

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° : ME07/2019



DOMAINE : SCIENCES TECHNOLOGIE  
FILIERE : ELECTRONIQUE  
OPTION : MICRO-ELECTRONIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme du Master Académique

Par:

LAALMI Abdeselem  
HADJ BELKACEM Mohammed

Intitulé

**Etude des propriétés optoélectroniques du  
ternaire semi-conducteur  $ZnSnP_2$   
Application photovoltaïque**

**Soutenu devant le jury composé de:**

Dr. BOUCHAMA Idris	Université de M'sila	Président
Dr. BENNACER Hamza	Université de M'sila	Rapporteur
Dr. ZIANE Mohamed Issam	CRTSE-Alger	Co- Rapporteur
Dr. BOURAS Mounir	Université de M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2018 /2019**



والصلاة والسلام على أشرف

المرسلين

# Dédicace

Louange à Allah et prières et paix soient sur le Messager d'Allah.

Je dédie ce modeste travail à :

- À celui qui me doit crédit à mon père.
- Ma très chère mère qui m'a soutenue durant toute ma vie.
- À ma grand-mère, qu'Allah prolonge sa vie .
- À mes frères et mes sœurs.
- À toute ma famille.
- À tous les étudiants du grand sud dans université de M'sila.
- À tous mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

**Abdeselem**

# Dédicace

Louange à Allah et prières et paix soient sur le Messager d'Allah.

Je dédie ce modeste travail à :

- À celui qui me doit crédit à mon père.
- Ma très chère mère qui m'a soutenue durant toute ma  
vie.
- À mes frères et mes sœurs.
- À toute ma famille.
- À tous les étudiants du grand sud dans les universités  
de M'sila, D'oran et Sidi Bel Abbese.
- À tous mes amis.

**Mohammed**

# Remerciements

Nous remercions ALLAH de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail "Merci, mon ALLAH".

Fidèle à la parole du Messager d'Allah "Qui n'a pas remercié les gens n'a pas remercié ALLAH "

Avant tout, nous remercions chaleureusement l'Université de Mohamed BOUDIAF de M'sila.

Je tiens à remercier très vivement monsieur BENNACER Hamza (Université de M'Sila), qui à proposé et dirigé ce travail de Master .et pour ses compétences et ses bonnes directives . Nos remerciements s'étendent également à tous nos enseignants durant les années des études. A nos familles surtout mon père et ma mère 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 $\text{ZnSnP}_2$

I.1. Introduction.....3  
I.2. La structure des matériaux chalcopyrites II-IV- $\text{V}_2$ .....3  
I.3. Les Avantages des chalcopyrites.....5  
I.4. Les propriétés optiques.....6  
I.5. Conclusion.....7  
I.6. Références Chapitre I .....7

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

II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT).....10  
    II.1.1. Introduction.....10  
    II.1.2. L'équation de Schrödinger.....10  
    II.1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....11  
    II.1.4. L'approximation de Hartree.....12  
    II.1.5. Principe de La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....14  
        II.1.5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....14  
        II.1.5.2. Les équations de Kohn-Sham.....15  
        II.1.5.3. Résolution de l'échange et de corrélation.....18  
II.2. La méthode de calcul FP-LAPW.....22  
    II.2.1. Introduction.....22  
    II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....23  
        II.2.2.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....23  
        II.2.2.b. Principe de la méthode LAPW.....26  
    II.2.3. Le rôle de la linéarisation [49].....27

## Sommaire

---

II.2.4.Développement en orbitales locales.....	27
II.2.4.1. La méthode LAPW+LO.....	28
II.2.4.2. La méthode APW+lo.....	28
II.2.5. Le concept de la méthode FP-LAPW.....	29
II.3. Le code Wien2k.....	30
II.3.1. Introduction.....	30
II.3.2.Initialisation de calcul.....	30
II.3.3.Structure du code Wien2k.....	32
II.4.Conclusion.....	33
II.5. Références Chapitre II.....	33

### **Chapitre III : Résultats et Discussion**

III.1. Introduction.....	38
III.2. Détails de calcul.....	38
III.3. La structure cristalline du composé ZnSnP <sub>2</sub> .....	39
III.4. Propriétés électroniques.....	41
III.4.1. La structure de bande.....	41
III.5.Les propriétés optiques.....	42
III.5.1. La fonction diélectrique.....	42
III.5.2. Le Coefficient d'absorption.....	44
III.5.3. L'indice de réfraction.....	45
III.5.4. La réflectivité.....	46
III.6. Conclusion.....	48
III.7. Références Chapitre III.....	48
Conclusion générale.....	50

## Liste des figures

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure .I.1.</b>	Les chalcopyrites II-IV-V2 et leurs analogues binaires III-V.	<b>03</b>
<b>Figure .I.2.</b>	Le site anionique et le déplacement latéral $u$ dans la structure chalcopyrite $ABC_2$	<b>05</b>
<b>Figure .I.3.</b>	Les valeurs expérimentales du déplacement latéral $u$ (le paramètre interne) versus les valeurs calculées pour quelques chalcopyrites	<b>05</b>
<b>Chapitre II</b>		
<b>Figure .II.1.</b>	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	<b>18</b>
<b>Figure .II.2.</b>	Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la Fonctionnelle de la Densité.	<b>21</b>
<b>Figure .II.3.</b>	Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total, et (b) Potential muffin-tin.	<b>23</b>
<b>Figure .II.4.</b>	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en Région Interstitielle.	<b>24</b>
<b>Figure .II.5.</b>	Structure du code Wien2k.	<b>32</b>
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure .III.1.</b>	La structure cristalline du $ZnSnP_2$ .	<b>39</b>
<b>Figure .III.2.</b>	l'interface graphique du code de calcul wien2k.	<b>40</b>
<b>Figure .III.3.</b>	La structure de bandes électroniques calculée pour le $ZnSnP_2$ .	<b>42</b>
<b>Figure .III.4.</b>	La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le $ZnSnP_2$ .	<b>43</b>
<b>Figure .III.5.</b>	La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le $ZnSnP_2$ .	<b>44</b>
<b>Figure .III.6.</b>	Le Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ du $ZnSnP_2$ .	<b>45</b>
<b>Figure .III.7.</b>	L'indice de réfraction $n(\omega)$ de $ZnSnP_2$ .	<b>46</b>
<b>Figure .III.8.</b>	L'indice de réflectivité $R(\omega)$ de $ZnSnP_2$ .	<b>47</b>

## Liste des figures

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I</b>		
<b>Tableau .I.1.</b>	paramètres de maille pour quelques chalcopyrites de type II-IV-V <sub>2</sub> .	<b>4</b>
<b>Tableau .I.2.</b>	Positions des atomes de (II, IV, V) dans la maille chalcopyrite du (II-IV-V <sub>2</sub> ).	<b>4</b>
<b>Tableau .I.3.</b>	Caractéristiques de quelques chalcopyrites ternaires.	<b>6</b>
<b>Chapitre III</b>		
<b>Tableau .III.1.</b>	Les paramètres de convergence inclus dans le calcul pour le composé ZnSnP <sub>2</sub> .	<b>39</b>
<b>Tableau .III.2.</b>	Les paramètres structuraux obtenus	<b>40</b>
<b>Tableau .III.3.</b>	La valeur de gap énergétique calculé avec l'approximation TBmBJ.	<b>41</b>
<b>Tableau .III.4.</b>	La valeur statique de la partie réel $\epsilon_1(0)$ et la valeur statique de l'indice de réfraction $n(0)$ calculées avec l'approximation TB-mBJ.	<b>43</b>
<b>Tableau .III.5.</b>	La valeur de l'indice de réflectivité $R(0)$ avec l'approximation TB-mBJ.	<b>47</b>

# Introduction Générale

## Introduction Générale

---

La recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés physico-chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, donc avant d'employer les matériaux dans l'industrie, il faut s'assurer la qualité de leurs propriétés physico-chimiques. Cependant, la compréhension de ces propriétés 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 prometteurs 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 trouve la famille de  $\text{ZnSnP}_2$  qui est largement utilisée ces dernières années dans la recherche et le développement des nouvelles cellules solaires. Les cellules solaires à base de ces matériaux atteignent des rendements très élevés, elles sont très stables et leur durée de vie est très élevée. Ils sont considérés comme une classe importante des matériaux et cela grâce à l'ajustement de leur paramètre du réseau, le gap énergétique, l'indice de réfraction, les constantes optiques et d'autres paramètres physiques [1].

Le programme utilisé dans ce travail est le programme Wien2k. Développé par Blaha et Schwarz depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne, basé sur la méthode FP-LAPW.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses trois approximations de l'énergie d'échange et de corrélation: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA)[2]. Notre objectif dans ce mémoire est l'extraction des propriétés structurales, optoélectroniques du chalcopyrite  $\text{ZnSnP}_2$  dans le but de les moduler dans des structures photovoltaïques en couches minces ou bien en multijonctions..

Dans ce cadre, ce travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres plus une introduction et conclusion.

- ✓ Dans le premier chapitre, nous exposons des généralités sur le matériau  $\text{ZnSnP}_2$ .
- ✓ Dans le deuxième chapitre nous avons présenté la technique ab-initio utilisée. C'est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) qui l'une des méthodes les plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure

## Introduction Générale

---

électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

- ✓ Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de la simulation, leurs .

# Chapitre I

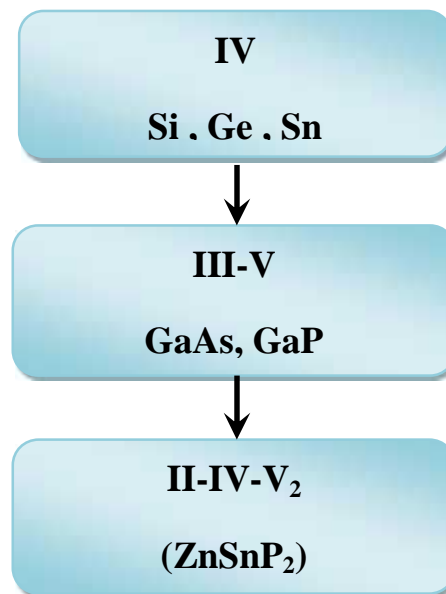
## Généralités sur le Matériau $\text{ZnSnP}_2$

## I.1. Introduction

Les ternaires chalcopyrites de type II-IV-V<sub>2</sub> (II, IV, et V représentent des éléments dans les colonnes correspondantes du tableau périodique), ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années, vu l'importance de leurs propriétés physico-chimiques (électroniques et optiques) dans plusieurs secteurs technologiques et notamment les applications photovoltaïques, diodes électroluminescentes, et la conversion de fréquence [3].

