

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° :



DOMAINE : SCIENCES ET
TECHNOLOGIES

FILIERE : ELECTRONIQUE

OPTION : MICRO-ELECTRONIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

THEME

*Calcul ab-initio des propriétés
optoélectronique du $BeGeP_2$ pour
des applications photovoltaïque - via
l'approche TB-mbj*

Dirigé par :

Dr. Hamza BENNACER

Dr. Mohamed Issam ZIANE

Présentés par :

Seddik SALMI

Elmahdi Louai GHETAI

Année universitaire : 2019 / 2020

Résume

Dans ce travail, des calculs ab-initio ont été réalisés sur les propriétés optoélectroniques du ternaire chalcopirite de type II-IV-V₂ le BeGeP₂ dans la phase zinc blende. On utilise la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour le potentiel, l'échange-corrélation a été traité par l'approximation LDA. Les propriétés structurales. Cependant, l'approximation mBJ est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson par Tan et Blaha a été appliquée pour les calculs des autres propriétés. L'effet de la composition sur le paramètre cristallin, module de compressibilité, gap énergétique, fonction diélectrique a été étudié.

ملخص

تم في هذا العمل استخدام طريقة لحساب ab-initio لدراسة الخواص البنيوية الإلكترونية البصرية لسبائك BeGeP₂. لهذا استعملنا الأمواج المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW التي تدخل في إطار نظرية الكثافة الدالية. من أجل دراسة الخصائص البنيوية قمنا باستعمال كمون التبادل والارتباط ضمن تقريب LDA. فيما استعملنا تقريب mBj-LDA والذي هو عبارة عن نسخة معالة لدالة Beeke et Johson من طرف Tran et Blaha لحساب الخصائص الأخرى.

Remerciements

En premier lieu, nous remercions ALLAH, qui nous a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé grâce à le département d'électronique de l'université de M'SILA.

Nos sincères et chaleureux remerciement à Dr. HAMZA BENNACER, & Dr.Mhohamed Issam ZIANE pour son dévouement exceptionnel, sa précieuse directive, son suivi constant, son aide, ses appuis moraux, et ses qualités humaines.

Nous tenons également à remercier le président et les membres du jury pour nous avoir fait l'honneur d'évaluer notre travail.

Nous tenons à remercier nos parents car ce travail représente un petit fruit de leur souffrance et qui sans eux nous ne pouvons traverser ces longues années d'études et de travail.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les professeurs ayant contribué à notre formation trouvent ici notre profonde reconnaissance.

Enfin, nous remercions tous ce qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

اهداء

الحمد لله الذي وفقنا لهذا ولم نكن لنصل لولا عطاءه وفضله علينا

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة إلى نبي الرحمة ونور العالمين سيدنا
محمد صل الله عليه وسلم

إلى من فاضت روحه إلى بارئها خالي وأبي الثاني صلاح الدين رحمة الله
عليه

إلى من احمل اسمه بكل إفتخار... إلى من كلت انامله ليقدم لنا لحظة سعادة
... إلى من حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم... إلى القلب
الكبير (والدي العزيز)

إلى من ارضعتني الحب والحنان إلى رمز الحب وبلسم الشفاء إلى القلب
الناصح بالبياض (والدتي العزيزة)

إلى من هما احن علي من ابي ... إلى جدي وجدتي

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة إخوتي أمير ومنذر ومرتضى

إلى ريحانة حياتي أختي براءة

إلى كل العائلة الكريمة اعماما واخوالا

إلى أحبائي وأهلي قطاي إلى من ضاقت السطور من ذكرهم فوسعهم قلبي
أصدقائي وصديقاتي

قطاي المهدي لـؤي

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله الذي وفقنا لهذا ولم نكن لنصل لولا عطاءه وفضله علينا

أهدي هذا العمل المتواضع

الى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة الى نبي الرحمة ونور العالمين

سيدنا محمد صل الله عليه وسلم

الى من حصد الاشواك عن دربي الى من احمل اسمه بكل فخر

الى ابي العزيز

الى من ارضعتني الحب والحنان الى صاحبة القلب ناصع البياض

الى امي الحبيبة

الى سندي وملاذي بعد الوالدين والله الى اخوتي واخواتي

الى من جعلهم الله وجعلتهم الحياة اخوتي بالله

الى من سأفتقدهم..... واتمنى ان يفتقدوني

قسم الكترونيك أساتذة وطلابا

سالمى الصديق

Sommaire

Sommaire

Liste des figures	IV
Liste des tableaux	V
Sommaire.....	VI
Introduction général	1

Chapitre I : Généralités sur les matériaux chalcopyrites

I.1 Introduction	4
I.2. La structure chalcopyrite	4
I.2.1. Les chalcopyrites de type I-III-VI ₂ et II-IV-V ₂	4
I.3. Conclusion	10
Références	11

Chapitre II : Principes fondamentaux sur DFT

II.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	13
II.1.1. Introduction.....	13
II.1.2. La théorie de fonctionnelle de la densité (DFT).....	13
II.1.3. L'Approximation de la densité locale (LDA).....	14
II.1.4. L'approximation du gradient généralisé GGA.....	15
II.1.5. La solution des équations de Kohn-Sham d'une seule particule.....	15
II.1.6. La procédure de calculs de la DFT.....	16
II.2. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).....	17
II.3. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).....	20
II.3.1. Les propriétés de base.....	20
II.3.2. La linéarisation des énergies.....	22
II.4. Le potentiel d'échange et de corrélation.....	22
II.5. La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW	25
II.5.1. La construction de fonctions radiales.....	25
II.5.2. Les fonctions radiales relativistes.....	26

Sommaire

II.5.3. Les coefficients alm et blm.....	28
II.6. Le calcul de la densité de charge de valence.....	29
II.6.1. La densité interstitielle	29
II.6.2. La densité sphérique.....	30
II.7. La synthèse de l'Hamiltonien et des matrices de chevauchement	31
II.8. Potentiel total et la densité de charge.....	31
II.9. La structure du programme	32
II.9.1. Les mots clés.....	32
II.9.2. La méthode de la solution.....	32
II.9.3. Sommaire de la structure du programme.....	32
II.9.4. Définition des programmes	33
II.9.5. Organigramme de la méthode FP-LAPW.....	34
References	35

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	37
III.2. Détails du calcul	37
III.3. Résultats et discussion	39
III.3.2. Les propriétés électroniques	39
III.3.3. Les propriétés optiques	40
III.3.4. La fonction diélectrique.....	40
III.3.5. L'indice de réfraction.....	42
III.3.6. Le Coefficient d'extinction.....	43
III.3.7. Le Coefficient d'absorption.....	43
III.3.8. La réflectivité.....	44
III.4. Conclusion	45
Références.....	46
Conclusion général	47

Liste Des Figures

Liste des figures**Chapitre I***Généralités sur les matériaux chalcopyrites*

N°		Page
Figure.I.01	la structure zincblende et la structure chalcopyrite	5
Figure.I.02	Illustration schématique de la formation de composés <i>I-III-VI₂</i> et <i>II-IV-V₂</i> à partir d'éléments du Groupe <i>IV</i>	6
Figure.I.03	la représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : zincblende et (b) : chalcopyrite	8
Figure.I.04	Site anionique et le déplacement latéral <i>u</i> dans la structure chalcopyrite ABC	9
Figure.I.05	les valeurs expérimentales du déplacement latéral <i>u</i>	9
Figure.I.06	l'énergie de gap fondamental versus le paramètre de maille pour quelques chalcopyrites de type <i>II-IV-V₂</i>	10

Chapitre II		
N°	<i>Principes fondamentaux sur DFT</i>	Page
Figure.II.01	Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle	17
Figure.II.02	La représentation duale des méthodes APW et LAPW	19
Figure.II.03	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (I)et en région interstitielle (II)	21
Figure.II.04	Le potentiel d'échange et de corrélation	24
Figure.II.05	l'utilisation de AT et R pour la transformation des harmoniques du réseau vers l'espace réel	24
Figure.II.06	Calcul de la densité de charge interstitielle	30
Figure.II.07	Détermination de la charge de la sphère	31
Figure.II.08	Organigramme de la méthode FP-LAPW (WIEN 2k)	35

Chapitre III

N°	Résultats et discussion	Page
Figure.III.01	Structure cristalline Semi-conducteurs ternaires de chalcopyrite BeGeP_2	38
Figure.III.02	Structures de bande le long des directions de haute symétrie des semi-conducteurs ternaires de chalcopyrite BeGeP_2	40
Figure.III.03	La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le BeGeP_2	41
Figure.III.04	La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le BeGeP_2	42
Figure.III.05	L'indice de réfraction $n(\omega)$ de BeGeP_2	42
Figure.III.06	Le Coefficient d'extenction $K(\omega)$ de BeGeP_2	44
Figure.III.07	Le Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ du BeGeP_2	44
Figure.III.08	L'indice de réflectivité $R(\omega)$ de BeGeP_2	45

List des tableaux

List des tableaux

N°	Chapitre I	page
Tableau.I.1	La formule chimique des composés ternaires de type <i>I-III-VI₂</i> et <i>II-IV-V₂</i> et leurs analogues binaires.	4
Tableau.I.2	Les positions et les coordonnées des 8 atomes de la maille tétragonale de la structure chalcopyrite	7

N°	Chapitre III	Page
Tableau.III.1	Les paramètres structuraux utilisé dans notre calcul.	37
Tableau.III.2	Les paramètres de convergences utilisées dans le calcule	38
Tableau.III.3	Le rayon muffin-étain (RMT en unités atomiques) pour le ternaire BeGeP2 les semi-conducteurs de chalcopyrite.	38

Introduction Générale

Les cellules photovoltaïques se composent d'un matériau semi-conducteur, ce dernier est responsable de la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Avant l'utilisation de ces matériaux dans l'industrie, il est indispensable de bien voir la qualité de ces derniers ainsi que leurs propriétés physico-chimiques fondamentales et cela grâce aux techniques de caractérisation expérimentales et les méthodes de calcul numérique.

Les techniques de calcul des propriétés structurales et électroniques mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio (méthode de premier principe) qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes comme les semi-conducteurs ternaires et quaternaires à titre d'exemple.

Ces techniques sont basées sur la simulation ; ces derniers ont remplacé l'expérience, parfois coûteuse, inaccessible au laboratoire. Les méthodes Ab-initio : utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution l'équation de *Schrödinger*. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (*LDA*) et l'approximation du gradient généralisé (*GGA*). Le formalisme de base de la *DFT* est basé sur le théorème de *Hohenberg-Kohn*. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe, implémenté dans le code *wien2k*.

Notre objectif est l'étude de la chalcopyrite de type II-IV-V₂ (BeGeP₂) avec le code wien2k. Ce travail se compose :

- ✚ La première partie correspond une introduction générale.
- ✚ Le chapitre I, présente une généralité sur les matériaux chalcopyrites.

- ✚ Le chapitre II, sera consacré sur les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité.
- ✚ Le chapitre III, est réservé à décrit un certain détail sur le code Wien2k et nous résumons nos résultats de calcul avec des interprétations ainsi que des comparaisons avec certains travaux expérimentaux et théoriques disponibles.
- ✚ Enfin, en terminant avec une conclusion générale résume l'essentiel de notre étude.

Chapitre I
Généralités sur les
matériaux
chalcopyrites

I.1. Introduction

Pour le moment, plusieurs recherches sont orientées vers l'utilisation des matériaux ternaires du groupe II-IV-V₂ qui représentent des éléments dans les colonnes correspondantes du tableau périodique et qui se cristallisent dans la structure chalcopyrite. Ces composés ont attiré l'attention des physiciens en raison de leurs larges applications technologiques (les cellules solaires, diodes électroluminescentes, détecteurs [1]). Actuellement les recherches ont été effectuées dans plusieurs domaines d'application, tel que la technologie des semi-conducteurs : domaine de l'optique non linéaire [2], et les applications optiques de conversion de fréquence dans le domaine des lasers [3]. Les cellules solaires qui se basent sur l'utilisation des matériaux chalcopyrites (II-IV-V₂) sont actuellement considérées comme la nouvelle génération des cellules photovoltaïques. Les cellules solaires à base de ces matériaux ont une faible bande interdite, grande stabilité, grand coefficient d'absorption optique [4]. Ces derniers sont utilisés comme des couches absorbantes dans les cellules solaires.

I.2. La structure chalcopyrite

I.2.1. Les chalcopyrites de type I-III-VI₂ et II-IV-V₂

Tout récemment, une grande attention a été accordée à l'étude des propriétés électroniques et optiques des composés ternaires de la formule chimique : $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$ (N=3, 2). Théoriquement, l'étude des propriétés électroniques et optiques de ces composés est une extension logique à l'étude de leurs plus proches analogues les semi-conducteurs Zinc-blende de type $B^N C^{8-N}$ (N=3, 2) (tableau I.1). Les composés $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$ ont de nombreuses propriétés physiques intéressantes qui promettent d'être utile pour les applications de la technologie des semi-conducteurs [5].

