fond sans décomposition. Thermiquement stable. Rb_2S en poudre anhydre pyrophoriques dans l'air sec. Il est facilement soluble dans l'eau (l'hydrolyse forte d'anion). Réactive, oxydé dans l'air humide. Décomposés par les acides forts. Agent réducteur typique .

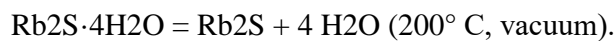
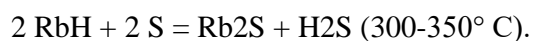
Le Rb_2S est un composé de masse molaire $202,996 \pm 0,005 \text{ g/mol}$ formé d'un élément métallique, le Rubidium ($Z=37, [\text{Ne}]4s^24p^65s^1$) et d'un semi-métallique, le Soufre ($Z=16, [\text{Ne}]3s^23p^4$).

II.5.1. Structure cristallin de Rb₂S

Le Sulfure de Rubidium adopte une structure anti fluorite ce qui signifie que les petits ions Rb⁺ occupent les sites tétraédriques des anions F⁻ dans la fluorine et les centres S²⁻, plus gros, occupent les sites de coordination 8 des Ca²⁺. Li₂S, Na₂S et K₂S cristallisent de la même façon [2].

II.5.2. Synthèse et réactions

Rb₂S provient de la réaction du rubidium et du soufre.



Références bibliographiques

[1] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykevich, *Electronique des semi-conducteurs*, Moscou, (1978).

[2] a et b Holleman, A. F.; Wiberg, E.; *"Inorganic Chemistry"* Academic Press: San Diego, 2001. (ISBN 0-12-352651-5).

[3] Shimizu, Takeo. *"Fireworks: the Art, Science, and Technique."* Pyrotechnica Publications: Austin, 1981. (ISBN 0-929388-05-4).



Chapitre III:
Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qu'on a obtenus et la discussion sur les propriétés structurales, électroniques ainsi que les propriétés optiques des composés semi-conducteurs K_2S et Rb_2S en utilisant le code ABINIT.

III.2. Détails et techniques de Calcul

Dans ce travail les calculs des propriétés physiques (structurales, électroniques et optiques) des composés K_2S et Rb_2S sont effectués par la méthode des pseudo potentiels proposé par Hartwigzen-Geodeker-Hutter (PP.HGH) qui est basé sur la formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1,2], cette méthode est implémentée dans le code ABINIT, ce dernier est actuellement très utilisé dans les calculs des structures électroniques des matériaux car ses résultats sont dans la plupart des cas comparables à ceux de l'expérience. Pour les propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation est utilisé dans l'approche de la fonctionnelle de gradient généralisé paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE).

Dans cette étude nous avons effectué trois ajustements:

- Un choix sur l'énergie de coupure (cutoff energy) E_{cut} pour assurer la convergence de l'énergie totale E_T .
- Un échantillonnage de la première zone de Brillouin par des points K suffisamment nombreux et bien placés.
- Un nombre suffisant de bandes électroniques.

Le nombre de points K et la valeur de l'énergie de coupure E_C sont déduits par des tests de convergences sur l'énergie totale. L'intégration de la zone de Brillouin est remplacé par une sommation discrète sur un ensemble de points -K spéciaux: (nkpt=8x8x8, $E_{cut}=80$ Hartree)

III.3. Propriétés structurales

La première étape dans ce type de calculs, est l'optimisation des paramètres structuraux d'un matériaux étudié à savoir le paramètre du réseau et le module de compressibilité. Cette étape est très importante, car elle va nous permettre d'accéder au calcul des autres propriétés (les propriétés électroniques et optiques).

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' , nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs de paramètre de réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre (a_0 , B , B') sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [3] donnée par:

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[v \left(\frac{v_0}{v} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.1}).$$

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

La compressibilité B est déterminé par:

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

P est la pression et V est le volume.

Où :

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

Alors que :

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

Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation GGA-PBE pour les deux composés K_2S et Rb_2S .

On a utilisé les pseudos potentiels de HGH, les états de valence des atomes, K: $3s^2 3p^6 4s^1$, Rb: $4s^2 4p^6 5s^1$, et S: $3s^2 3p^4$.