## I.2. La structure des matériaux chalcopyrites II-IV-V<sub>2</sub>

Les chalcopyrites de type (II-IV-V<sub>2</sub>) se cristallisent dans le système cristallin tétragonale ou (a=b et c ≠ a, α = β = γ = 90°), avec le groupe d'espace  $I\bar{4}2d$ . Généralement les chalcopyrites (II-IV-V<sub>2</sub>) sont composés d'un mélange entre deux structures Zinblende de type binaires III-V voir la figure .I.1. , introduit un changement de groupe de symétrie du (F43m) au  $I\bar{4}2d$  caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux. En doublant son cube le long de l'axe z qui devient l'axe c de la structure chalcopyrite. Dans les cristaux chalcopyrites les plus réels structure chalcopyrite, le rapport c/a est approximativement égal à 2. Pour une idéale (c=2a). [4,5]



**Figure .I.1.** Les chalcopyrites II-IV-V<sub>2</sub> et leurs analogues binaires III-V.

Dans le tableau .I.1. nous présentons quelques valeurs pour des paramètres de maille des quelques chalcopyrites.

**Tableau .I.1.** paramètres de maille pour quelques chalcopyrites de type II-IV-V<sub>2</sub>

Composé	a=b(A°)	C(A°)	c/a	u
MgSiP2	5.700	9.408	1.650	0.288
MgSiSb2	5.954 (GGA)	10.800	1.814	0.286
	5.885 (LDA)	10.569	1.796	0.285
BeSiP2	5.100	10.173	1.994	0.234
BeGeAs2	5.370	10.873	2.025	0.2177
BeSnP2	5.380	10.816	2.010	0.1935

Dans le tableau (I.2), nous présentons les coordonnées des différents atomes (II, IV, V) dans la maille élémentaire de type (II-IV-V<sub>2</sub>) à structure chalcopyrite [6, 7].

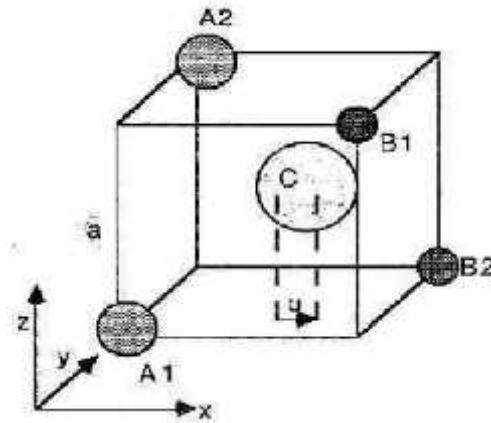
**Tableau .I.2.** Positions des atomes de (II, IV, V) dans la maille chalcopyrite du (II-IV-V<sub>2</sub>)

II	(0, 0, 0)	(0, 1/2, 1/4)
IV	(1/2, 1/2, 0) (0, 0, 1/2)	(1/2, 0, 1/4) (0, 1/2, 3/4)
V	(u, 1/4, 1/8) (-1/4, u, -1/8)	(u, -1/4, 1/8) (1/4, -u, -1/8)

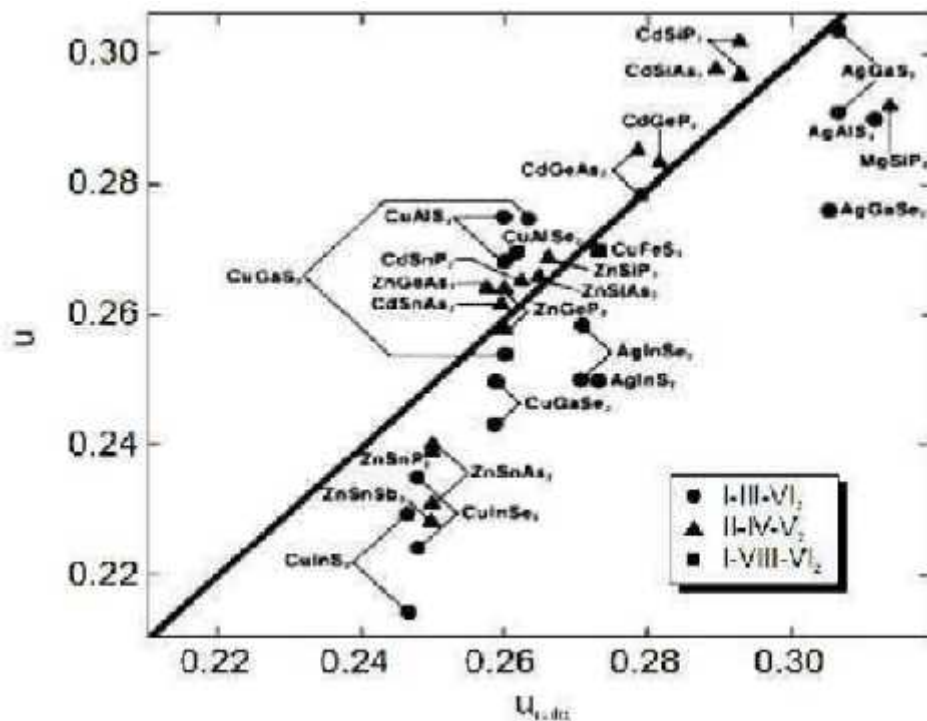
Avec :  $u$  le déplacement de l'anion de sa position idéale dans une structure chalcopyrite s'écrit sous la forme :

$$u = 1/4 + ( \quad / a^2 ) \quad (I-1)$$

: est l'écart des longueurs de liaisons [8].



**Figure .I.2.** Le site anionique et le déplacement latéral  $u$  dans la structure chalcopyrite  $ABC_2$  [9,10].



**Figure .I.3.** Les valeurs expérimentales du déplacement latéral  $u$  (le paramètre interne) versus les valeurs calculées pour quelques chalcopyrites [11,12].

### I.3. Les Avantages des chalcopyrites

Parmi les avantages des chalcopyrites on cite:

1-Ils sont fabriqués en couches minces, ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homo, et hétérojonction.

2-Souvent, ce sont des semi-conducteurs à gap direct, et ils ont une énergie de gap située dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. On peut dire que l'importance de ces matériaux réside dans leurs applications en

optoélectroniques, en particulier dans le visible, et l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires, les diodes électroluminescentes, ou les détecteurs infrarouges [2].

#### I.4. Les propriétés optiques

Les différentes façons dont la lumière interagit avec la matière sont l'absorption, la transmission, la réflexion, l'indice de réfraction, la diffusion ou l'émission. Ces propriétés dépendent de l'énergie. L'étude des propriétés optiques des solides est un outil puissant pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux car la dépendance énergétique des propriétés optiques est liée à la structure de la bande. Par conséquent, des informations sur les valeurs propres d'énergie et la fonction propre d'énergie sont nécessaires pour calculer les propriétés optiques dépendantes de la fréquence, et l'énergie. La propriété optique de quelques matériaux chalcopyrite de type II-IV-V<sub>2</sub> sont comparées dans le tableau :

**Tableau .I.3.** Caractéristiques de quelques chalcopyrites ternaires [4,5,13,14].

Composé	$\frac{c}{a} = \frac{c}{2a}$	E <sub>g</sub> (eV)	ε(0)	$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon(0)}$	$\frac{R(\omega)}{R}$
ZnSiP <sub>2</sub>	0.966(LDA)	1.881(mBJ)	8.321(x)- 8.308(z)	2.885 (x)- 2.882 (z)	0.235(x)- 0.235(z)
ZnGeP <sub>2</sub>	0.980(LDA)	1.742(mBJ)	8.530(x)- 8.550(z)	5.921(x)- 5.925(z)	0.240(x)- 5.921(z)
MgSiP <sub>2</sub>	0.860	2.00 (mBJ)	-	2.826	0.228
MgSiSb <sub>2</sub>	0.907(GGA) 0.898(LDA)	0.826(GGA) 0.823(LDA)	-	3.783(x)- 3.849(z)	0.339(x)- 0.345(z)
MgSiP <sub>2</sub>	0.893(GGA) 0.889(LDA)	1.20(GGA) 1.80(mBJ)	-	3.386(x)- 3.373(z)	0.296(x) - 0.295(z)

Avec :

$\eta$  Le rapport de distorsion.

$n$  L'indice de réfraction.

$R$  La réflexion[15].

## I.5. Conclusion

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans des plusieurs domaines et applications, surtout pour des applications dans la photonique, l'optoélectronique et l'optique. Dans ce chapitre on a abordé quelques généralités concernant les matériaux chalcopyrites, ses structures cristallines, ainsi que ses utilisations dans les domaines d'actualité.

## I.6. Références chapitre I

- [1].Dachoucha.Djamel « Etude des propriétés électronique et optique linéaire pour le chalcopyrite  $\text{CuAlTe}_2$  » Université Mohamed Boudiaf - M'sila (2015).
- [2] Reguieg Soumia, «Etude et modélisation du composé  $\text{CuInS}_2$  pour son utilisation comme Couche absorbante dans la cellule solaire», Mémoire de Magister en physique, Université Abou-Bekrbelkaid-Tlemcen,(Algérie),(2012).
- [3] Goodman, C. H. L. (1957). "A New Group of Compounds with Diamond type (Chalcopyrite) Structure." *Nature* 179: 828.
- [4] David L. Jones, (1974) .“ The Leaching of Chalcopyrite“, Thèse de doctorat, University of British Columbia, Vancouver 8, Canada.
- [5] Dietz, N. and F. L. Madarasz. (2007). "Confined nonlinear II-IV-V<sub>2</sub> waveguide structures for compact chemical and biological sensors.":207-232.
- [6] Kocak, B., et al. (2017). "Structural and Thermoelectronic Properties of Chalcopyrite  $\text{MgSiX}_2$  (X= P, As, Sb)." *Journal of Electronic Materials* 46(1): 247-264.
- [7] Fahad, S., et al. (2015). "Structural, elastic, electronic, bonding, and optical properties of  $\text{BeAZ}_2$  (A= Si, Ge, Sn; Z= P, As) chalcopyrites." *Journal of Alloys and Compounds* 646: 211-222.
- [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] Olivier Brisson, “Elaboration et caractérisation de monocristaux de  $\text{AgGaX}_2$  (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).

[10] Selmane Emna, "Synthèse et caractérisation du ternaire chalcopyrite CuAlS<sub>2</sub>", Mémoire en chimie Minérale, Université de Tunis II, (1992).

[11] Brian R. Pamplin et al, Prog. Crystal Growth Charact. 1979. Vol. 1, pp. 331-387, doi: 10.1016/0146-3535(79)90002-9.

[12] J. E. Jaffe and Alex Zunger, Physical Review B, Vol 29, N° 4, p1882 -1906, (1984).

