

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN Mohamed Boudiaf**



**Faculté des Sciences**  
**Département de Physique**

**Spécialité** : Physique.

**Option** : Propriétés optique et luminescentes des matériaux

**MEMOIRE**

**Présenté par :**

**Mr : KERROUM Djamel Eddine**

Pour l'obtention du diplôme de Magister en physique

**Thème**

**Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des chalcopyrites  $CuInX_2$  ( $X=S, Se, Te$ )**

Soutenu le 03 / 03 /2013 a 9 :30 devant la commission d'examen composé de :

Président	Mr: ADNANE Mohamed	Professeur	USTO
Rapporteur	Mr: HIADSI Said	Professeur	USTO
Co-rapporteur	Mr: KADRI Dahane	Professeur	USTO
Examineur	Mr: ABIDRI Boualem	Professeur	USBA
Examineur	Mr: ELCHIKH Mokhtar	Professeur	USTO

**Année universitaire : 2012/2013**

# Remerciement

Un très grand merci au bon **DIEU** qui est toujours présent avec moi dans le bonheur et dans le pire.

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à Monsieur Saïd Hiadsi, Professeur à l'université des Sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Sa disponibilité permanente et son aide m'ont été d'un soutien dont je lui suis particulièrement reconnaissant. Sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours. .

Je tiens également à exprimer ma plus vive reconnaissance au Mr. Kadri Dahane Professeur à l'université des Sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf. En tant que co-encadreur, je le remercie pour son suivi permanent, ses conseils judicieux, ses grandes qualités humaines et le soutien qu'il m'a constamment apporté en me faisant profiter de ses compétences et de son enthousiasme.

Comme, j'exprime aussi ma gratitude à Mr Adnane Mohamed Professeur à l'université des Sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

Mes vifs remerciements vont également à Mr. Abidri Boualem Professeur à l'université de Djilali Liabes de sidi belAbesse, et Mr. Mokhtar Elchikh Professeur à l'université des Sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes remerciements à Mr. Bouafia Hamza membre de l'équipe TSSM et les collègues qui m'ont aidé durant cette année.

Mes remerciements les plus vifs à toute ma famille, particulièrement un grand merci à : mes parents, et mes frères (Oussam, Zine Alabdine, Amina, Warda, Fatima), et toute la famille, qui m'ont aidé durant mes études.

# *Dédicaces*

➤ *Je dédie ce modeste travail à :*

 *Mes très chers parents*

 *Mes frères.*

 *Mes sœurs*

 *Toute ma famille*

 *Tous mes amis*

# Sommaire

*Introduction générale*..... 1

## **Chapitre I : GENERALITES SUR LES MATERIAUX CHALCOPYRITES**

*I-1. Les matériaux chalcoprytes* ..... 4

*I-1.2. Structure des matériaux chalcoprytes* ..... 5

*I-2. Structure cristalline de nos matériaux  $CuInVI_2$  ( $VI=Se, S, Te$ )<sub>2</sub>*..... 5

*I-2.1. Sphalérite ou Zinc-Blende (ZnS)*..... 6

*I-2.2. La chalcopryte* ..... 6

*I-3. Les semi-conducteurs CIS et CIT-  $CuInSe_2$ ,  $CuInS_2$  et  $CuInTe_2$* ..... 8

*I-3.1.1. Les avantages du  $CuInSe_2$  sous sa structure chalcopryte* ..... 9

*I-3.2.  $CuInS_2$* ..... 10

*I-3.3.  $CuInTe_2$* ..... 10

*I-4. Références*..... 11

## **Chapitre II : la théorie de la fonctionnelle de densité**

*II-1. Equation de Schrödinger*..... 14

*II-2. Approximation de Born-Oppenheimer* ..... 15

*II-3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)*..... 16

*II-3.1. Théoreme de Homborg-kon*..... 17

*II-3.2. Les équations de kon-sham* ..... 18

*II-3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation* ..... 21

*II-3.3.1. Les différents types de fonctionnelle d'échange-corrélation* ..... 22

<i>II-3.3.1.a. Approximation de la densité local (LDA)</i> .....	22
<i>II-3.3.1.b. Introduction du spin (LSDA)</i> .....	24
<i>II-3.3.1.c. La méthode des gradients généralisés (GGA)</i> .....	25
<i>II-3.4.Résolution des équations de Kon-sham</i> .....	25
<i>Références bibliographiques</i> .....	28

## **Chapitre III : Méthodes de calcul : FP-LMTO et PPSW**

<i>III-1 La méthode de calcul FP-LMTO</i> .....	30
<i>III-1.1.Introduction</i> .....	30
<i>III-1.2. L'approximation Muffin-Tin (MT)</i> .....	30
<i>III-1.3. Instruction de base</i> .....	31
<i>III-1.3.1. Fonction de base</i> .....	32
<i>III-1-4. Sphères muffin-tin</i> .....	33
<i>III-1.4.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs</i> .....	34
<i>III-1.5 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions»</i> .....	36
<i>III-1.5.1 Propriétés de base</i> .....	37
<i>III-1.5.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées</i> .....	38
<i>III-1.5.3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel</i> .....	39
<i>III-1.6 Augmentation dans la méthode</i> .....	41
<i>III-1.7. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD)</i> .....	41
<i>III-1.8. La contribution d'échange et de corrélation</i> .....	42
<i>III-1.9. Les fonctions d'ondes</i> .....	43
<i>III-1.10. Calcul de la densité de charge</i> .....	44
<i>III-1.10.1. Densité du cœur</i> .....	44
<i>III-1.11. Harmoniques sphériques</i> .....	45
<i>III-1.12. Le cycle auto-cohérent</i> .....	45

<i>III-1.13. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....</i>	<i>48</i>
<i>III-1.14. Augmentation LAPW et LMTO.....</i>	<i>49</i>
<i>III-1.15. La méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).50</i>	
<i>III-1.15.1. La méthode APW.....</i>	<i>50</i>
<i>III-1.15.2. La méthode LAPW.....</i>	<i>51</i>
<i>III-1.16. Le code de calcul Mstudio Mindlab.....</i>	<i>51</i>
<i>III-2. La méthode des pseudopotentiels (P.M).....</i>	<i>53</i>
<i>III-2.1. Introduction.....</i>	<i>53</i>
<i>III-2.2. Formalisme mathématique.....</i>	<i>54</i>
<i>III-2.3. Les modèles des pseudopotentiels.....</i>	<i>55</i>
<i>III-2.3.1. Le modèle local.....</i>	<i>55</i>
<i>III-2.3.2. Le modèle non local.....</i>	<i>56</i>
<i>III-2.4. Pseudopotentiels ab-initio.....</i>	<i>56</i>
<i>III-2.4.1. Pseudopotentiels à norme conservée.....</i>	<i>57</i>
<i>III-2.4.2. Pseudopotentiels ultra-doux (USPP).....</i>	<i>58</i>
<i>III-2.5. Code CASTEP.....</i>	<i>58</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>60</i>

## ***Chapitre IV : Présentation des Résultats et Discussion***

<i>IV-1. Détails de calcul.....</i>	<i>63</i>
<i>IV-2. Propriétés structurales.....</i>	<i>64</i>
<i>IV-3. Propriétés élastiques.....</i>	<i>75</i>
<i>IV-3.1. La méthode de Catti.....</i>	<i>75</i>
<i>IV-3.2. La méthode de Mehl.....</i>	<i>78</i>
<i>IV-4. Les propriétés électroniques.....</i>	<i>82</i>

<i>IV-4.1 Structure de bandes d'énergie et densité d'états .....</i>	<i>82</i>
<i>IV-4.1.a. Calcul par l'approche LDA+U.....</i>	<i>82</i>
<i>IV-4.2. Densité de charge.....</i>	<i>92</i>
<i>IV-5. Propriétés optiques .....</i>	<i>94</i>
<i>IV-6. Propriétés thermodynamiques.....</i>	<i>97</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>106</i>
<i>Conclusion generale.....</i>	<i>108</i>

# La Liste des figures

<i>Figure : (I.1). Diagramme de substitution Cationique.....</i>	<i>5</i>
<i>Figure :( I.2). structure Sphalérite .....</i>	<i>6</i>
<i>Figure :( I.3). structure chalcopyrite.....</i>	<i>7</i>
<i>Figure :(II.1). Interdépendance des équations de Kohn et sham.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure :(II.2). Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité. ....</i>	<i>27</i>
<i>Figure :( III.1). Potentiel « Muffin-Tin » (MT).....</i>	<i>31</i>
<i>Figure : (III.2). Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse. ....</i>	<i>38</i>
<i>Figure : (III.3). Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO.....</i>	<i>47</i>
<i>Figure : (III.4). Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab. ....</i>	<i>52</i>
<i>Figure :(III.5). Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel. ..</i>	<i>54</i>
<i>Figure :( III.6). face graphique du code Castep. ....</i>	<i>60</i>
<i>Figure :( IV.1). Variation de l'énergie totale en fonction du c/a du composé CuInSe<sub>2</sub> avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA. ....</i>	<i>66</i>
<i>Figure : (IV.2). Variation de l'énergie de totale en fonction du volume du composé CuInSe<sub>2</sub> avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA. ....</i>	<i>67</i>
<i>Figure :(IV.3). Variation de l'énergie de totale en fonction du paramètre interne U du composé CuInSe<sub>2</sub> avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA ..</i>	<i>68</i>
<i>Figure :(IV.4). Variation de l'énergie totale en fonction du c/a du composé CuInS<sub>2</sub> avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA.....</i>	<i>69</i>
<i>Figure :(IV.5). Variation de l'énergie de totale en fonction du volume du composé CuInS<sub>2</sub> avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA .....</i>	<i>70</i>
<i>Figure :(IV.6). Variation de l'énergie de totale en fonction du paramètre interne U du composé CuInS<sub>2</sub> avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA....</i>	<i>71</i>

<i>Figure :(IV.7). Variation de l'énergie totale en fonction du c/a du composé CuInTe<sub>2</sub> avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA .....</i>	<i>72</i>
<i>Figure :(IV.8). Variation de l'énergie de totale en fonction du volume du composé CuInTe<sub>2</sub> avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA.....</i>	<i>73</i>
<i>Figure :(IV.9). Variation de l'énergie de totale en fonction du paramètre interne U du composé CuInTe<sub>2</sub> avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA..</i>	<i>74</i>
<i>Figure : (IV.10). Structure de bande électronique de CuInSe<sub>2</sub> obtenue Par GGA et GGA+U .....</i>	<i>86</i>
<i>Figure :(IV.11). Structure de bande électronique de CuInS<sub>2</sub> obtenue Par GGA et GGA+U .....</i>	<i>87</i>
<i>Figure :(IV.12). Structure de bande électronique de CuInTe<sub>2</sub> obtenue Par GGA et GGA+U .....</i>	<i>88</i>
<i>Figure :(IV.13). La densité d'état totale de CuInSe<sub>2</sub> obtenue Par GGA et GGA+U.)...</i>	<i>89</i>
<i>Figure :(IV.14). La densité d'état totale de CuInS<sub>2</sub> obtenue Par GGA et GGA+U.....</i>	<i>90</i>
<i>Figure :(IV.15). La densité d'état totale de CuInTe<sub>2</sub> obtenue Par GGA et GGA+U.....</i>	<i>91</i>
<i>Figure :(IV.16). Contours des densités de charge du composé CuInSe<sub>2</sub> dans le plan (110). .....</i>	<i>93</i>
<i>Figure :(IV.17). Contours des densités de charge du composé CuInS<sub>2</sub> dans le plan (110). .....</i>	<i>93</i>
<i>Figure (IV.18). Contours des densités de charge du composé CuInTe<sub>2</sub> dans le plan (110).....</i>	<i>94</i>
<i>Figure (IV.19). Partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de CuInSe<sub>2</sub>.....</i>	<i>95</i>
<i>Figure (IV.20). Partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de CuInS<sub>2</sub>.....</i>	<i>96</i>
<i>Figure (IV.21). Partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de CuInTe<sub>2</sub>.....</i>	<i>96</i>
<i>Figure (IV.22). Capacité thermique C<sub>v</sub> en fonction de la température à différentes pressions de CuInSe<sub>2</sub>.....</i>	<i>101</i>
<i>Figure (IV.23). Capacité thermique C<sub>v</sub> en fonction de la température à différentes pressions de CuInS<sub>2</sub>. .....</i>	<i>101</i>

<i>Figure (IV.24). Capacité thermique <math>C_v</math> en fonction de la température à différentes pressions de <math>\text{CuInTe}_2</math>.</i>	102
<i>Figure (IV.25). La variation du module d'élasticité en fonction de la température à différentes pressions de <math>\text{CuInSe}_2</math>.</i>	102
<i>Figure (IV.26). La variation du module d'élasticité en fonction de la température à différentes pressions de <math>\text{CuInS}_2</math>.</i>	103
<i>Figure (IV.27). La variation du module d'élasticité en fonction de la température à différentes pressions de <math>\text{CuInTe}_2</math>.</i>	103
<i>Figure (IV.28). La variation du volume en fonction de la température à différentes pressions de <math>\text{CuInSe}_2</math>.</i>	104
<i>Figure (IV.29). La variation du volume en fonction de la température à différentes pressions de <math>\text{CuInS}_2</math>.</i>	104
<i>Figure (IV.30). La variation du volume en fonction de la température à différentes pressions de <math>\text{CuInTe}_2</math>.</i>	105

# La Liste des Tableaux

<i>(I.1). Positions des atomes de Cu, In, Se, S, et Te dans la maille chalcopyrite du <math>CuInVI_2</math></i> .....	8
<i>(I.2). paramètres de maille des chalcopyrites <math>CuInSe_2</math>, <math>CuInS_2</math>, <math>CuInTe_2</math>, <math>CuGaSe_2</math> et <math>CuGaS_2</math></i> .....	8
<i>(IV.2). les <math>k</math> points introduits dans le code LmtART pour nos composés</i> .....	64
<i>(IV.1). <math>R_{MT}</math> des différents sites atomiques donnés en unité du rayon de Bohr dans le code LmtART pour nos composés.</i> .....	64
<i>(IV.3). Paramètre <math>a(\text{Å})</math>, <math>c(\text{Å})</math>, <math>c/a</math>, <math>u(\text{Å})</math> module de rigidité <math>B_0</math> (GPa), sa dérivée <math>B'</math> et l'énergie de cohésion (eV) des chalcopyrites <math>CuInSe_2</math>, <math>CuInS_2</math>, <math>CuInTe_2</math> comparés aux valeurs expérimentales et à celles d'autres travaux théoriques.</i> .....	75
<i>(IV.4). Déformations de la maille quadratique utilisées pour le calcul des constantes élastiques</i> .....	77
<i>(IV.5). les constantes élastique <math>C_{ij}</math> (GPa) calculés pour <math>CuInSe_2</math>, <math>CuInS_2</math> et <math>CuInTe_2</math></i> .....	77
<i>(IV.6). Contraintes de déformation utilisée pour le calcul des constantes élastique avec la méthode de Mell.</i> .....	79
<i>(IV.7). les Modules de cisaillement (GPa) et de Young <math>E</math>, le quotient de poisson <math>\sigma</math> et l'anisotropie <math>A</math>, calculés pour les <math>CuInSe_2</math>, <math>CuInS_2</math>, <math>CuInTe_2</math>.</i> .....	81
<i>(IV.8) Énergies de gap de <math>CuInSe_2</math>, <math>CuInS_2</math> et <math>CuInTe_2</math> obtenues par les deux approximations GGA et GGA+U.</i> .....	92
<i>(IV.9). Tableau (IV.9) : indice de réfraction et constantes diélectrique statiques des composées <math>CuInSe_2</math>, <math>CuInS_2</math> et <math>CuInTe_2</math>.</i> .....	97

*Introduction*  
*générale*

# *Introduction générale*

**L**a physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc.

La compréhension des propriétés physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, optique. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

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

- Les méthodes empiriques exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminer expérimentalement.
- Les méthodes Ab-initio (méthode de premier principe) : 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 et Kohn (1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

La méthode FP-LMTO (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals) est l'une des méthodes la plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux

autres méthodes empiriques et semi- empirique qui utilise des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode FP-LMTO n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire.

Notre objectif c'est l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et thermodynamiques des chalcopyrites « CuIn(S, Se, Te)<sub>2</sub> ».

Un intérêt particulier est porté sur les chalcopyrites à cause de leurs utilisations dans les différents domaines physique, photovoltaïque, chimique et technologique (les cellules solaires, diodes. électroluminescentes. Détecteurs ...).

Plusieurs types de semi-conducteurs ternaires et quaternaires peuvent être proposés sous forme des couches minces. Parmi ces types de semi-conducteurs les chalcopyrites qui sont les plus promoteurs pour la fabrication des cellules solaires en couches minces.

Les cellules solaires à base de cette gamme de matériau atteint des rendements très élevés ~ 19 %, elles sont très stables et leur durée de vie est très élevée.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

- Introduction générale passant par citer le rôle de la simulation et la modélisation en science des matériaux.
  - Le chapitre I, représente une description, la structure chalcopyrite et le domaine d'application des chalcopyrites.
  - Le chapitre II, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
  - Le chapitre III, on décrit les principaux détails sur les méthodes (la méthode FP-LMTO (full potentiel) – (Linère Muffin Tin Orbital) et la méthode de pseudopotentiels PPsPW).
  - Le chapitre IV, nous résumons nos résultats. leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles.
- Nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale.

# *Chapitre 1*

## ***GENERALITES SUR LES MATERIAUX CHALCOPYRITES***

Ces dernières années, plusieurs recherches sont orientées vers l'utilisation des matériaux ternaires du groupe  $I\text{-III-VI}_2$  (I, III, et VI représentent des éléments dans les colonnes correspondantes du tableau périodique) 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] ....)