Le paramètre de la maille à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe E(V).

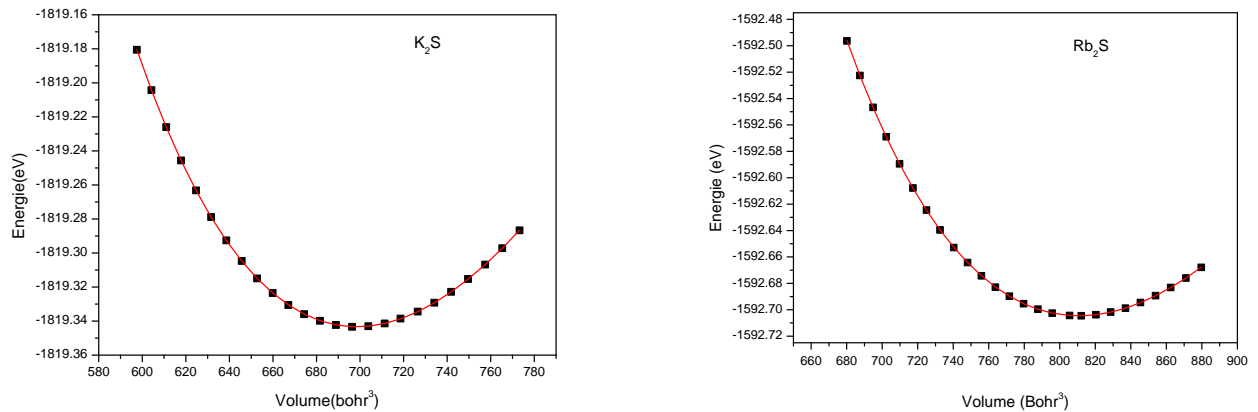


Figure.III.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de K_2S et Rb_2S respectivement, dans l'approximation GGA-PBE.

Dans le tableau (III.1); nous avons rassemblé toutes les propriétés structurales à l'équilibre statiques telles que le paramètre de maille a_0 ; le module de compressibilité B, sa dérivée B' et la valeur de l'énergie pour les composés K_2S et Rb_2S en utilisant l'approximation GGA-PBE. Nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales et les valeurs d'autres prédictions théoriques.

Tableau III.1: Paramètre de réseau (a) et module de compressibilité (B) et sa dérivé et l'énergie à l'équilibre de composés K_2S et Rb_2S .

K_2S	a (Å)	B (GPa)	B'	E (eV)
Présent	7.45042339	18.2	4.23551	-1819.34336
Autres références	7.626 [5]	29.41 [5]	/	-43549.916 [5]
	6.981 [5]	28.67 [5]		-43303.531 [5]
	7.066 [5]	26.09 [5]		-43383.342 [5]
	7.779 [5]	21.48 [5]		-43487.997 [5]
Expériences	7.391 [4]	/	/	/

Rb ₂ S	a (Å)	B(GPa)	B'	E(eV)
Présent	7.8301106	15.6	4.22035	-1592.70461
Autres références	8.249 [5]	15.04 [5]	/	-12104.862 [5]
	7.624 [5]	25.67 [5]		-12072.644 [5]
	7.723 [5]	24.26 [5]		-12069.093 [5]
	7.649 [5]	21.45 [5]		-12112.889 [5]
Expériences	7.650 [4]	/	/	/

D'après nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivantes:

- ❖ Le paramètre de maille calculé par l'approximation GGA-PBE est en bon accord avec les résultats théoriques rapportés dans la référence [5] et les données expérimentales [4] pour les deux composées K₂S et Rb₂S, l'erreur relative ($\Delta a/a$) de K₂S et Rb₂S et respectivement de 0.79% et 2.30%.
- ❖ Le module de compressibilité B pour les composés K₂S et Rb₂S calculé par l'approximation GGA-PBE est sou-estimé par rapport aux valeurs obtenus dans la référence [5] avec une différence relative de 18.02% pour le composé K₂S et 3.58% pour le Rb₂S, cette différence due à l'utilisation des différentes méthodes de calcul et différents potentiels d'échange et de corrélation.
- ❖ Pour l'énergie à l'équilibre E₀, on a tenu compte les états de valence seulement, la cause qui influe sur nos résultats et qui interprète la différence entre nos valeurs et les valeurs des autres références [5]. on peut interpréter aussi cette différence par l'utilisation de divers schèmes de échanges de corrélation.
- ❖ On observe que le paramètre de réseau évalue en augmentant le nombre atomique des éléments K et Rb par contre le facteur de compressibilité diminue et sa dérivée augmente, donc la dureté du matériau augmente.
- ❖ Il est bien connu que le produit de module de compression et le volume de la maille élémentaire, pour les deux composées est constante, nos résultats le confirme.