[13] IBRAHIM, M., et al. (2017). "STRUCTURAL PARAMETERS AND OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF Mg-IV-V<sub>2</sub> (IV= Si, Ge, Sn AND V= P, As) COMPOUNDS." Surface Review and Letters: 1850108.

[14] BENNACER Hamza Optik 159 (2018) 229-2-14 .

[15] Jaffe, J. and A. Zunger (1984). "Electronic structure of the ternary pnictide semiconductors ZnSiP<sub>2</sub>, ZnGeP<sub>2</sub>, ZnSnP<sub>2</sub>, ZnSiAs<sub>2</sub>, and MgSiP<sub>2</sub>." Physical Review B 30(2): 741.

# **Chapitre II**

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

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

### II.1.1.Introduction

L'objectif principal de la théorie de la densité fonctionnelle DFT est le remplacement d'emplois. Onde électronique multi-ondes (étude de la structure d'un matériau par des méthodes traditionnelles) [1], par Dans ce chapitre, nous avons choisi de parler de DFT. Pour que cette méthode fasse partie des méthodes ab-initio qui est un puissant prédicteur avec les propriétés physiques et chimiques des matériaux. La décision est basée principalement Equations de la mécanique quantique, en particulier celle de Schrödinger. Décision Cette dernière équation est encore très difficile, ce qui conduit à des arrondis multiples Pour faciliter la résolution de cette équation maitresse plus facile.

### II.1.2. L'équation de Schrödinger

Le comportement de très petites molécules est contrôlé Tels que Les électrons et le noyau atomique spécifiquement par l'équation de base de ce dernier, L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique quantique, Tels que la loi de Newton en physique classique. La description du phénomène a été trouvée Varie différemment en optique quantique (lasers) et en physique atomique (Supraconductivité, condensation de Boost-Einstein), et de la technologie électronique (semi-conducteurs). Conducteurs, transistors, mémoires), physique des plasmas, astrophysique, microscopie Electronique, neutrons, chimie ou biologie ..., D'un point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger semble poser problème Par contre, il est très sensible, car il a des aspects équivalents et hyperboliques. [2]

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

Avec :

**E** : est l'énergie totale du système

**Ψ** : sa fonction d'onde (fonction propre)

**H** : son hamiltonien

Pour un système composé de N ions de R J coordonnées de charge Z, de masse M et de n électrons de r i coordonnées et de masse m .l'Hamiltonien Ainsi, le cristal hamiltonien produit exactement l'existence de forces de réaction

électrostatiques: soit Contraste ou attraction en fonction de la charge des particules (ions, électrons, noyaux, etc.)[3] .

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

Avec:

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

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

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

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

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

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

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

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

### II.1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

La masse des ions étant quelques milliers de fois plus importante que celle des électrons, ces derniers se déplacent beaucoup plus rapidement que les premiers. Les

échelles de temps fixées par le déplacement des électrons sont donc bien plus petites que celles fixées par le mouvement des ions. Une première approximation consiste alors à découpler le mouvement des électrons de celui des ions (les électrons relaxent instantanément dans leur état d'énergie minimal après le déplacement d'un ion) [4]. Il est possible de simplifier l'équation de Schrödinger en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Pour l'atome d'hydrogène dont le noyau est le plus léger, ce dernier est 1836 fois plus lourd que l'électron [5]. Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons. C'est l'hamiltonien des électrons  $H_e$  donné par:

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

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

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

Avec  $\Psi_e$  l'état propre et l'énergie propre du système de  $N_e$  électrons.

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

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

Cette approximation permet de réduire le problème à  $(N + n)$  corps à un problème à  $n$  électrons. Néanmoins sa taille demeure trop importante pour qu'il puisse être résolu. Et 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.1.4. L'approximation de Hartree

Historiquement, la méthode de décision proposée par Hartree est à l'origine. Les dernières méthodes sont principalement utilisées en chimie des solides [6]. Alors que nous supposons que chaque électron se déplace indépendamment dans le champ moyen créé par les électrons et autres noyaux. Donc nous revenons au problème lié à un grand nombre d'électrons est le problème d'un électron. Peut être écrit comme une somme de Hamiltoniens décrivant chacun le comportement d'un électron [7].

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

Nous tirons deux conclusions importantes de cette approximation basée sur les électrons libres, ce qui revient à ignorer Interactions entre les électrons et les états de spin. Ils sont:

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [8] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

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

Le compte précédent montre que chaque fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{r})$ , pour réduire le pouvoir Signifie  $\langle H \rangle$ , le même est une solution pour une équation différentielle pour le second ordre qui contient la forme De l'équation de Schrödinger à une particule:

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

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

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

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

Ou :

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

Pour chaque densité électronique au point  $\mathbf{r}'$ , il existe  $N$  équations de la forme (II-9), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(\mathbf{r})$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par

conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées[8].

### II.1.5. Principe de La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux phases [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Que la puissance d'un système électronique puisse s'exprimer en fonction de sa densité. C'est en fait une vieille idée qui remonte principalement aux travaux de Thomas [9] et de Fermi [10]. L'utilisation de la densité électronique comme variable primaire a été utilisée pour décrire les caractéristiques du système, mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [11]. La densité électronique  $n(r)$  étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en  $r$ . On a [12] :

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

Et :

$$\int_{R^3} n(r) = N_e \quad \text{(II-13)}$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, a été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998) [3][13].

#### II.1.5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

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

##### II.1.5.1. a. Le premier théorème

Cette théorème montre qu'il existe une correspondance entre la densité électronique de l'état  $n_0(r)$  et le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  et donc entre  $n_{fond}(r)$  et la fonction d'onde  $\Psi_{fond}$ , la densité électronique  $n(r)$  est la seule fonction requise pour obtenir toutes les propriétés électroniques de tout système.

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

Avec :

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

Où:

$F_{HK} = [\dots_{fnd}]$ : La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\dots]$ : L'énergie cinétique.

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

### II.1.5.1. b. *Le deuxième théorème*

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie  $E(\dots)$  est minimum quand une densité électronique quelconque  $\dots[r]$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $\dots_{fnd}(r)$ .

$$E(\dots_{fnd}) = \text{Min}E(\dots) \quad (\text{II-16})$$

Donc, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai  $\dots_{test}$  définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai  $\Psi_{test}$ . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

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

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange-corrélation restent toujours inconnues, Où toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système  $E(r)$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle FH.K[ ] pour un système à N électrons interagissant ?

### II.1.5.2. Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) [14] propose une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $\mathbf{V}(\mathbf{r})$  et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif  $\mathbf{V}_{\text{eff}}$ . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

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

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

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

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

$$V_{xc} [\dots(\vec{\mathbf{r}})] = \frac{uE_{xc} [\dots]}{u\dots(\vec{\mathbf{r}})} \quad (\text{II-20})$$

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

$$E_{xc} [\dots] = F_{HK} [\dots] - \frac{e^2}{8fV_0} \int d^3r' \frac{\dots(\vec{\mathbf{r}}')\dots(\vec{\mathbf{r}})}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|} - T_{\text{fond}} [\dots] \quad (\text{II-21})$$

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

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

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

Par le problème plus simple:

$$E' \begin{cases} H_{ks}\{\vec{r}\}v\{\vec{r}\} \Leftrightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}\right)\psi_j(\vec{r}) = v_j\psi_j(\vec{r}) \\ \dots_{fond}(\vec{r}) = \sum_j^N \left| \psi_j(\vec{r}) \right|^2 \end{cases} \quad (II-23)$$

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

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

C'est la troisième équation de Schrödinger.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental figure .II.1. Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

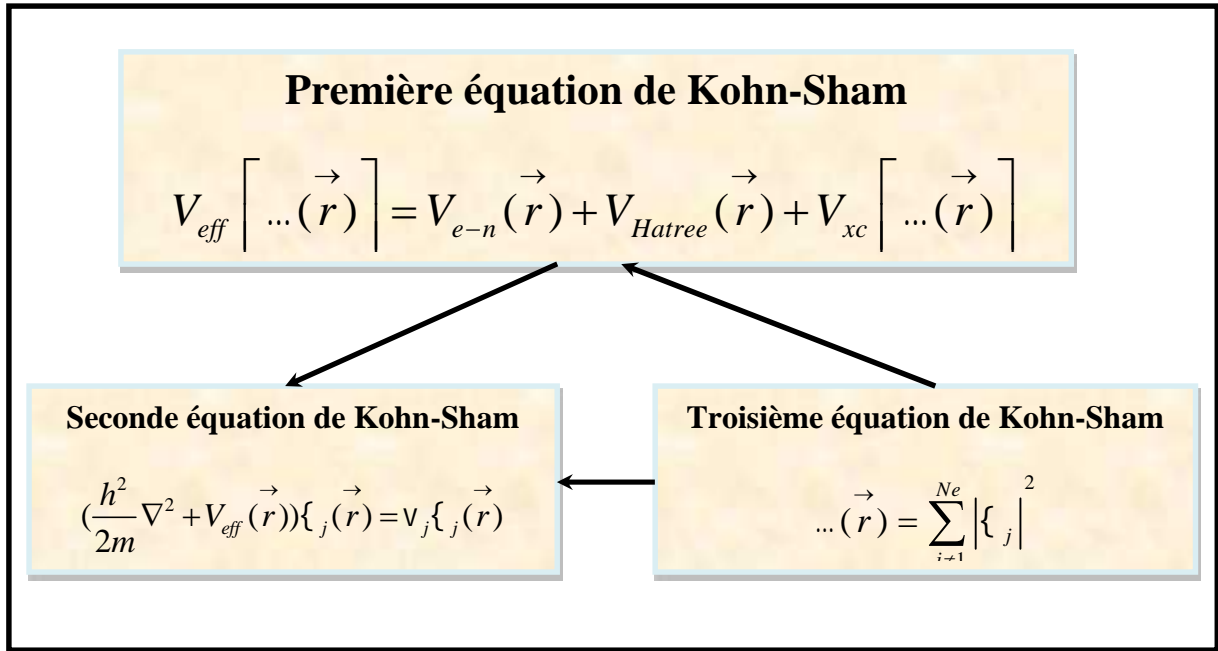


Figure.II.1. Interdépendance des équations de Kohn-Sham .

**II.1.5.3. Résolution de l'échange et de corrélation**

Il existe trois approximations très courantes pour traiter le terme  $V_{xc}$

**II.1.5.3.a. L'approximation de la densité locale (LDA)**

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange-corrélation est la Local density Approximation, ou LDA. Cette approximation consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction ou est constante) ; par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement) [15]. L'énergie d'échange et corrélation

$E_{xc}^{LDA}$  s'exprime alors de la manière suivant:

$$E_{xc}^{LDA}[\dots] = \int \dots(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[\dots(\vec{r})] d\vec{r} \tag{II-24}$$

Où:  $\mathcal{E}_{xc}$  représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\dots$ . Elle peut-être considéré comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation:

$$E_{xc} = V_x(\dots) + V_c(\dots) \tag{II-25}$$

Le terme d'échange  $V_x(\dots)$ , appelé échange de Dirac [16], est connu exactement par la relation suivante :

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

La partie corrélation  $\mathfrak{E}_c(\dots)$  ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [17]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de  $\mathfrak{E}_c(\dots)$  comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [18] ou Perdew et al [19].