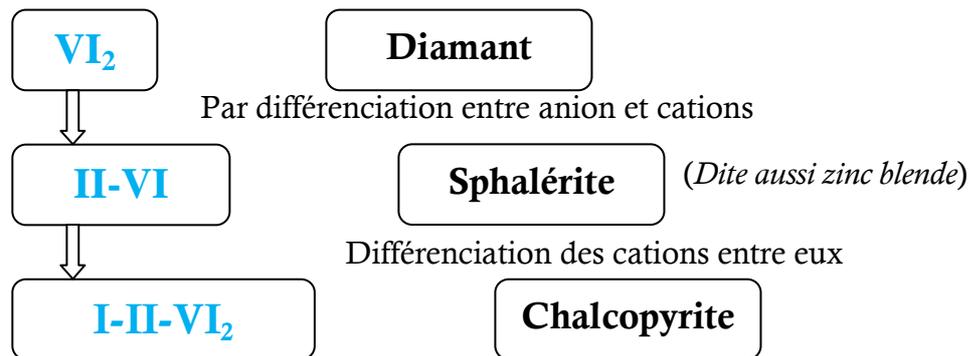
Actuellement des recherches ont été effectuées dans plusieurs domaines d'application, tel que la technologie des semi-conducteurs : domaine de l'optique non linéaire [2], et les applications optiques de conversion de fréquence dans le domaine des lasers [3].

Les cellules solaires en couches minces qui se basent sur l'utilisation des matériaux chalcopyrites ( $Cu\text{-III-VI}_2$ ) sont actuellement considérées comme la prochaine 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]. Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le même rôle sont principalement le  $CuInS_2$ ,  $CuGaSe_2$ ,  $CuAlSe_2$  et le  $CuInTe_2$ .

### ***I-1. Les matériaux chalcopyrites :***

A température ambiante, les composés  $I\text{-III-VI}_2$  ( $I = Cu, Ag, Au$ ,  $III = In, Ga, Al$ ,  $VI = Se, S, Te$ )  $CuInSe_2$ ,  $CuInS_2$ ,  $CuInTe_2$ ,  $CuGaSe_2$ ,  $CuGaS_2$ ,  $CuGaTe_2$ ,  $CuAlS_2$ ,  $CuAlSe_2$ ,  $CuAlTe_2$ ,  $AgInS_2$ ,  $AgInSe_2$ ,  $AgInTe_2$ ,  $AgGaS_2$ ,  $AgGaSe_2$ ,  $AgGaTe_2$ ,  $AgAlS_2$ ,  $AgAlSe_2$ ,  $AgAlTe_2$ ... se cristallisent dans la phase chalcopyrite. Dans des certaines conditions expérimentales, de nombreux auteurs ont synthétisés ces matériaux dans la structure sphalérite (dite aussi zinc blende). Ces composés étant homologues aux éléments de la colonne VI, cristallisant dans la structure diamant, la chalcopyrite et la sphalérite sont des généralisations de cette structure par différenciation des atomes, cette relation peut être représentée par le digramme ci-dessous :



**Figure (I.1) :** Diagramme de substitution Cationique

### ***I-1.2. Structure des matériaux chalcopyrites:***

Les semi conducteurs ternaires de type Chalcopyrite ( $I-III-VI_2$ ) se cristallisent dans le système cristallin tétragonal, à groupe d'espace  $I42d$ . Ils sont constitués de trois éléments : un métal de transition (le cuivre, l'aluminium ...) et un élément de la troisième colonne tel que l'indium ou le gallium... et d'un chalcogène, sélénium ou soufre.... Généralement la chalcopyrite  $ABX_2$  sont composés d'un mélange entre deux structures *Zinc-Blende* ( $ZnS$ ) introduit un changement de groupe de symétrie du ( $F-43m$ ) au ( $I42d$ ) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux. En doublant son cube unité le long de l'axe  $z$  qui devient l'axe  $c$  de la structure chalcopyrite. Dans les cristaux chalcopyrites les plus réels, le rapport  $c / a$  est approximativement égal à 2. Pour une structure idéale chalcopyrite  $c = 2a$ .

La coordination tétraédrique implique que la liaison covalente est la principale avec  $SP^3$  obligations hybrides répandue, bien qu'il y ait un certain caractère ionique parce que les atomes sont différents.

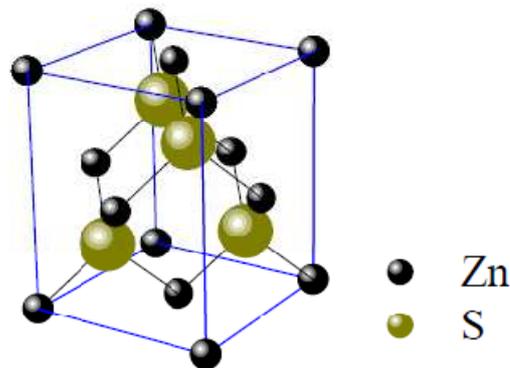
### ***I-2. Structure cristalline de nos matériaux $CuInVI_2$ ( $VI=Se, S, Te$ )<sub>2</sub> :***

Le  $CuInSe_2$ ,  $CuInS_2$  et le  $CuInTe_2$  sont des composés ternaires de la famille ( $I-III-IV_2$ ), qui peuvent se cristalliser suivant deux formes allotropiques, qui sont:

### I-2.1. Sphalérite ou Zinc-Blende (ZnS) :

Cette structure appartient au système cubique à faces centrées présenté sur la figure (I-2).

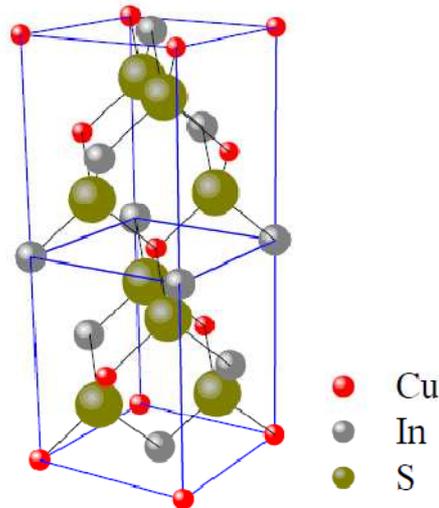
Dans cette structure les cations (atomes de *Cu* et *In*) sont repartis au hasard sur les sites du réseau et les anions (atome de *Se*, *S*, *Te*) sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées. Les groupe d'espace associé à cette structure est **F43 m**.



**Figure (I.2) :** structure *Sphalérite*

### I-2.2. La chalcopyrite :

La chalcopyrite présentée sur la figure (I-3) se distingue de la sphalérite par une extension suivant l'axe «c» qui lui confère une structure quadratique. Dans ce cas, les cations ont une structure bien ordonnée, quand à l'atome de (Se, S, Te), il occupe un site tétraédrique et lié à deux atomes de cuivre et deux atomes d'indium.



**Figure (I.3) :** structure *chalcopyrite*

Le passage de la structure sphalérite à la structure chalcopyrite provoque une diminution de la symétrie et un changement du volume de la maille et cela se traduit par les distances cation-chalcogène et anion donné par [5].

$$R_{\text{Cu-ch}} = a [U^2 + (1 + (c/2a)^2/16)]^{1/2} \quad (\text{I} - 1)$$

$$R_{\text{In-Ch}} = a [(U - 1/2)^2 + (1 + (c/2a)^2/16)]^{1/2} \quad (\text{I} - 2)$$

Le déplacement  $U$  de l'anion de sa position idéale dans une structure chalcopyrite s'écrit sous la forme :

$$U = 1/4 + (\alpha/a^2) \quad (\text{I} - 3)$$

$\alpha$  est l'écart des longueurs de liaisons, qui s'écrit:

$$\alpha = R_{\text{Cu-VI}}^2 - R_{\text{In-VI}}^2 \quad (\text{I} - 4)$$

(Avec  $VI = \text{Se}, \text{S}, \text{Te}$ )

Avec  $U$  qui vaut 0.224 dans le  $\text{CuInSe}_2$  ( $R_{\text{Cu-Se}} = 2.42 \text{ \AA}$ ), ( $R_{\text{In-Se}} = 2.60 \text{ \AA}$  et  $a = 5.784 \text{ \AA}$ ).

Dans le tableau (I.1), nous présentons les coordonnées des différents atomes (Cu, In, Se, S et Te) dans la maille élémentaire de  $CuInVI_2$  ( $VI=Se, S, Te$ )<sub>2</sub> à structure chalcopyrite.

**Tableau I.1:** Positions des atomes de Cu, In, Se, S, et Te dans la maille chalcopyrite du  $CuInVI_2$

<b>Cu</b>	(0, 0, 0)	(0, 1/2, 1/4)
<b>In</b>	(1/2, 1/2, 0)	(1/2, 0, 1/4)
$VI_2$ ( $VI=Se, S, Te$ ) <sub>2</sub>	(u, 1/4, 1/8) (-1/4, u, -1/8)	(u, -1/4, 1/8) (1/4, -u, -1/8)

Le tableau (I.2) regroupe les paramètres de maille : a, c, c/a, Eg, et u de quelques matériaux chalcopyrites étudiés.

**Tableau (I.2):** paramètres de maille des chalcopyrites  $CuInSe_2$ ,  $CuInS_2$ ,  $CuInTe_2$ ,  $CuGaSe_2$  et  $CuGaS_2$ .

<b>Cu III VI<sub>2</sub></b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>c/a</b>	<b>u</b>	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>	<b>Ref</b>
<b>CuInSe<sub>2</sub></b>	5.733	11.40	1.988	0.250	-	[6]
	5.784	11.616	2.008	0.224	1.04	[7]
	5.780	11.620	2.007	0.235	1.02	[8]
<b>CuInS<sub>2</sub></b>	5,517	11,12	2,017	-	1,55	[9]
	5.522	11.121	2.014	0.223	1,55	[10]
	5.533	11.054	1.998	0.245	-	[11]
<b>CuInTe<sub>2</sub></b>	6,198	12,474	2,012	-	1,06	[12]
	6.196	12.439	2.007	0.250	-	[13]
<b>CuGaS<sub>2</sub></b>	5,365	10,435	1,948	-	1,948	[14]
	5.370	10.643	1.981	0.249	-	[15]
	5.349	10.473	1.957	0.250	-	[16]
<b>CuGaSe<sub>2</sub></b>	5.356	10.435	1.948	-	1.68	[14]
	5.614	11.030	1.964	0.250	-	[7]

### I.3. Les semi-conducteurs CIS et CIT- $CuInSe_2$ , $CuInS_2$ et $CuInTe_2$ :

Les semi-conducteurs du groupe I-III-VI<sub>2</sub> qui se cristallisent dans la structure chalcopyrite présentent un intérêt considérable dans les applications solaires.

Dans cette famille le diséléniure de cuivre et d'indium  $CuInSe_2$  (noté généralement CIS ou CISE) est considéré actuellement comme le matériau le plus prometteur, puisque le rendement théorique de l'hétérojonction (n)CdS-(p)CuInSe<sub>2</sub> se situe autour de 25 % [17].

Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires du type  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$  ont récemment atteint des rendements de 19 % [17]. Les principales améliorations sont venues de l'élargissement de la bande interdite du  $\text{CuInSe}_2$  ( $E_g = 1.04 \text{ eV}$ ) par l'utilisation d'alliage du type  $\text{CuInS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$ , et un coefficient d'absorption  $\alpha$  relativement élevé ( $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [18,19].

Les films CIS possèdent certaines caractéristiques exceptionnelles (largeur de bande, coefficient d'absorption, longueur de diffusion des porteurs minoritaires, une bonne stabilité) particulièrement liées aux applications photovoltaïques. Les travaux effectués jusqu'à présent [20,21] ont mis en évidence le lien étroit entre les propriétés optiques et le rendement final des cellules. Le coefficient d'absorption ainsi que le gap sont considérés comme les paramètres les plus influents dans la mise au point des dispositifs à semi-conducteurs dépendent en général de la stœchiométrie, des défauts chimiques et des différents paramètres de croissance des couches telle que la température du substrat [22].

### ***I-3.1.1. Les avantages du $\text{CuInSe}_2$ sous sa structure chalcopyrite :***

Les principaux avantages de ce matériau semi-conducteur sous sa structure chalcopyrite sont les suivants :

- 1-Son gap direct avec une valeur de 1.04 eV [23, 24,25], cette énergie permet de d'absorber une large gamme du spectre solaire.
- 2-Son coefficient d'absorption qui est très élevé dans le domaine du visible et du proche Infrarouge [26,27], une couche de  $\text{CuInSe}_2$  de  $1 \mu\text{m}$  permet l'absorption de 99% des photons qui arrivent à la surface de la cellule, pour atteindre ce taux d'absorption dans le cas des cellules à base de silicium il faut une épaisseur d'environ  $350 \mu\text{m}$ .
- 3-La possibilité de changement de type de conduction (n ou p) de ce semi-conducteur et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers [28,29].
- 4-Bonne accommodation du réseau avec les couches tampons telles que : CdS et (Cd ZnS) et permettant de réduire les états d'interface [30].
- 5-Sa stabilité électrique et thermique excellente sous les conditions d'opérations [31,32].
- 6-Excellente résistance aux irradiations [33,34].
- 7-La possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat [35].
- 8-Il n'est pas toxique comme certains semi-conducteurs. III .V [36].

### I-3.2. $CuInS_2$ :

$CuInS_2$  ont été étudiés surtout par Eryigit et al [37] (Eryigit et al ont effectué une première étude des principes de propriétés structurales, dynamique, et diélectrique du semi-conducteur de chalcopyrite  $CuInS_2$ )

$CuInS_2$  appartenant au groupe I-III-VI<sub>2</sub>, est un matériau composé de structure chalcopyrite et qui présente un grand intérêt pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, cellule photovoltaïque électrochimique, les piles solaire

L'intérêt du  $CuInS_2$  repose sur quatre facteurs principaux :

-Premièrement, un gap direct de valeur  $E_g$  (1,42 eV - 1,53 eV) voisin de la valeur théorique optimale pour la conversion de l'énergie solaire (1,5 eV), ce qui permet d'utiliser une plus grande partie du spectre solaire ( $\lambda < 827$  nm) [38].

-Deuxièmement, son coefficient d'absorption est élevé avec une valeur autour de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  [39], ce qui implique que 99 % de la lumière sera absorbée à l'intérieur de  $1 \mu\text{m}$  du semi-conducteur [38].

-Troisièmes, il peut être fabriqué à caractère p ou n (par contrôle de l'excès ou de la déficience des atomes de soufre) permettant ainsi la réalisation d'homojonctions [41, 42] Ou d'hétérojonctions telle que  $CdS/CuInS_2$  [40, 41, 43].

-Finalement, sa toxicité est moindre que certains autres matériaux contenant le cadmium et le sélénium.

### I-3.3. $CuInTe_2$ :

$CuInTe_2$  est un élément ternaire de (I-III-VI<sub>2</sub>) de type chalcopyrite, il est effectivement attirer une attention croissante dans le domaine des dispositifs optoélectroniques, la conversion photoélectrique. En effet, ils ont un fort coefficient d'absorption ( $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), avec une énergie de gap située dans le domaine optimum de l'émission du spectre solaire.

La cellule solaire à couche mince utilisant  $Cu(In, Ga)Se_2$  (CIGS) - à base de couches absorbantes ont réalisé des économies de plus de 19% [44]. Il est suggéré que les cellules solaires à base de *CIT* que la couche absorbante ayant une bande autour de 1.02 eV (à température ambiante) qui est proche de celle de  $CuInSe_2$  devrait donner le même ordre d'efficacité [45, 46,47],

## Références

- [1] L. L. Kazmerski, *Nuovo Cimento*, D2, 2013 (1983).
- [2] B.F. Levine, *Phys. Rev. B* 7, 2600 (1973) and references therein.
- [3] F. K. Hopkius, *Laser Focus World* 31, 87 (1995).
- [4] M.A. Conterras, B. Egaas, 353 (1991) 737
- [5] J. E. Faffe and Alex Zunger, *Phys. Rev. B* 29, (1994) 1882.
- [6] *phys. stat. sol. (b)* 241, No. 11, 2516–2528 (2004)
- [7] H. W. Spiss, V. Haeblerl, G. Brandt, A. Rauber, and J. Schneider, *phys. stat. sol. (b)* 62, 183 (1974).
- [8] W. R. Grove, *Phil. Tram. Roy. Soc. London* 142, (1852) 87.
- [9] B. Tell, J. L. Shay and H. M. Kasper, *Phys. Rev. B* 42463 (1971).
- [10] 23. S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 59, 5415 (1973)
- [11] Ab initio vibrational and dielectric properties of chalcopyrite CuInS<sub>2</sub> R. Eryiğit<sup>1</sup>, C. Parlak<sup>2</sup>, and R. Eryiğit<sup>2,a</sup>
- [12] Marin, C. Rincon, S. M. Wasim, and, G. Sanchez Perez, , *Appl. Phys*, 81, (1997) 7580.
- [13] Hernandez, G. Bacquet, C. Rincon, S. M/Wasim, J. P. Peyrade, *Cryst. Res. Technol.* 31, (1966) 749.
- [14] J.E. Jaffe and A. Zunger, *Physical Review B* 29, Number 4 (1984) 1982.
- [15] *physical Review B* 75, 205209 \_2007\_
- [16] J. L. Shay and J. H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic*
- [17] -Alain Ricaud, Cythelia, L'électricité photovoltaïque .
- [18] A. H. Moharram, M. M. Hafiz, A. Salem. *Applied Surface Science* 172 (2001) pp. 61-67.
- [19] -A. Ashour, A. A. S. Akl, A. A. Ramadan, K. Abd El-Hady, *Thin Solid Films*, 467(2004), pp. 300-307.
- [20] L.L. Kazmerski, M. Hallerdt, P.J. Ireland, R.A. Mickelsen and W.S. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. A* 1, 395, 1983.
- [21] L.Y. Sun, L.L. Kazmerski, A.H. Clark, P.J. Ireland and D.W. Morton, *J. Vac. Sci Technol.* 15, 265, 1978.
- [22] N. Benslim, A. Maasmi, L. Mahdjoubi and L. Gousskov, *Proc. of 11th European Photovoltaic Solar Energy. Conference and Exhibition*, pp. 890-893, Montreux, Switzerland, October 1992.
- [23] M.L. Fearheiley, *Solar Cells*, 16 (1986) 91.
- [24] J.H. Schon, V. Alberts, E. Bucher, *Thin Solid Films*, 301 (1997) 115.
- [25] B. Eisener, M. Wagner, D. Wolf, G. Muller, *J. Cryst. Growth*, 198-199 (1999) 32
- [26] J.L. Xu, X.F. Yao, J.Y. Feng, *Sol. Energ. Mat. Sol C.*, 73 (2002) 203.
- [27] A.H. Moharram, M.M. Hafiz, A. Salem, *Appl. Sur. Sci.*, 172 (2001) 61
- [28] C. Rincon, R. Marquez, *J. Phys. Chem. of Sol.*, 60 (1999) 1865.
- [29] H. Takenoshita, T. Nakau, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20 (1981) 1333.
- [30] *Sonia Kartout these de magister*, UNIVERSITE 20 AOUT 1955-SKIKDA (2008)
- [31] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, C. Koble, M. Ruckh, R. Schaffer, D. Schmid, T. Walter, S. hock, Zwergart, H.W Schock, *Prog. Photogr. Res. Appl.*; 3(1995) 363
- [32] L. Stolt, M. Bodegard, J. Kessler, M. Ruckh, K.O. Velthaus, H.W Schock, *Proc. 11<sup>th</sup> Euro., Photov. Solar Energ. Conf., Monteux Harwood Academic Chur., Switzerland*
- [33] H.S. Lee, H. Okada, A. Wak Wakahara. T. Ohshima, H. Itoh, S. kawakita, M. Imaizuma. S. matsuda, A Yoshida, *J. Phs. and chem.. of Sol.*, 64(2003) 1887
- [34] C.F. Gay, R.R. Potter, D.P. Tanner. B.E. Anspaugh, *17th IEEE Pgotov Spec. Conf.* (1984) 151
- [35] K. Bindu, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Sol. Energ. Mat.*

Sol. C., 79 (2003) 67.