III.4. Propriétés électroniques

III.4.1. La structure de bandes

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés au calcul des structures de bandes relatives aux composées K_2S et Rb_2S en considérant les paramètres du réseau optimisés. Les calculs ont été réalisés le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin dans le but de déterminer les valeurs des gaps énergétiques de ces matériaux.

On définit le gap d'énergie fondamental comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation GGA-PBE. La figure (III.2) représente les structures de bande des matériaux K_2S et Rb_2S . Nous remarquons pour les deux composées K_2S et Rb_2S , que le maximum de la bande de valence se trouve au point X et le minimum de la bande de conduction se trouve au point Γ . En conséquence, ces composés sont des semi-conducteurs à gap indirect ($X-\Gamma$) dans la phase anti-fluorine.

Nos résultats sont comparés avec les données théoriques disponibles dans le tableau (III.2). Nous notons que nos résultats obtenus par (GGA-PBE) sont en accord avec ceux des autres références théoriques. On remarque aussi que le gap énergétique de composé K_2S est supérieur de celle de Rb_2S .

Nous pouvons dire que pour les deux structures de bandes de composés K_2S et Rb_2S , les bandes de valences présentent moins de dispersion que les bandes de conduction, Ceci est dû au fait que les électrons dans les bandes de conduction sont plus libres donc moins localisés. On remarque une large bande entre les structure de bande de valence centrée au voisinage de niveau de Fermi et celle centrées au voisinage de -10eV pour le composé Rb_2S et -12.5 pour le composé K_2S qui peut être interprété par l'effet de champ due aux autres électrons de bande de valence.

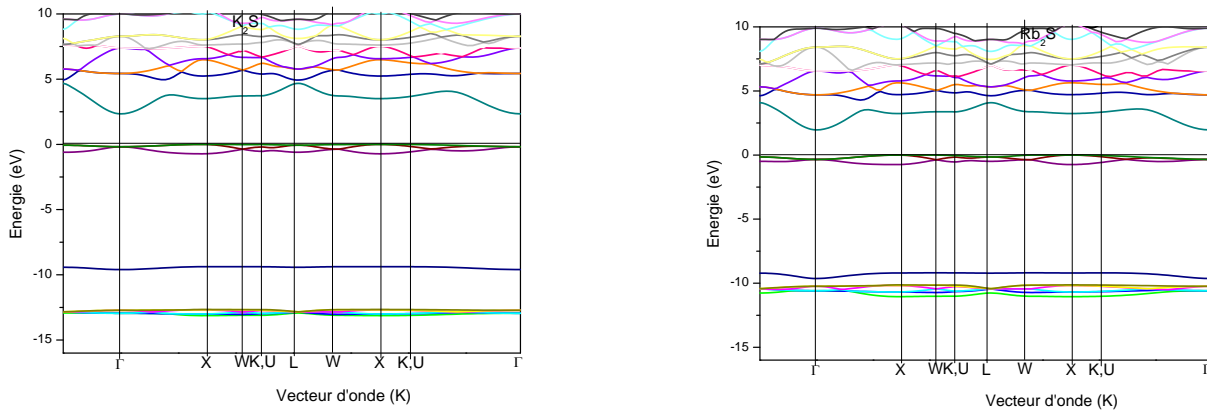


Figure III.2: structure de bande des composées K_2S et Rb_2S calculé en GGA-PBE. Les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie sont rapportées dans le tableau (III.2).