Bien que la détermination de la structure électronique des solides soit possible, notons qu'avec cette méthode, les énergies de cohésion sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue [20].

Cette méthode sous-estime également les gaps dans un matériau isolant, les longueurs de liaison à l'équilibre, tandis que les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées. Ces erreurs proviennent du modèle de gaz d'électrons homogène, car l'approximation n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement [20].

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [21,22], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [23].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [24] où il proposa la méthode **X** comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{e-n}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{Xa}^{LDA}(\vec{r}) \right) \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-27})$$

Avec le potentiel local  $V_x(\dots)$  :

$$V_{xc}(\dots) = -\frac{3}{4}a \left( \frac{3}{4} \dots(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-28})$$

Dans l'équation (II-28),  $a$  désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [25]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus  $a = 2/3$ . La méthode X peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

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

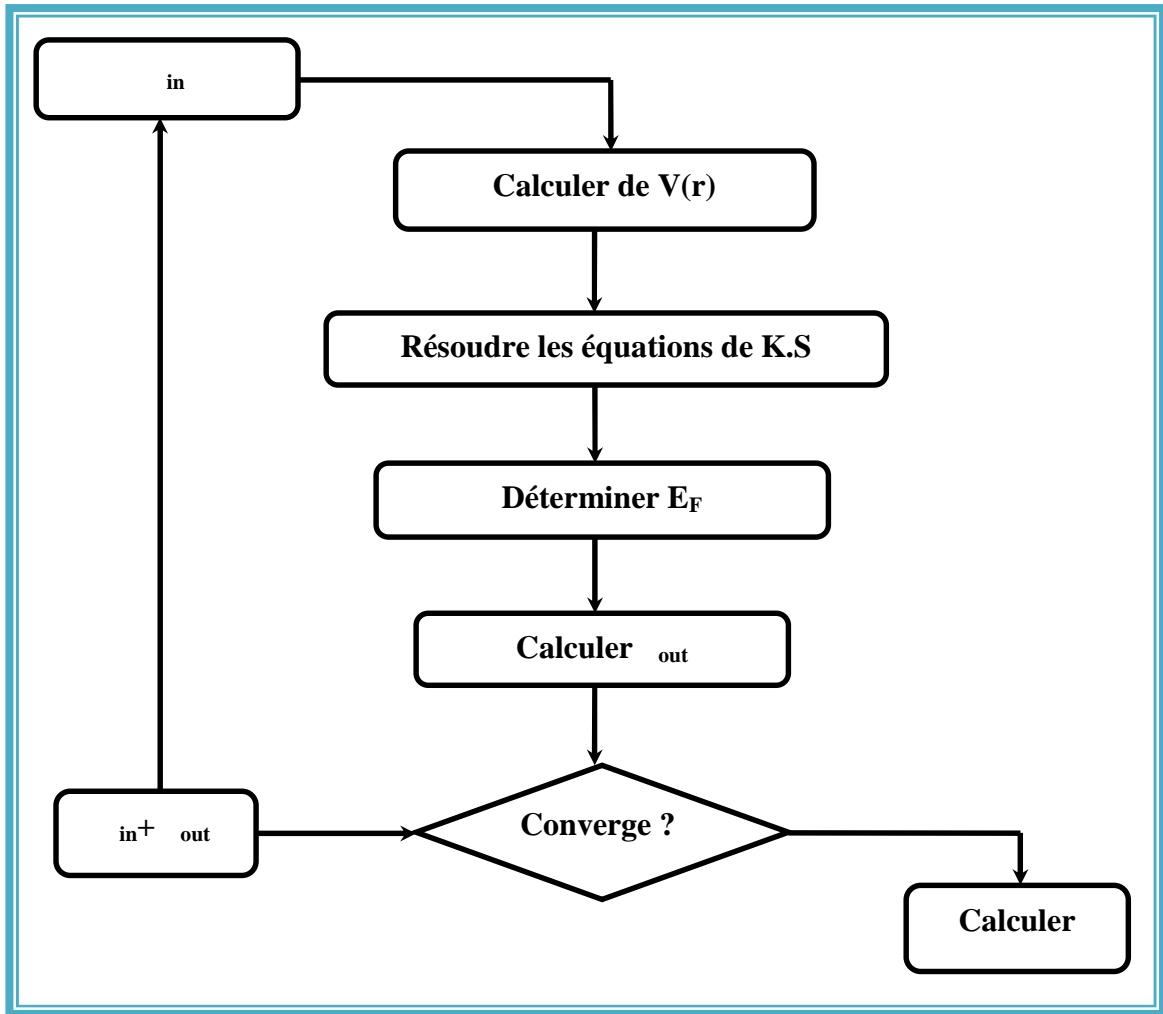
Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (II-28).

#### II.1.5.3.b .L'Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point  $\mathbf{r}$ , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ . La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ , à travers son gradient  $\vec{\nabla}n(r)$ . C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation [26]:

$$E_{xc}^{GGA} = [\dots] + \int \dots(r) v_{xc}(\dots(r), \nabla \dots(r)) dr \quad (\text{II-30})$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [27,28]. 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 [29].



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

### *1.1.5.3.c. L'approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ)*

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [30], a été récemment publiée par Tran et Blaha [31]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code Wien2k [32].

Tran et Blaha [33] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [30] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte, Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées.

Afin d'améliorer ces résultats, donne Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha, [33] donc l'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{X\uparrow}^{\text{MBJ}}(\mathbf{r}) = cE_{X\uparrow}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{f} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\uparrow}(\mathbf{r})}{\dots_{\uparrow}(\mathbf{r})}} + E_{\text{cor}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-31})$$

Où :  $c$  est un nombre fractionnaire réel,  $E_{X\uparrow}^{\text{BR}}(\mathbf{r})$  c'est l'énergie potentielle d'échange de Becke et Roussel (BR),  $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  la densité électronique,  $\tau_{\sigma}(\mathbf{r})$  la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha)

## II.2.La méthode de calcul FP-LAPW

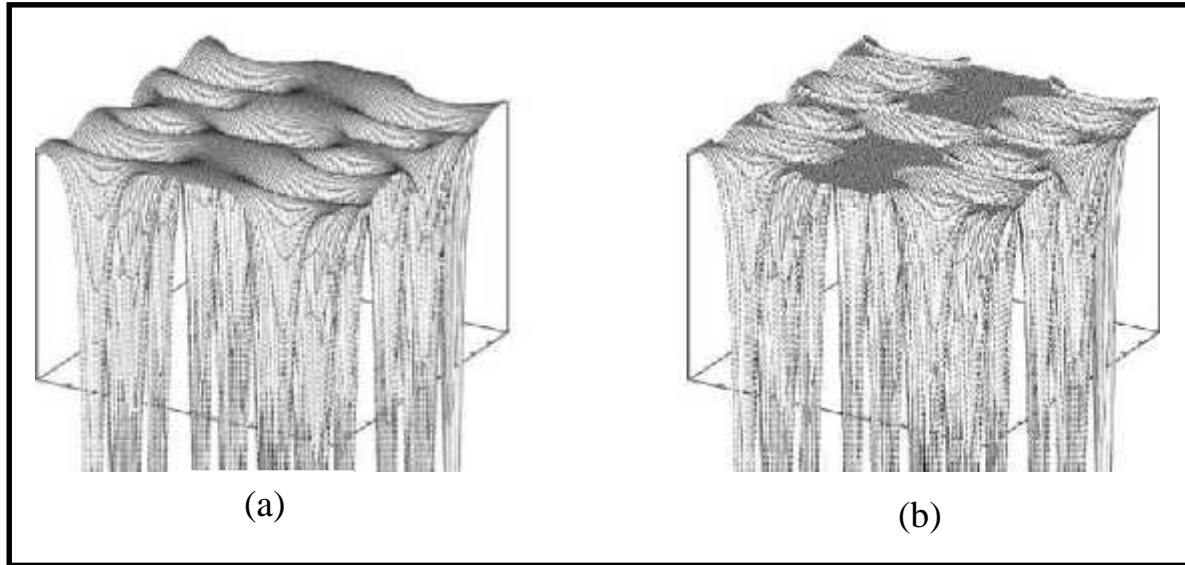
### II.2.1.Introduction

La méthode de l'onde plane augmentée (APW) a été développée en 1937 par Slater [34]. Après plusieurs modifications faites par Anderson [35]. 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  $r_s \left[ U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|) \right]$  et assumé constant à l'extérieur  $\left[ U(\vec{r}) = U_0 \right]$ . Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que  $U_0$  soit nulle [ $U_0=0$ ]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme:

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II-32})$$

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

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



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

### II.2.2. 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 Muffintin, 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 s sphériques dans les sphères [2].

La méthode dite des ondes planes augmentées ou APW a été introduite par Slater [36], reprise ensuite par Andersen [37], 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 [38]:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II-33})$$

Ceci est à l'origine du nom de la méthode. La méthode FP-LAPW appartient aux méthodes dites tout-électrons qui tiennent compte du fait que les électrons interagissent fortement et on ne peut par conséquent omettre l'effet d'aucun d'entre eux [39]. Il faut alors chercher une méthode qui permet de résoudre les équations de Kohn-Sham tout en gardant le potentiel total et en traitant la totalité des électrons. La méthode APW étant le

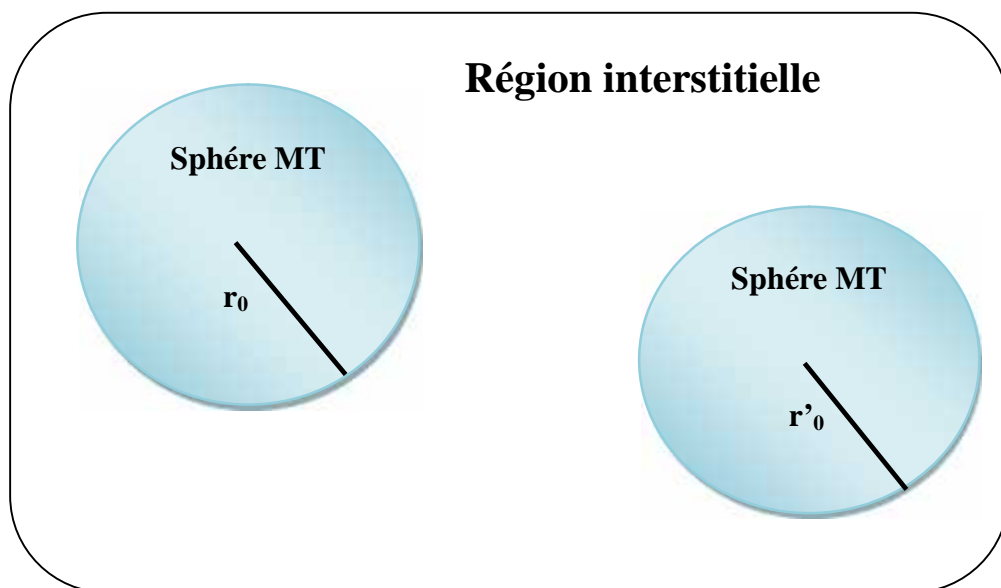
parent direct de la FP-LAPW, nous jugeons nécessaire et naturel de bien comprendre en quoi elle consiste.