[36] Assia Bouraiou, Thèse de magister, Université Mantouri-Constantine (2009), et références citées.

[37] R. Eryigit, C. Parlak, and R. Eryigit, *Eur. Phys. J. B* 33, 251 (2003).

[38] PATHAN, H. M. et LOKHANDE, C. D. *Appl. Surf Sci.*, 239, II (2004).

[39] SUN, L. Y., KAZMERSKI, L. L., CLARK, A. H., IRELAND, P. J. and MORTON, D. W., *J. Vacuum Sci. Technol.* 15 (1978) 265.

[40] SHAY, J. L. and WERNICK, J. H., Ternary chalcopyrite semiconductors : Growth Electronic Properties and Applications (Pergamon, New York) 1975.

[41] KAZMERSKI, L. L., in Ternary Compounds 1977 35, (Inst. Phys., London) 1977, pp. 217-228. 998.

[42] KAZMERSKI, L. L. and SANBORN, G. A., *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 3178.

[43] KAZMERSKI, L. L., WHITE, F. R., AYYAGARI, M. S., JUANG, Y. J. and PATERSON, R. P., *J. Vac. Sci. Technol.* 14 (1977) 65.

[44] Investigation of the chalcogen interdiffusion in CuIn(TeSe) 2 thin films R. Herberholz \*1 M.J. Carter University of Northumbria at Newcastle, Newcastle upon Tyne NE1 8ST, UK  
Received 2 June 1995; revised 10 August 1995

[45] P. Prabukanthan and R. Dhanasekaran, *Mater. Res. Bull.*, 2008, 43, 1996–2004.

[46] S. Schorr, V. Riede, D. Spemann and T. Doering, *J. Alloys Compd.*, 2006, 414, 26–30.

[47] I. V. Bodnar, A. Eifler, T. Doering, W. Schmitz, K. Bente, V. F. Gremenok, I. A. Victorov and V. Riede, *Cryst. Res. Technol.*, 2000, 35, 1135–1140.

# *Chapitre II*

## *La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*

# *La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*

---

*D*ans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes *ab initio* qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier Equation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maitresse plus facile.

---

## **II-1. Equation de Schrödinger :**

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

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

Avec :

*E* est l'énergie totale du système

$\Psi$  sa fonction d'onde (fonction propre)

*H* son hamiltonien.

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,... etc.)[2].

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

Ou :

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

$$T_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 : \text{l'énergie cinétique des noyaux.}$$

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

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

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

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

$$H\Psi = \left[ - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II-3})$$

## II-2. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [3] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental et ce, quelque soit la position des noyaux atomiques. Le problème passe donc d'un système de  $N_e + N_n$  particules en interaction à un système de  $N_e$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur génère par les noyaux. Les positions des

noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [3] :

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

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

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

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

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

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

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

### **II-3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :**

C'est pour trouver ce minimum d'énergie que les techniques de calcul ab initio diffèrent. Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock décrivent l'énergie comme une fonctionnelle d'une fonction d'onde à  $N_e$  électrons, définie sur un espace à  $3N_e$  dimensions, tandis que les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique  $\rho$  définie sur l'espace usuel  $R^3$ .

La densité électronique  $\rho(r)$  étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en  $r$ . On a :

$$\rho(r) \geq 0 \quad \text{avec} \quad \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II} - 7)$$

Et :

$$\int_{R^3} \rho(r) dr = N_e \quad (\text{II} - 8)$$

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

### **II-3-1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :**

L'étude de Hohenberg-Kohn [4] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

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

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

2. Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle  $E[\rho]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho$ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale  $\rho^{fond}$

Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{e-n}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II} - 9)$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II} - 10)$$

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

### II-3-2. Les équations de Kohn-Sham :

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [5] en 1965 est de ramener le système de  $N_e$  électrons interagissant à un système fictif de  $N_e$  électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde  $\psi(r)$  à  $N_e$  électrons à un problème à  $N_e$  fonctions d'ondes monoélectroniques  $\Phi(r)$  appelées états de Kohn Sham. On note  $T_{ind}[\rho]$  l'énergie cinétique du système de  $N_e$  électrons indépendants et  $V_{ind}[\rho]$  l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$V_{ind}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II} - 11)$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II} - 12)$$

Et :

$$F_{HF} = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II} - 13)$$

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

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (\text{II} - 14)$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (II-12) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[ \frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r)dr = 0 \quad (\text{II} - 15)$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(r)dr = 0 \quad (\text{II} - 16)$$

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

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II} - 17)$$

Avec le potentiel de Hartree ;

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II} - 18)$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II} - 19)$$

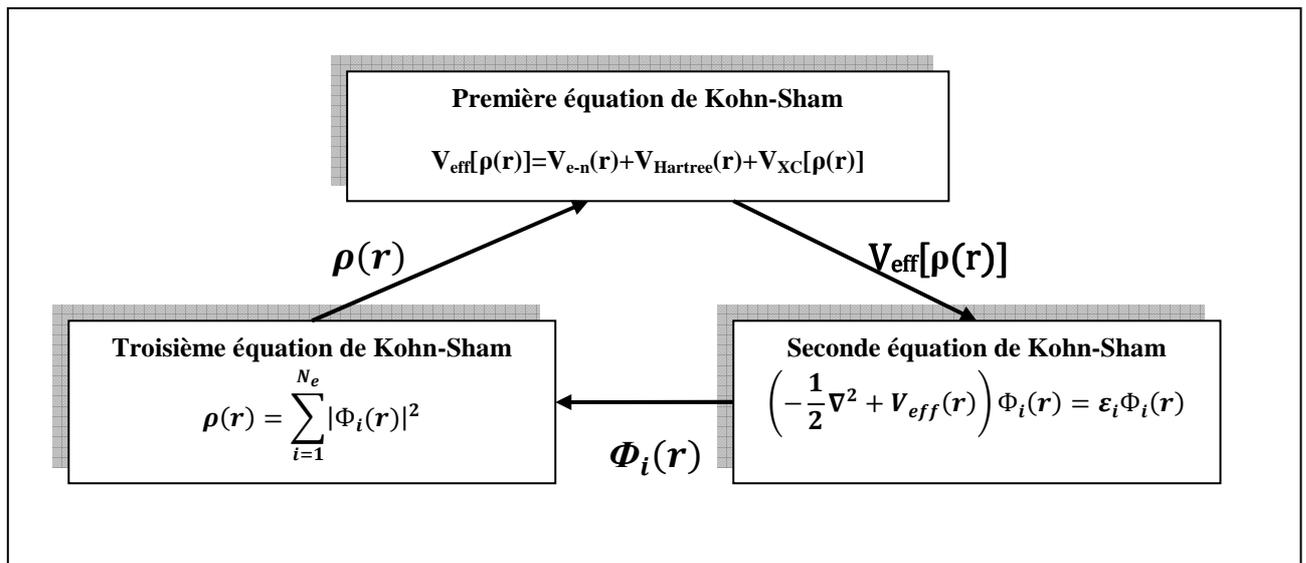
Avec (II-15) et (II-17) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des  $N_e$  équations de Schrödinger monoélectroniques qui permet de trouver les  $N_e$  états Kohn Sham  $\Phi_i(r)$  :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad , \quad i=1, \dots, N \quad (\text{II} - 20)$$

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

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II} - 21)$$

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



**Figure (II.1) :** Interdépendance des équations de Kohn et sham.

### II-3-3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

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

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

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de *Pauli* qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "*self-interaction*", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

### ***II-3-3-1. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :***

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$  ont été développées [6], parmi lesquelles on cite les suivantes :

#### ***II-3-3-1-a. Approximation de la densité locale (LDA) :***

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho_e]$  s'écrit [7] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{XC}(\rho) dr \quad (\text{II} - 22)$$

Où  $\mathcal{E}_{XC}$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$  et Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (II - 19) devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \mathcal{E}_{XC}(\rho) + \rho(r) \frac{\delta \mathcal{E}_{XC}(\rho)}{\delta \rho} \quad (\text{II} - 23)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}^{LDA}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II} - 24)$$

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

$$\mathcal{E}_{XC}(\rho) = \mathcal{E}_c(\rho) + \mathcal{E}_X(\rho) \quad (\text{II} - 25)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [8]:

$$\mathcal{E}_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II} - 26)$$

Des valeurs précises de  $\mathcal{E}_c(\rho)$  sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [9]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de  $\mathcal{E}_c(\rho)$  dont parmi les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [10].

En utilisant la LDA (II - 22) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles  $\rho(r)\mathcal{E}_{XC}(\rho)dr$  donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [11,12], ainsi que ceux de Moruzzi et al. (1978) [13].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [14] où il proposa la méthode  $X_\alpha$  comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{X\alpha}^{LDA}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II} - 27)$$

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

$$V_{X\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II} - 28)$$

Dans l'équation (II-28),  $\alpha$  désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à **1**. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [15]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation  $X_\alpha$  était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus  $\alpha=2/3$ . La méthode  $X_\alpha$  peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[ \frac{3}{4} \right]^{1/3} \int \rho(r)^{1/3} dr \quad (\text{II} - 29)$$

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

### **II-3-3-1-b Introduction du spin (LSDA) :**

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

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [16,17]:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) \rho(r) dr \quad (\text{II} - 30)$$

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

### II-3-3-1-c. La méthode du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient [18,19] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de  $\mathbf{r}$  qu'à travers la densité  $\rho(r)$ . Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers  $\rho(r)$  que son gradient  $\nabla\rho(r)$ . Ainsi on écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II} - 31)$$

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 [20,21]. 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 [22].

### II-3-4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II} - 32)$$

Où les  $\Phi_j(\vec{r})$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement.

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

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II} - 33)$$

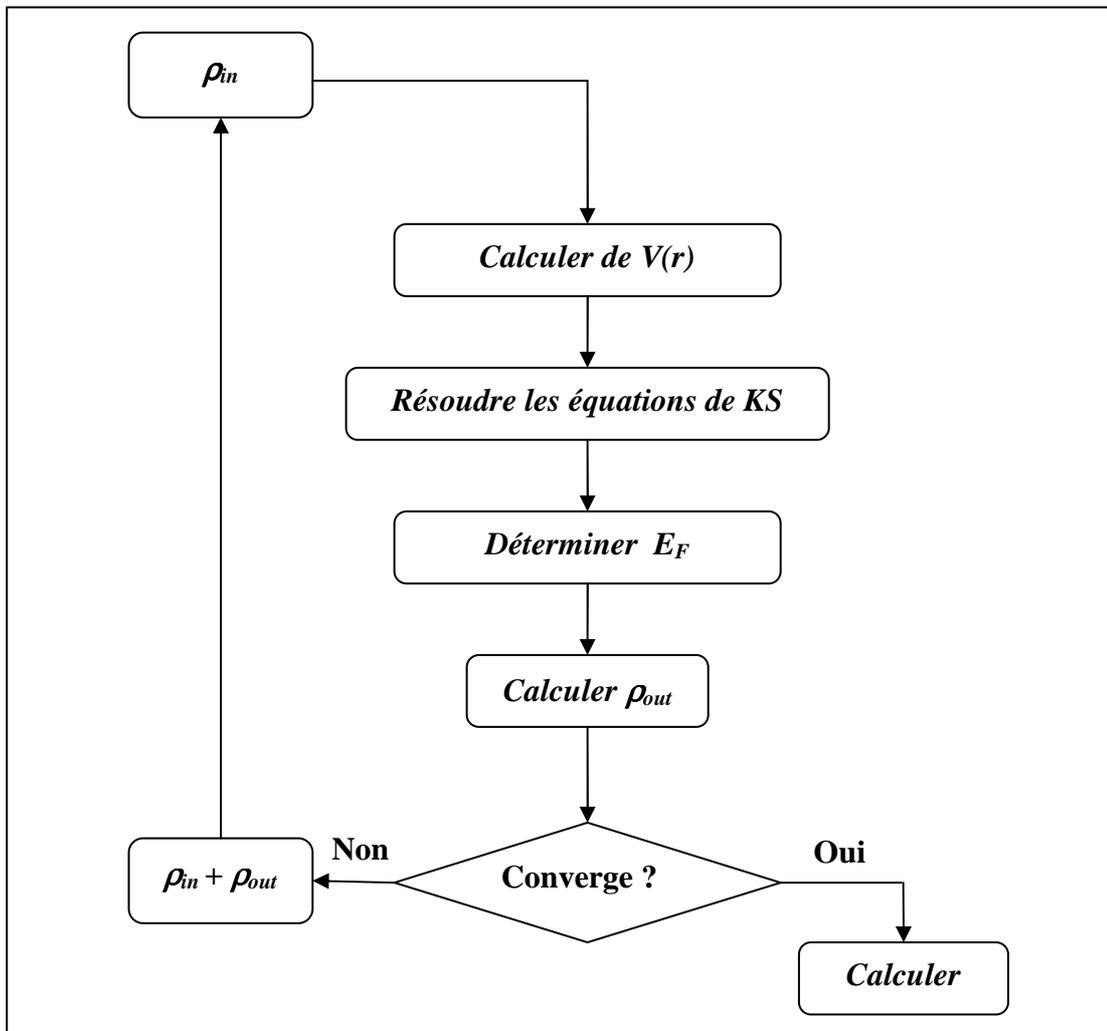
Où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-21).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II} - 34)$$

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



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

## Références

- [1] P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, (1929) 714
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, (1927) 457.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964) B864 .
- [5] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133 (1965)140.
- [6] C. Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [7] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev. 145, (1966) 561 .
- [8] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, (1927) 542.
- [9] D. M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, (1980) 566.
- [10] L. Hedin and B. I. Lundqvist . J. Phys. C: Solid state Phys. 4, (1971) 2064.
- [11] A. Zunger and A. J. Freeman Phys. Rev. B 16, (1977) 2901.
- [12] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 15, (1977) 4716.
- [13] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York (1978).
- [14] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, (1951) 385.
- [15] K. Schwarz, Phys. Rev. B 5, (1972) 2466 .
- [16] P. M. Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp. 1, (1967) 567.
- [17] N. Elyashar and D. D. Koelling, Phys. Rev. B 13, (1976) 5362.
- [18] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett 55, (1985) 1665.
- [19] J. P. Perdew, Physica B 172, (1991) 1.
- [20] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992) 6671.
- [21] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48, (1993) 4978.
- [22] P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. Phys. Rev. B 40, (1989) 1997.

# *Chapitre III*

*Méthodes de calcul : FP-LMTO  
et PPSW*

# Méthodes de calcul : FP-LMTO et PPsPW

---

Pour ce qui relève des travaux réalisés dans le cadre de la présente étude, nous avons principalement utilisé deux programmes. Le premier est LMTART, qui repose sur une approche de type FP-LMTO. Le second est CASTEP, un code basé sur une approche de type pseudo-potentiel. Comme ces deux codes n'ont pas les mêmes caractéristiques, ne s'appuient pas sur les mêmes concepts, ne requièrent pas le même type de base, et de surcroît ne sont pas employés dans les mêmes finalités (à l'exception de celle de résoudre les équations de Kohn-Sham).