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

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

Les composés chalcopyrites ABC_2 de la structure (I-III-VI₂ avec des anions de type *chalcogenide*) et (II-IV-V₂ avec des anions de type *pnictide*) font toujours l'objet de nombreux travaux. Ils constituent une extension naturelle des composés de structure Zinc-blende (II-VI)

et (III-V) dont ils découlent cristallographiquement (figure.I.1). Ils ont presque le même arrangement des atomes anions mais différent dans l'ordre de distribution des atomes cations (A et B) qui font que la cellule unitaire tétragonale a un *axe-c* avoisinant le double de l'*axe-a* de la cellule unitaire Zinc-blende. On peut définir un analogue binaire à chaque composé ternaire ABC_2 en prenant le cation de la colonne située entre les atomes A et B dans le tableau périodique [6,7]. C'est le cas du ZnS qui est l'analogue binaire de $CuGaS_2$ ou bien le cas du GaP qui est l'analogue binaire de $ZnGeP_2$ (figure.I.1).

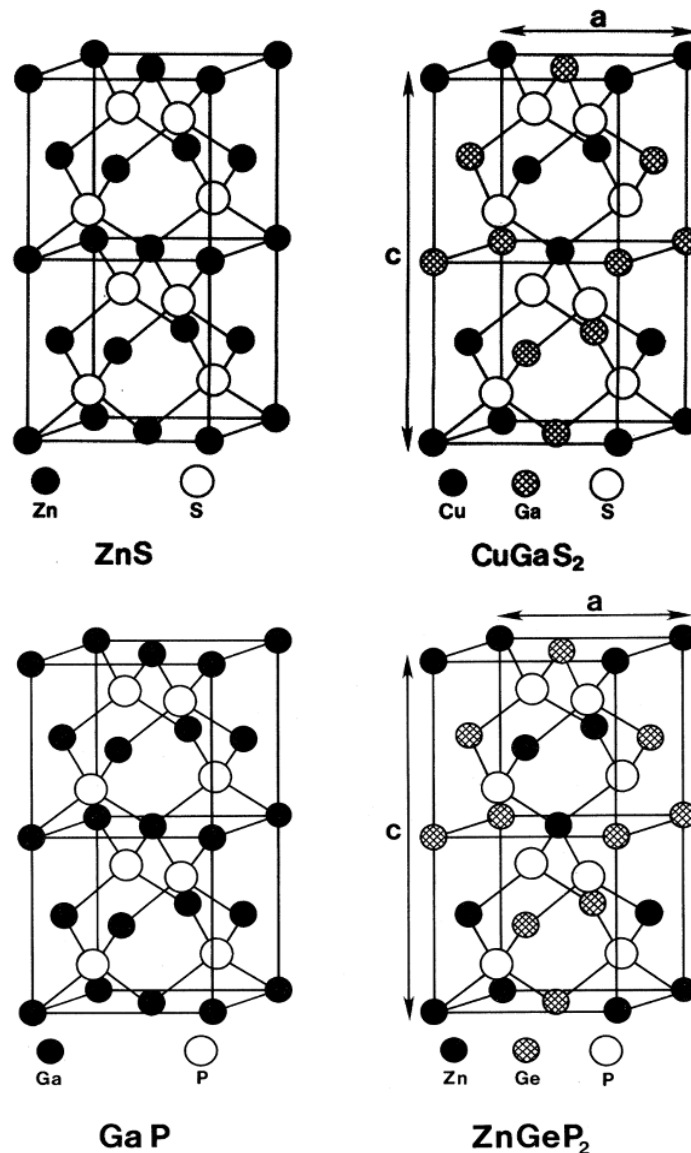


Figure.I.1. la structure zincblende (à gauche), et la structure chalcopyrite (à droite) [8-9].

Donc, ces matériaux de structure à empilement tétraédrique peuvent être considérés comme des dérivés polycationiques d'un composé monoatomique de la quatrième colonne du tableau périodique de *Mendeleïev*. La substitution cationique des composés (II-VI) et (III-V)

donne lieu à des familles de composés qui possèdent à nouveau une même structure tétraédrique : la structure chalcopyrite. Cette relation peut être représentée par un diagramme de substitution cationique (figure.I.2) [6,10].

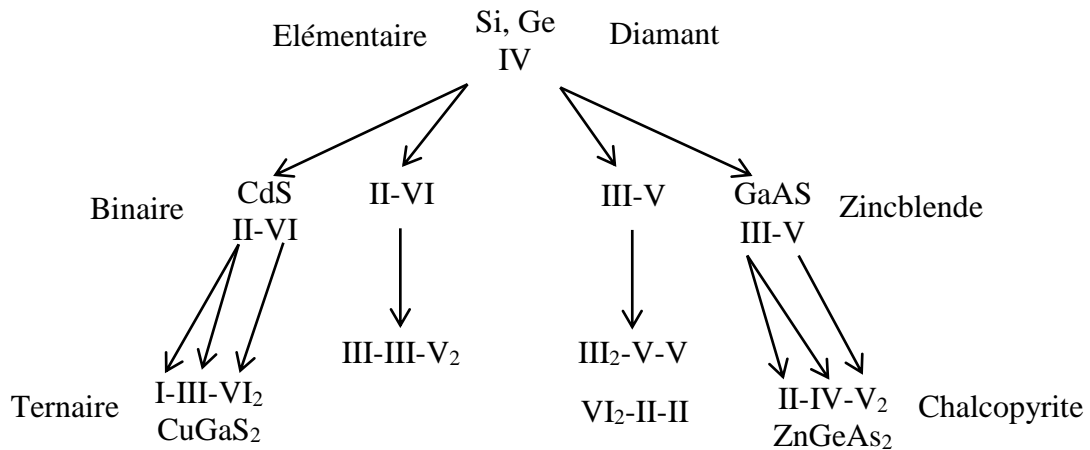


Figure.I.2. Illustration schématique de la formation de composés $I\text{-III-VI}_2$ et $II\text{-IV-V}_2$ à partir d'éléments du Groupe IV (Diagramme de substitution cationique) [11, 12].

Les chalcopyrites ternaires ABC_2 cristallisent dans la structure tétragonale avec un groupe d'espace de type $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}) (8 atomes par maille unitaire primitive) qui constitue une superstructure du réseau Zinc-blende $F43m$ (2 atomes par maille unitaire) [11]. Il est clair de voir que cette structure dérive de la structure cristalline Zinc-blende par dédoublement de sa cellule cubique le long de l'axe $-z$ (qui devient par la même occasion l'axe $-c$ de la structure chalcopyrite) [7]. Comparée à la structure Zinc-blende, la structure chalcopyrite est différente en ayant deux types d'atomes cations. En effet, dans le cristal chalcopyrite les deux cations ne sont pas aléatoirement distribués, mais ils sont arrangés périodiquement [7].

Les chalcopyrites sont des structures tétragonale (de coordination 4) où chaque atome est associé à quatre atomes proches voisins formant un tétraèdre plus ou moins régulier. Chaque anion (C) est lié à deux cations (A) et deux cations (B) alors que chaque cation est lié à quatre anions en formant le tétraèdre sus-indiqué [13,14].

La structure chalcopyrite est décrite dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ avec les positions atomiques suivantes :

Tableau.I.2. Les positions et les coordonnées des 8 atomes de la maille tétragonale de la structure chalcopyrite en fonction de a , c et u rapporté par Zunger [14]. Les vecteurs unitaires du réseau sont : $a_1 = a (1, 0, 0)$; $a_2 = a (0, 1, 0)$ et $a_3 = a (1/2, 1/2, c/2a)$ avec le volume de la maille est $(V=a^2.c/2)$ [14].

Atomes	Les coordonnées (x, y, z)
A ₁	0, 0, 0
A ₂	0, a/2, c/4
B ₁	a/2, a/2, 0
B ₂	a/2, 0, c/4
C ₁	a (1/4+u), a/4, c/8
C ₂	a (3/4-u), 3a/4, c/8
C ₃	a/4, a (3/4+u), 3c/8
C ₄	3a/4, a (1/4-u), 3c/8

Comme la cellule primitive d'un cristal de chalcopyrite est quatre fois plus grande que la maille élémentaire d'un cristal de Zinc-blende comprimé le long de l'axe z, la zone de Brillouin de Zinc-blende est quatre fois plus grande que celle de l'analogue de la chalcopyrite (figure I.8) [5]. Les cations sont considérés comme répartis de manière aléatoire parmi la position de cations dans l'analogue Zinc-blende. Ensuite, le composé possède la structure de Zinc-blende, l'un des deux sites de la maille primitive est occupé par l'anion et l'autre par la moyenne des deux cations $\left(\frac{A^2 + B^2}{2}\right)$. Il est seulement de l'ordre des deux cations et leurs différents potentiels que réduit la zone de Brillouin [5].

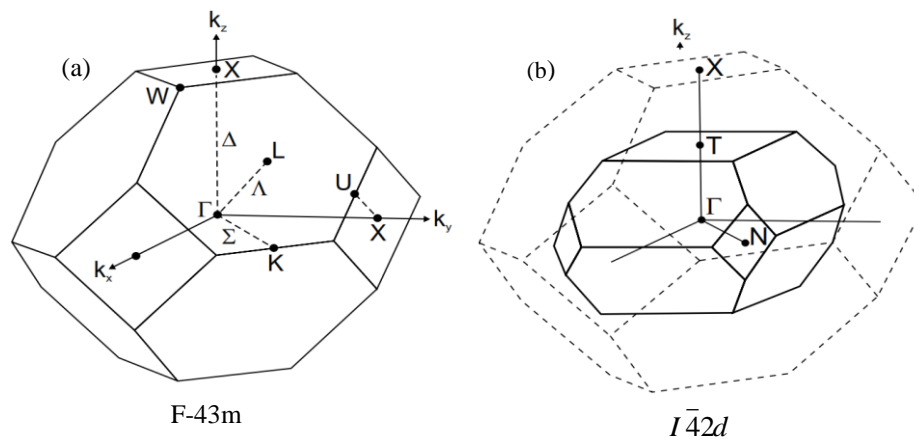


Figure.I.3. la représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : Zinc-blende et (b) : chalcopyrite [15].

Généralement, un ternaire chalcopyrite, est composé de mélange entre deux structures Zinc-blende et introduit un changement du groupe de symétrie du (F-43m) au ($I\bar{4}2d$) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux, le paramètre de maille c devrait être le double du paramètre a [11], or les chalcopyrites présentent, de par l'alternance des cations, des modifications structurales qui sont : un déplacement anionique u (aussi appelé le paramètre interne) et une compression quadratique c/a [6]. Le paramètre interne u n'influe que sur les distances entre le premier voisin (d_{AX} et d_{BX}). De plus, en raison des différences de rayon entre les deux cations, le réseau est distordu avec une hauteur de cellule unie et légèrement inférieure au double de la base. Le cristal entier se trouve comprimé le long de l'axe cristallographique c . Cette compression quadratique est caractérisée par τ , tel que [6]:

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

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

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

Pour une chalcopyrite idéale, $u = 1/4$, $c/a = 2$, $\tau = 0$ et $\eta = 1$ [11]. Les deux atomes A et B sont coordonnées par un tétraèdre d'atomes X . Les deux distances les plus importantes d_{AX} et d_{BX} sont liées à la longueur de cellule et l'atome X par sa position interne libre par la relation [6]:

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

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

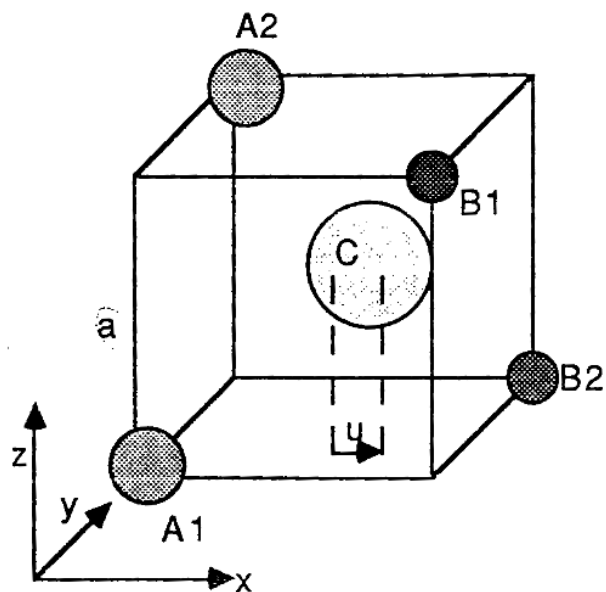


Figure.I.4. Site anionique et le déplacement latéral u dans la structure chalcopyrite ABC_2 [10, 13].