### II.2.2.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Salter expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [40,41]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [42] 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 [43]:

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

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R$ . 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 :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_m C_G e^{i(G+K).r} & r < R_r \\ \sum_m A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r > R_r \end{cases} \quad (\text{II-34})$$

Avec :

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$ : Les harmoniques sphériques.

$C_G$ : Coefficients de développement.

$G$ : Le vecteur du réseau réciproque.

$K$ : Vecteur d'onde.

$U_l(r)$  : La solution régulière de l'équation suivante [44]:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-35})$$

$V(r)^*$  Représente le potentiel Muffin-tin et l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [45] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{II-36})$$

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:

$$\left\{ A_{lm} = \frac{4f i^2}{\Omega^2 U_l(R_a)} \sum_G j_l(|K + G / R_a|) Y_{lm}^*(K + G) \right\} \quad (\text{II-37})$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $CG$ . 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  $U_l(R)$  présente dans l'équation (II-34). Suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling [46] et par Andersen [36]. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde  $\psi(r)$  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 [32].

### II.2.2.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:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} r^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\}_l r U'_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-38})$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r < R\Gamma \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r > R\Gamma \end{cases} \quad (\text{II-39})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $U_l$  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  $U'_l$  et de l'énergie  $E_l$ :

$$U_l(E, r) = U'_l(E, r) + (E - E_l)U''_l(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II-40})$$

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  $U'_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [47] 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 [48] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### II.2.3. 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. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible [49].

#### II.2.4. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [36]. 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 [50,51] et les métaux de transition [52,53]. 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.2.4.1. 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 [54] 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:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_r \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_r \end{cases} \quad (\text{II-41})$$

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.2.4.2. 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 [55] 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  $l(r)$  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:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_r \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_r \end{cases} \quad (\text{II-42})$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_r \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_r \end{cases} \quad (\text{II-43})$$

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

### II.2.5. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves:FP-LAPW) [56] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «Full-Potential». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_r \\ \sum_m V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_r \end{cases} \quad (\text{II-44})$$

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

$$\dots(r) = \begin{cases} \sum_K \dots_K e^{iKr} & r > R_r \\ \sum_m \dots_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_r \end{cases} \quad (\text{II-45})$$

## II.3. Le code Wien2k

### II.3.1. Introduction

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [57] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été partagé pour la première fois en 1990[58]. 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 [59]. 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 [32].

### II.3.2.Initialisation de calcul

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

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

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

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

**DSTART:** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes:

**LAPW0:** Génère le potentiel à partir de la densité.

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

**LAPW2:** Calcul les densités de valence.

**LCORE:** Calcul les états du cœur et les densités.

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

II.3.3. Structure du code Wien2k

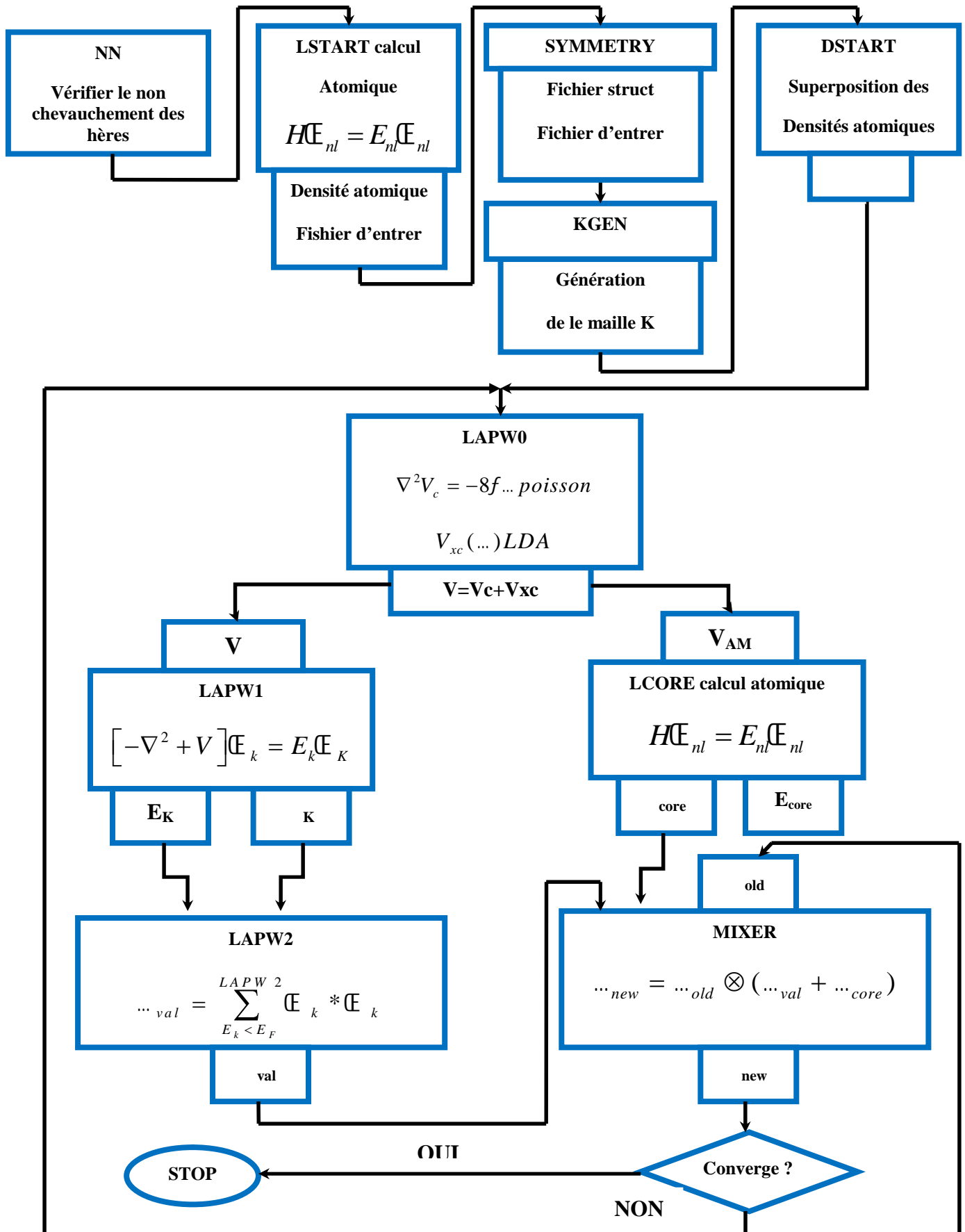


Figure .II.5. Structure du code Wien2k.

## II.4. Conclusion

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer la réponse de n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleures conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes les mieux appropriées à ce type de problèmes. Dans ce chapitre on a présenté la théorie de la DFT et la méthode FP-LAPW qui nous avons utilisés dans le but de calculer les propriétés électronique et optique de la chalcopyrite ZnSnP<sub>2</sub>. Dans le chapitre suivant on va présenter nos résultats et leur interprétation.

## II.5. Références chapitre II

- [1] Chihi Tayeb ,«Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des Groupes IV et V:phases stables et métastables»,Thèse de doctorat en physique, université ferhat Abbas Sétif,(Algérie).
- [2] T. Cazenave, Semilinear Schrödinger equations.
- [3] Ouled Ali Mohammed, Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>
- [4] M<sup>lle</sup> Reguieg Soumia << Etude et modélisation du composé CuInS<sub>2</sub> pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire >> Mémoire de Magister en physique, d'Oran
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89, (1928).
- [8] V. Fock, Z. Phys.61, 126(1930).
- [9] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) 864.

- [10] L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927) .
- [11] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [12] Kerroum Djamel Eddine,« Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et Optiques Des chalcopyrites  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{S, Se, Te}$ )»,Mémoire de Magister en physique, Université des Science et de La Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf,(Algérie),(2013).
- [13] M. Born,R. Oppenheimer,Ann. Physik,84,(1927) 457.
- [14] D. R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 24, 328 (1928).
- [15] Diab Khadidja <<Contribution et l'étude des propriétés électronique et optique des composée semi-conducteurs  $\text{XAs}$ ( $X=\text{B,In}$ )>> mémoire de master ferhat abbas setif 1 Juin 2016
- [16] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542,(1927).
- [17] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45,566,(1980).
- [18] L. Hedin and B. I. Lundqvist,Explicit local exchange-correlation potential. Phys. C4, 2064, (1971).
- [19] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz Correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).
- [20] Badr-Eddine Nabil Brahmi,« Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques Des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc»,Thèse de Doctorat en Physique, Université de Abou-Bekr belkaid Tlemcen,(Algérie),(2013).
- [21] A. Zunger and A. J.freeman, Phys. Rev. B 16, 2901,(1977) .
- [22] A. Zunger and A. J.freeman, Phys. Rev. B 16, 4716,(1977).
- [23] V. L. Moruzzi, J. F. Janak , and A. R. William,« Calculated Electronic Properties of Metal, Pergamon »,New York (1978) .
- [24] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385,(1951).
- [26] D. R. Hamann, Karin M. Rabe, and David Vanderbilt, Physical Review, The American Physical Society, B 72 (2005) 033102.

- [27] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett 55, (1985) 1665.
- [28] J. P. Perdew, Physica B 172, (1991) 1.
- [29] P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. Phys. Rev. B 40, (1989) 1997.
- [30] Becke, A. (2006). "AD Becke and ER Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006)." J. Chem. Phys. 124: 221101.
- [31] Tran, F. (2009). "F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)." Phys. Rev. Lett. 102: 226401.
- [32] Blaha, P., et al. (2001). "wien2k." An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties.
- [33] Tran F, Blaha P and Schwarz K, J. Phy. Condens. Matter 19 (2007) 196208.
- [34] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [35] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975). [32] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 15, 5049 (1977).
- [36] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937) .
- [37] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)..
- [38] 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).
- [39] Dj. Mesri. Thèse de magister, Université Djilali Liabes, Sidi-Bel-Abbes (2000).
- [40] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937). [39] T. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [41] T. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [42] Im Tsidilkovski, Band structure of semiconductors, 19, 35 (1982).
- [43] J. C. Slater Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1937).