---

## III-1. La méthode de calcul FP-LMTO

### III-1.1. Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points:

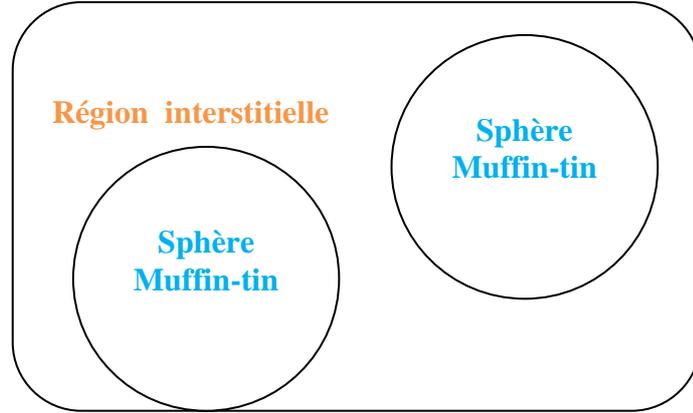
1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

### III-1.2. L'approximation Muffin-Tin (MT) :

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [1], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement



**Figure III.1:** Potentiel Muffin-Tin

### III.1.3. Instruction de base :

Dans le paragraphe précédent on a décrit l'approximation Muffin-tin qui suppose que l'espace cristallin est divisé en sphère d'atomes centrés et la région constante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (III-1)$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (III-2)$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes de principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \Psi_{k\lambda} = 0 \quad (III-3)$$

$$\Psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (III-4)$$

Et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} \left( \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| -\nabla^2 + V \right| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle \right) A_{Lk\tau}^{k\lambda} \quad (III - 5)$$

### III.1.3.1. Fonction de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin chevauchées (où légèrement chevauchées)  $S_R$  entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle  $\Omega_{int}$ . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie  $\varepsilon_v$ . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de Helmholtz :

$$(-\nabla^2 - \varepsilon) f(r, \varepsilon) = 0 \text{ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne } \varepsilon_v = k_v^2$$

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de  $k_v^2 = 0$ . Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de bases kappa sont normalement utilisées afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème. La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode MTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directes de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait est, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{Lk\tau}(r_\tau) & r_\tau > S_\tau \end{cases} \quad (III-6)$$

Où  $\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$  est construite à partir de la combinaison linéaire  $\Phi_v$  et  $\Phi_v$  avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

### III-1.4. Sphères muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lkr}(r-R-\tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r-R-\tau) \quad (III-7)$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r-R-\tau) = - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (III-8)$$

Pour que les constantes de la structure  $S_{L\tau L\tau}^k$  se stabilisent et la valeur de  $\gamma_{l\tau} = \frac{1}{Sr(2l+1)}$

on obtient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (III-9)$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{Lk\tau}(r_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$ , où  $\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$  est une combinaison linéaire de  $\phi_v$  et  $\phi_v$  avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (III-10)$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = H_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (III-11)$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lkr}^H(r_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) \quad (III-12)$$

$$\Phi_{Lkr}^H(r_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad (\text{III} - 13)$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{III} - 14)$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{III} - 15)$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{III} - 16)$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{III} - 17)$$

Avec  $W_{fg} = S^2(fg - fg)$  et les coefficients  $a_{lk\tau}$  et  $b_{lk\tau}$  fournissent un lissage similaire avec  $\varphi_{\tau lk}$ . Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{\nu lk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} \dot{\phi}_{\nu lk\tau} \right\} = 1 \quad (\text{III} - 18)$$

$$\int_0^{S_\tau} \dot{\phi}_{\nu lk\tau}(r) \phi_{\nu lk\tau}(r) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{III} - 19)$$

### III-1.4.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles  $\Omega_{int}$ . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour  $r_R < S_R$ . Cette fonction régulière sera notée comme  $\tilde{H}_{kRL}^k$  [24]

La représentation du pseudo LMTO  $|\tilde{\chi}_{kRL}^k\rangle$  sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{Lk\tau}(r_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k + G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{III} - 20)$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est  $H_{kl}(r) = H_{kl}(r) i^l Y_{lm}(r)$  d'énergie  $k^2$  qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction  $H_{kl}(r)$  est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme  $k^{l-2}$  pour les grandes valeurs de  $k$ . la partie divergente de  $H_{kl}(r)$  doit être remplacé à l'intérieur de certaines sphères  $s$  par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [2], La fonction croissante est la fonction de Bessel  $J_{kl}$  et la dérivée de son énergie  $J_{kl}$  ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge à  $k^{-4}$ , les dérivées de l'énergie  $J_{kl}(n)$  sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre  $n$ . ceci à été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [3]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur  $k^{-(3+n)}$  mais il y'a une augmentation de la valeur  $(2l+2n+3)!!$  et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de  $n$ . la même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [4]. Par contre S.Savrasov [5] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [6]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour  $r < s$ , ils ont considéré la solution de l'équation :

$$\left(-\nabla^2 - k^2\right) \tilde{H}_{kl}(r) = a_l \left(\frac{r}{s}\right)^l e^{-r^2 \eta^2 + k^2 l \eta^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (III - 21)$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre  $a_l$  est une constante de normalisation telle que :

$$a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!! \text{ le paramètre le plus important est } \eta. \text{ Il est choisi de telle}$$

sorte qu'à  $r > s$  la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et  $\eta$  dépend de  $l$  ainsi que du rayon de la sphère  $s$ . la solution est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de  $r$ , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de  $r$  et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit  $r$ . la fonction peut être calculé suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi} (2l-1)!!} r_l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2 + k^2/4 \xi^2} d\xi \quad (III - 22)$$

Quand  $\eta \rightarrow \infty$  l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{2s^{l+1}}{\pi(2l-1)!!} \int_0^\infty k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2-k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (III-23)$$

Le pseudo LMTO sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde  $k$ , les coefficients de Fourier sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRl}(k+G) = \frac{4\pi S_R^{l+1} |k+G|^l}{\Omega_c (2l-1)!! |k+G|^2 - k^2} e^{\left( \frac{k^2 - |k+G|^2}{4\eta_{Rl}^2} \right)} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)R} \quad (III-24)$$

Où  $\Omega_c$  est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre  $\eta_{Rl}$  peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire l'erreur  $|\delta|$  est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand  $l = 2$ , nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales  $s$  et  $p$  ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

### III-1.5. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». la résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une valeur singulière à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace.

Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- 1- La base peut être plus petite.
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

### III-1.5.1. Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [7, 8]. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à  $\exp(-ikr)$ , spécifiée par le paramètre d'énergie négatif  $\epsilon = -k^2$ .

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement  $\frac{l}{r}$  près de  $r = 0$ . Une fois multiplié par l'harmonique sphérique  $Y_L(\hat{r})$ , le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est  $R_{sm}$ , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien  $\exp(-r^2 / R_{sm}^2)$  est négligeable, c'est-à-dire pour  $r > 3R_{sm}$ , quand  $R_{sm}$  est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de  $r$  et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de  $r = 0$  deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de  $r$ , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

**III-1.5.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées :**

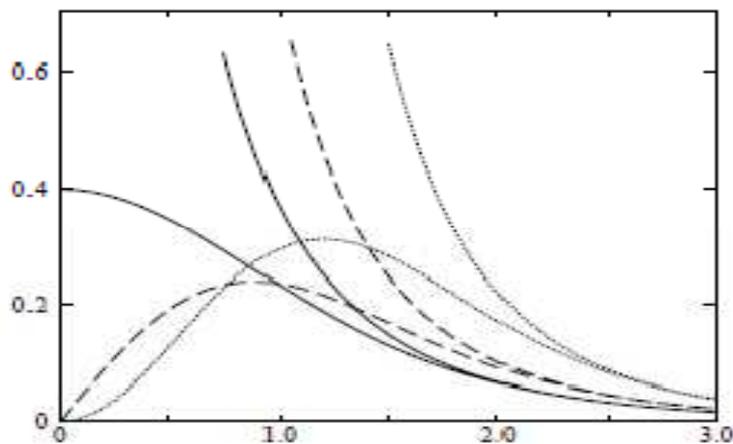
Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante. La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est  $h_0(\mathbf{r}) = e^{-kr} / r$  où  $k$  définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de  $r = |\mathbf{r}|$  dans l'espace tridimensionnel,  $h_0$  satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \tag{III - 25}$$

Où  $\varepsilon = -k^2$  est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur  $\Delta + \varepsilon$  appliquée à  $h_0$  est partout nulle excepté à  $r = 0$ , où la fonction delta résulte une singularité  $1 / r$  de  $h_0$ . Exprimée différemment,  $h_0(r)$  la réponse de l'opérateur  $\Delta + \varepsilon$  pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \tag{III - 26}$$

Une normalisation convenable est donnée par  $g_0(r) = C \exp(-r^2 / R_{sm}^2)$ , la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de  $r$ . pour  $r$  plus petit et atteint la rangée où  $g_0(r)$  est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante  $r^{-1}$  pour  $r \rightarrow 0$ .



**Figure (III.2) :** Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse

Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s, p, etc. ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel  $Y_L(-\nabla)$ , défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique  $y_L(r) = r^L Y_L$  est un polynôme en x, y et z, par exemple  $C(x^2 - y^2)$ . En substituant les dérivés partiels  $-\partial_x$ ,  $\partial_y$  et  $\partial_z$  pour x, y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en appliquant aussi à  $g_0(r)$  donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont  $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$  et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (III - 27)$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [8]

### III-1.5.3. Les avantages des fonctions enveloppe lissées de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaires. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la

fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états  $d$  dans un atome  $sp$  peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre ( $N^3$ ), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice [9] pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{IR} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (III - 28)$$

Peuvent être calculés plus efficacement.

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut

mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

### III-1.6. Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [5].

Les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [10] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opérant les différents composants du moment angulaire indépendamment.

### III-1.7. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) :

Les matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^k = H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad (III - 29)$$

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^K = O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad (III - 30)$$

Où le premier terme dans la Matrice  $H$  représente la contribution de la partie  $MT$  de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice  $O$  est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

- La partie MT des matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (III - 31)$$

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (III - 32)$$

- L'Hamiltonien de la partie NMT est donnée par :

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | V^{NMT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (III - 33)$$

- La contribution de la région interstitielle est :

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{int} \quad (III - 34)$$

### III-1.8. La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi})i^l Y_L(\hat{r}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (III - 35)$$

Alors ;

$$V^{xc}[\rho_\tau(r_\tau)] = V^{xc}[\rho_\tau^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 \quad (III-36)$$

Où

$$[\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 = \delta^2\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}_\tau) \quad (III-37)$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V^{xc}(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}_\tau) \quad (III-38)$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad ; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \quad ; \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} .$$

### III-1.9. Les fonctions d'ondes :

La fonction d'onde décrite par l'équation (II-36) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (III-39)$$

Et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (III-40)$$

Où  $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$  sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO  $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$  et sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{Lk\lambda}^{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{L'k'} S_{L\tau L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{III} - 41)$$

### III-1.10. Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composants, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L'} \rho_{L'}(r_\tau) i^l Y_L^m(\hat{r}_\tau) \quad (\text{III} - 42)$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin  $T_{LkLk}^{\tau(i)}$ , en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{III} - 43)$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{l'm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{III} - 44)$$

#### III-1.10.1. Densité du cœur :

D'après Mattheiss, la densité du cœur [11] est une superposition de densités atomiques  $\rho^c$  obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_{R\tau} \rho_\tau^c(r_{\tau_0} - R - \tau + \tau_0) = \rho_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) + \sum_{R\tau} \rho_\tau^c(r_{\tau_0} - \Delta) \quad (\text{III} - 45)$$

Où  $\Delta = R + \delta$  et  $\delta = \tau - \tau_0$ , aussi elle peut s'écrire en termes d'expansion en harmoniques sphériques :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_L \tilde{\rho}_{L\tau_0}^c(r_{\tau_0}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau_0}) \quad (III - 46)$$

### III-1.11. Harmoniques sphériques :

L'harmonique sphérique  $Y$  est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation Laplace qui est définie comme suit ;

$$Y_{ml}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (III - 47)$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère  $S$

$$\int_S Y_{m'l'}^*(\hat{r}) Y_{ml}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{ll'} \delta_{m'm} \quad (III - 48)$$

Et  $P_l^m$  sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que  $\alpha_{lm}$  sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) d\hat{r} \quad (III - 49)$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_{L''} Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (III - 50)$$

$$C_{l'm'lm}^{l''-m'} = C_{l''m'-m'lm}^{l''-m'} = (-1)^{m-m'} C_{lml'm'}^{l''m'-m} \quad (III - 51)$$

### III-1.12. Le cycle auto-cohérent :

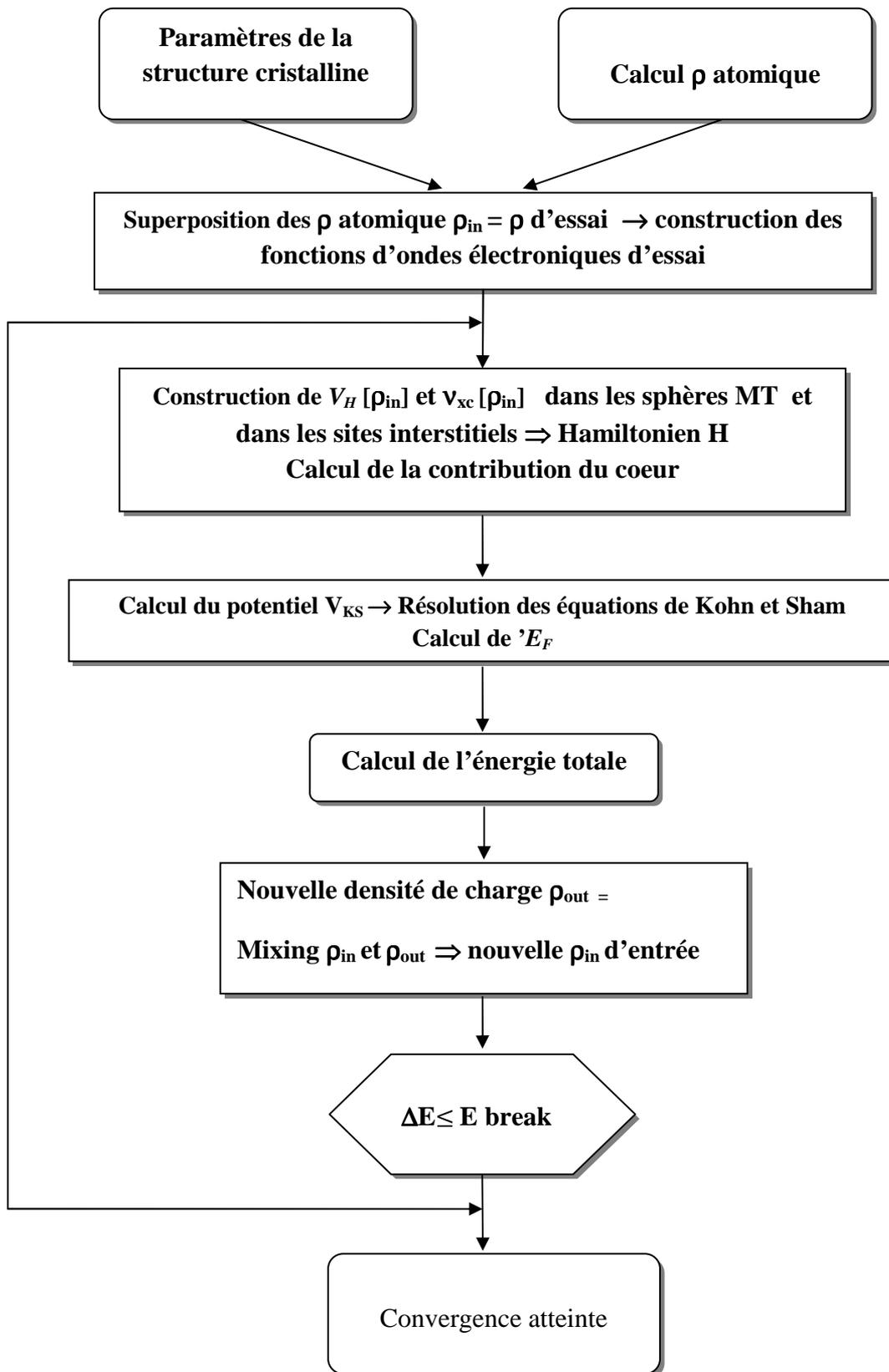
Nous avons utilisés dans nos calculs le code LMTART [5] basé sur la méthode FP-LMTO développée par Anderson [12].

L'algorithme de la figure II. Résume les différentes étapes du cycle itératif. La première étape consiste à utiliser une densité et des fonctions d'ondes d'essai, issues de la superposition de potentiels atomiques. Le cycle auto cohérent peut alors commencer.

A partir de cette densité de départ  $\rho_{in}$  à l'intérieur des sphères MT et dans les ZI, le potentiel est construit par le calcul du potentiel de Hartree  $V_H$  que l'on détermine à partir de l'équation de Poisson et le calcul du potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}$  par une des approximations choisie. L'équation de Dirac est ensuite résolue pour obtenir la densité de cœur. Le code résout ensuite le problème aux valeurs propres pour obtenir les vecteurs propres et les énergies de bandes. Le calcul du niveau de Fermi permet d'obtenir les nombres d'occupation partielle et d'en déduire la nouvelle densité de charge notée  $\rho_{out}$ . La nouvelle énergie totale est comparée avec celle de l'itération précédente, si cette énergie ne vérifie pas le critère de convergence, le calcul se poursuit avec la nouvelle densité, sinon le calcul s'arrête. La procédure de mélange la plus simple des densités électroniques est le mélange linéaire :

$$\rho_{in}^{m+1} = \alpha \rho_{out}^m + (1 - \alpha) \rho_{in}^m \quad (III - 52)$$

$m$  est le nombre de l'itération et  $\alpha$  est choisie selon la précision recherchée des calculs. Si la méthode de convergence est lente en utilisant la procédure du mélange linéaire, on peut adopter la méthode de Broyden [Broyden] qui consiste à utiliser les densités de charge  $\rho_{in}$  pour un nombre d'itérations précédentes donné, pour construire la nouvelle densité optimale.