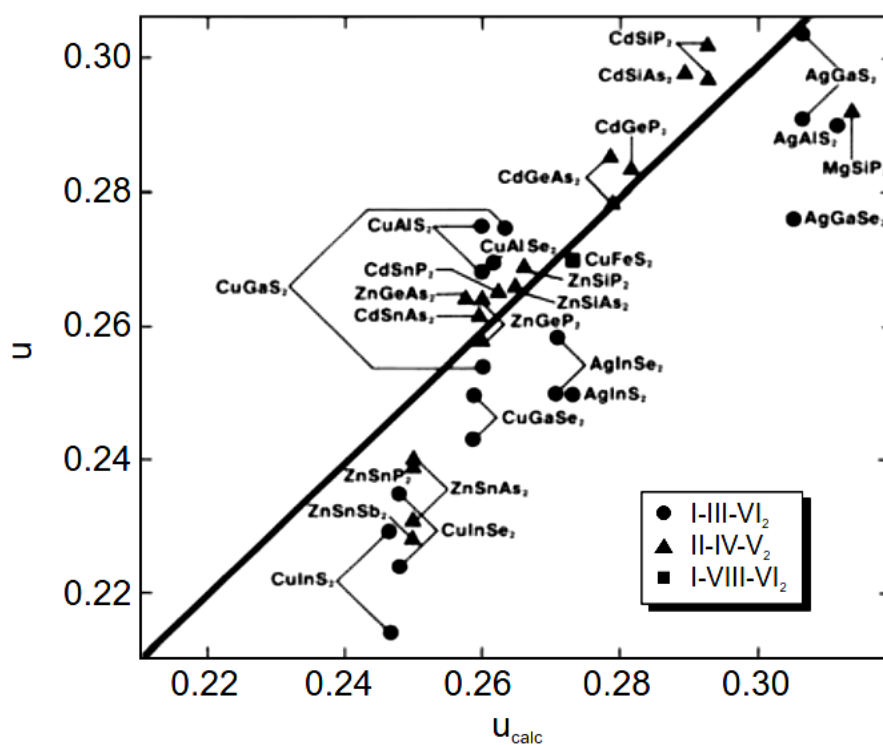


Figure.I.5. les valeurs expérimentales du déplacement latéral u (le paramètre interne) versus les valeurs calculées selon [15] pour quelques chalcopyrites [16].

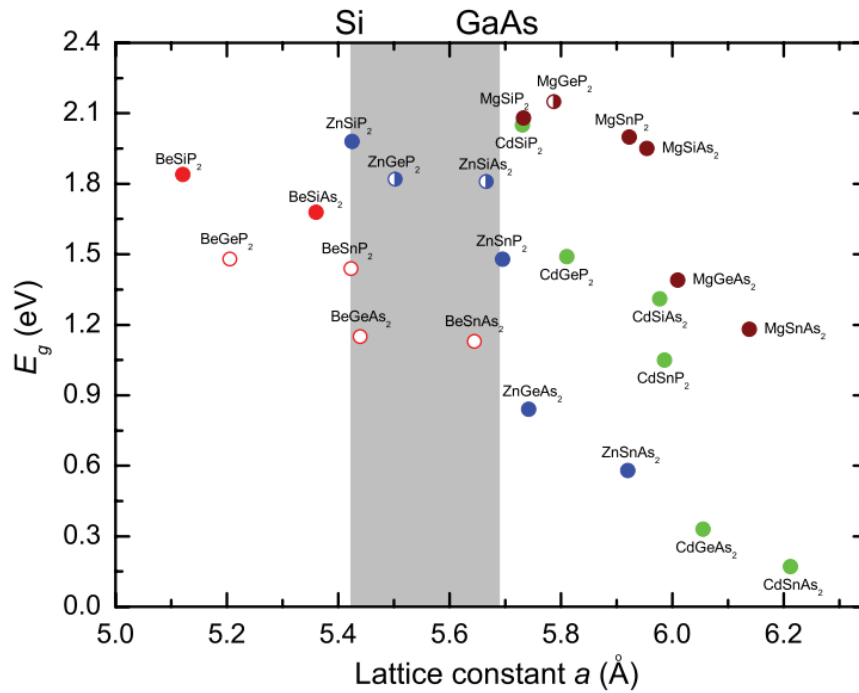


Figure I.6. l'énergie de gap fondamental versus le paramètre de maille pour quelques chalcopyrites de type $II-IV-V_2$ [17].

I.3. Conclusion

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans plusieurs domaines et applications et surtout en cellule photovoltaïque, dans la fabrication des cellules solaires à base des couches minces (*Thin film Solar cells*) comme le cas de $Cu-III-VI_2$, ou bien comme des matériaux absorbeurs dans des cellules solaires multijonction (*MJ solar cells*) concernant la famille de $III-III-V_2$.

Dans cette étude on va calculer les propriétés optoélectroniques des ternaires chalcopyrites de la forme $GaInX_2$ ou ($X=As, P, N$) avec la méthode FP-LAPW qui est basée sur la DFT, puis on va essayer d'exploiter ces propriétés dans des cellules solaires à multijonction.

I.4. Références

- [1] L. L. Kazmerski, *NuovoCimento*, D2, 2013 (1983).
- [2] B.F. Levine, *Phys. Rev. B* 7, 2600 (1973) and references therein.
- [3] F. K. Hopkuis, *Laser Focus World* 31, 87 (1995).
- [4] M.A. Conterras, B. Egaas, 353 (1991) 737
- [5] 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.
- [6] Ouahrani Tarik, "Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW", Thèse de doctorat en physique, Université de Tlemcen, 2011.
- [7] Chahed Abbes, "Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs chalcopyrites $AgXY_2$ ($X=Al, Ga, In$ et $Y=S, Se, Te$), thèse de doctorat d'état en physique, université de Sidi Bel Abbes, 2006.
- [8] Wanxiang Feng, Jun Ding, Di Xiao, and Yugui Yao, *Phys. Rev. Lett.* 106, 016402 - 2011
- [9] J. E. Jaffe and Alex Zunger, *Physical Review B*, Vol 30, N° 2 – p741, (1984).
- [10] Olivier Brisson, "Elaboration et caractérisation de monocristaux de $AgGaX_2$ ($X = S, Se$) 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).
- [11] Wernicke et al, "Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications", (livre), Pergamon press, 1975
- [12] Siebentritt. S, Rau. U, "Wide-Gap chalcopyrite", (Livre), Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).
- [13] Selmane Emna, "Synthèse et caractérisation du ternaire chalcopyrite $CuAlS_2$ ", Mémoire en chimie Minérale, Université de Tunis II, (1992).
- [14] J. E. Jaffe and Alex Zunger, *Physical Review B*, Vol 28, N° 10, p5822-5847,(1983).
- [15] J. E. Jaffe and Alex Zunger, *Physical Review B*, Vol 29, N° 4, p1882-1906, (1984).
- [16] Marius Grundmann, (Livre), "the Physics of Semiconductors, an Introduction Including Devices and Nanophysics", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006.
- [17] V. L. Shaposhnikov et al, *Physical Review B* 85, 205201 (2012).

Chapitre II

Principes fondamentaux sur la DFT

II-1- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-1-1- Introduction :

La physique de l'état solide a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre important des interactions la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations de calculs ne cessent de se développer depuis la première approximation faite par Dirac (1929) dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. A ce stade, le développement de la théorie de la densité de la fonctionnelle [1-2] (DFT) couplé avec l'approximation de la densité locale (LDA) a été mise en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unitaire.

II-1-2- La théorie de fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est basée sur le théorème de *Hohenberg et Kohn* [3] qui repose sur la considération suivante : l'énergie d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. Dans la DFT le problème à plusieurs corps est simplifié, et on n'a pas besoin de connaître toutes les fonctions d'ondes mais seulement la densité électronique. Par conséquent, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieure est représenté comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, ρ , comme suit :

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

Hohenberg et Kohn ont montré que la densité de l'état fondamental n'est autre que la densité qui minimise $E(\rho)$, et toutes les propriétés sont fonctionnelles de cette densité fondamentale. Pour les systèmes à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut (up) et bas (down) ($\rho\uparrow, \rho\downarrow$) :

$$E = E[\rho\uparrow, \rho\downarrow] \quad (\text{II-2})$$

Le théorème de *Hohenberg-Kohn* [3] ne donne pas une expression bien définie de cette fonctionnelle $E(\rho)$, et, c'est dans ce contexte que la DFT intervient pour donner plusieurs approximations dans le but de déterminer cette fonctionnelle inconnue. $E(\rho)$ sera donnée comme étant la somme de l'énergie total de Hartree, l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$ et de plusieurs autres termes :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{ei}(\rho) + E_{xc}(\rho). \quad (\text{II-3})$$

Où $T_s(\rho)$: l'énergie cinétique d'une particule unique.

$E_{ei}(\rho)$: l'énergie d'interaction entre électrons – ion (coulombienne).

$E_{ii}(\rho)$: l'énergie d'interaction ion – ion.

$E_H(\rho)$: l'énergie de Hartree produite par l'interaction électron – électron.

$E_{xc}(\rho)$: l'énergie d'échange et de corrélation.

L'énergie de Hartree définit les interactions entre les électrons :

$$E_H(\rho) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r'. \quad (\text{II-4})$$

II-1-3- L'Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de LDA, $E_{xc}(\rho)$ s'écrit :

$$E_{xc}(\rho) = \frac{e^2}{2} \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II-5})$$

Tel que : ε_{xc} est donnée par une fonction locale de la densité.

Ce terme d'énergie représente l'énergie d'un gaz d'électron libre et uniforme.

Kohn et Sham (1965) ont décrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. Ils montrent que la densité exacte est donnée par la solution self-consistent des équations de Schrödinger pour une seule particule, ces équations sont appelées équations de Kohn et Sham (KS) et sont données comme suit :

$$\{ T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r). \quad (\text{II-6})$$

Où la densité est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r). \quad (\text{II-7})$$

Où, φ_i sont les orbitales de la particule unique, ε_i sont les valeurs propres correspondantes, T est l'opérateur de l'énergie cinétique, V_i est le potentiel coulombien dû aux noyaux atomiques, V_H est le potentiel de Hartree et V_{xc} est le potentiel d'échange et de corrélation.

Les deux potentiels V_{xc} et V_H dépendent de ρ et sont donnés par :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r'. \quad (\text{II-8})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (\text{II-9})$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$ Généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrisation comme celle de *Kohn et Sham*, de *Hedin et al.* Ou comme de *Perdew et al.*

L'énergie $\varepsilon_{xc}(\rho)$ d'un gaz uniforme peut être décomposée en deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II-10})$$

avec :

$\varepsilon_x(\rho)$: représente l'énergie d'échange et $\varepsilon_c(\rho)$: représente l'énergie de corrélation.

II-1-4- L'approximation du gradient généralisé GGA

La LDA est une technique qui a donné de bons résultats, malgré son simplicité, elle était en contradiction avec l'expérimental, et le gradient de la densité d'électron s'est introduit et qui a amené à l'approximation du gradient généralisé GGA, dont l'énergie d'échange et de corrélation est une fonction de la densité d'électron et de son gradient.

$$E_{XC}^{GGA}[n\uparrow, n\downarrow] = \int f(n\uparrow, n\downarrow, \nabla n\uparrow, \nabla n\downarrow) d^3r.$$

La GGA a été développée pour améliorer la qualité des résultats de la LDA, comme celle proposée par *Perdew et al.* [4,5].

Une série de tests sur différents systèmes a montré des résultats prometteurs, un exemple de cela est le fer, dont la LSDA a montré que du fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique où l'état fondamental est observée expérimentalement. Par contre, les calculs avec la GGA, ont conduit au bon résultat [6].

II-1-5- La solution des équations de Kohn-Sham d'une seule particule

Dans la méthode LAPW, les orbitales de KS sont données par :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II-11})$$

Tel que $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ représentent les coefficients de développement.

Après le choix de la base, ils restent ces coefficients comme seules variables dans le problème (on note que la densité dépend seulement des orbitales de Kohn et Sham) et l'énergie totale dans la DFT est variationnelle. La solution des équations de KS consiste à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s[\rho]$, on utilise les valeurs propres de la particule unique :

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r \quad (\text{II-12})$$

Où la somme est calculée sur toutes les orbitales occupées, et ρ , V_H , et V_{xc} sont données par les équations (II-9), (II-7) et (II-8) respectivement.