- [44] 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).
- [45] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12,2041(1975) .
- [46] D. D. Koelling and G. O. Abrman, J. Phys. F5,2041 (1975).
- [47] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5,661(1979).
- [48] D. Singh, Phys. Rev. B 44,6388 (1991).
- [49] Reguieg Soumia, « Etude et modélisation du composé CuInS<sub>2</sub> pour son utilisation comme Couche absorbante dans la cellule solaire », Mémoire de Magister en physique, Université de Abou-Bekr belkaid-Tlemcen, (Algérie), (2012).
- [50] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43,1441 (1991).
- [51] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46,5849 (1992).
- [52] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44,7451 (1991).
- [53] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42,8858 (1990).
- [54] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [55] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114,15 (2000).
- [56] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [57] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52,153 (1989).
- [58] 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.
- [59] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

# **Chapitre III**

## **Résultats et Discussion**

### III.1. Introduction

Le but de notre travail est l'étude des propriétés optoélectroniques pour le composé ternaire  $\text{ZnSnP}_2$ . Donc, dans ce chapitre, on va commencer avec la structure de band électronique, ou, en se focalisant beaucoup plus sur le gap d'énergie. Une grande partie sera consacrée aux paramètres optiques, en calculant la fonction diélectrique complexe, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la réflectivité et la conductivité.

### III.2. Détails de calcul

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code de calcul WIEN2K [1] basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour le terme d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) [2] et la nouvelle approximation du potentiel modifié de Becke et Johnson développé par Blaha et Tran dans la forme TB-mBJ [4]. Suivant la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions. La région des sphères Muffin-Tin qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon  $R_{\text{MT}}$ . La région interstitielle, qui est la région restante. Les fonctions d'ondes, les densités électroniques, et le potentiel sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans des sphères atomiques avec un moment angulaire  $L_{\text{max}}=10$  et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Pour étudier les différentes propriétés, la première étape consiste à préciser les meilleures valeurs des paramètres importants :

- Les rayons Muffin-tin (RMT), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de RMT que nous avons utilisé pour  $\text{ZnSnP}_2$  sont montrées sur le tableau (III.1). Le choix est basé sur deux critères :
  1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
  2. Éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Le paramètre  $R_{\text{MT}_{\text{min}}} * K_{\text{max}}$  et le nombre de points  $K$  dans la zone de Brillouin dans le tableau III.1.

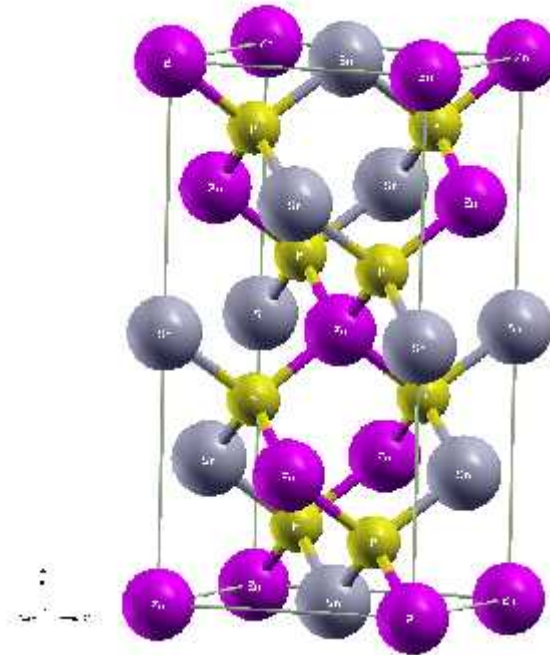
- Ce choix est basé sur la convergence d'énergie, sachant que cette convergence d'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points  $K$  employés dans le calcul [5,6].

**Tableau .III.1.** Les paramètres de convergence inclus dans le calcul pour le composé  $\text{ZnSnP}_2$ .

	$\text{RMT}_{\min} * \text{K}_{\max}$	K points	$\text{R}_{\text{MT}}(\text{Zn})$	$\text{R}_{\text{MT}}(\text{Sn})$	$\text{R}_{\text{MT}}(\text{P})$
$\text{ZnSnP}_2$	7	1000	2.3	2.2	1.50

### III.3. La structure cristalline du composé $\text{ZnSnP}_2$

Le composé  $\text{ZnSnP}_2$  dispose d'une structure de type chalcopyrite qui se cristallise dans le système cristallin tétragonale avec le groupe d'espace  $\bar{I}42d$ . Le motif de la structure est constitué d'un atome Zn et d'un atome Sn et d'un autre atome P suivant La représentation cristalline schématisée sur la figure .III.1.



**Figure .III.1.** La structure cristalline du  $\text{ZnSnP}_2$ .

La structure chalcopyrite tétragonale est déterminée par leur paramètre de mail ;  $a$  (Å) qui correspondent à celui de la structure Zinc-blende ; le rapport  $c/a$  et le paramètre interne  $u$ . Dans le cas idéale le rapport  $c/a = 2$  et le paramètre interne  $u = 1/4$  [7]. Dans notre calcul, on a obtenu les paramètres structuraux résumés dans le tableau .III.1.

Tableau .III.2. Les paramètres structuraux obtenus

Le paramètre	a (Å°)	C (Å°)	$\mu$ (Å°)
Nos calculs	5.65	11.30	0.239

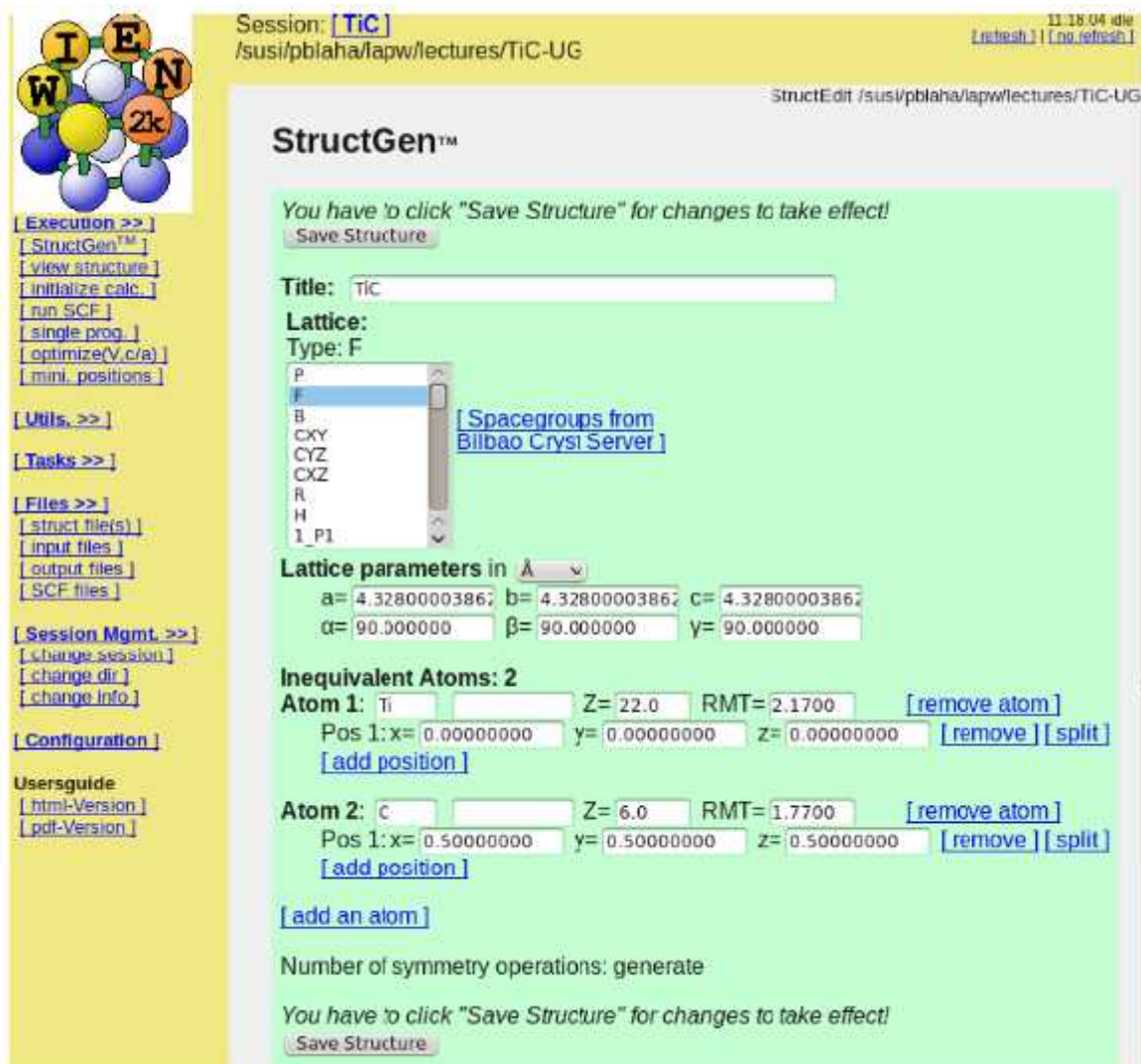


Figure .III.2. L'interface graphique du code de calcul wien2k.

### III.4. Propriétés électroniques

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la liaison entre les atomes constituant du solide .Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique .En effet, la plupart des propriétés physiques sont

directement liées aux propriétés électroniques. Dans cette partie on a étudié la structure de bande électronique du composé  $\text{ZnSnP}_2$ . L'un des problèmes majeurs dans les approximations LDA, GGA et la sous-estimation du gap énergétique pour presque tous les matériaux semi-conducteurs. Pour pallier à ce problème, des améliorations ont été proposées récemment, afin d'aboutir à une meilleure description de la hauteur de bande interdite des solides cristallins. Cette approximation a prouvé son efficacité par rapport aux approximations de base telle que la LDA et la GGA-PBE. Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson.