	$L_{13} - X_{12}$	$\Gamma_{13} - X_{12}$	$W_{13} - X_{12}$	$X_{13} - X_{12}$	$K, U_{13} - X_{12}$	$\Gamma_{13} - \Gamma_{12}$
K_2S	4.68068	2.34025	3.7147	3.50788	3.72802	2.52267
Autres références	-	2.464	-	-	-	2.683
	$L_{13} - X_{12}$	$\Gamma_{13} - X_{12}$	$W_{13} - X_{12}$	$X_{13} - X_{12}$	$K, U_{13} - X_{12}$	$\Gamma_{13} - \Gamma_{12}$
Rb_2S	4.08685	1.96136	3.37623	3.23914	3.37354	2.32252
Autres références	-	2.348	-	-	-	2.795

Tableau III.2: Les valeurs de gaps (eV) pour les composées K_2S et Rb_2S dans la phase anti-fluorine en utilisant l'approximation GGA-PBE.

III.4.2. Densités d'état électroniques

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction [6].

Donc pour déterminer la nature de la structure électronique de bande, nous avons calculé les densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composées K_2S et Rb_2S dans la phase anti-fluorine.

Les figures (III.3-III.4) illustrent les densités des états totales et partielles de composées K_2S et Rb_2S obtenues par l'approximation GGA-PBE. Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états projetées sur des orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d, f).

❖ Pour le composé K_2S on remarque:

- ✓ Dans la bande de valence, au-dessous du niveau de Fermi, le premier pic situé dans l'intervalle $[-30.09; -29.20]$ est de largeur de 0.88 eV est due principalement à l'hybridation des états K(s) avec S(s).
- ✓ Suite d'un deuxième pic compris entre -13.51eV et -12.25eV et de largeur 1.26 eV est due à l'hybridation des états K(p) et S(s).
- ✓ De plus, le troisième pic se trouve dans l'intervalle $[-9.95; -8.96]$ de largeur 0.99 eV est dominé essentiellement par les électrons de K(f) et S(f).
- ✓ Le quatrième pic qui suit est compris à l'intervalle $[-1.05; 0]$ de largeur 1.05eV est dominée par K (d, f) et la contribution de S(s, d).
- ✓ Dans la bande de conduction, le première pic est situé à l'intervalle $[2.34; 4.68]$ de largeur de 2.34eV est dominée essentiellement par les électrons de K (d, f) et de S (d, f) et suit d'un autre pic de largeur de 1.07eV situé à l'intervalle $[4.84; 5.89]$ dominé par la contribution des électrons des orbitales (d, f) de K et (d, f) de S.

❖ Pour le composé Rb_2S , on peut distinguer:

Les courbes de densité d'états électroniques se caractérisent par deux parties séparées par le niveau de Fermi E_F ; elles sont représentées entre -37.5 et 10 eV. La courbe de densité d'états (TDOS) du composé Rb_2S est dominée par 5 régions (pics) :

- ✓ Le premier pic dans la bande de valence centré entre -26.83 et -25.93 eV de largeur 0.89 eV, correspond aux états électroniques de types (s) de Rubidium et (s) de Soufre.
- ✓ Le deuxième situé dans la gamme (-11.40 à -8.78 eV) de largeur de 2.62 eV, due à la contribution des états électroniques de types (p, f) de Rb et S.
- ✓ Le troisième, se trouve entre -1.06 et 0 eV, correspond aux états électroniques (d, f) de Rb et S.
- ✓ Dans la bande de conduction, on trouve deux pics; le premier situé dans l'intervalle [1.95;4.18] et le deuxième dans [4.42;5.32] essentiellement dominant par les états électroniques (d, f) de Rb et S.

D'après l'analyse des courbes des densités d'états on peut conclure que le type de liaison de composés K_2S et Rb_2S est ionique pour les deux composés.