Dans la majorité des approches pour le calcul de la fonctionnelle de densité (indiqué sur la figure (II-1)) l'optimisation des $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge self-consistance se font indépendamment. Dans le schéma (figure II-1), il est nécessaire de déterminer d'une manière répétitive les $C_{i\alpha}$ qui résous les équations d'une seule particule (Eq.II-16) pour une

densité de charge fixe. En utilisant quelques techniques numériques standard de matrices, on peut construire l'équation séculaire donnée par :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-13})$$

II-1-6- La procédure de calculs de la DFT

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie totale est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamentale est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II-7), et la densité de charge de l'itération $(i+1)^{\text{ième}}$ itération à la forme suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-14})$$

Où l'indice i représente le nombre de l'itération et α le paramètre de mixage. Si α est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence. Parmi ces techniques on cite la méthode de Broyden (1965) qui est illustrée sur la figure (II-1). Ce processus commence par une superposition de densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho^{\text{int}}(r)$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(r)$ qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie est créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (I-14) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

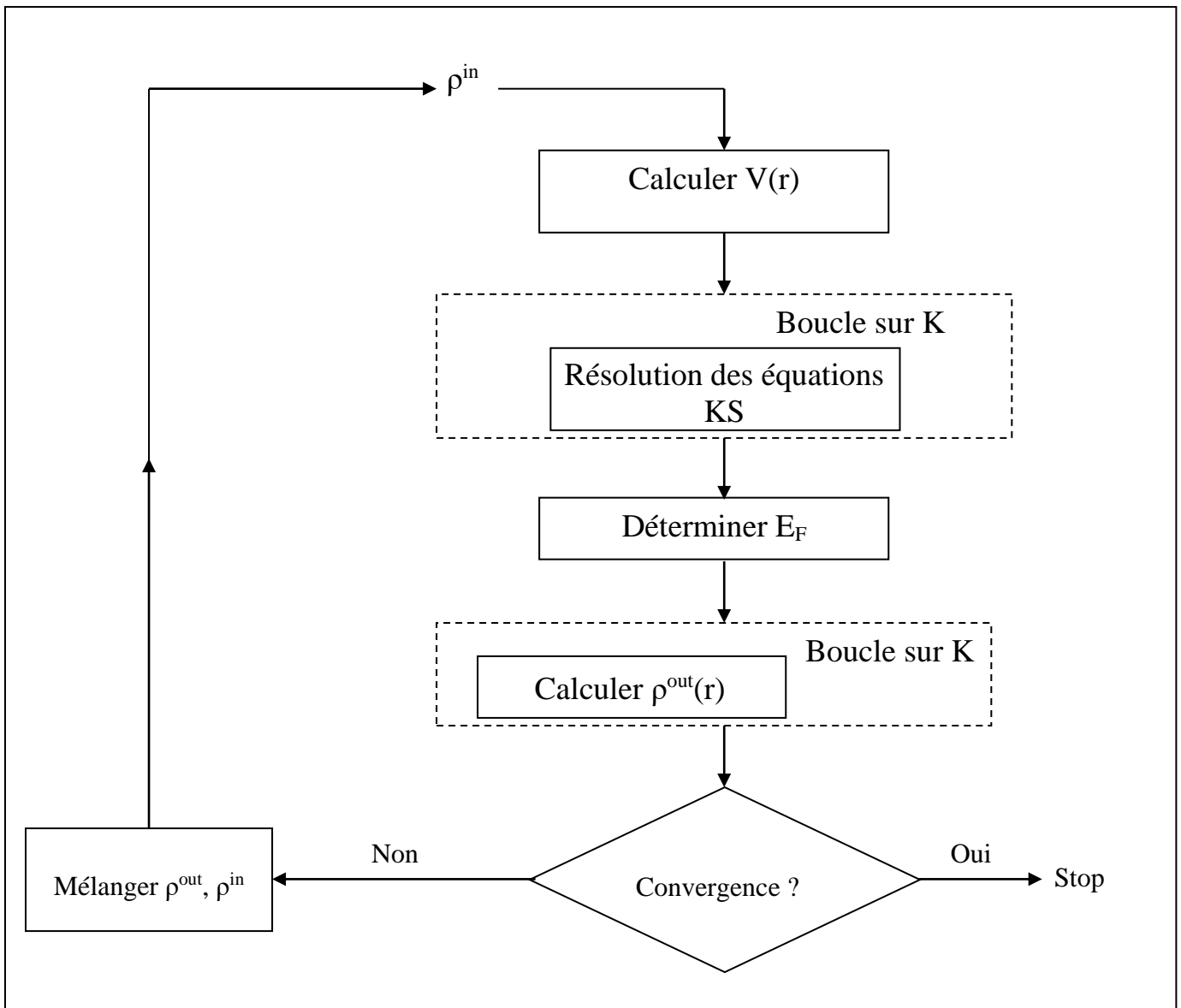


Figure.II.1 : Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle

II-2-La méthode des ondes planes augmentées (APW)

C'est en 1937 que *Slater* [7] a développé une nouvelle méthode APW (Augmented plane wave) et qui était conçu pour pallier au problème des conditions aux limites inhérentes aux autres méthodes. Dans cette méthode, le potentiel cristallin est supposé sphérique basée sur l'approximation de Mufin-tin pour décrire le potentiel cristallin.

Dans cette méthode, la cellule unité est divisée en deux régions :

- La première région est prise près du noyau atomique, a la forme sphérique de rayon R_s , où le potentiel cristallin à symétrie sphérique a la même forme que les fonctions d'onde sont des fonctions radiales, elles sont similaires à ceux d'un atome isolé.
- La deuxième région est la région interstitielle, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-15})$$

$\varphi(r)$ est la fonction d'onde.

Ω est le volume de la maille unité.

$Y_{lm}(r)$ sont des harmoniques sphériques.

C_G et A_{lm} sont des coefficients de développement.

$U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-16})$$

E_l est un paramètre et $V(r)$ est le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-16) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même Hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [8] (Anderson 1975]. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-17})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales à différentes énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Le chevauchement est construit en utilisant la relation (II-17) et en intégrant par parties. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes [9-10], il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, donc il prouve que E_l est égale à la valeur propre. Par conséquent, l'approximation du potentiel la plus raisonnable est en effet, l'approximation muffin-tin (MT). En effet, cette approximation est souvent utilisée dans les codes APW [11]. Cette approximation (MT) donne des résultats très satisfaisants surtout pour les structures compacts (fcc et hcp). Pour les structures bcc, cette approximation donne des résultats pas totalement mauvais mais plus ou moins raisonnables [12], alors que, dans le cas où les sites de symétries et les coordinations sont faibles, cette méthode est déconseillée.

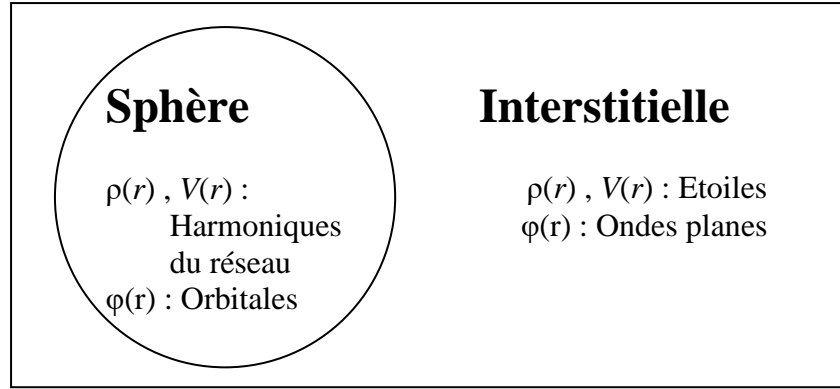


Figure.II.2 . La représentation duale des méthodes APW et LAPW.

Le problème de cette méthode se trouve dans l'expression (II-15), qui n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère, par conséquent, il est essentiel d'éliminer cette contrainte dans la méthode, en définissant les coefficients A_{lm} en termes de C_G à travers le développement des harmoniques sphériques des ondes planes.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R)} \sum_G C_G j_l(k+g|R) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{II-18})$$

Où l'origine est pris au centre de la sphère.

R : est le rayon de la sphère.

A partir de l'équation (II-18), les A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice G et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées (APW's).

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés :

- 1- Dans le cas où E_l est pris comme un paramètre fixe plutôt qu'un paramètre variationnel, les APW's sont utilisées seulement comme des bases, ce qui nous mène à résoudre l'équation séculaire. Mais les APW's ne sont pas orthogonales, par conséquent, ceci entraîne un chevauchement non-trivial (S), en plus ce manque de liberté variationnelle dû à la fixation de l'énergie E_l conduit à un sérieux problème, où les bandes d'énergies ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.
- 2- Un autre problème rencontré dans la méthode APW est celui de l'asymptote, dans l'expression (II-18), $U_l(r)$ apparaît dans le dénominateur, donc il est possible de trouver des valeurs pour les paramètres d'énergie E_l pour lesquelles $U_l(r)$ s'annulent sur les limites de la sphère. En plus, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent

découplées au niveau de ces énergies. D'autre part, quand les bandes apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des calculs numériques très compliqués.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, Andersen [10] en 1975 a étendu le travail de Koelling et Arbramn [13], il proposera une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivés sont continués en les égalisant pour E_l fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW

En donnant ainsi naissance à une méthode de structure de bandes flexible, cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).

La puissance et l'exactitude de cette méthode ont été largement démontré à travers des série de calculs de surface absorbées, et de structures électroniques, par plusieurs auteurs tels que (Japsen et al (1978) [14], Krakaver et al (1979)[15], Hamman et al (1979) [16]. Ils ont prouvé que c'est la méthode la plus adaptée pour les calculs des structures de bandes électroniques.

II-3- La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

La méthode LAPW [17,18] est une méthode qui a pour but la résolution des équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en divisant le système en deux régions :

- Sphères atomiques non chevauchées centrées (I) autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode APW.

Pour la construction des fonctions de base, l'approximation muffin-tin est aussi utilisée ; son potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères I mais constant à l'intérieur II.

II-3-1- Les propriétés de base

Dans la méthode LAPW les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $u_l(r) Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les U_l sont définis exactement comme dans la APW avec E_l fixe (II-16). La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (\text{II-19})$$

En termes de base, la fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) + B_{lm} \dot{U}_l Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-20})$$

B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie. Dans la méthode LAPW, dans la région interstitielle on utilise des ondes planes (comme la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode APW.

Le développement des fonctions radiales au voisinage de E_l donne :

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II-21})$$

$O((\varepsilon - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique commise.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$, respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l . Dans le cas où ceci est impossible, l'intervalle d'énergie peut être divisé en plusieurs fenêtres, où la solution sera obtenue séparément (pour chaque fenêtre).

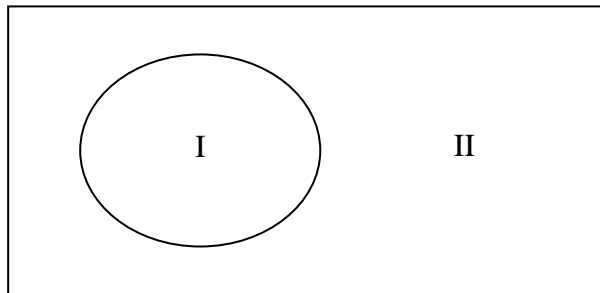


Figure.II.3: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II)

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- 1- Dans la méthode LAPW, les énergies de bandes aux points k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- 2- Le problème d'asymptote dans LAPW est résolu par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale qui assure le non découplage des ondes planes et les secteurs locaux, en comparaison avec la méthode APW.

- 3- La base de la méthode LAPW possède une grande flexibilité par rapport à la base de la méthode APW à l'intérieur de la sphère, parce que les APW's possèdent plus de liberté variationnelle que les APW's ou le paramètre E_l est pris fixe au lieu d'être variationnel.

II-3-2- La linéarisation des énergies

La méthode LAPW dérive de la méthode APW, elle se réduit à la méthode APW quand E_l est égale à la valeur ε , et que les erreurs commises sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $O(\varepsilon - E_l)^2$ et de $O(\varepsilon - E_l)^4$ sur les bandes d'énergies, cela indique que le bon choix de E_l se trouve au centre de la bande.

Le calcul de E_l est déterminé à travers du calcul de l'énergie totale en fonction de E_l est la valeur minimale soit prise.

Les fonctions d'ondes augmentées $U_l(r)Y_{lm}$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ sont orthogonales à chaque état du cœur, elles sont aussi confinées dans la sphère LAPW

Ce cas n'est pas toujours réel sauf dans le cas où les états du cœur ne possèdent pas le même nombre azimutal l .

Le problème rencontré c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes (the ghost band), et qui sont dues au chevauchement entre les bases LAPW et les états du cœur [19].

Cependant ces bandes sont facilement identifiables, car elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans les sphères.

Pour éliminer ces bandes ; il est conseillé de choisir le paramètre E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

II-4- Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation [20-21] peut être résolu en utilisant l'approximation de la densité locale [22-23] (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) [24-25]. Ce potentiel n'est pas linéaire, il est calculé dans l'espace réel où il est diagonale il est donc différent du potentiel Coulombien. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$ et le transformer par la suite dans la représentation LAPW (figure II-4).

La représentation dans l'espace réel de la charge dans la région interstitielle est obtenue directement par la transformé de Fourier rapide [13] (en utilisant la méthode de la transformée de Fourier rapide FFT). Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation étoile (star) de la charge interstitielle. Le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$ est calculé à chaque point de la maille. La FFT est encore utilisée pour transformer $V_{xc}(r)$

de l'espace réel à la représentation d'ondes planes, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Un schéma similaire est utilisé à l'intérieur des sphères, excepté pour les transformations qui sont différentes à cause des différentes représentations de ρ . Puisque la variation radiale est déjà sur la grille de l'espace réel, on n'a besoin d'aucune transformations pour ces coordonnées, et le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$ peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale tabulée.

Ainsi, les transformations se font dans la représentation harmonique et la grille de l'espace réel. La transformation directe de K_v dans l'espace réel est faite à chaque point, (les valeurs de K_v sont calculées sur chaque point de la grille radiale).

La transformation inverse pour obtenir la représentation de V_{xc} en harmoniques du réseau est déterminée comme le montre la figure (II-5).