#### III.4.1. La structure de bande

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 [9]. La figure (III.3) représente la structure des bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. D'après cette figure on peut distinguer un gap énergétique direct de nature  $c-v$  égale à 2.14 eV pour le  $\text{ZnSnP}_2$ . On remarque que le maximum de la bande de valence est situé au point de haute symétrie  $\Gamma$ , et le minimum de la bande de conduction se trouve au niveau  $c$ , donc c'est un gap direct avec une valeur de 2.14 eV. La valeur du gap d'énergie que nous avons trouvée avec l'approximation TB-mBJ dans notre calcul, est résumée dans 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)
$\text{ZnSnP}_2$	2.14 (Direct)

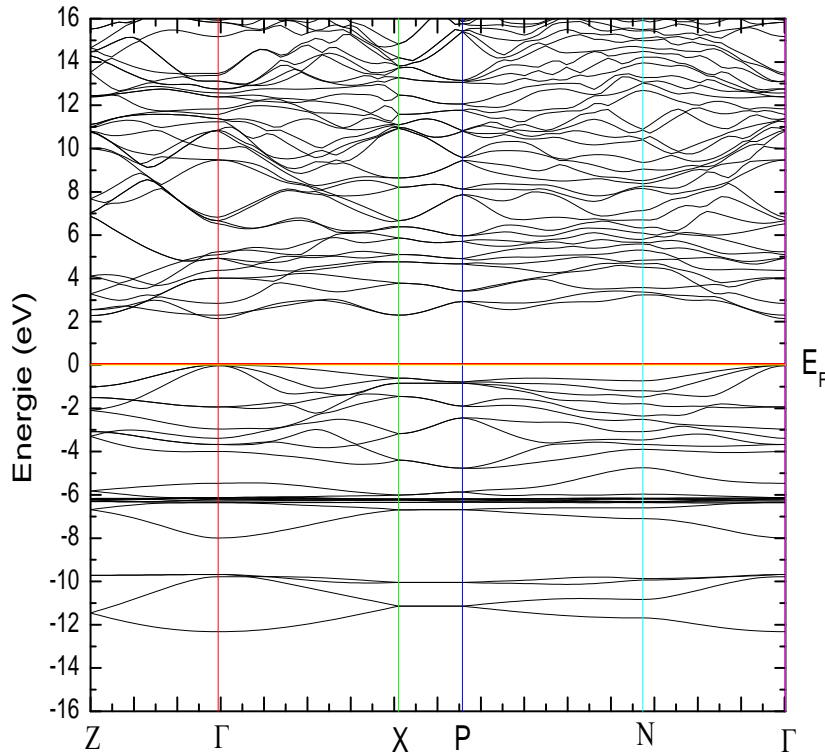


Figure .III.3. La structure de bandes électroniques calculée pour le ZnSnP<sub>2</sub>.

### III.5. Les propriétés optiques

L'importance de la physique de l'état solide des matériaux se base sur les propriétés optiques, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission [11].

#### III.5.1. La fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe ( ) donnée par [12]:

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

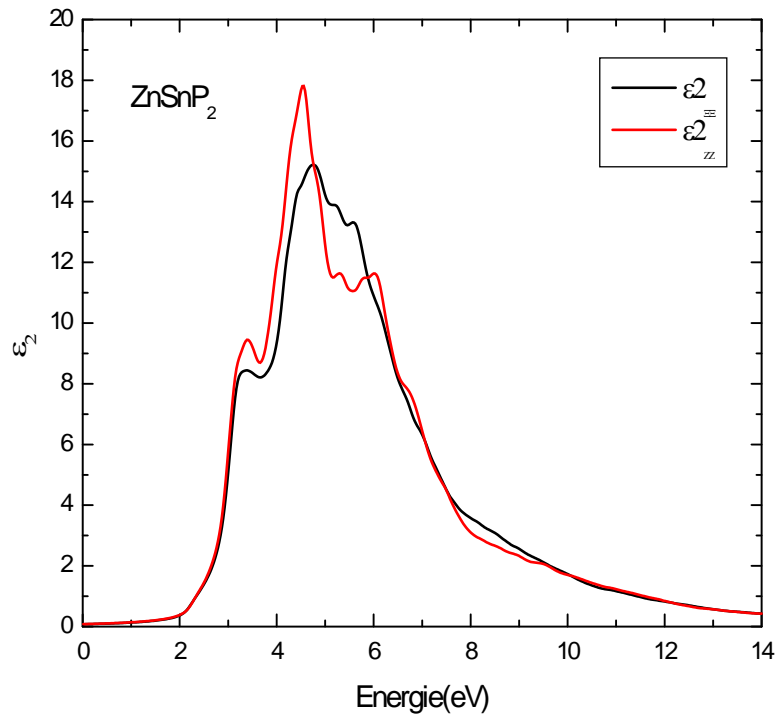
La fonction diélectrique ( ) est indispensable pour l'identification des diverses transitions interbandes dans les semi-conducteurs [13, 14].

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 [15]:

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

Les figures (III.4) et (III.5) représente l'évolution de la partie imaginaire et réelle de ( ) respectivement dans la gamme d'énergie de 0 à 14 eV. Comme on peut le constater sur les figures, les spectres optiques montrent une considérable anisotropie entre les composantes

ordinaires  $\epsilon^{xx}(\omega)$  et les composantes extraordinaire  $\epsilon^{zz}(\omega)$ .  $\epsilon_1^{xx}(0)$ ,  $\epsilon_1^{zz}(0)$  étant respectivement les valeurs statiques de la fonction diélectrique perpendiculaire et parallèle à l'axe des c.



**Figure .III.4.** La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique pour le  $\text{ZnSnP}_2$

Notre analyse de  $\epsilon_2(\omega)$  montre que leur premier point critique de la fonction diélectrique se produise à l'énergie 2,14eV. Cette valeur correspond à la valeur de la première transition électronique (gap d'énergie). Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale. Au-delà de ce point, nous pouvons remarquer une augmentation rapide de la courbe.

**Tableau .III.4.** La valeur statique de la partie réel  $\epsilon_1(0)$  et la valeur statique de l'indice de réfraction  $n(0)$  calculées avec l'approximation TB-mBJ.

Matériau		$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
$\text{ZnSnP}_2$	E x	8.34	2.89
	E z	8.65	2.94

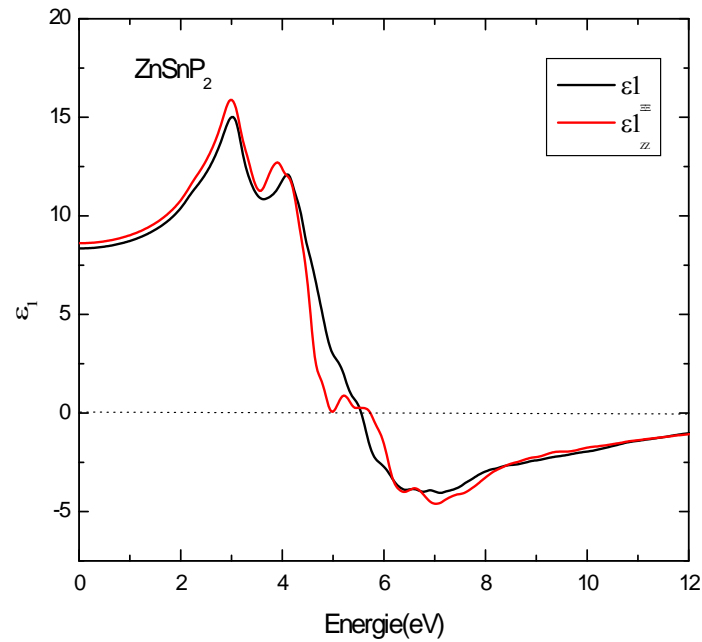


Figure .III.5. La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique pour le  $ZnSnP_2$

### III.5.2. Le Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est un paramètre principal et indispensable pour évaluer les matériaux optoélectronique. Lorsque le photon absorbé, 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  $\alpha$  est la suivante [17,18]:

$$\alpha = \frac{A(E - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\epsilon} \tag{III-3}$$

Dans cette équation,

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

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

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

$\epsilon$  : est la fréquence d'irradiation.

La figure .III.6. représente la variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie du gap. La figure montre que le composé  $ZnSnP_2$  a une bonne absorption dans l'intervalle de [2 eV–7eV] qui correspondent à la longueur d'onde suivante ; de 619.9 nm (Orange) jusqu'à 177.12 nm (loin ultraviolet) respectivement. Le matériau couvre le spectre visible de 400 nm à 700nm.

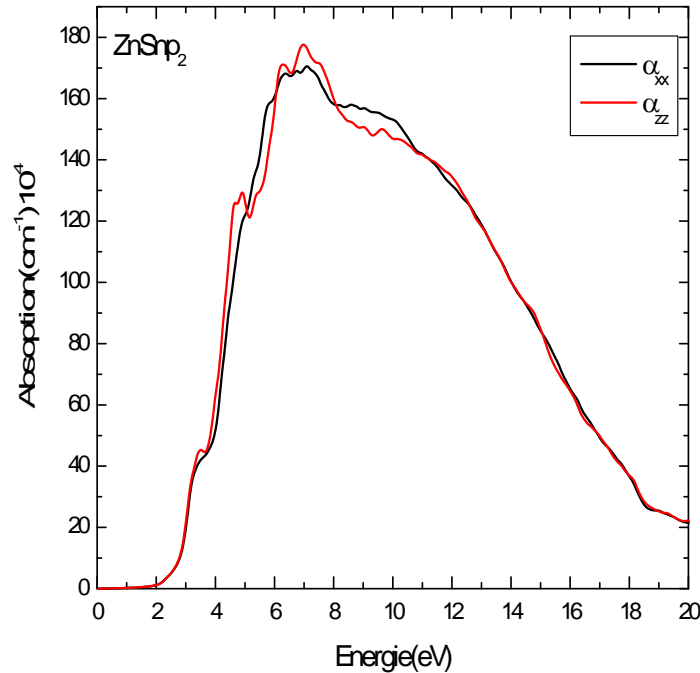


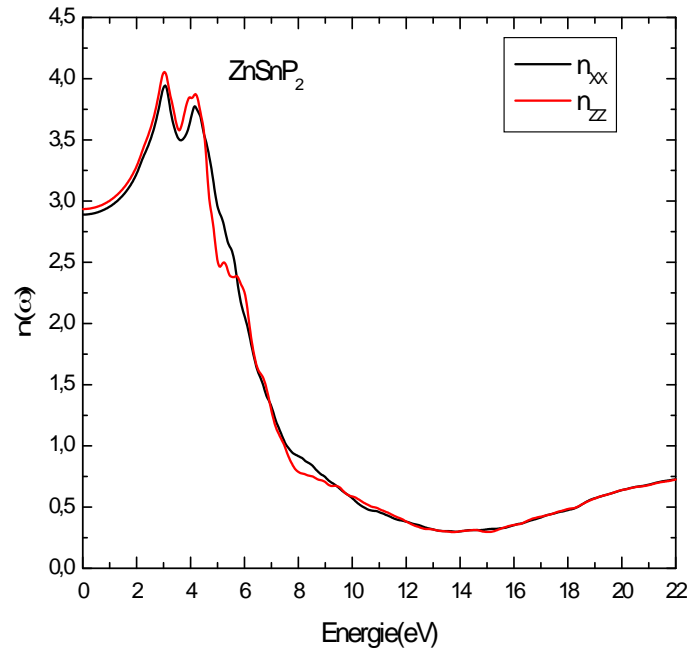
Figure .III.6. Le Coefficient d'absorption ( ) du ZnSnP<sub>2</sub>

### III.5.3. L'indice de réfraction

La propagation de la lumière est généralement présentée selon un formalisme optique avec lequel les propriétés du milieu sont décrites par deux paramètres essentiels, la partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe. Une connaissance de ces deux dernières quantités est suffisante pour prédire ce qui arrivera à une surface d'un matériau. La réponse optique est généralement référée à la fonction diélectrique complexe ou à l'indice de réfraction complexe. Le développement de dispositifs optoélectroniques des matériaux exige une connaissance détaillée des constantes optiques sur une plage d'énergie photonique bien déterminée.