**Figure (III 3) :** Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO

**III-1.13. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :**

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique.  $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$  où  $\varepsilon = -k^2$  est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.

- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudo-potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient  $i \nabla$  entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

### **III-1.14. Augmentation LAPW et LMTO :**

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. À l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphériques sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent.

Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchements et les éléments de la matrice de Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que

possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solides »

$$H_L(r) = h_l(kr) Y_L(\hat{r}) \quad (III - 53)$$

se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini  $L = (l, m)$  et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentés dans la figure (II.3).

### **III-1.15. La méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave):**

#### **III-1.15.1. La méthode APW :**

Comme dans la méthode LMTO, la méthode APW [13] consiste aussi à diviser la cellule élémentaire du cristal en deux régions ; une sphère atomique dont le centre est le noyau, et l'autre est une région interstitielle. Le potentiel dans la sphère a une symétrie sphérique, ce qui permet de séparer la partie radiale des harmoniques sphériques dans les fonctions de base. A l'extérieur de la sphère (dans la région entre les atomes), le potentiel est plutôt lisse d'où il convient le choix des ondes planes. Les fonctions d'ondes sont :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (III - 54)$$

Où  $C_G$  et  $A_{lm}$  sont des coefficients,  $1/\Omega$  est le facteur de normalisation et  $\Omega$ ,  $K$ ,  $G$  représentent le volume de la cellule élémentaire, le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin et un vecteur du réseau réciproque respectivement.  $U_l(r)$   $Y_{lm}$  sont la partie radiale et l'harmonique sphérique qui composent des fonctions d'onde atomiques avec  $r$  la distance séparant la position de l'électron de celle du noyau à l'intérieur de la sphère ayant le rayon  $R_{MT}$ .  $U_l$  est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale :

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

### II-1.15.2. La méthode LAPW :

Après résolution de l'équation (3.21), on obtient un système non linéaire de valeurs propres. Pour surmonter ce problème Andersen [12]. a proposé de modifier les fonctions de base utilisées par la méthode APW ; c'est la méthode LAPW. Cette méthode consiste à exprimer les fonctions de base à l'intérieur des sphères comme des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)$   $Y_{lm}$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l \dot{Y}_{lm}$  par rapport à l'énergie qui satisfont l'équation

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \tag{III - 55}$$

Les fonctions d'onde sont :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha \end{cases} \tag{III - 56}$$

Où  $B_{lm}$  sont les coefficients des dérivées par rapport à l'énergie. Les ondes planes sont prises comme fonction de base dans la région interstitielle, comme dans la méthode APW.

### III.1.16 Le code de calcul Mstudio Mindlab :

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [14]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ».

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio.

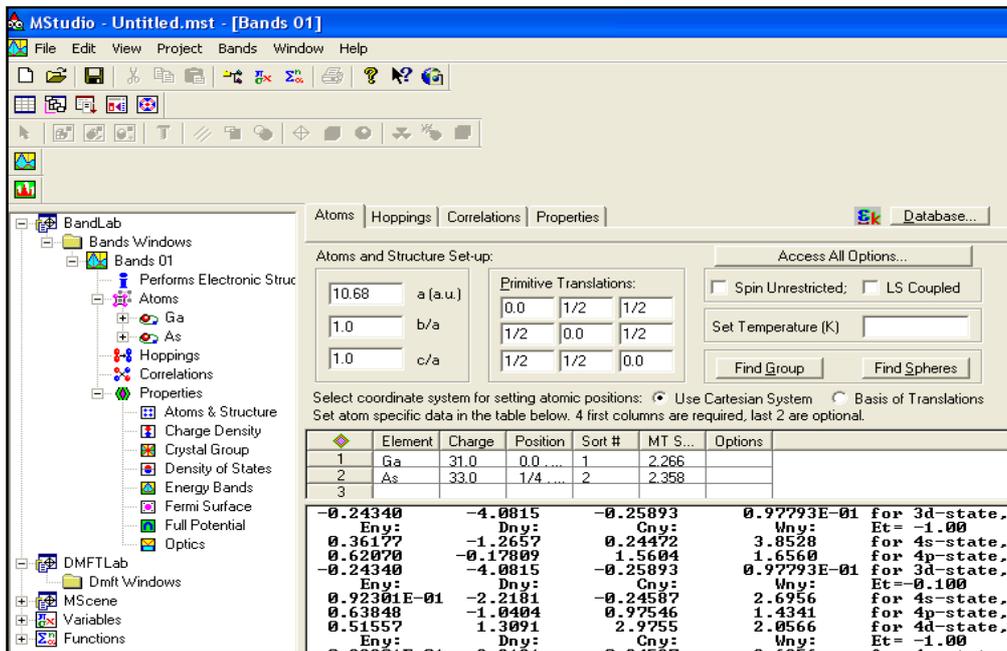


Figure (III 4) : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme :

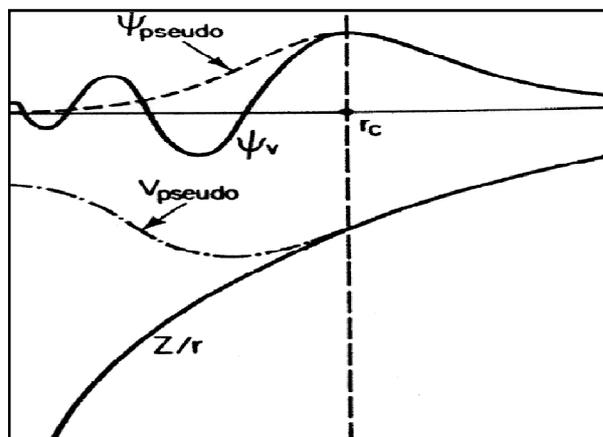
- (1) calcul du groupe d'espace.
- (2) La structure de bande électronique.
- (3) la densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états
- (4) Hoppings: pour le cas des liaisons fortes
- (5) les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons)
- (6) visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- (7) visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi
- (8) Visualisation de structure cristalline.
- (9) Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques fortement corrélés.

## III-2. La méthode des pseudopotentiels (P.M) :

### III-2.1. Introduction :

La méthode de pseudopotentiels fût introduite pas Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces [15,16]. Dans l'année suivante, Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence sont pris en compte. Les électrons du cœur sont supposés « gelés » et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique.

Les coefficients utilisés dans cette méthode O.P.W pour assurer l'orthogonalité de l'onde plane aux états du cœur, peuvent être utilisés pour construire un potentiel orthogonal. Ce potentiel est répulsif car son effet est de repousser les électrons de valence loin du cœur. Et on obtient par effet d'annulation un potentiel faible ou « pseudopotentiel » (Figure (III-4)). Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libre (N.F.E.M) ou toute autre méthode standard pour résoudre l'équation de Schrödinger. Cette méthode fut appliquée notamment pour le calcul des structures électroniques des solides et liquide, les interactions électron-phonon, la supraconductivité, les vibrations des réseaux, les liaisons et structures des cristaux...etc.



**Figure (III.5) :** Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel.

### III-2.2. Formalisme mathématique :

Comme dans la méthode O.P.W la fonction  $\psi$  est donnée par la somme d'ondes  $\phi_k^v$  planes et des états atomiques occupés du cœur  $\phi_k^c$  [16] :

$$\psi_k = \phi_k^v + \sum_c b_c \phi_k^c \quad (III- 57)$$

La fonction d'onde  $\psi_k$  doit être orthogonale aux états du cœur  $\phi_c$  :

$$\langle \phi_k^c | \psi_k \rangle = 0 \quad (III- 58)$$

Vérifie l'équation de Schrödinger :

$$H\psi_k = E_k\psi_k \quad (III- 59)$$

En utilisant l'expression (III-14) et (III-15), nous pouvons démontrer que :

$$H\phi_k^v - H \sum_c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c = E_k\psi_k \quad (III- 60)$$

On sait que :

$$H\phi_k^c = E_k^c\phi_k^c \quad (III- 61)$$

Donc :

$$H\phi_k^c + E_k^c \sum_c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c = E_k\psi_k = E_k \left[ \phi_k^v + \sum_c -\langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c \right]$$

$$H\phi_k^c + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c = E_k\phi_k^v \quad (III- 62)$$

Avec :

$$\sum_c (E_k - E_k^c) \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c = V_R\phi_k^v \quad (III- 63)$$

On peut écrire l'équation (III-18) d'une façon condensée :

$$(H + V_R)\phi_k^v = E_k\phi_k^v \quad (\text{III- 64})$$

Où :

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_C + V_R\right)\phi_k^v = E_k\phi_k^v \quad (\text{III- 65})$$

On pose :

$V_p = V_C + V_R$  c'est le pseudopotentiel qui est faible.

$V_C$ : potentiel attractif du cœur négatif.

$V_R$ : potentiel répulsif positif.

Dans l'équation (III-21)  $\phi_k^v$  est la pseudofonction d'onde, cependant, il est important de noter que la valeur de l'énergie  $\epsilon_k = \epsilon(\mathbf{k})$  n'est pas une pseudo énergie mais la vraie énergie correspond à la fonction d'onde  $\psi_k$ .

Dans ce cas pour résoudre l'équation de Schrödinger, on peut considérer le pseudopotentiels comme une perturbation.

### III-2.3. Les modèles des pseudopotentiels :

#### III-2.3.1. Le modèle local :

Le modèle le plus simple est un potentiel local dépendant de la variable  $r$ , et plusieurs formes de ce type existent.

Dans le premier modèle le potentiel est coulombien à grandes distances et tend vers un potentiel constant dans la région du cœur. Mathématiquement on l'exprime ainsi :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r}, & r > r_c \\ \frac{Ze}{r_c}, & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{III- 66})$$

Où

$Z$  : est le nombre d'électrons de valence.

$r_c$  : le rayon du cœur atomique.

Une autre forme de potentiel similaire et beaucoup utilisée est celle dite du cœur vide proposée par Ashcroft [17], le potentiel dans ce cas a la forme :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r}, & r > r_c \\ 0, & r \leq r_c \end{cases} \quad (III-68)$$

Heine et Abarenkov ont introduit plus de flexibilité par l'ajout d'un potentiel  $A$  considéré comme constant dans la région du cœur [18]. Dans ce cas la forme du potentiel devient:

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r}, & r > r_c \\ A, & r \leq r_c \end{cases} \quad (III-69)$$

### III-2.3.2. Le modèle non local :

Dans ce cas, on tient compte de la région du cœur et le pseudopotentiel est essentiellement non local, dépendant aussi bien de  $r$  que de l'énergie  $E$ . La correction due au non localité apportée aux potentiels locaux précédents est donnée par [19]:

$$V_{NL}(r, E) = \sum_I A_I(E) f_I(r) P_I \quad (III-70)$$

Où

$A_I(E)$  est une fonction dépendant de l'énergie des états du cœur.

$P_I$  est le projecteur sur la  $I^{eme}$  composante des moments angulaires.

Et  $f_I(r)$  est la fonction qui représente l'effet de l'état du cœur, elle peut prendre plusieurs formes telle que la forme Gaussienne, carrée de Heine-Abarenkov, ou d'Ascroft.

### III-2.4. Pseudopotentiels ab-initio :

Dans ce paragraphe nous exposons brièvement les pseudopotentiels ab-initio. Notre traitement suivra essentiellement celui des Réf. [20, 21].

Il existe deux types fondamentaux de pseudopotentiels ab initio, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients, à savoir [20] :

- les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamman *et al.* [22]
- les pseudo-potentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [23].

### III-2.4.1. Pseudopotentiels à norme conservée :

Ces pseudopotentiels conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible et en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon de coupure  $r_c$  choisi auparavant. Ces fonctions appelées pseudofonctions propres, doivent être identiques aux vraies fonctions d'ondes de valences au-delà de  $r_c$ . Cependant elles sont moins oscillatoires que les vraies fonctions d'ondes et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs  $K$  très inférieurs à celui requis dans le traitement des vraies fonctions d'onde. Le potentiel du cœur ionique est dit dur tandis que le pseudopotentiel est plus *doux* et de préférence *transférable*. Le terme doux signifie que le développement des pseudofonctions d'onde de valence peut se faire en utilisant peu d'ondes planes, et la transférabilité est liée à la reproduction des valeurs et vecteurs propres atomiques d'autres configurations de manière précise par un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée. Si le pseudopotentiel est tel que la charge intégrée dans la région du cœur ionique correspondant à celle de la pseudofonction d'onde est égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde à l'intérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  le potentiel est dit à norme conservée [22]. Notons que pour  $r < r_c$ , les pseudofonctions d'ondes diffèrent des fonctions d'ondes réelles, mais leurs normes sont prises comme identiques, comme suit:

$$\int_0^{r_c} \phi^{ps*}(r)\phi^{ps}(r)r^2 dr = \int_0^{r_c} \phi^*(r)\phi(r)r^2 dr \quad (III-71)$$

Dans cette équation, les fonctions d'ondes sont exprimées en fonction des états atomiques de référence, et cela entraîne une symétrie sphérique. Il faut noter que la fonction d'onde et la valeur propre associée sont variables en fonction du moment angulaire  $l$ . Ce type de pseudopotentiels est dit « semi-local » car un  $V^{ps}(r)$  différent est généré pour chaque valeur de  $l$ .

### III-2.4.2. Pseudopotentiels ultra-doux (USPP) :

En pratique, la synthèse d'un pseudopotentiel avec conservation de la norme présentant une faible énergie cinétique de coupure n'est pas toujours possible [26,25], en particulier pour des éléments comme les atomes des premières lignes du tableau périodique et les éléments présentant des électrons d ou f. Les métaux de transition, les alcalins et les alcalino-terreux, pour lesquels le traitement explicite des états intermédiaires 'semicore states' comme états de valence est en général indispensable, conduisent à des pseudopotentiels très 'durs' qui présentent une faible transférabilité. La solution à ce problème a été proposée par Vanderbilt [24] grâce aux pseudopotentiels dits 'ultrasoft' ('ultrasoft'), pour lesquels la contrainte de conservation de la norme est supprimée, puis généralisée par Blochl [26] par l'approche des ondes augmentées de projecteurs, PAW pour 'Projector Augmented Waves'

En 1990, Vanderbilt [23] a introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudofonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tout électrons au delà de  $r_c$ , comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus douces possibles à l'intérieur. Afin de permettre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée. De grandes valeurs de  $r_c$  peuvent alors être employées, et par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit.

L'utilisation de pseudopotentiels ultrasoft permet de diminuer le nombre d'ondes planes nécessaires aux calculs et par conséquent de conserver un temps de calcul raisonnable.

### III-2.5. Le code CASTEP :

CASTEP [27] (*C*Ambridge *S*erial *T*otal *E*nergy *P*ackage) est un logiciel qui utilise la théorie de la densité fonctionnelle par la méthode des pseudopotentiels pour fournir un niveau atomique bonne description de toutes sortes de matériaux et des molécules. CASTEP peut donner des informations sur les énergies totales, forces et contraintes d'un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les structures de bande, les spectres optiques, spectres de phonons et bien plus encore. Il peut également effectuer des simulations de dynamique moléculaire.

CASTEP a été créé par le professeur **MC Payne** et développée ensuite par les universitaires du Royaume-Uni diverses, principalement de la médecine traditionnelle chinoise du groupe de Cambridge. .



## Références

- [1] J.S Slater Wave function in a periodic potential ,*phy.Rev* .51:846-851.(1937) .
- [2] D.Brust and Liu ,*phys*.154,(1967).
- [3] G. Weis,*phys.rev*.154,50,(1966).
- [4] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,*phys.rev*,(1987).
- [5] S.YSavrasov,*phys.rev*,B54,164705(1996).
- [6] G.Bastared. *phys.rev* ,B30,5693,(1981).
- [7] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, *phys.rev*,B30,678,(1684).
- [8 ] S.R. White,G.E.Margues and L.J.Sham ,*Sci.Technol*.21,544;(1982).
- [9] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,*phys.rev*,(1987).
- [10] Q.C.Zhu and H.Kroemer,*phys.rev*,B27,3519,(1983).
- [11] L.F.Mattheiss,*phys.rev,Lett*.58,1028-1030,(1987).
- [12] O.K.Andersen,*PRB* 12,3060,(1975).
- [13] J.S.Slater,*phys.rev*,B12,3060,(1937).
- [14] [WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/](http://WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/).
- [15] W.A.Harisson, and S.Ciraci, *Phys. Rev B* 10 , (1974) 1516.
- [16] M.L.Cohen and J.R.Chelikowsky, ‘in *electronic structure and optical proprieties of semiconductors*”, Springer series in solid state sciences ed Springer new York (1988).
- [17] N.Achcroft, *Phys. Lett*. 23, (1966) 48.
- [18] I. Abarenkov, V. Heine , *Phil. Mag*. 12, (1965) 529.
- [19] S. Laoui, *Thèse de magister*, Université Ferhat Abbas de Sétif (1996), *et références citées*.
- [20] Document d’aide en ligne de la Version 2.2 de Material’s studio et références citées.
- [21] E.Betranhandy, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2005).
- [22] Hamann,D.R.; Schulter,M., *Phys. Rev. Lett*. 43, (1979) 1494.
- [23] Venderbilt, D., *Phys. Rev. B* 41, (1990) 7892.
- [24] Bachelet, G.B.; Hamann,D.R.; Schulter,M., *Phys. Rev. B* 26, (1982) 4199.
- [25] Kerker,G.J., *Phys. C*, 13, (1980) L189.
- [26] P.E. Bloch ‘Projector augmented-wave method’ *Phys. Rev. B* 50, (1994) 17953.
- [27] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arians, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (4) (1992), 1045.