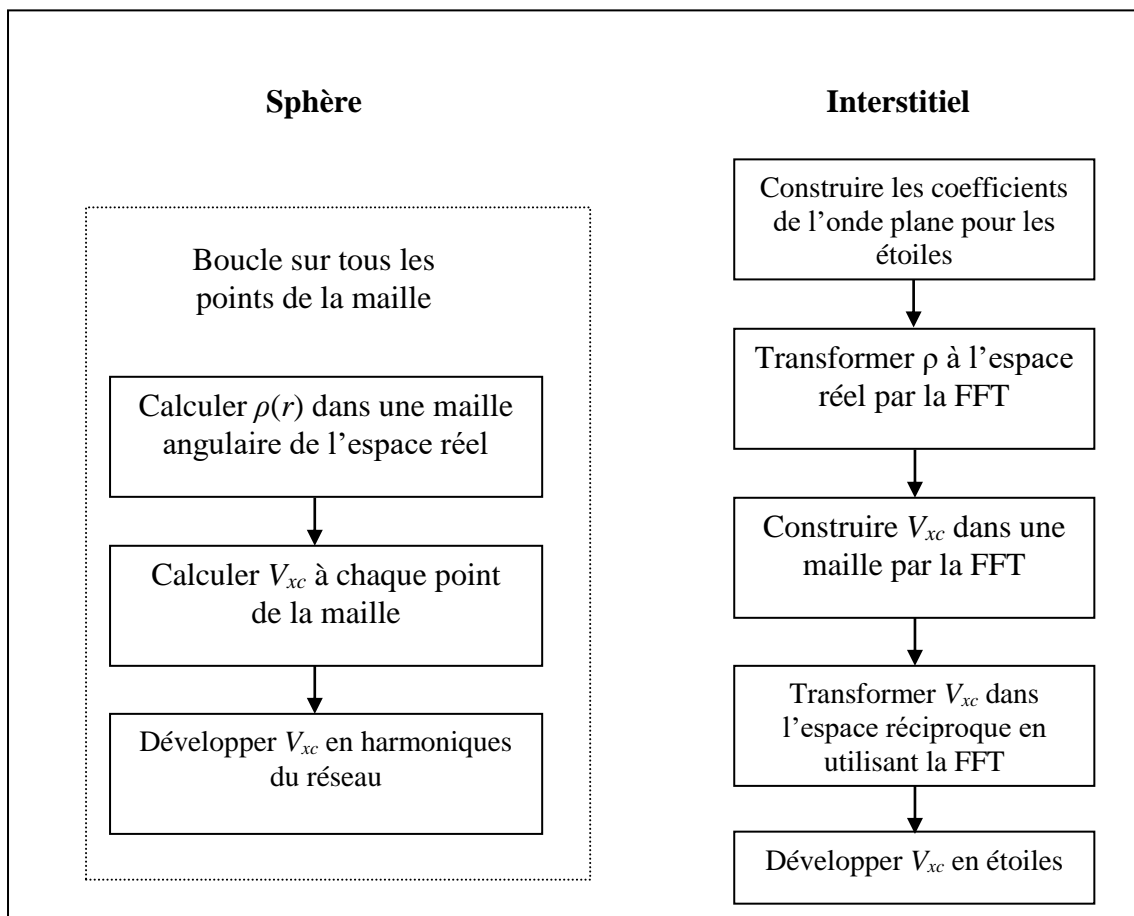


Figure.II.4. Le potentiel d'échange et de corrélation

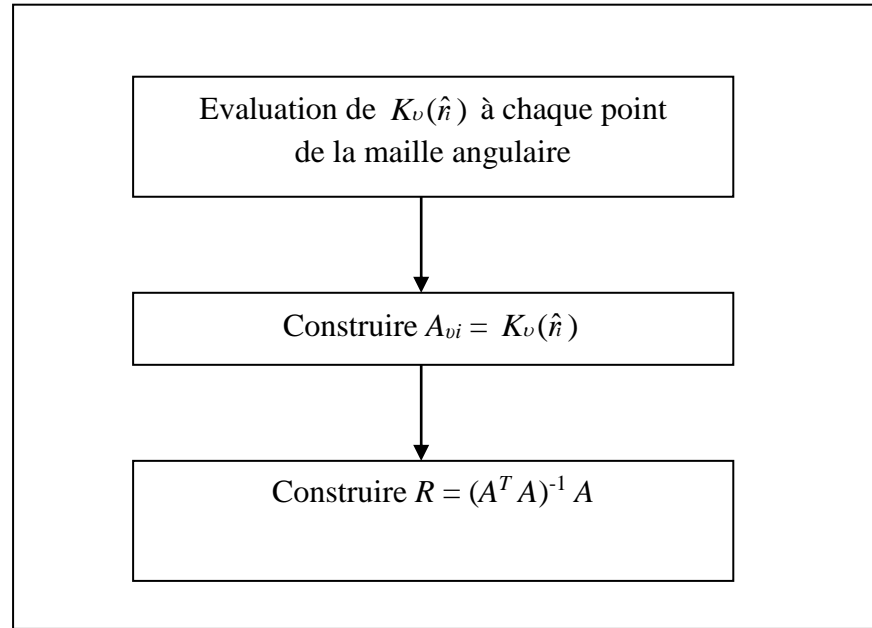


Figure.II.5. l'utilisation de AT et R pour la transformation des harmoniques du réseau vers l'espace réel

II-5- La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW

La méthode LAPW adoptent des fonctions radiales à l'intérieur des sphères avec des conditions de continuité aux limites pour les fonctions $u_l(r)$ et leurs dérivés premières $u'_l(r)$ et à l'extérieur des sphères ces fonctions sont des ondes planes. Donc la synthèse des fonctions de base des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) consiste à déterminer :

- (1) les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$
- (2) les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

Les conditions aux limites permettent de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} pour la représentation des sphères en terme du rayon d'onde plane G_{max} .

II-5-1- La construction de fonctions radiales

Les fonctions radiales non relativistes, $U_{lm}(r)$ sont des solutions de l'équation radiale de Schrödinger dans un potentiel cristallin sphérique (E_l est fixe) :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-22})$$

Avec $V(r)$ représente la partie radiale de l'harmonique du réseau ($l = 0$) et la condition au limite qu'on doit vérifier est $r U_l(0) = 0$. La dérivé par rapport à l'énergie en fonction de $U_l(r)$ s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-23})$$

Ces équations différentielles doivent être résolues sur une maille radiale, en utilisant la méthode standard du prédicteur-correcteur. Cependant puisque l'équation (II-23) est linéaire, la norme de $U_l(r)$ est indéterminée, et $\dot{U}_l + cU_l$ est aussi une solution avec c une constante arbitraire. En effet, il est pratique d'appliquer la normalisation suivante :

$$\int_0^{R_{\alpha}} [r U_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II-24})$$

Et l'orthogonalisation de U_l et \dot{U}_l se fait par :

$$\int_0^{R_{\alpha}} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II-25})$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l ($\|\dot{U}_l\|$) fournit une indication sur l'intervalle d'énergie sur laquelle la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs de la linéarisation sont acceptables pour la plupart des grandeurs lorsque la condition $\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1$ est vérifiée, où E_l est le paramètre d'énergie et ε l'énergie des bandes (dans les calculs de l'énergie totale, par exemple, le critère doit être satisfait pour les états occupés) (Anderson [8], 1975).

Plusieurs options sont disponibles :

- (1) La division de l'intervalle de l'énergie en plusieurs fenêtres et traiter séparément chaque fenêtre avec un E_l approprié aux états.
- (2) La relaxation de la linéarisation en utilisant l'extension d'orbitales locales (méthode quadratique).
- (3) La réduction de la taille des sphères, c'est à dire, en réduisant la norme $U_l(r)$.

Les deux premières options sont généralement utilisées communément. La dernière qui est généralement applicable provoque une augmentation de la taille des bases qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Cependant, les nouvelles implémentations itératives de la méthode LAPW impose des difficultés pour diminuer la taille des bases utilisées, où la troisième méthode peut être un bon remède (Goedecker [26], 1993).

II-5-2- Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes seulement quand l'énergie cinétique devient importante, en d'autres termes, cet effet est important dans les éléments lourds qui possèdent un nombre atomique élevé. Les bandes d'énergie dans les solides sont petites, ce qui signifie que les effets relativistes peuvent être introduits seulement dans les régions où le potentiel est négatif (au voisinage du noyau le potentiel est fortement négatif), mais ces effets sont généralement négligés

dans la région interstitielle. Donc, on peut dire que les modifications sont introduites seulement au niveau des fonctions radiales à l'intérieur des sphères atomiques, et par conséquent sur les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

Ces modifications sont introduites en utilisant les équations de Dirac au lieu des équations de Schrödinger, c'est à dire remplacer les équations (II-23) et (II-24) par l'équation correspondante de Dirac et sa dérivé par rapport à l'énergie, tout en gardant les termes relativistes qui évaluent la contribution des sphères à des éléments de la matrice Hamiltonienne.

A ce stade, il est pratique de négliger les effets spin-orbite, et le traitement devient scalaire relativiste, appelé aussi semi-relativiste (en utilisant les équations de Dirac mais en négligeant le couplage spin-orbite), Koelling et al (1977) [13-18] ont présenté une technique pour résoudre les équations de Dirac dans un potentiel sphérique dans lequel les effets spin-orbites sont initialement négligés, mais peuvent être incorporés par la suite.

La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit :

$$\Phi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\mu} \\ -i f_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II-26})$$

Où κ est le nombre quantique relativiste, $\chi_{\kappa\mu}$ représente les deux composantes spin-orbite, la coordonnée radiale a été supprimée.

Koelling et Harmon [13] utilisent une nouvelle fonction :

$$\Phi_{\kappa} = \frac{1}{2Mc} g'_{\kappa} \quad (\text{II-27})$$

Avec

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{II-28})$$

Où g'_{κ} est la dérivée radiale de g_{κ} , m est la masse et c est la vitesse de la lumière. Au niveau de l'énergie E , et en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite en fonction des nombres quantiques habituels lm comme suit :

$$\Phi_{lms} = \begin{bmatrix} \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(\begin{array}{c} g_l Y_{lm} \chi_s \\ -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \end{array} \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{II-29})$$

Où χ_s est la composante spin-orbite non relativiste. En posant $P_l = r g_l$ et $Q_l = r c \phi_l$ les équations scalaires relativistes deviennent :

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II-30})$$

Et

$$Q'_l = -\frac{1}{r}Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2M r^2} + (V-E_l) \right] P \quad (\text{II-31})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec les conditions aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1)+1-(2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{II-32})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en ajoutant le terme $(-V/4M^2c^2)(\kappa+1)P$ au membre droit de l'équation (II-32). La dérivé par rapport à l'énergie est similaire au cas non-relativiste.

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P} \quad (\text{II-33})$$

Et

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2M r^2} + (V-E_l) \right] \dot{P} - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P \quad (\text{II-34})$$

Les composants g_l et f_l peuvent être déterminés en utilisant les définitions de P_l , Q_l , et ϕ_l . Les deux composants sont utilisés pour le calcul de la densité de charge ou pour l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace U^2 dans l'équation (II-25) est $g^2 + f^2$.

II-5-3- Les coefficients a_{lm} et b_{lm}

Comme mentionné précédemment, les fonctions d'ondes de base de la méthode LAPW sont construites de telle façon à qu'elles soient continués jusqu'aux premières dérivées aux limites de la sphère. En vérifiant ces conditions, on peut déterminer les coefficients $a_{lm}(k+G)$ et $b_{lm}(k+G)$ des ondes planes. Dans le but de réaliser ceci, il faut utiliser :

- (1) La valeur et la dérivé radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.
- (2) La valeur et la dérivé radiale de U_l et \dot{U}_l à la limite de la sphère.

La continuité des composants lm à $l = l_{max}$ assure que la dérivé angulaire est continu à $l_{max}-1$.

Dans le cas où il y a deux atomes par cellule unitaire (reliés par la symétrie) par exemple dans le cas de la structure diamant où la cellule unité contient deux atomes équivalent, il est pratique de ne pas utiliser le système des coordonnées globales pour le Y_{lm} . Les coordonnées sont transformées par rotation autour du centre en utilisant la partie rotationnelle R de l'opération du groupe d'espace qui génère les atomes équivalents en question à partir des atomes représentatifs. Puisque la représentation des harmoniques sphériques subit aussi une rotation, ceci simplifie la construction et la symétrisation de la densité de charge et l'opération du composant non-sphérique de l'hamiltonien dans les sphères.

Ainsi on obtient :

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G) \cdot r} = \frac{4 \pi i^l}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G) \cdot r_\alpha} \quad (\text{II-35})$$

$$\times \sum_{lm} j_l \left(|k+G| |r-r_\alpha| \right) Y_{lm}^* (R(k+G)) Y_{lm} (R(r-r_\alpha))$$

Qui est réécrite en termes de facteurs de structures $F_{lm,\alpha}(k+G)$ comme suit :

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G) \cdot r} = \frac{1}{R_\alpha^2} \sum_{lm} F_{lm,\alpha}(k+G) j_l \left(|k+G| |r-r_\alpha| \right) Y_{lm} (R(r-r_\alpha)) \quad (\text{II-36})$$

Où r_α et R_α sont la position et le rayon de la sphère, respectivement. Dans cette dernière équation, toute dépendance radiale est explicitement contenue dans l'argument de la fonction de Bessel, et donc le dérivé radial est donné par une expression similaire mais qui contient j'_l à la place de j_l .

Les fonctions de base pour r à l'intérieur de la sphère α sont données par :

$$\phi_{k+G}(r) = \sum_{lm} Y_{lm} (R(r-r_\alpha)) \times \left[a_{lm} U_l \left(|r-r_\alpha| \right) + b_{lm} \dot{U}_l \left(|r-r_\alpha| \right) \right] \quad (\text{II-37})$$

En utilisant les conditions d'adaptation, on peut déterminer a_{lm} et b_{lm} , et le système à résoudre devient linéaire de dimension 2×2 .

II-6- Le calcul de la densité de charge de valence

La densité de charge de valence comprend deux composantes : la charge interstitielle représentée par les étoiles et la charge des sphères représentée par les harmoniques du réseau sur une grille radiale.