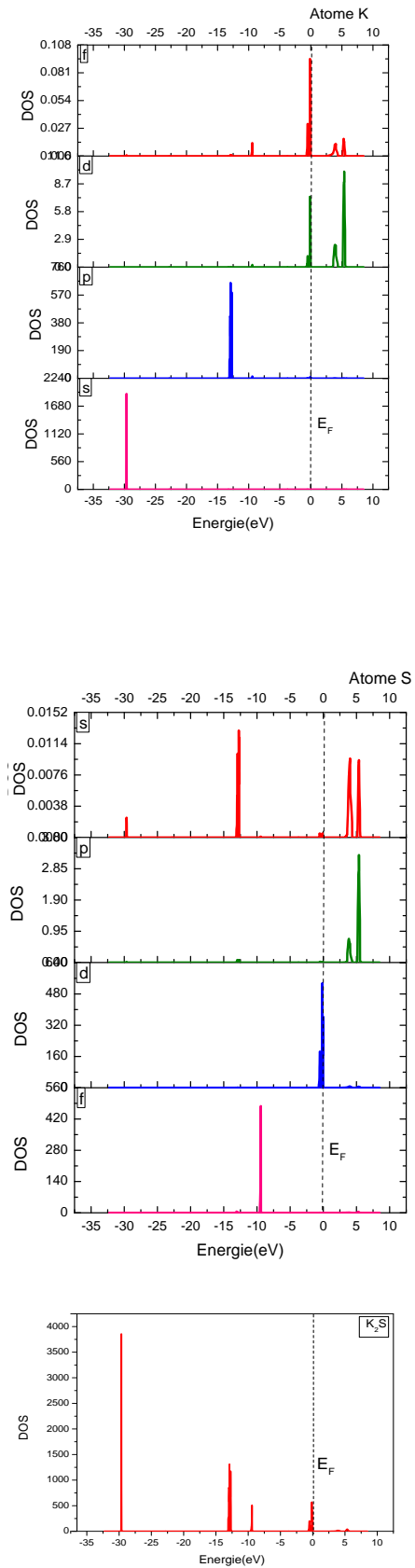


Figure.III.3: la densité d'état total et partielle du K_2S dans la structure anti fluorine obtenue par la GGA-PBE.

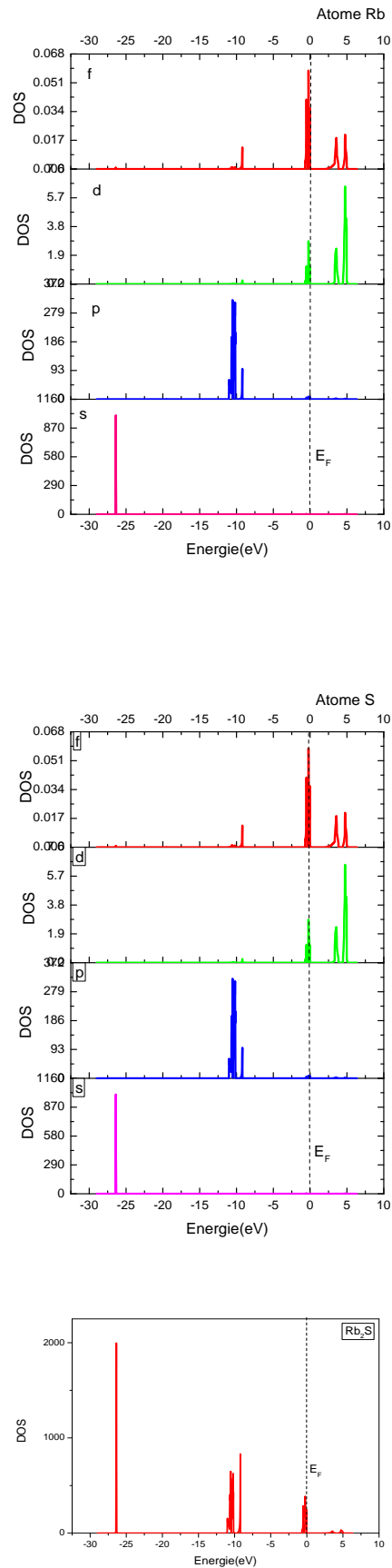


Figure.III.4: la densité d'état totale et partielle du Rb₂S dans la structure anti fluorine obtenue par la GGA-PBE.

III.5. Propriétés optiques

Dans cette section, nous allons présenter les propriétés optiques des composés K_2S et Rb_2S . à savoir l'absorption, la réflectivité, le coefficient d'extinction...etc. à l'aide des méthodes ab initio implémenté dans le code ABINIT en utilisant l'approximation GGA-PBE.