# *Chapitre IV*

## *Présentation des Résultats et Discussion*

## Résultats et discussion

---

*Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats obtenus par deux méthodes : le code LMTART qui est l'implémentation de la méthode (FP-LMTO et l'approche LDA+U) et PPs-PW. Les propriétés structurales des matériaux « CuIn(Se, S, Te)<sub>2</sub> » sont effectuées par la méthode FP-LMTO avec les deux approximations (GGA, LDA). Nos résultats relatifs aux valeurs du paramètre d'équilibre, du bulk modulus et sa dérivée sont systématiquement comparés à des résultats théoriques et expérimentaux. Les propriétés élastiques sont aussi étudiées par la méthode de Mehl avec un calcul effectué par la méthode PPs-PW implémenté dans le code Castep. Dans la partie qui suit de ce manuscrit nous présentons les résultats des propriétés électroniques (la structure de bandes, la densité partielle et totale et la densité de charge). la dernière partie de ce travail a été l'étude des propriétés thermodynamique par Le modèle quasi harmonique de Debye, Ce modèle a fournit des résultats fondamentalement corrects et raisonnables.*

---

### **IV-1. Détails de calcul :**

Nos calculs sont basés sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO) basés sur les ondes planes linéarisées implémentée dans le code Mstudio Mindlab.

L'approximation du gradient généralisé (GGA) [1] et l'approximation LDA (Approximation de la Densité Locale) ont été utilisés pour décrire le potentiel d'échange et corrélation, et ceci pour des systèmes faiblement corrélés.

Nous avons jugé que c'est deux approximations ne sont pas à elles seules très efficaces pour prendre en compte la structure électronique de nos matériaux avec une grande précision. De ce fait, nous avons opté pour une autre approche, quoiqu'un peu phénoménologique, mais qui a le mérite de tenir compte de la contribution réaliste des effets d'échange et de corrélation des électrons 3d. Il s'agit d'introduire un terme supplémentaire U, terme

d'Hubbard [2], à l'hamiltonien de la méthode GGA. Ceci donne des résultats satisfaisants, comparés à d'autres résultats, nous le verrons dans ce chapitre.

Pour les paramètres d'entres choisis, La densité de charge et le potentiel effectif on été développés sur les harmoniques sphériques jusqu'à  $l_{\max}= 10$  à l'intérieur des sphères et en série de Fourier dans la région interstitielle. Le cycle auto cohérent est accompli une fois que la précision sur l'énergie totale calculée atteint  $10^{-5}$  Ry/cellule élémentaire. Les K-points utilisé dans ces calculs sont regroupés dans le tableau (IV.1).

Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin  $R_{MT}$  pour les composés  $CuInSe_2$ ,  $CuInS_2$ ,  $CuInTe_2$  sont illustrées dans le tableau (IV.2).

**Tableau IV.1 :** les  $k$  points introduits dans le code LmtART pour nos composés.

Composé	$CuInSe_2$	$CuInS_2$	$CuInTe_2$
K-Points	512	512	1331

**Tableau IV.2:**  $R_{MT}$  des différents sites atomiques donnés en unité du rayon de Bohr dans le code LmtART pour nos composés.

Composé	$CuInSe_2$	$CuInS_2$	$CuInTe_2$
$R_{MT} (Cu)$	2.107	2.158	2.388
$R_{MT} (In)$	2.431	2.485	2.681
$R_{MT} (X)$	2.263	2.410	2.661

## IV-2. Propriétés structurales :

L'étape la plus importante dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales afin d'avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques, ...).

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir les paramètres de maille  $a_0$ , valeurs de  $c/a$ , le paramètre interne  $u$ , le module de compression  $B_0$  (Bulk modulus) et sa dérivée  $B'$ . Cette étude nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

Rappelons que nos calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LMTO avec l'approximation GGA, version donnée par Perdew et Wang [3] aussi avec la LDA.

Les figures (IV -1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) nous montrent la variation de l'énergie totale de nos matériaux, calculée à partir des paramètres constitutifs cités sur le tableau (IV.3), en fonction du volume de la maille. Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [4] :

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

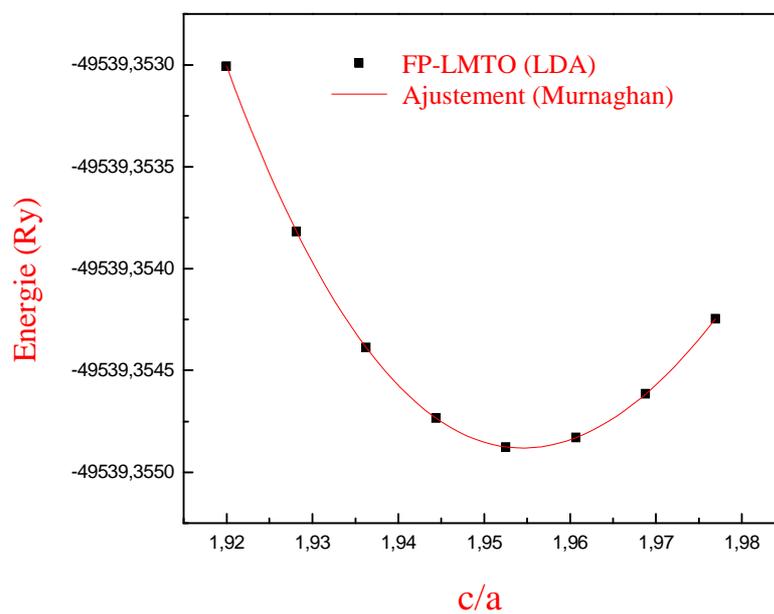
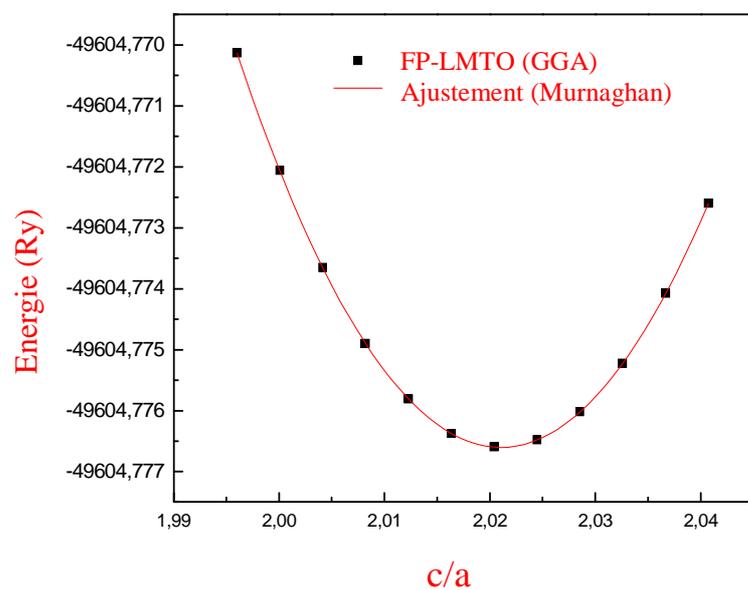
Où  $E_0$ ,  $B$  et  $V_0$  sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV} - 2)$$

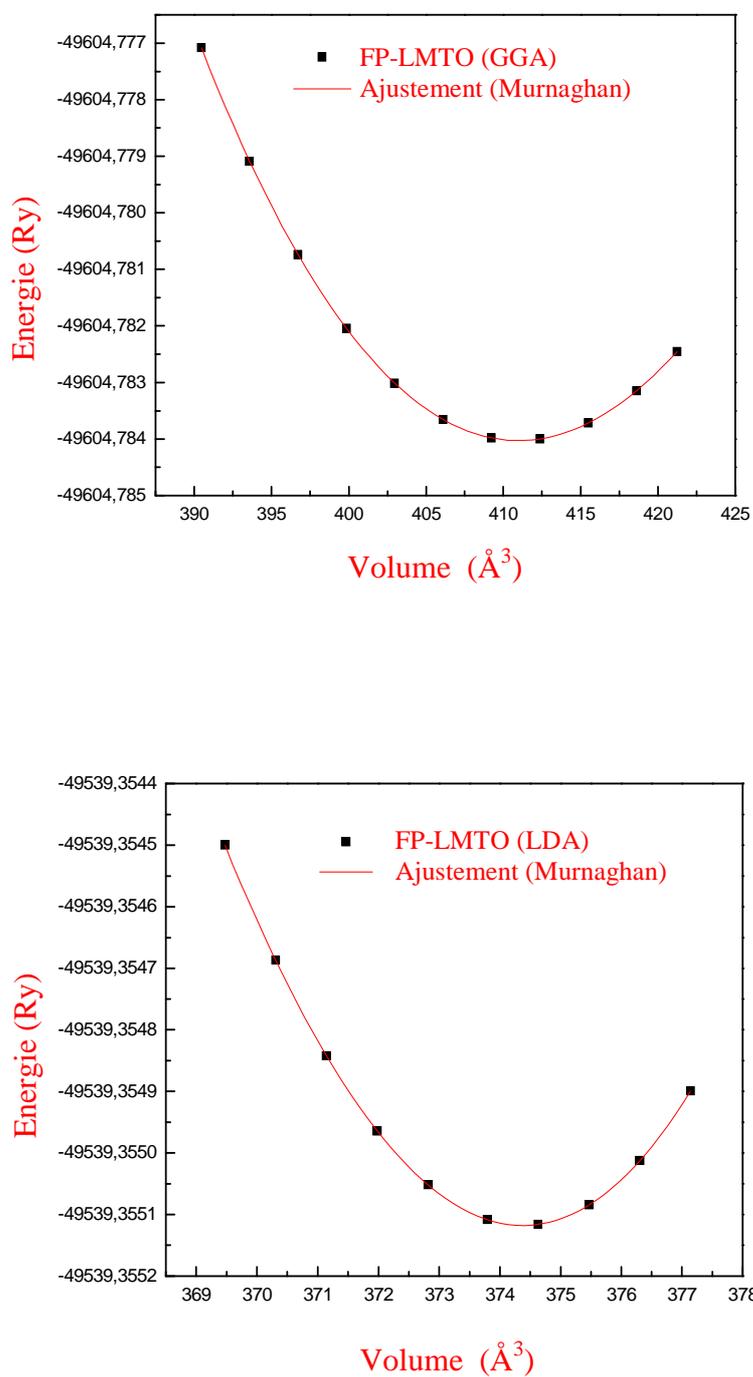
Nous avons effectué à l'aide du code FP-LMTO un calcul self-consistent de l'énergie totale du système pour différentes valeurs de  $c/a$  à volume constant (Figure (IV.1-4-7)). Par la suite, et a fin d'obtenir les paramètres de la structure la plus stable pour ces composés « CuIn(S, Se, Te)<sub>2</sub> » ; il est nécessaire d'optimiser le paramètre structurale interne  $U$  pour obtenir une minimisation de force à l'intérieur de cette structure. Et finalement on calcule l'énergie totale du système pour différentes valeurs de paramètre de réseau ( $c/a$  constant) Figure (IV.2-5-8).

Les résultats obtenus (le paramètres de maille à l'équilibre  $a_0$  et  $c_0$  ainsi le paramètre interne  $U$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivé  $B'$ ) sont reportés dans le tableau (IV.3). Nous remarquons que nos résultats calculés par les deux approximations LDA et GGA sont beaucoup plus proches des résultats expérimentaux que ceux calculés par les autres méthodes.

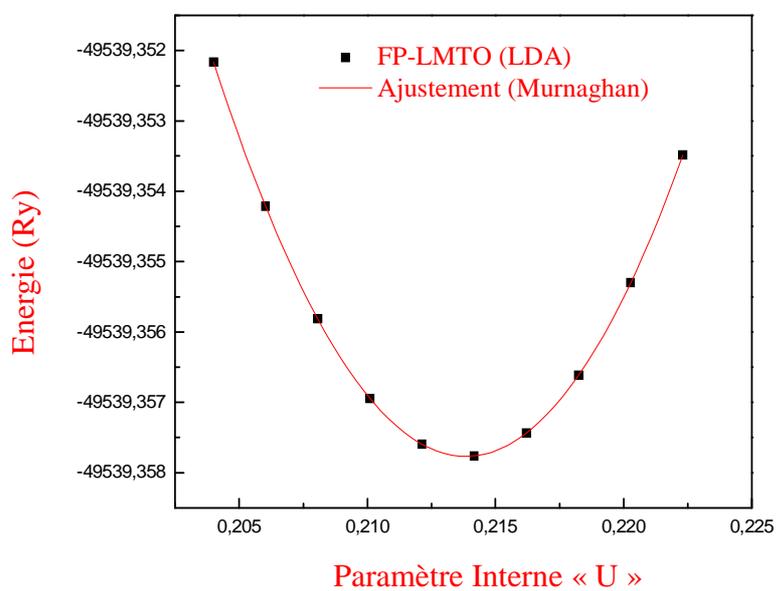
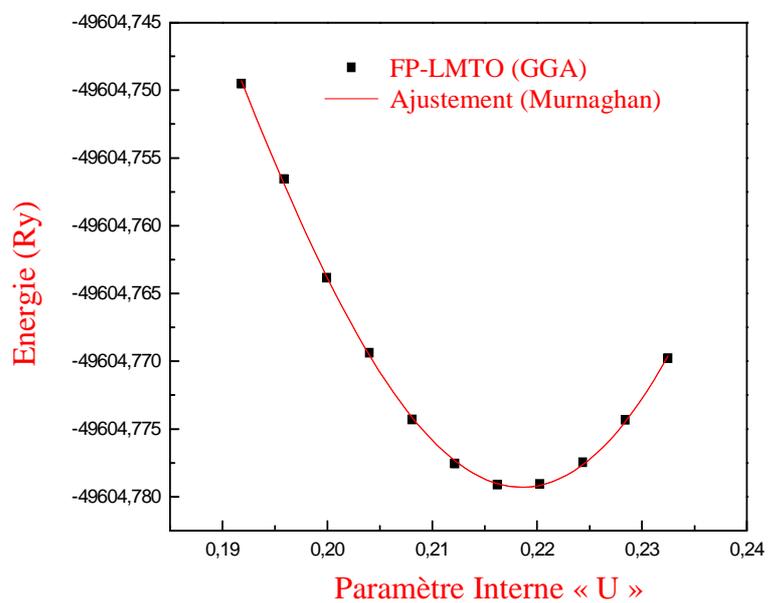
On remarque d'après nos résultats regroupés dans tableau (IV.3) que lorsque on passe de S, Se à Te dans nos composés CuIn(S, Se, Te)<sub>2</sub>, les paramètres de maille  $a_0$  et  $c_0$  augmentent légèrement, par contre le bulk modulus diminue.



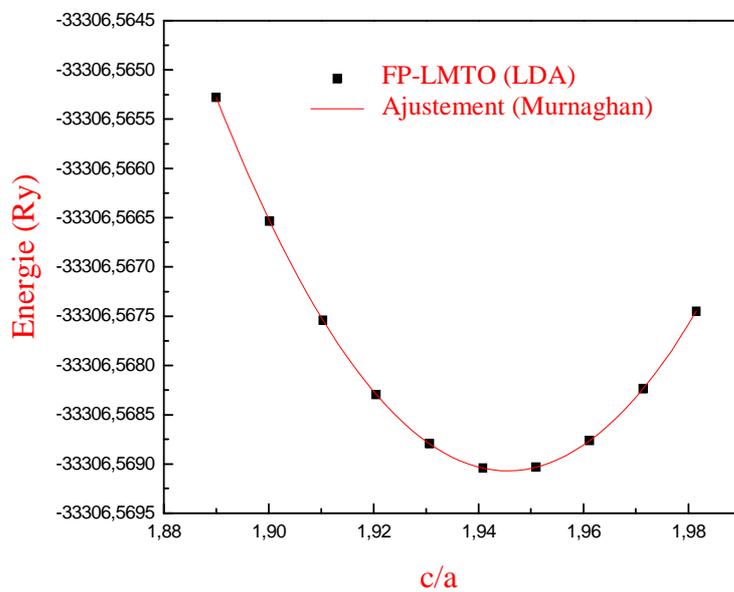
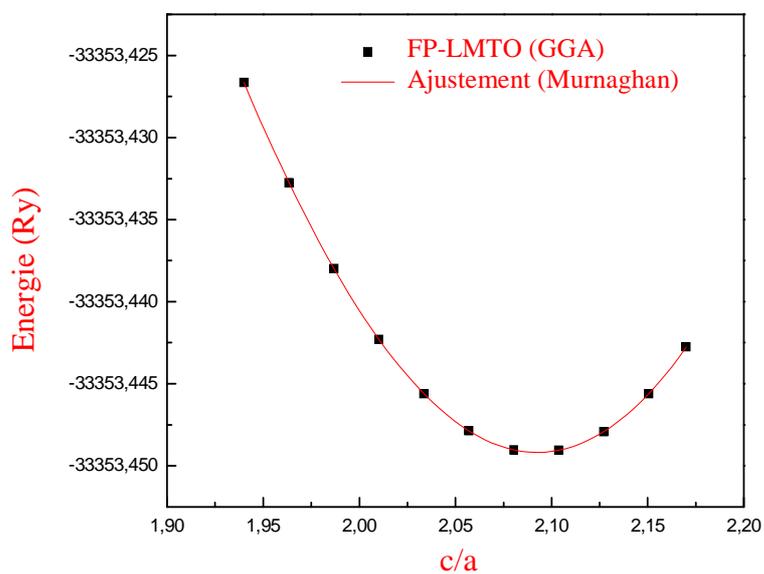
**Figure(IV.1)** : variation de l'énergie totale en fonction du c/a du composé  $\text{CuInSe}_2$  avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA.