II-6-1- La densité interstitielle

La densité de charge interstitielle est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_s a_s \Phi_s(r) = \sum_G C_G e^{iG \cdot r} \quad (\text{II-38})$$

$$= \sum_{kj} W(k,j) \sum_{G'} \phi_{G',k,j}^* \phi_{G,k,j} e^{i(G-G') \cdot r}$$

Où r est limité à l'interstitiel, les a_s sont les coefficients de l'étoile, les C_G sont les coefficients des ondes planes correspondantes, les $\phi_{G,k,j}$ sont les coefficients des vecteurs propres de bande, j sont les indices des bandes, W est le poids qui inclut à la fois le poids du point k et le facteur d'occupation (le facteur de Fermi) et la somme sur k est sur toute la zone de Brillouin. La procédure de calcul des a_s qui spécifie la densité de charge interstitielle est illustrée dans la figure (II-6).

Les a_s sont formés à partir de :

$$a_s = \sum_m \varphi_m^* C_G \quad (\text{II-39})$$

Où les φ_m sont les phases (voir équation II-8) et la somme est sur tous les étoiles.

Finalement, la double somme sur G et G' qui apparaît dans la dernière équation de (II-38) peut être évitée en transférant la fonction d'onde interstitielle à l'espace réel et ceci à travers la FFT.

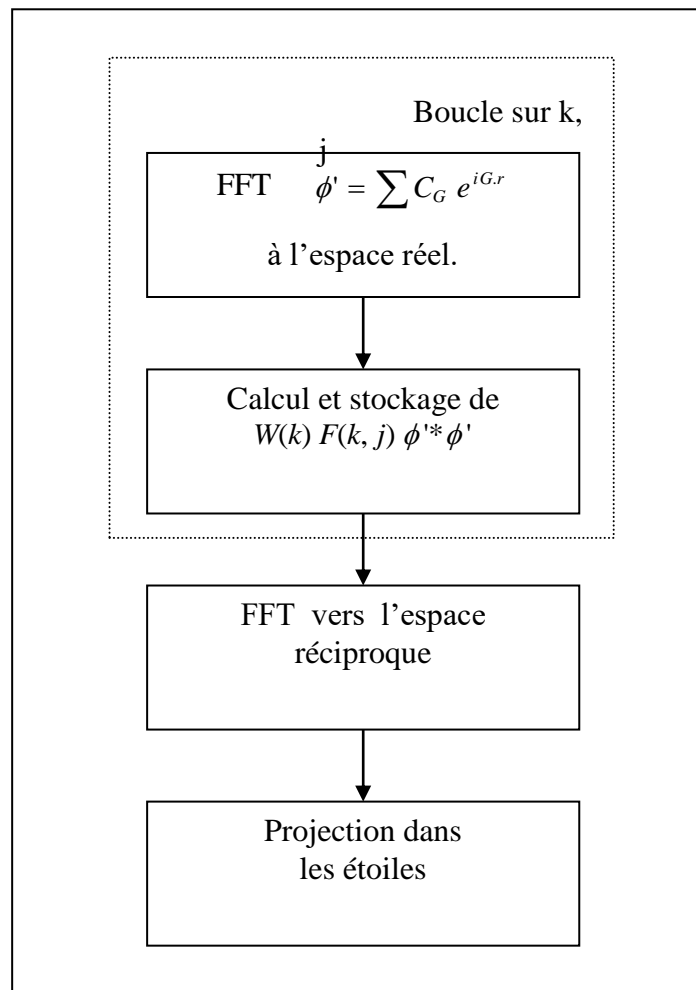


Figure.II.6. Calcul de la densité de charge interstitielle

II-6-2- La densité sphérique

La densité de charge dans une sphère est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \quad (\text{II-40})$$

$$\left\{ a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) + \right.$$

$$b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) +$$

$$a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) +$$

$$\left. b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \right\} Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r)$$

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales par les coefficients de développement des harmoniques du réseau. Comme pour la densité interstitielle, les densités sphériques sont construites à partir des vecteurs propres des bandes dans la zone de Brillouin.

La projection P_v du terme $Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r)$ dans K_v est donnée en termes de coefficients de Gaunt par :

$$P_v = C_{v, m-m'}^* G_{l l' m' m m - m'}$$

Le procédé de calcul est montré sur la figure (II-7).

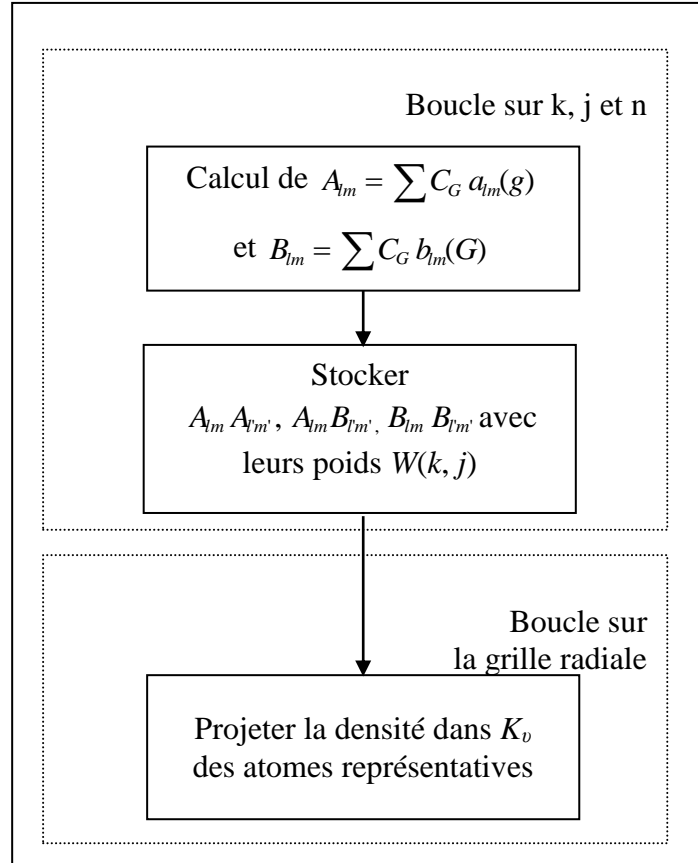


Figure.II.7. Détermination de la charge de la sphère

II-7- La synthèse de l'Hamiltonien et des matrices de chevauchement

Les éléments de matrices de chevauchement $S_{GG'}$ et l'hamiltonien $H_{GG'}$ sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-41})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G^* | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-42})$$

La forme de la matrice de chevauchement $S_{GG'}$ peut être décomposée en deux composantes, interstitielle et sphérique, de même l'hamiltonien $H_{GG'}$ est décomposé en deux termes, sphérique (énergie cinétique plus la partie $l = 0$ du potentiel) et non sphérique.

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II-43})$$

Et

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'+k)r} \quad (\text{II-44})$$

$$+ \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')]$$

T est l'opérateur de l'énergie cinétique, les $S_{\alpha}(G, G')$ sont les conditions de chevauchement des sphères, α , $H_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions sphériques correspondants à l'hamiltonien, $V_{\alpha}^{NS}(G, G')$ sont les contributions du potentiel $l \neq 0$, et $\Theta(r)$ c'est la fonction pas, elle est définie égale à zéro à l'intérieur de la sphère et égale à l'unité dans la région interstitielle.

II-8- Potentiel total et la densité de charge

L'approximation muffin-tin (MTA) est fréquemment utilisée et s'applique bien dans les systèmes métalliques à haute coordination, tel que les métaux cubiques à faces centrées. Mais pour les solides à liaisons covalentes, la MTA est une approximation pauvre qui conduit à de grands désaccords avec l'expérience. Ainsi dans chaque cas un traitement du potentiel total est nécessaire.

Dans la méthode FP-LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en :

- Des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique.
- Des séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(r) & r \in S \\ \sum_K V_k e^{ikr} & r \in I \end{cases} \quad (\text{II-45})$$

r est pris à l'origine de la cellule unité.

II-9- La structure du programme

Dans ce travail on a utilisé la méthode LAPW, et exactement le code WIEN2k qui est une implémentation de cette méthode. Ce code est développé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction du professeur P. Blaha, K. Schwarz et P. Sorantin.

II-9-1- Les mots clés

Cristal, la méthode des ondes planes augmentées (LAPW), structure de bandes, le gradient du champ électrique, la densité de charge électrique (du spin), l'énergie totale, constantes d'élasticités, optiques.

II-9-2- La méthode de la solution

Les orbitales de Kohn et Sham sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentée qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (i.e. inclus même la base de la matrice de chevauchement) à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire). La diagonalisation produit les premières valeurs propres à chaque point k de la zone de Brillouin. Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles de nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipôles, Fourier, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de Poisson. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce type est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition de convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états du cœur et approximativement pour les états de valence (correction scalaire relativiste).

II-9-3- Sommaire de la structure du programme

Dans ce qui suit, on donne un bref sommaire sur la structure du programme Wien. Ce code est constitué de plusieurs programmes tel que le Lstart, qui est une modification du code LSDA utilisé dans la généralisation du potentiel de départ (potentiel atomique superposé). A partir de ce dernier, un calcul self-consistent est effectué :

- 1- Calculer la densité atomique superposée.
- 2- LAPWO : Générer le potentiel à partir des densités calculées en 1.
- 3- LAPW1 : Calculer les valeurs et les vecteurs propres.
- 4- LAPW2 : Calculer les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- 5- LCORE : Calculer les états et la densité du cœur.
- 6- MIXER : Mélanger les densités résultante et la densité d'entrée, et vérifier le critère de convergence.

Le même cycle est répété chaque fois, jusqu'à ce que les critères de convergence soient satisfaits.

II-9-4- Définition des programmes

L'organigramme des différents programmes est représenté dans la figure (II-8).

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

LSTART : C'est une version modifiée du code LSDA de Desclaux. Il est utilisé dans la généralisation 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 self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPWO : Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel

$$V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee} , V_{xc} \quad \text{et} \quad V_{total} = V_{coul} + V_{xc}$$

LAPW1 : Ce programme construit la matrice H de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement S , les valeurs propres et les vecteurs propres sont aussi **obtenus**.

LAPW2 : Ce programme calcule les valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham) trouvées par LAPW1, et les utilisent pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point k dans la zone de Brillouin. A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.

LCORE : Il est utilisé dans la résolution des états du cœur de la partie sphérique du potentiel total.

MIXER : Dans ce programme, les densités d'électron (d'entrée et sortie) sont combinées et mixées.

II-9-5- Organigramme de la méthode FP-LAPW

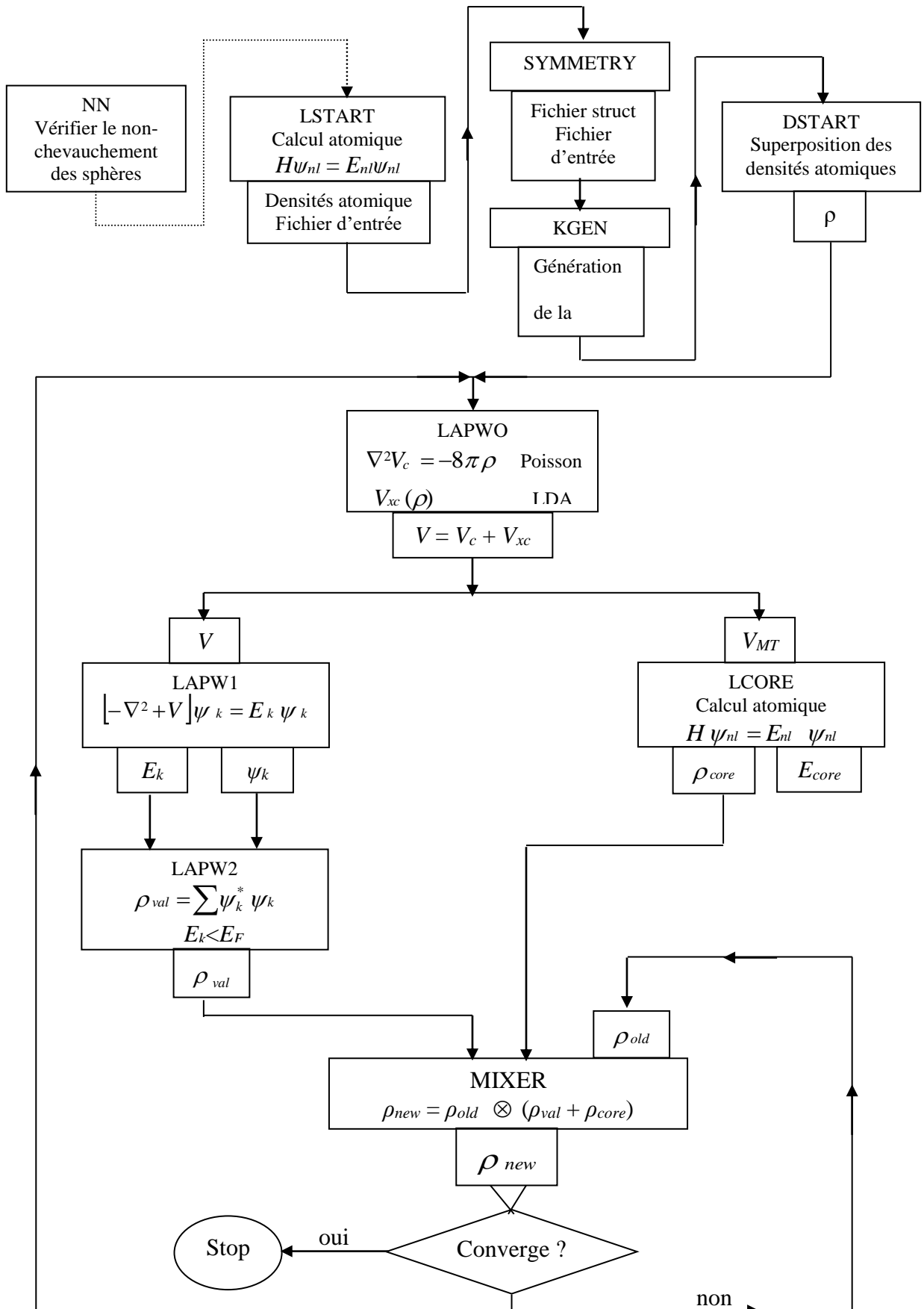


Figure.II.8. Organigramme de la méthode FP-LAPW (WIEN 2k)