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  égale à  $n^*(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$  peut être obtenue facilement car on connaît la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est déterminé par [19]:

$$n(\omega) = \left[ \frac{v_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{v_1^2(\omega) + v_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-4})$$



**Figure .III.7.** L'indice de réfraction  $n(\omega)$  du  $\text{ZnSnP}_2$

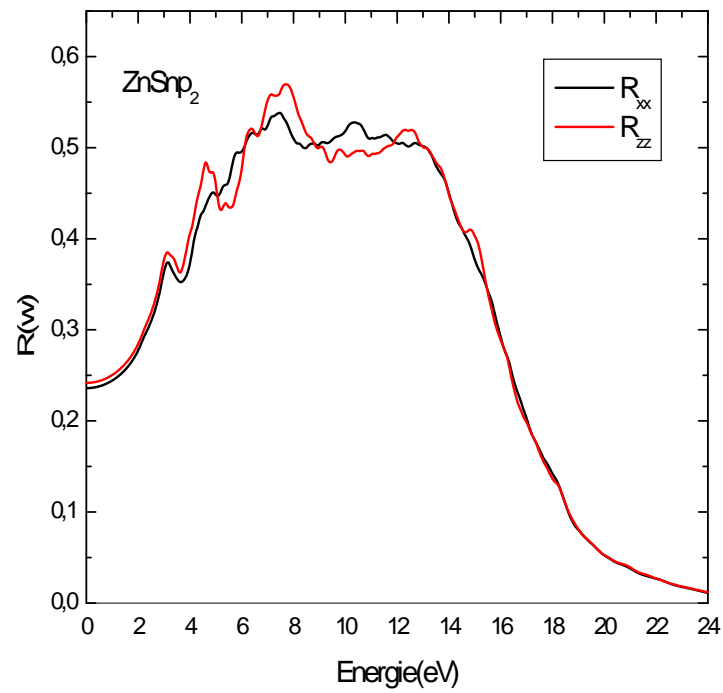
La figure .III.7. présente le calcul des composantes ordinaire et extraordinaire de l'indice de réfraction. Les spectres font apparaître un comportement anisotrope entre les deux composantes. Il ressort également de la figure, que l'anisotropie diminue avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents. Le matériau devient isotrope pour les photons de haute énergie. L'indice de réfraction atteint une valeur maximale d'environ 3.06 eV et à 3.03 eV pour  $n(\omega)^{xx}$  et  $n(\omega)^{zz}$  respectivement et une valeur statique  $n(0)^{xx}=2.89$  et  $n(\omega)^{zz}=2.93$ .

### III.5.4. La réflectivité

La connaissance des deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet de calculer une fonction optique importante comme la réflectivité  $R(\omega)$ . La réflectivité est donnée par [20,21]:

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

La réflectivité lorsque le photon énergie égale à zéro ( $\omega=0$ ) correspond à une valeur dite valeur statique et symbolisé par  $R(0)$ .



**Figure (III.8)** L'indice de réflectivité  $R(\omega)$  du  $\text{ZnSnP}_2$

**Tableau .III.5.** La valeur de L'indice de réflectivité  $R(0)$  avec l'approximation TB-mBJ.

	$R(0)_{xx}$	$R(0)_{zz}$
$\text{ZnSnP}_2$	0.24	0.23

### III.6. Conclusion

Notre étude présente de nouveaux résultats concernant les propriétés électroniques et optiques pour le composé ternaire  $\text{ZnSnP}_2$ . Ces résultats sont obtenus en utilisant la méthode FP-LAPW à l'aide de l'approximation mBJ. En outre, le présent calcul montre que ce composé  $\text{ZnSnP}_2$  est un semi-conducteur à gap direct de valeur 2.14 eV. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été déterminées ainsi que d'autres paramètres optiques tels que l'indice de réfraction, la constante diélectrique. Les variations importantes dans les paramètres optiques montrent que cette ternaire chalcopyrite présente un intérêt particulier dans le domaine des dispositifs optoélectroniques et notamment comme une couche absorbante dans les cellules solaire photovoltaïque.

### III.7. Références chapitre III

- [1] Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz J., Wien2k, An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn(2001).
- [2] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate et simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3868 (1996).
- [4] A. D. Becke et E. R. Johson, J. chem. Phys. 124. 221101(2006).
- [5] J. D. Pack et H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977).
- [6] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, Phys. Rev, B 13, 5188 (1976).
- [7] [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.
- [8] ALLAL Manal ''Etude des propriétés physiques fondamentales du semi-conducteur  $\text{ZnSnP}_2$ '' UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA.
- [9] 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).
- [10] St-Jean P, Seryogin G A et Francoeur S. Phys. Lett. 96 231913(2010).
- [11] 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).

- [12] K. Djamel Eddine, « Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques Des Chalcopyrites  $\text{CuInX}_2$  ( $X=\text{S,Se,Te}$ ) », Mémoire de Magister en physique, Université Des Sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf-Oran, (Algérie), (2013).
- [13] 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).
- [14] M.FI\_rez, J. M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco and A. Martin Pend\_s, Phys.Rev.B66, (2002)144112.
- [15] E.Francisco, M. A. Blanco and G.Sanjurjo, Phys.Rev. B 63, (2001) 094107.
- [16] J.I. Pankove, « Optical processing semiconductors », Dover, New York (1971).
- [17] Omar Meglali, « Etude de L'influence des Conditions de Dépôt sur les Propriétés Physico-chimiques des Couches Minces  $\text{CuXY}_2$  ( $X: \text{Al,In}; Y: \text{Se,Te}$ ) », Thèse de doctorat En Physique, université de Constantine 1, (Algérie), (2014).
- [18] T. Peng and J. Piprek, Electronics, letters 32,24 (1996).
- [19] Reguieg Soumia, « Etude et modélisation du composé  $\text{CuInS}_2$  pour son utilisation Comme Couche absorbante dans la cellule solaire », Mémoire de Magister en physique, université Abou-Bekrbelkaid-Tlemcen, (Algerian), (2012).
- [20] F. Wooten, « Optical Properties of Solids », Academic Press, New York and London, (1972).
- [21] Great Clarendon Stree, « Optical Properties of Solids », University Press, New York and, USA, (2002).

# Conclusion Générale

## Conclusion Générale

---

Dans ce travail, nous avons étudiés les propriétés optoélectroniques de composé ternaire le  $\text{ZnSnP}_2$  dans le but d'exploiter ces caractéristique dans une application photovoltaïque. Les calculs ont été effectués par le code de calcul Wien2K, basé sur la méthode des ondes planes augmentées liniarisés (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT). En outre, nous avons choisis d'utiliser l'approche TB-mBJ) de Tran et blaha.

La structure de bande calculée par l'approximation TB-mBJ, pour ce composé, indique la présence d'un gap direct au point de haut symétrie de 2.14 eV. La valeur du gap d'énergie obtenu est en bon accord avec d'autres calculs théoriques et aux données expérimentales.

Pour étudier le comportement du chalcopyrite  $\text{ZnSnP}_2$  comme un bon absorbeur de la lumière, nous avons calculé leurs propriétés optiques linéaire telles que la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, la réflectivité et l'absorption. 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 égale à 2.14 eV, cette valeur de gap est en bon accord avec le gap expérimental de l'ordre de 1.68- 1.8 eV.

D'après ces résultats obtenus précédemment, le  $\text{ZnSnP}_2$  montre qu'il est un candidat prometteur pour les applications optoélectroniques et notamment en photovoltaïque, grâce à leurs propriétés attirantes comme le gap optimal pour la conversion photovoltaïque, la forte absorption ( $<10^4$ ) surtout dans le spectre visible et la faible réflectivité. Donc on peut résumer que ce matériau représente un candidat prometteur comme un absorbeur photovoltaïque dans les cellules à multijonctions.

الإلكترونيات والإلكترونيات الضوئية والضوئيات

الكالويد

بين هذه خصائصها الإلكترونية والبصرية .

الأخيرة تطوير خلايا شمسية

الصيغة II-IV-V<sub>2</sub>

ZnSnP<sub>2</sub> الإلكترونية البصرية

الهدف هذا هو

بيئة طريقة FP-LAPW الخلايا الكهروضوئية.

وتحليل خصائصها الإلكترونية البصرية. نظرية DFT

Wien2k

المفتاحية: DFT FP-LAPW ab initio chalcopyrite الضوئية

الخلايا الكهروضوئية TB-mBJ.

## Résumé

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteuse dans les domaines d'électronique, optoélectronique et photonique à cause de leurs excellentes propriétés électronique et optiques. Parmi ces matériaux semi-conducteurs on a la famille d'II-IV-V<sub>2</sub> qui est largement utilisée ces dernières années dans la recherche et le développement des nouvelles cellules solaires. Le but de ce travail est d'étudier les propriétés optoélectronique du ZnSnP<sub>2</sub>, utilisés comme absorbeur dans les cellules photovoltaïques. On va utiliser la méthode FP-LAPW sous l'environnement Wien2k, qui est basé sur la théorie de la DFT pour calculer et analyser leurs propriétés optoélectroniques.

**Mots clés:** chalcopyrite, ab-initio, FP-LAPW, DFT, Propriétés optoélectronique, photovoltaïques, TB-mBJ.

## Abstract

The Chalcopyrites are promising materials in the fields of electronic, optoelectronic and photonic because of their excellent optoelectronic properties. Among these semiconductor materials we find the family of II-IV-V<sub>2</sub> which is widely used in recent years in the research and development of new solar cells. The aim behind this work is to study the optoelectronic properties of ZnSnP<sub>2</sub>, used as an absorber in the photovoltaic cells. We will use the FP-LAPW method under the Wien2k environment, which is based on the theory of DFT to calculate and analyze their optoelectronic properties.

**Key words:** chalcopyrite, ab-initio, FP-LAPW, DFT, Optoelectronic properties, photovoltaic, TB-mBJ.