III.5.1. La fonction Diélectrique

Pour calculer les transitions optiques inter bandes possibles, directes et indirectes dans un matériau à l'état solide, il faut calculer les composantes du tenseur diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$. En raison de la symétrie de la structure cubique du cristal de composé, qui peut être considéré comme isotrope en ce qui concerne la propagation de la lumière, par conséquent, nous avons besoin de calculer une seule composante du tenseur diélectrique.

La dépendance de la partie imaginaire de fonction diélectrique complexe, $\varepsilon_2(\omega)$ des photons incidentes de fréquence (ω) est donné par [7].

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi n^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{ZB} |M_{cv}(\omega)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k \quad (\text{III.5}).$$

Où l'intégrale est bornée par la première zone de Brillouin, $M_{cv}(k) = \langle u_{ck} | \delta \cdot \nabla | u_{vk} \rangle$ sont les éléments des moments dipolaires et δ est le potentiel vecteur définissant le champ électrique. $M_{cv}(k)$ sont les éléments de matrice pour les transitions directes entre les états de bande de valence $|u_{vk}\rangle$ et les états de la bande de conduction $\langle u_{ck}|$. L'énergie de transition correspondante à ces états :

$$\hbar\omega_{cv} = E_c(k) - E_v(k) \quad (\text{III.6}).$$

La partie réelle de la fonction diélectrique peut être obtenu à partir de la partie imaginaire en utilisant la relation de Kramers-Kroning [8] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.7}).$$

Où P est la valeur principale de l'intégrale. Afin de calculer avec précision $\varepsilon_1(\omega)$ et d'assurer la convergence, nous avons calculé $\varepsilon_2(\omega)$ avec une énergie de coupure de 80 eV. Les calculs pour les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été effectués en utilisant un échantillonnage de k-points de 8x8x8 et un nombre de bandes de 50.

A partir de la connaissance des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, différents paramètres optiques peuvent être calculés. Nous avons calculé la réflectivité en utilisant la formule de Fresnel:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{III.8}).$$

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ sont explicitement calculés à partir des relations suivantes:

$$I(\omega) = 2\omega \left(\frac{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{III.9}).$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.10}).$$

Le coefficient d'extinction k et l'indice de réfraction n calculés à partir des expressions:

$$k(\omega) = \left(\frac{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{III.11}).$$

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

A partir de la connaissance de deux parties de fonction diélectriques réelles et imaginaires, calculées par l'approximation GGA-PBE nous pouvons déterminer différents paramètres optiques, comme la réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption des composés étudiés.

La figure (III.5) représente les parties imaginaires des fonctions diélectriques des composés K_2S et Rb_2S en fonction de l'énergie de photons incidents, la figure montre beaucoup de pics

et la contribution la plus importante des pics c'est le pic qui correspond à d'énergie de 5.44 eV pour le composé de K_2S et 4.97 eV pour le Rb_2S et ces énergies correspondent aux transitions électroniques (L3V-L2C), (K,U2V-K,U2C) respectivement des composés K_2S et Rb_2S .

La figure (III.6) représente les parties réelles de fonction diélectriques des deux matériaux K_2S et Rb_2S , dont l'énergie des photons incidents s'étendant jusqu'à 8 eV, on remarque un décalage entre la partie réelle de composé K_2S et la partie réelle de composé Rb_2S , qui peut interpréter par la différence de valeurs de gap d'énergie de deux composés.

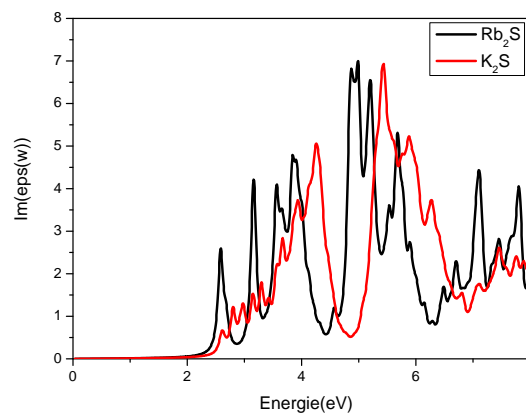


Figure III.5: la partie imaginaire de la fonction diélectrique électronique de K_2S et Rb_2S en utilisant GGA-PBE.