II.10.References

- [1]- W. Kohn and L. J. Sham, Self Consistent Equations including Exchange and correlation Effects, Phys. Rev. 140,1133 (1965).
- [2]- R. M ; dreigh and E. K. U. Gross,Density functionalTheory(Springer,Verlap,Berlin,1991)
- [3] h. Hohenberg and W. Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [4] J. P. Perdew and Y. Wang , Phys. Rev. B33, 8800 (1986).
- [5] J. P. Perdew , in Electronic Structure of Solids (P. Ziesche, H. Eschrig) Academie verlag , Berlin, p11 (1991).
- [6] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B40, 1997 (1989).
- [7] J. C. Slater , Phys. Rev. 51,846 (1937)
- [8]- O. K. Anderson, Phys. Rev. B12, 3660,(1975)
- [9] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [10] J. C. Slater, The Self Consistent Field for Molecules and Solids (Mc Graw-Hill, New York (1974).
- [11] P. M. Marcus , Int. J. Quantum, Chem. Symp. 1, 567 (1967).
- [12] N. Elyaskar and D. D. Koelling , Phys. Rev. B13, 5362 (1976).
- [13] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. Fs. 2041(1975).
- [14] O. Jepsen, J. Madsen and O.K. Anderson, Phys. Rev. B18, 605 (1978).
- [15] H. Krakauer, M. Posternak and A. J. Freeman, Phys. Rev. B19, 1706 (1979).
- [16] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42,662 (1979)
- [17] O. K. Anderson, Solid State Commun. 13 133 (1973), Phys. Rev. B12 3060 (1975)
- [18] D. D. Koelling, J. Phys. Chem. Solids 33 1335 (1972).
- [19] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B33 , 823, (1986).
- [20] O. Jepsen , O. K. Anderson, and A. R. Mackintosh, Phys. Rev. B12,3083 (1975).
- [21] F. W. Averill, Phys. Rev. B4, 335 (1971), T. M. Hottox, J. B. Conklin, Jr. , J. C. Slater and S. B. Trickey , J. Phys. Chem. Solids 34, 1927 (1973).
- [22] G. Ortiz Phys. Rev. B45, 11328 (1992).
- [23] C. Brower , G. Sugiyama , and B. J. Alder , Phys. Rev. B50,14838 (1994), S. Morocci, D. M. Ceply, and G. S. Senatore, Phys. Rev. Lett. 75, 689 (1995).
- [24] D. C. Langreth and M. J. Mechl, Phys. Rev. B28, 1809 (1983).
- [25] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D . J. Snigh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B46, 6671 (1992); 48 , 4978(E) (1993).
- [26] S. Goedecker, Phys. Rev. B. 47,9881 (1993).

CHAPITRE III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Avec le développement récent dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployé pour une meilleure compréhension du comportement de matériaux. La connaissance fondamentale des diverses propriétés physico-chimiques influe considérablement sur la compréhension de la physique des matériaux. Pour cela, il faut utiliser des techniques de caractérisations et d'investigations expérimentales et théoriques [1]. La simulation joue un rôle crucial dans la détermination de ces propriétés, afin de minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuse où même desfois inaccessible au laboratoire [2]. Parmi ces méthodes de simulation, la méthode FP-LAPW [3] implémentée dans le code Wien2k [4] a pris une large place à part.

Notre étude a portée sur l'extraction des propriétés optoélectroniques du matériau chalcopyrite BeGeP₂ afin de bien comprendre comment servir de ces propriétés pour des applications technologiques en optoélectronique plus particulièrement en photovoltaïques [2].

III.2.Détails du calcul

Notre calcul est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [5], en utilisant la méthode FP-LAPW, qui est basée sur les ondes planes linéarisées. La méthode est implémentée dans le code de calcul *Wien2k*. Nous intéressent ici au composé ternaire BeGeP₂ de la structure chalcopyrite tétragonale dont l'espace de groupe est $\bar{I}42d$, composée de 8 atomes dans la cellule unitaire. La structure chalcopyrite est déterminée par leur paramètre de maille $a = b \neq c$, un rapport c/a et un paramètre de déplacement anionique sans dimension u (paramètre interne) qui est souvent appelé le paramètre interne. Dans le cas idéal le rapport $c/a = 2$ et le paramètre interne $u = 1/4$ [6].

Dans notre calcul, on a basé sur les paramètres structuraux obtenus dans le travail de *Shaposhnikov et al* [7] :

Tableau.III.1. Les paramètres structuraux implémenté dans notre calcul [7].

Le parametre	BeGeP ₂
a	5.1316 Å
c	10.26 Å
u	0.2205 Å

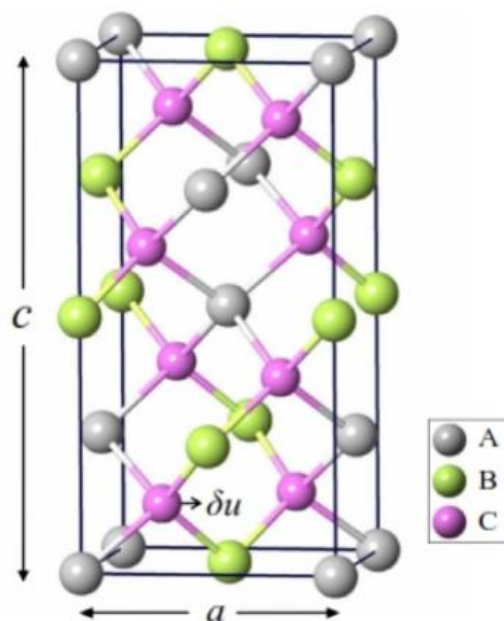


Figure.III.1. La structure cristalline de la ternaire chalcopyrite BeGeP_2 .

(**A** = Be, **B** = Ge, **C** = P) [8].

Le potentiel d'échange-corrélation utilisé pour calculer les propriétés électroniques et optiques c'est le potentiel modifié de *Becke–Johnson TB-mBJ* de *Tran et Blaha* [9]. En outre, les paramètres de convergences utilisés dans ce calcul sont résumés dans les tableaux (III.2 et III.3).

Tableau.III.2. Les paramètres de convergences utilisées dans le calcul.

I_{\max}	10
$R_{\text{MT}} * K_{\max}$	8
G_{\max}	14
k-point	1000

Tableau.III.3. Le rayon muffin-tin (R_{MT} en unités atomiques) choisis pour chaque élément chimique de ternaire BeGeP_2 dans le calcul.

$R_{\text{MT}}(\text{Be})$	1.7
$R_{\text{MT}}(\text{Ge})$	2.0
$R_{\text{MT}}(\text{P})$	2.0

III.3. Resultats et discussion

III.3.2. les propriétés électroniques

Afin de calculer la structure de bande électronique et la densité d'état totale (DOS) du matériau à étudier (BeGeP_2 dans la phase chalcopyrite) on a utilisé la méthode FP-LAPW sous le code Wien2k.

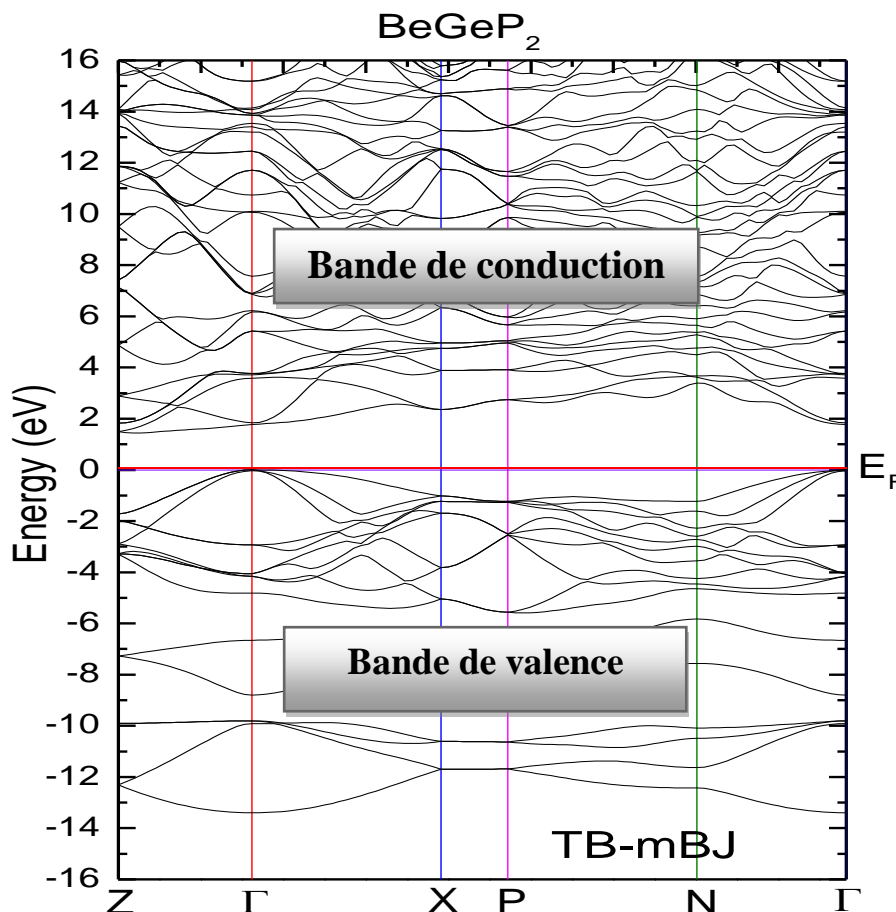


Figure.III.2. La structures de bande électronique pour le BeGeP_2 calculé par l'approche TB-mBJ.

La figure (III.2) représente la structure des bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin (Tétraogonale). À partir le graphe de la structure de bandes, on peut dire que le gap du BeGeP_2 est un gap direct de nature Γ - Γ car le maximum de la bande de valence est situé au point de haute symétrie Γ_v , et le minimum de la bande de conduction se trouve au niveau Γ_c , donc c'est un gap direct avec une valeur de 1.451 eV. Ces résultats sont similaires avec les autres calculs théoriques [7, 8, 10].

Le matériau	L'énergie de gap (eV)	
	Notre calcul	D'autres calculs
BeGeP₂	1.451 (Direct)	1.48 ^[7] (FP-LAPW -TB-mBJ) (Direct)
		1.48 ^[10] (FP-LAPW-TB-mBJ) (Direct)
		1.12 ^[8] (FP-LMTO – GGA) (Indirect)

III.3.3. Les propriétés optiques

La connaissance des différentes manières et formes d'interaction de la lumière avec la matière dans la physique à l'état solide est d'une grande importance. L'étude des propriétés optiques des solides est un outil important pour bien comprendre les propriétés électroniques des matériaux [11-13].

La fonction diélectrique du composé chalcopyrite BeGeP₂ a été calculée et présentée avec l'approximation TB-mBJ. La plus grande quantité optique mesurable que nous sommes intéressés ici, est la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ du système.

L'autre propriété optique est déduite de la fonction diélectrique du semi-conducteur [14]. La partie imaginaire de la fonction diélectrique est une quantité nécessaire et cruciale. Elle indique l'évolution des transitions inter-bandes dans le semi-conducteur [11, 15].

III.3.4. La fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ donnée par [11, 15, 16] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ est essentielle pour l'identification de différentes transitions inter-bandes dans les semi-conducteurs [11, 15, 16].

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation *Kramers-Kronig* [11-13]:

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$$

Les figures (III.3) et (III.4) représentent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de $\varepsilon(\omega)$ respectivement dans la gamme d'énergie [0-16] eV. Comme on peut le constater, les spectres optiques montrent une variation considérable entre les composantes ordinaires

$\epsilon_{\perp}(\omega)$ et extraordinaire $\epsilon_{\parallel}(\omega)$. $\epsilon_{\perp}(0), \epsilon_{\parallel}(0)$ étant respectivement les valeurs statiques de la fonction diélectrique perpendiculaire et parallèle à l'axe c.