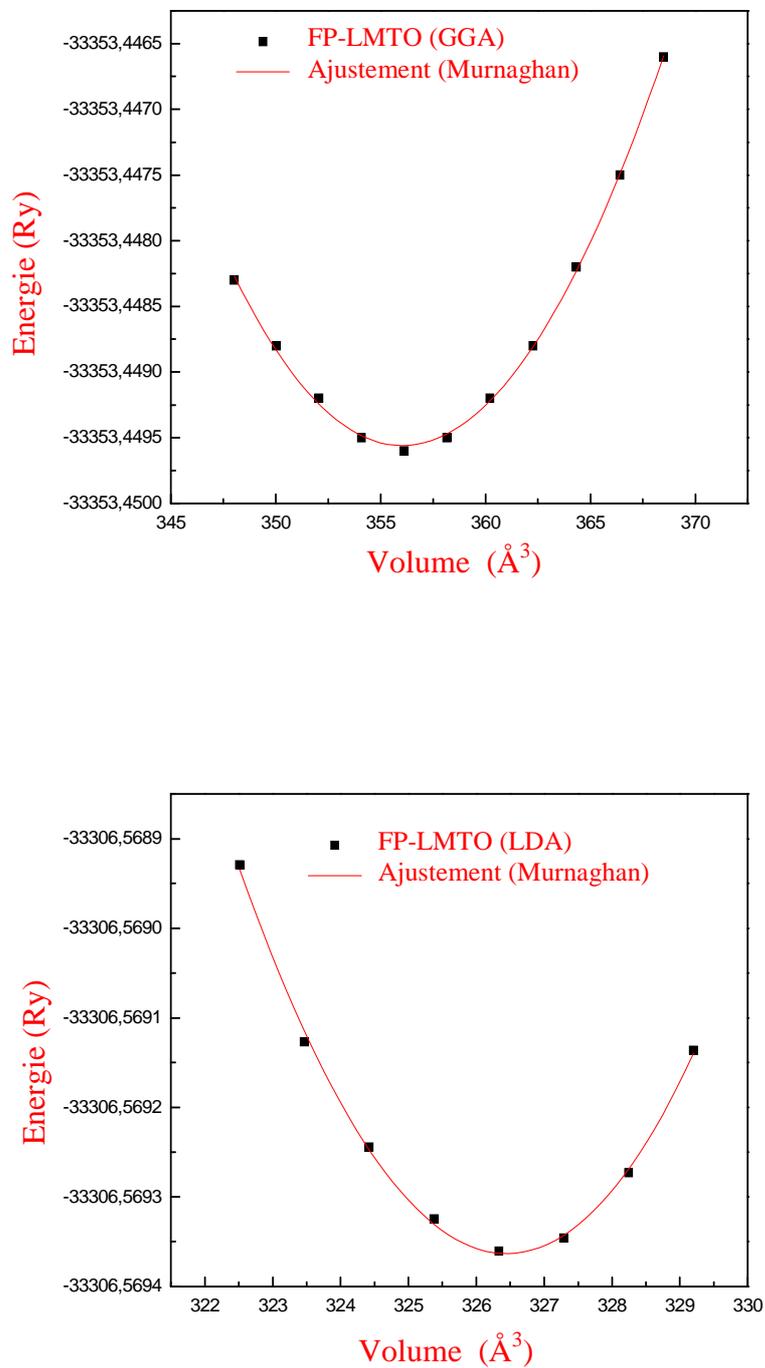
**Figure (IV.2)** : variation de l'énergie de totale en fonction du volume du composé  $\text{CuInSe}_2$  avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA



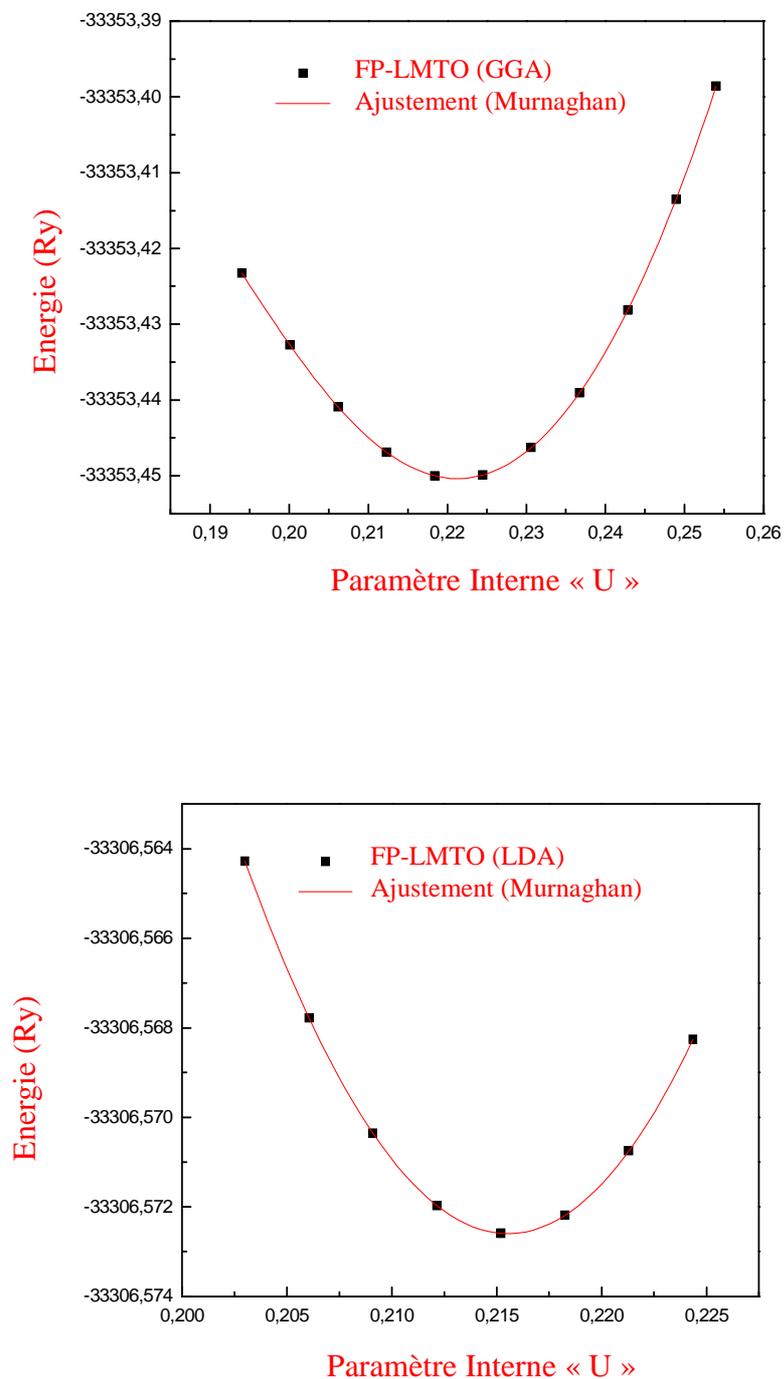
**Figure (IV.3) :** variation de l'énergie de totale en fonction du paramètre interne U du composé  $\text{CuInSe}_2$  avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA.



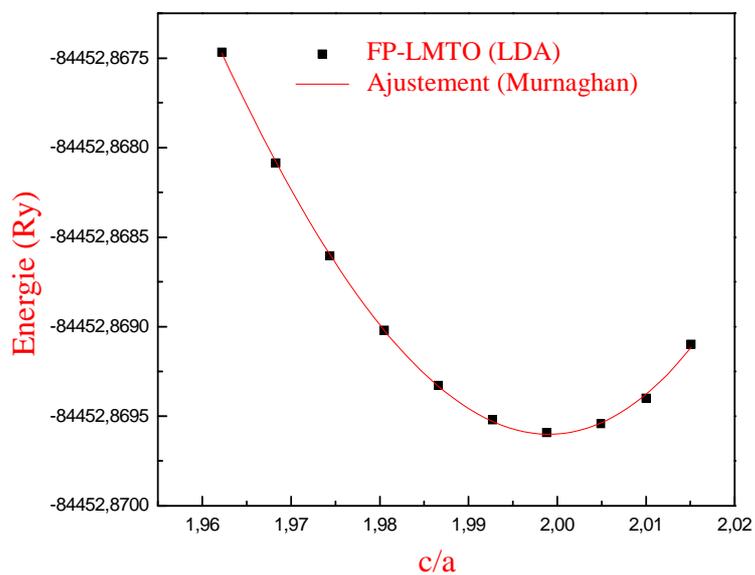
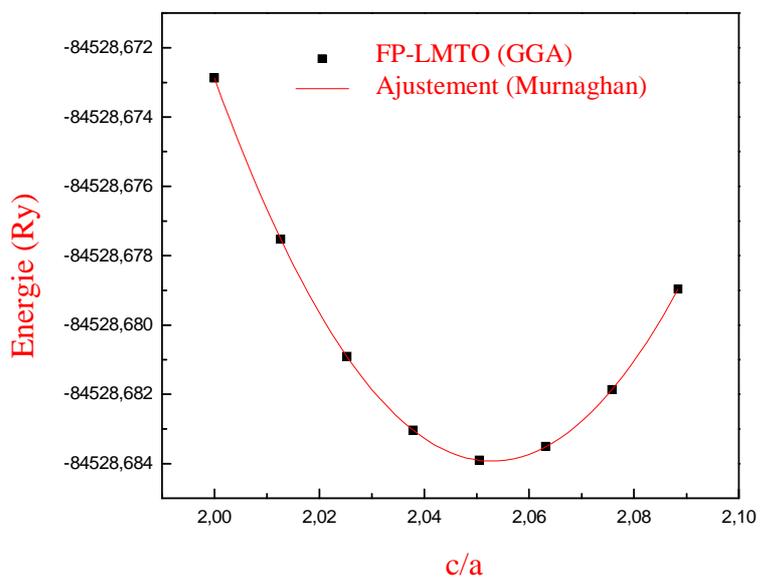
**Figure(IV.4)** : variation de l'énergie totale en fonction du c/a du composé  $\text{CuInS}_2$  avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA.



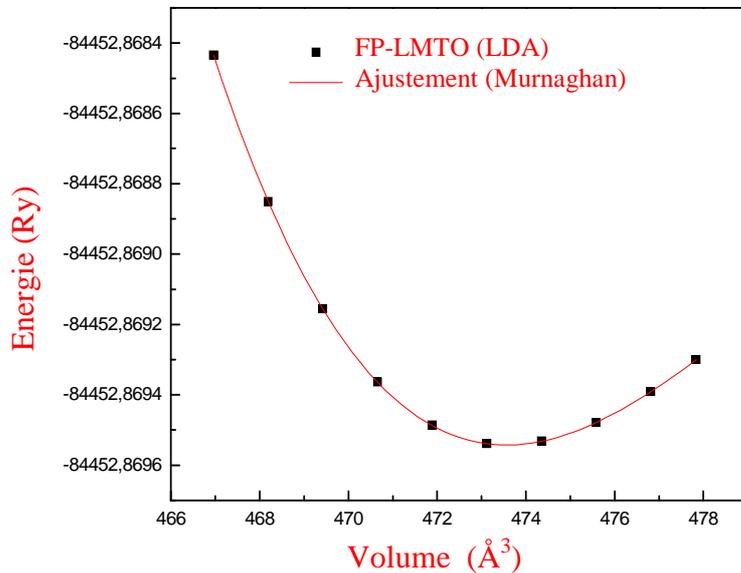
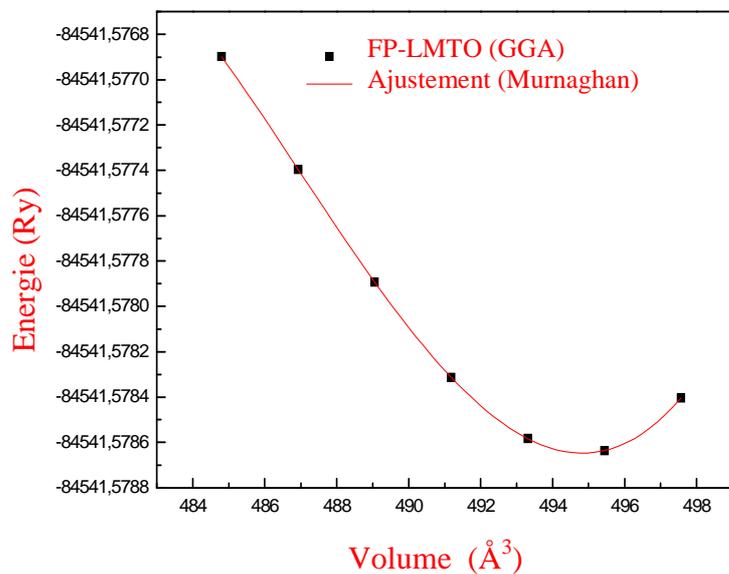
**Figure (IV.5)** : variation de l'énergie de totale en fonction du volume du composé  $\text{CuInS}_2$  avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA.



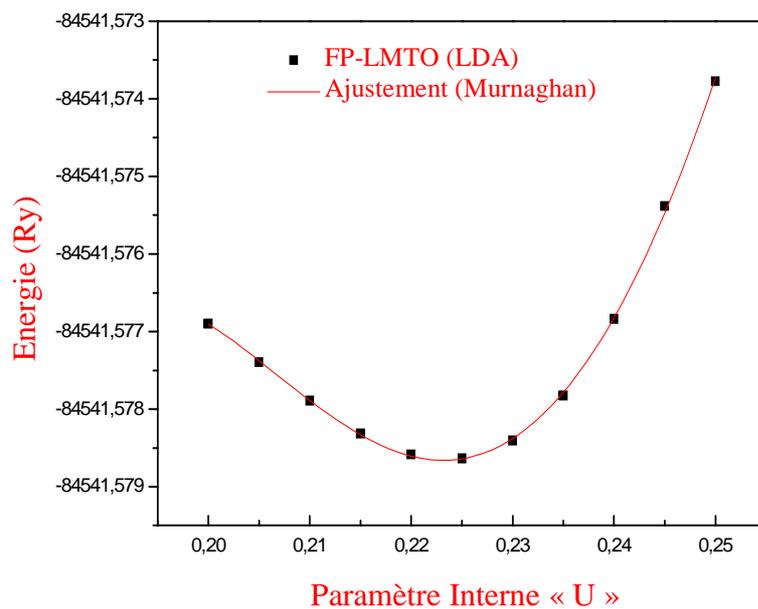
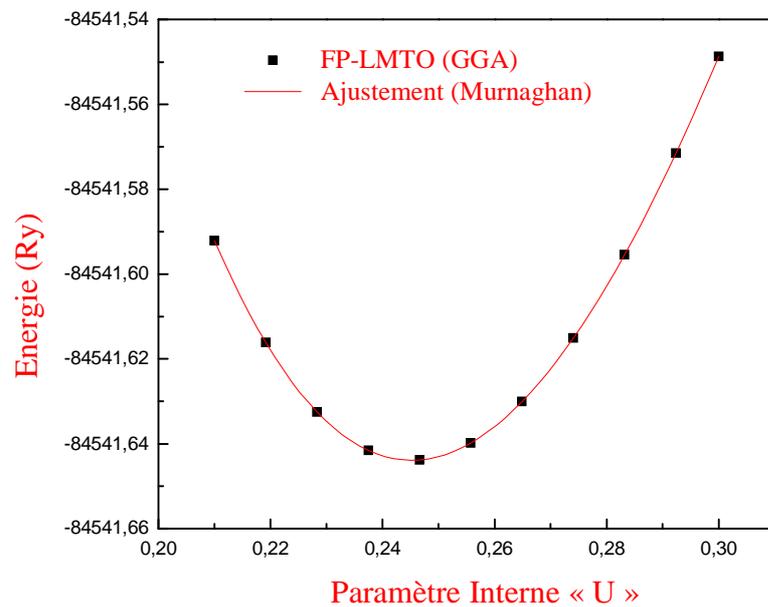
**Figure (IV.6) :** variation de l'énergie de totale en fonction du paramètre interne  $U$  du composé  $\text{CuInS}_2$  avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA.



**Figure(IV.7)** : variation de l'énergie totale en fonction du c/a du composé  $\text{CuInTe}_2$  avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA.



**Figure (IV.8)** : variation de l'énergie de totale en fonction du volume du composé  $\text{CuInTe}_2$  avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA.



**Figure (IV.9) :** variation de l'énergie de totale en fonction du paramètre interne  $U$  du composé  $\text{CuInTe}_2$  avec les deux Approximation FP-LMTO-GGA, FP-LMTO-LDA

**Tableau (IV.3) :** Paramètre  $a_0(\text{Å})$ ,  $c_0(\text{Å})$ ,  $c/a$ ,  $u(\text{Å})$ , module de rigidité  $B_0$  (GPa), sa dérivée  $B'$  et l'énergie de cohésion ( $Ry$ ) des chalcopyrites  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$  comparés aux valeurs expérimentales et à celles d'autres travaux théoriques.

Composé	Méthode		$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$c/a$	$u(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	$B'$
$\text{CuInSe}_2$	Nos calculs	FP-LMTO GGA	5.880	11.883	2.021	0.218	58.360	4.280
		FP-LMTO LDA	5.764	11.262	1.954	0.213	68.059	4.140
	Expérience <sup>a</sup>		5.784	11.614	2.008	0.224	62	-
	Autre calculs	FP-LAPW- GGA <sup>b</sup>	5.865	11.989	2.049	0.222	56.301	3.545
		FP-LAPW- LDA <sup>c</sup>	5.733	11.397	1.988	0.250	-	-
$\text{CuInS}_2$	Nos calculs	FP-LMTO- GGA	5.541	11.591	2.092	0.224	70.340	4.295
		FP-LMTO- LDA	5.516	10.728	1.945	0.215	79.871	4.688
	Expérience <sup>d</sup>		5.530	11.137	2.014	0.223	71	-
	Autre calculs	PPsPW <sup>e</sup>	5.541	11.070	1.998	0.245	-	-
$\text{CuInTe}_2$	Nos calculs	FP-LMTO- GGA	6.223	12.769	2.052	0.245	45.96	3.814
		FP-LMTO- LDA	6.187	12.367	1.999	0.223	53.434	4.933
	Expérience <sup>f</sup>		6.188	12.490	2.018	0.250	52.7	-
	Autre calculs		--	--	--	--	--	--

[a] H. W. Spiss, V. Haeblerl, G. Brandt, A. Rauber, and J. Schneider, phys. stat. sol. (b) **62**, 183 (1974).