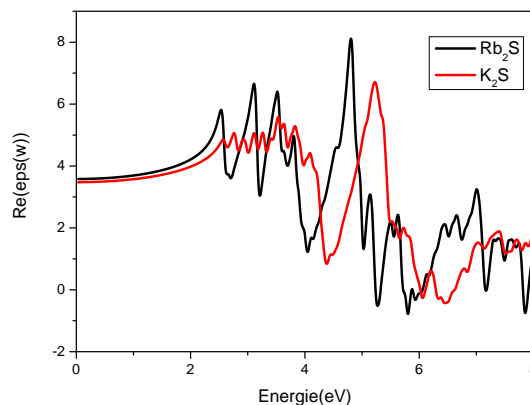


Figure.III.6: la partie réelle de fonction diélectrique électronique de K_2S et Rb_2S en utilisant GGA-PBE.

III.5.2. Coefficient d'absorption

L'évolution des coefficients d'absorption; obtenus par l'approximation GGA-PBE dans la gamme d'énergie de 0 à 8eV sont reportés dans la figure (III.7) pour les deux composées K_2S et Rb_2S . On remarque que les coefficients d'absorption égale à zéro ont été observés pour les photons possédant des énergies inférieurs à la bande interdite. On remarque que les coefficients d'absorption sont trop faible dans la région ultraviolet, une valeur de 0.545 et 2.10 à l'énergie de photons de 2.612eV et 2.59eV a été trouvé pour K_2S et Rb_2S respectivement.

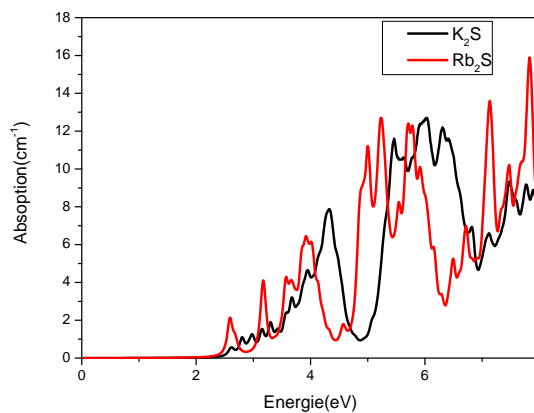


Figure III.7: Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de K_2S et Rb_2S en utilisant GGA-PBE.

III.5.3. Coefficient d'extinction

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est montré sur la figure (III.8). La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et qui correspond aux énergies 5.23eV et 5.46eV respectivement pour les composées Rb_2S et K_2S correspond au zéro de $\varepsilon_1(\omega)$ (voir la figure III.6). L'énergie ou le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.

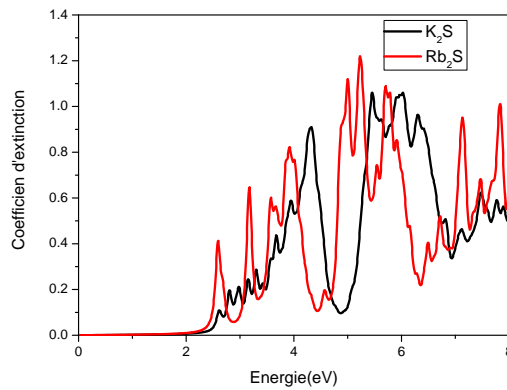


Figure III.8: Le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie de K_2S et Rb_2S en utilisant GGA-PBE.

III.5.4.L'indice de réfraction

L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des composés K_2S et Rb_2S est présenté dans la figure (III.9). On remarque que les valeurs maximales de l'indice de réfraction pour les deux composés sont en bon accord avec les valeurs maximales de parties réelles et imaginaires de fonction diélectrique; ce dernier est reliée directement aux fonctions diélectriques, on remarque aussi que l'indice de réfraction de composé Rb_2S ($n(w)=2.08$) est supérieur de l'indice de réfraction de composé K_2S ($n(w)=1.89$).