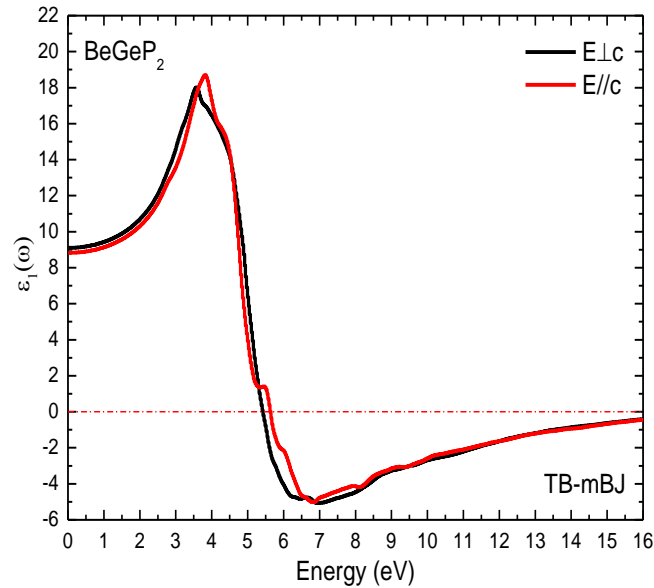


Figure.III.3. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le BeGeP₂.

Le terme $\epsilon_1(0)$ représente une valeur statique de la partie réelle de la fonction diélectrique, et il est inversement proportionnel à l'énergie de gap. Par conséquent, un gap E_g petit produit une grande valeur de $\epsilon_1(0)$.

Notre analyse de $\epsilon_2(\omega)$ montre que leur premier point critique de la fonction diélectrique se produit à l'énergie 1.45 eV. Cette valeur est correspondante à la valeur de transition électronique ($\Gamma v \rightarrow \Gamma c$), qui donne le seuil de la transition directe optique entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction, et ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale. Au-delà de ce point, nous pouvons remarquer une augmentation rapide des points critiques formant la courbe.

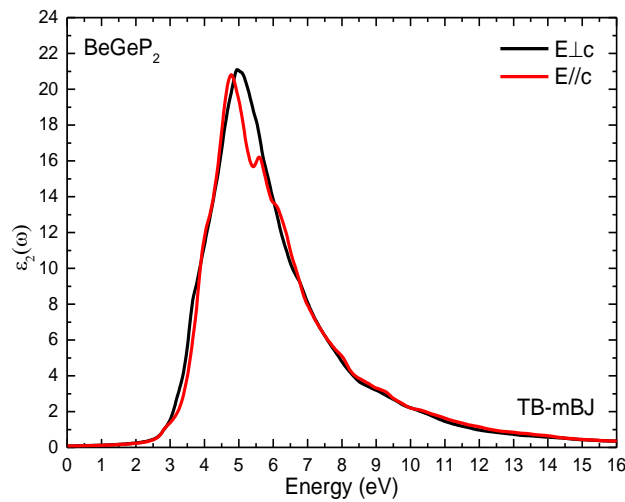


Figure.III.4. La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le BeGeP₂.

III.3.5. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est un paramètre physique important dans l'interaction atomique. L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe [14]. Cette quantité peut être obtenue facilement car on connaît la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. L'indice de réfraction $n(\omega)$ déterminé par la relation suivante [14, 17]:

$$n^*(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$$

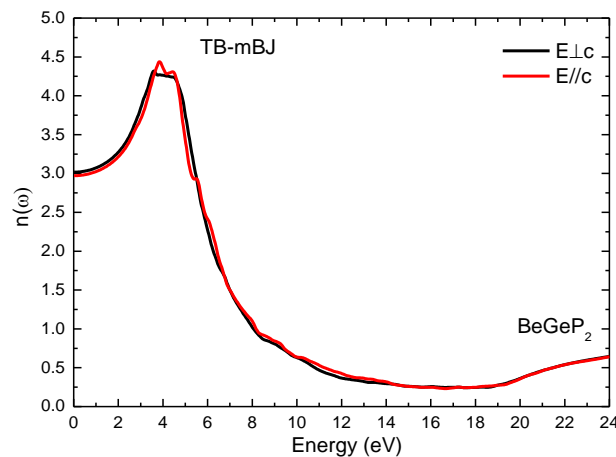


Figure.III.5. L'indice de réfraction $n(\omega)$ de BeGeP₂.

La figure (III.5) représente le calcul des composantes ordinaire et extraordinaire de l'indice de réfraction. Les spectres font apparaître un comportement anisotrope entre les deux composantes.

L'indice de réfraction atteint une valeur maximale d'environ 3.58 eV et à 3.80 eV pour $n^{\perp}(\omega)$ et $n^{\parallel}(\omega)$ respectivement et une valeur statique $n(0) = 3.01$ eV et à 2.97 eV.

III.3.6. Le Coefficient d'extinction

Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ est lié à la décroissance ou à l'amortissement de l'amplitude d'oscillation du champ électromagnétique incident, et diminue avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents.

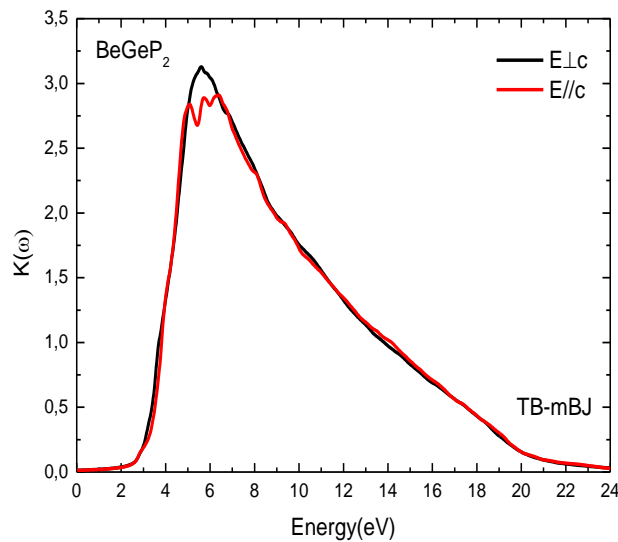


Figure.III.6. Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ de BeGeP₂.

III.3.7. Le Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est un paramètre principal et indispensable pour évaluer les matériaux optoélectronique et notamment les matériaux photovoltaïque. Lorsque le photon absorbé par le matériau, provoque un saut d'électron d'un état occupé dans la bande de valence vers un état vide de la bande de conduction, on dit qu'il y a une absorption [14,17,18].

La relation entre le gap optique E_g et leur coefficient d'absorption α est la suivante [14,17,18]:

$$\alpha(\omega) = \frac{A(E - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu}$$

Avec:

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.

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

ν : est la fréquence d'irradiation.

La figure (III.7) représente la variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie du gap, et montre que le composé BeGeP₂ a une bonne absorbance dans l'intervalle de [1.45 eV– 7.06 eV].

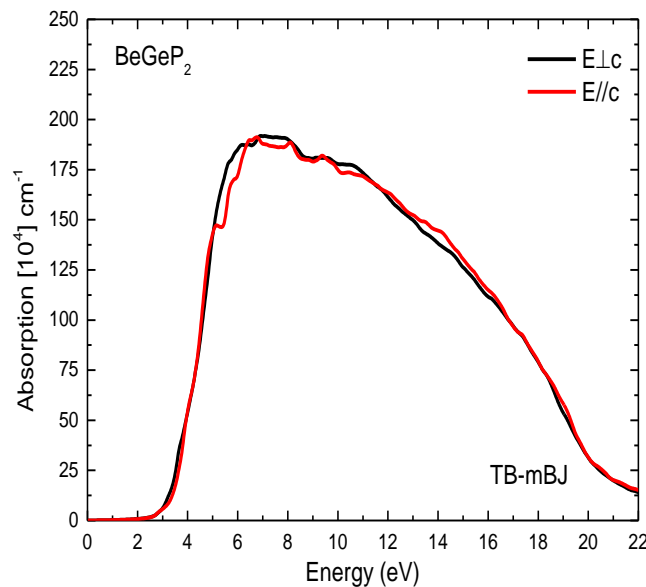


Figure.III.7. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ du BeGeP₂.

III.3.8. La réflectivité

La connaissance des deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet de calculer ainsi une fonction optique importante qui est la réflectivité $R(\omega)$. Elle est donnée comme le suivant [14,17,18] :

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1}$$

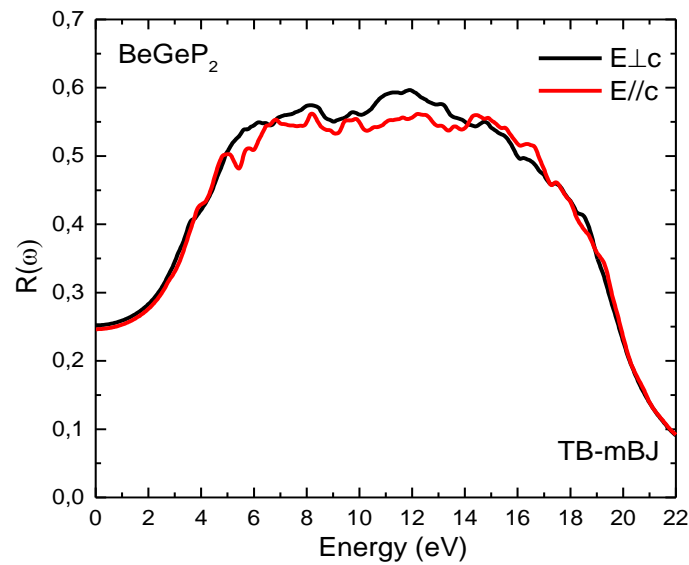


Figure.III.8.L'indice de réflectivité $R(\omega)$ de BeGeP_2 .

La figure (III.8) montre la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie de la lumière incidente. Il est clair que entre 6 à ~17 eV, la réflectivité est très importante. En Outre, les deux valeurs statiques faibles de la réflectivité $R(0)$ montre que ce matériau est un candidat prometteur pour des applications photovoltaïque.

III.4. Conclusion

D'après les résultats obtenus, il est clair que l'approche FP-LAPW sous le code de calcul Wien2k est très puissante pour décrire les différentes propriétés physiques des matériaux. En plus, D'après ces résultats de calcul, de l'énergie du gap, de l'absorption et de la réflectivité, nous pouvons dire que cette chalcopyrite BeGeP_2 est un bon candidat pour des applications photovoltaïque et notamment en multi-jonctions.

III.5. Références

- [1] D. DJAMEL «Etude des propriétés électronique et optique linéaire pour la chalcopyrite CuAlTe_2 » mémoire de master (2015), Université Mohamed Boudiaf - M'sila.
- [2] Ouled Ali Mohammed, «Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Appliquée aux cellules photovoltaïques», Mémoire de Magister en physique, école Normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran, (Algérie), (2010/2011).
- [3] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [4] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k*, « an Augmented Plane wave plus orbital's program for calculating crystal proprieties », Vienna University Of Technology, (Austria) (2001).
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133, 140 (1965).
- [7] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, and V. E. Borisenko, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 205201.
- [8] A. Gani, et al. *Chinese Journal of Physics* 64 (2020) 174–182.
- [9] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [10] S. Fahad et al. *Journal of Alloys and Compounds* 646 (2015) 211e222
- [11] BENNACER Hamza, «Contribution au developement des nouvelles cellules solaires à base des semiconducteurs composés», Thèse de doctorat en science, UDL Sidi Bel Abbese, 2015.
- [12] BENNACER Hamza et al, *Optik* 159 (2018) 229–244
- [13] BENNACER Hamza et al, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, Vol.53, March 2015, PP. 181-189.
- [14] Mark Fox, *Optical Properties of solids*, Second Edition, 2010, Oxford University press (Livre).
- [15] Tarik Ouahrani, Chemical and physical insight on the local properties of the phosphides XSiP_2 ($\text{X} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Zn}$ and Hg) under pressure: from first principles calculations, *Eur. Phys. J. B* 86 (2013) 369.
- [16] K. Djamel Eddine, «Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques Des Chalcopyrites CuInX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)», Mémoire de Magister en physique, Université Des Sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf-Oran, (Algérie), (2013).
- [17] F. Wooten, «Optical Properties of Solids», Academic Press, New York and London, (1972).
- [18] J.I. Pankove, «Optical processing semiconductors», Dover, New York (1971).

Conclusion Générale

Le but dans ce travail est d'étudier les propriétés optoélectroniques du ternaire chalcopyrite de type II-IV-V₂, le BeGeP₂ par le code Wien2k basé sur la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé celui du TB-mBJ. Comme conclusion, les résultats obtenus de calcul concernant les propriétés optoélectroniques sont en bon accord en grosso modo avec les données expérimentales et théoriques. De ce fait, il est très clair de constater l'importance et l'avantage des méthodes ab-initio dans la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux.

De l'autre côté, ces résultats montrent encore une fois que ces chalcopyrites de type II-IV-V₂ sont d'un choix excellent dans plusieurs applications technologiques et notamment en optoélectronique. L'ensemble de résultats obtenus tels que l'énergie de gap, l'absorption et la réflectivité montrent que ce matériau BeGeP₂ est un candidat prometteur pour des applications photovoltaïques. Comme perspectives de ce travail, il est très recommandé de continuer dans cet axe, mais cette fois-ci dans l'aspect de la réalisation expérimentale des couches à base de BeGeP₂ soit en couches minces ou bien en massifs. Aussi on va essayer d'exploiter ces résultats obtenus dans une application PV et de la simuler et étudier par des outils de simulation comme le Silvaco, SCAPS ou bien AMPS-1D.