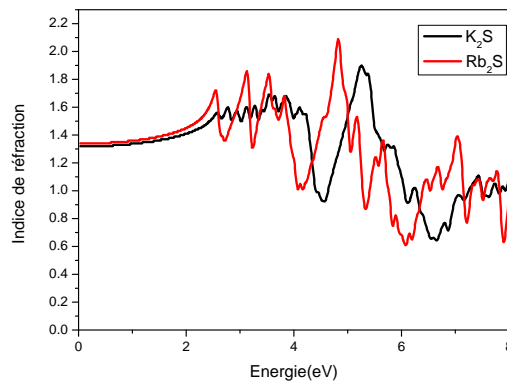


Figure.III.9:L'indice de réfraction en fonction des énergies des photons incidentes des composés K_2S et Rb_2S en utilisant GGA-PBE.

Références bibliographiques

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 A1133 (1965).
- [3] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [4] E. Zintl, A. Harder, and B. Dauth, Z. Electrochem. 40, 588 (1934).
- [5] J.C. Shon, Z. Cancarevic, and M. Jansen, J. Chem. Phys. 121, 2289 (2004).
- [6] R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, J. Appl. Phys. 83, 8065 (1998).
- [7] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comp. Phys. Commun. 175,1 (2006).
- [8] F. Wooten, Optical properties of solids. Academic Press, New York, (1972).



Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce rapport de mémoire, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés Sulfure de Potassium K_2S et Sulfure de Rubidium Rb_2S . nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la méthode des pseudo-potentiel, en utilisant l'approche de gradient généralisé GGA-PBE implémenté dans le code ABINIT.

Les principaux résultats obtenus sont:

Propriétés structurales:

Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés tel que le paramètre de réseau a_0 calculé à l'équilibre, qui est en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles. Le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression P sont trouvés aussi en bonne concordance avec ceux calculés par d'autres travaux théoriques.

Propriétés électroniques

- ❖ Notre calcul de structure de bande calculé pour les deux composés K_2S et Rb_2S montre que les deux matériaux possèdent un gap indirecte ($X-\Gamma$).
- ❖ Les origines des bandes de valence et de conduction des composés K_2S et Rb_2S ont été étudiées et analysées en calculant la densité d'état totale et partielle par l'approximation GGA-PBE.

Propriétés optiques:

Les résultats servent comme références suite à l'absence des données expérimentales et théoriques.

En général, La comparaison de nos résultats avec les résultats théoriques et expérimentaux précédents montre, un bon accord ce qui confirme la fiabilité de notre méthode utilisée.

Résumé :

Dans ce mémoire, nous avons effectué une étude ab-initio basée sur la méthode de pseudo potentiel sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) pour le terme du potentiel d'échange et corrélation (XC) afin d'étudier les propriétés structurales et les propriétés électroniques et optiques des composés semi-conducteurs K_2S et Rb_2S . Nos résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Mots clés: calcul Ab-initio, pseudo potentiel, DFT, K_2S , Rb_2S .

Abstract:

In this brief, we performed ab-initio study based on the pseudo potential (PP-HGH) under the formalism of the functional theory of density (DFT), using the generalized gradient approximation (GGA-PBE) for the term of the potential for exchange and correlation (XC) to study the structural properties , electronics properties and optical properties of the compounds K_2S and Rb_2S .

Our results are in good agreement with the experimental and theoretical results available.

Key words: Ab-initio calculation, pseudo-potential, DFT, K_2S , Rb_2S .

ملخص :

في هذا العمل أجرينا الدراسة باستخدام المبدأ الأول ab-initio وتستند هذه الدراسة على طريقة الكمون الكاذب (PP)، والتي تركز على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في تقريب التدرج معمم (GGA-PBE) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC) بغية حساب الخواص البنوية، الخصائص الالكترونية والخواص الضوئية للمركبين K_2S و Rb_2S .

نتائج المحاكاة هي على اتفاق جيد مع النتائج التجريبية و الحسابات النظرية المتاحة.

الكلمات المفتاحية: حساب ab-initio، الكمون الكاذب، K_2S , Rb_2S , DFT.