[b] Mr : Ascri Rachid, Thèse de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf (2010/2011), et références citées.

[c] M. Belhadj, A. Tadjer, B. abbar, B. Bousalah, B. Bouhafis and H. Aourag, Phys. stat. sol. **B241**. 11, 2516-2528 (2004). R.

[d] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, J. Chem. Phys. **59**, 5415 (1973)

[E] Eryiğit, C. Parlak, and R. Eryiğit, Eur. Phys. J. B **33**, 251–254 (2003) DOI: 10.1140/epjb/e2003-00163-x

[f] T. Ohtani, K. Maruyama and K. Ohshima Laboratory for Solid State Chemistry, Okayama University of Science, Ridai-cho I- 1, Okayama 700, Japan

### IV-3. Propriétés élastiques :

Il existe deux méthodes pour calculer les constantes élastique qui son la méthode de Catti et la méthode de mell

#### IV-3.1. La méthode de Catti :

La réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite est déterminée par les constantes élastiques [5, 6,7]. Ces derniers forment un tenseur de rang quatre, qui peut être réduit à une matrice  $6 \times 6$ . En tenant compte de la symétrie des directions de la déformation ainsi qu'en utilisant la notation de Voigt [5, 6], et, selon le principe de Neumann, la symétrie particulière d'une cellule cristalline peut imposer

des restrictions supplémentaires sur les éléments de la matrice élastique. Puisque nos chalcopyrites appartiennent au groupe d'espace de symétrie de type I42d ( $D_{2d}^{12}$ ), avec la classe de Laue 42m; le tenseur des constantes élastiques prend la forme suivante [5] :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{IV-3})$$

Un certain nombre de méthodes a été proposé dans la littérature pour le calcul *abinitio* des modules élastiques [8, 9, 10, 11]. La déformation infinitésimale est représentée *via* le Lagrangien du tenseur des déformations [12],  $\eta$  défini comme suit :

$$2\eta = R^T(G' - G)R \quad (\text{IV-4})$$

Où  $R$  est la matrice de transformation cristallographique dans la base cartésienne.  $G'$  et  $G$  sont respectivement les tenseurs métriques des états déformés et non déformés. La matrice  $R$  dans un système tétragonal prend la forme simple suivante :

$$R = \begin{pmatrix} 1/a & 0 & 0 \\ 0 & 1/a & 0 \\ 0 & 0 & 1/c \end{pmatrix} \quad (\text{IV-5})$$

**Tableau(IV.4) :** Déformations de la maille quadratique utilisées pour le calcul des constantes Elastiques

Strained cell	$\delta$	Strain ( $\eta$ )	$d^2E/d\sigma^2$
$(a + \delta, a + \frac{c+c\delta}{a}, 90,90,90)$	$\frac{(a+\delta)^2}{a^2} - 1$	$(\frac{\sigma}{2}, \frac{\sigma}{2}, \frac{\sigma c}{2a}, 0,0,0)$	$\frac{1}{4}(C_{11} + C_{12}) + \frac{1}{8}C_{33} + \frac{1}{2}C_{13}$
$(a + \delta, a + \delta, c, 90,90,90)$	$\frac{(a+\delta)^2}{a^2} - 1$	$(\frac{\sigma}{2}, \frac{\sigma}{2}, 0,0,0,0)$	$\frac{1}{4}(C_{11} + C_{12})$
$(a, a, \frac{c+c\delta}{a}, 90,90,90)$	$\frac{(a+\delta)^2}{c^2} - 1$	$(0,0, \frac{\sigma}{2}, 0,0,0)$	$\frac{1}{8} C_{33}$
$(a, a + \delta, c, 90,90,90)$	$\frac{(a+\delta)^2}{a^2} - 1$	$(0, \frac{\sigma}{2}, 0,0,0,0)$	$\frac{1}{8} C_{11}$
$(a, a, c, 90,90 + \delta, 90)$	$\sin \delta$	$(0, ,0,0, \sigma, 0)$	$C_{44}$
$(a, a, c, 90,90,90 + \delta)$	$\sin \delta$	$(0, ,0,0,0, \sigma)$	$C_{66}$

**Tableau (IV.5) :** Les constantes élastiques  $C_{ij}$ (GPa), calculés pour  $CuInSe_2$ ,  $CuInS_2$  et  $CuInTe_2$ .

Composé	Méthode	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
CuInSe <sub>2</sub>	Nos calculs (PPsPW)	70.086	46.720	46.012	81.214	27.769	36.199
	Expérience <sup>a</sup>	97.0	59.7	86.0	108.9	36.2	31.6
	Théorie <sup>b</sup>	71.0	45.3	45.30	63.3	45.5	47.4
	Autre calculs <sup>c</sup>	69.831	44.115	44.467	68.801	42.065	38.585
CuInS <sub>2</sub>	Nos calculs (PPsPW)	76.228	46.378	45.596	74.276	34.379	31.268
	Expérience	83.7	54.4	54.8	84.5	35	33.9
	Théorie	-	-	-	-	-	-
	Autre calculs <sup>c</sup>	87.3	54.6	63.8	100.8	37.0	33.6
CuInTe <sub>2</sub>	Nos calculs (PPsPW)	77.564	39.468	29.072	60.491	34.846	44.689
	Expérience	-	-	-	-	-	-
	Théorie	-	-	-	-	-	-
	Autre calculs <sup>c</sup>	80.6	50.4	58.9	93.1	34.1	31.0

[a] Fouret R, Hennion B, Gonzalez J and Wasim S M 1993 *Phys. Rev. B* **47** 8269

[b] Lazewski J, Neumann H, Jochym P T and Parlinski K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3789

[c] A.S. Verma, *Materials Chemistry and Physics* 132 (2012) 416– 420

L'énergie de déformation est liée à la forme quadratique associée à la matrice symétrique C. Elle est donnée dans la notation de Voigt par :

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{2} C_{ij} \eta_i \eta_j \tag{IV -6}$$

Où  $V$  est le volume du cristal non déformé, ainsi la notation d'Einstein est appliquée aux indices du tenseur.

Grace à l'élaboration d'un nouveau script dans le langage AWK (13), une sélection adéquate des déformations a été choisie, et cela pour forcer le système à considérer toutes les symétries cristallographiques possibles. Le cout du calcul de l'énergie totale est donc réduit au minimum. Pour la symétrie quadratique de nos chalcopyrites, nous avons sélectionné la déformation donnée dans le tableau (IV.6). Pour chacune de ces déformations, sept géométries ont été calculées. Les énergies  $E_i$  sont ensuite ajustées en fonction de la coordonnée de la déformation  $\sigma_i$  en utilisant le polynôme :

$$E(\sigma) = C_0 + C^2(\sigma + \sigma_0)^2 + C_3(\sigma + \sigma_0)^3 C_4(\sigma + \sigma_0)^4 \quad (\text{IV -7})$$

Ainsi la dérivée seconde  $E$  est calculée pour chaque déformation  $i$ . Les cinq valeurs de  $E$  sont insérées dans le système d'équation du tableau (IV.4), et, les constantes élastiques sont obtenues par résolution de systèmes d'équations linéaires. L'énergie de relaxation des positions des atomes dans la cellule, le *inner strain*, représente une petite partie de la valeur globale des constantes élastiques [12]. Nous tenons à ajouter que, dans chaque calcul, nous avons pris en compte l'évaluation de ce *inner strain*, en faisant une optimisation du paramètre interne  $u$  (Relaxation)

### IV-3.2. La méthode de Mehl :

Afin de déterminer les constantes élastiques d'un cristal à l'aide du calcul de l'énergie totale, on déforme la maille élémentaire en changeant le vecteur du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée  $R = (a, b, c)$  en une autre déformée  $R' = (a, b', c')$  et cela en utilisant une matrice de contrainte

$$R' = R \cdot \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \frac{1}{2}\delta_6 & \frac{1}{2}\delta_5 \\ \frac{1}{2}\delta_6 & 1 + \delta_2 & \frac{1}{2}\delta_4 \\ \frac{1}{2}\delta_5 & \frac{1}{2}\delta_4 & 1 + \delta_3 \end{pmatrix} \quad (\text{IV -8})$$

En raison de la symétrie de nos chalcopyrites ; nous avons sélectionné six matrices de contrainte pour être appliquées. Les  $\delta_i$  correspondant à chaque matrice sont donnés dans le tableau (IV.6). En fait, il existe un grand nombre de méthodes *ab-initio* dans la littérature pour le calcul du module d'élasticité [8, 9,10, 11].

Dans cette section, nous adoptons une approche fondée sur les travaux de Mehl [10, 11].

En général, les déformations dues aux contraintes  $\delta_i$  ont tendance à abaisser la symétrie de la cellule cristalline ; ce qui augmente par la suite le nombre de degrés de liberté, qui doivent être réduits au minimum. Les Déformations de 4 à 6 du tableau (IV.6), par exemple, ont quatre atomes positionnés en coordonnées internes dans la cellule unitaire, qui ne sont pas fixés par la symétrie du cristal.

**Tableau (IV.6) :** Contraintes de déformation utilisée pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl

Strains	Paramètres	$\Delta E / V$
1	$\delta_1 = \delta_2 = \sigma$	$(C_{11} + C_{12})\sigma^2 + O[\sigma^3]$
2	$\delta_1 = \delta_2 = \sigma$ $\delta_3 = \frac{-\sigma(\sigma + 2)}{(1 + \sigma)^2}$	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})\sigma^2 + O[\sigma^3]$
3	$\delta_3 = \sigma$	$C_{33}\sigma^2 / 2 + O[\sigma^3]$
4	$\delta_1 = \frac{(1 + \sigma)^{\frac{1}{2}}}{(1 - \sigma)^{\frac{1}{2}}} - 1$ $\delta_2 = \frac{(1 - \sigma)^{\frac{1}{2}}}{(1 + \sigma)^{\frac{1}{2}}} - 1$	$(C_{11} - C_{12})x^2 + O[\sigma^4]$
5	$\delta_5 = \delta_6 = \sigma$	$C_{44}\sigma^2 + O[\sigma^4]$
6	$\delta_3 = \frac{\sigma^2}{4}$ $\delta_1 = \left(1 + \frac{\sigma^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} - 1$	$C_{66}\sigma^2 / 2 + O[\sigma^4]$

Les constantes élastiques calculés pour  $CuInSe_2$ ,  $CuInS_2$  et  $CuInTe_2$  sont regroupées dans le tableau (IV.5), sont en bonne accord avec les données expérimentales disponibles et des résultats trouvés par d'autres méthodes.

Nos résultats, ainsi les critères de stabilité mécanique (IV -9) Pour cette gamme de matériaux [13], il est clairement que nos martiaux sont stable cette phase :

$$C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66} > 0$$

$$C_{11} > |C_{12}|$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \quad (\text{IV -9})$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{66} > 0$$

D'autres grandeurs liées aux constants élastiques (grandeurs mécaniques) telles que le module de cisaillement, l'anisotropie, le module de Young et le coefficient de Poisson peuvent être déduites :

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{IV -10})$$

$$A = \frac{(C_{33} - C_{13})}{(C_{11} + C_{12} - 2C_{13})} \quad (\text{IV -11})$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{IV -12})$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (\text{IV -13})$$

Avec :

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (\text{IV -14})$$

$$G_R = 15 \left[ \frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right]^{-1} \quad (\text{IV -15})$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (\text{IV -16})$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (\text{IV -17})$$

A partir des valeurs calculées du module de Yong  $E$ , le module de rigidité  $B_0$  et le module de cisaillement  $G$ , nous pouvons obtenir la température de debye  $\theta_D$  (11), qui est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur calorifique et la température de fusion. A basse température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Une méthode standard pour calculer la température de debye à partir des constantes élastiques.

Et le lien qui existe entre la vitesse d'onde moyenne  $V_m$  et  $\theta_D$  donnée par la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[ \frac{3n}{4\pi V a} \right]^{1/3} V_m \quad (\text{IV -18})$$

Avec :

$M$  : masse molaire.

$\rho$  : Masse volumique.

$N_a$  : nombre d'Avogadro.

$N$  : densité atomique.

$h$  : constante de Planck. ( $h \approx 6,626\ 069\ 57 \times 10^{-34}$  J.s)

$k$  : constante de Boltzmann. ( $k=1.381 \times 10^{-34}$ )

$\theta_D$  : température de debye.

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_T^3} + \frac{1}{V_L^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV -19})$$

$$V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{IV -20})$$

$$V_L = \sqrt{\frac{(B + \frac{4}{3}G)}{\rho}} \quad (\text{IV -21})$$

**Tableau (IV.7)** : les Modules de cisaillement (GPa) et de Young  $E$ , le quotient de poisson  $\sigma$  et l'anisotropie  $A$ , calculés pour les  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$ .

	$\text{CuInSe}_2$	$\text{CuInS}_2$	$\text{CuInTe}_2$
$G_V$	21.856	25.953	30.743
$G_R$	20.115	22.254	27.308
$B_V$	55.430	55.750	45.649
$E$	58.238	63.201	71.657
$G$	20.985	24.104	29.026
$Y$	0.324	0.311	0.234
$A$	1.420	0.831	0.533
$V_M$	2235.821	2561.086	2454.882
$V_T$	2010.827	2307.703	2232.599
$V_L$	3944.929	4406.381	3790.373
$\theta_D$	305.5376	367.1505	315.3810

#### **IV-4. Les propriétés électroniques :**

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution des charges... etc.

##### **IV-4.1. Structure de bandes d'énergie et densité d'états :**

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites.

Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal et conducteur.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation étant construite sur un modèle de gaz d'électrons (GGA ou bien LDA), cette approximation n'introduit donc par définition que de faibles couplages. Les modèles de type Hamiltonien (modèle de Mott-Hubbard [14] ou d'impureté d'Anderson [16] par exemple) semblent être une voix plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations. Le modèle de Mott-Hubbard exprime de façon explicite l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de bande définie par l'intégrale de saut  $t$ ) et la répulsion de Coulomb  $U$  entre électrons appartenant à un même atome. C'est le rapport entre ces deux énergies qui va déterminer la nature localisée ou non d'un électron.

##### **IV-4.1.a Calcul par l'approche LDA+U :**

La méthode LDA+U présentée dans cette partie s'avère être une combinaison de l'approximation LDA et de ce type de modèle : une correction est apportée localement, uniquement sur les orbitales  $d$  dans le cas qui nous intéresse. Dans les systèmes faiblement corrélés, en utilisant l'approximation LSDA, le potentiel pris en compte est un potentiel moyen des orbitales indépendant (potentiel à un électron). Cette approximation peut être raisonnable dans de tels systèmes. Dans le modèle proposé par Hubbard [15] le cas de ce type de système est un cas extrême qui correspond à la situation où la répulsion de coulomb tend vers zéro.

En fait, la méthode LDA+U [15] a été initialement proposée pour décrire correctement les systèmes fortement corrélés. Dans le modèle d'Anderson [16] les électrons sont traités en

deux sous-systèmes, un premier sous-système qui considère que les électrons  $d$  ou  $f$  sont localisés, alors que le deuxième sous-système considère que les électrons sont délocalisés. Dans le premier sous-système, les électrons  $d-d$  ou  $f-f$  sont décrits par un terme d'énergie  $U$  qui correspond au terme introduit par Hubbard

$$\frac{1}{2}U = \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{IV-22})$$

Où  $n_i$  est probabilité d'occupation des états  $d$  ou  $f$  au lieu du terme relatif à l'approximation de LSDA

$$E = UN(N-1)/2 \quad (\text{IV-23})$$

Ensuite, une nouvelle énergie fonctionnelle peut être écrite comme :

$$n_i E^{LSDA+U} = E^{LSDA} - \frac{UN(N-1)/2}{2} - \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{IV-24})$$

Et les énergies des orbitales  $\varepsilon_i$  sont donnés par :

$$\varepsilon_i^{LSDA+U} = \frac{\partial E^{LSDA+U}}{\partial n_i} = \varepsilon_i^{LSDA} + U \left( \frac{1}{2} + n \right) \quad (\text{IV-25})$$

Cette nouvelle formulation divise les énergies des orbitales des électrons localisés  $n_i$  par  $U$  reproduisant ainsi la physique qualitativement correcte pour les systèmes fortement corrélés [17]. L'analyse ci-dessus est cependant, seulement un aperçu simplifié. Il est à noter qu'une formulation invariante par rotation de la fonctionnelle LSDA+U est donnée par :

$$E^{LSDA+U} = E^{LSDA} + U \left( \frac{U-J}{2} \right) \sum_{\partial} [Tr p^{\partial} - Tr(p_{\uparrow}^{\partial} p_{\downarrow}^{\partial})] \quad (\text{IV-26})$$

Où  $\partial$  est le spin,  $U$  est le paramètre Hubbard  $U$  et  $J$  est paramètre d'échange  $J$ . Comme nous l'avons dit auparavant, en pratique les paramètres  $U$  et  $J$  peuvent être pris comme paramètres ajustables.

Ces paramètres sont donnés pour chaque type d'électron par l'expression suivante : Où  $\partial$  est le spin,  $U$  est le paramètre Hubbard  $U$  et  $J$  est paramètre d'échange  $J$ . Comme nous

l'avons dit auparavant, en pratique les paramètres  $U$  et  $J$  peuvent être pris comme paramètres ajustables. Ces paramètres sont donnés pour chaque type d'électron par l'expression suivante :

$$\text{Electrons } d : \quad U = F_0, J = (F_2 + F_4) / 14, \quad \text{et} \quad F_4 / F_2 \sim 0,625 \quad [18]$$

$$\text{Electrons } f : \quad J = (286F_2 + 195F_4 + 250F_6) / 6435 \quad \text{et} \quad F_6 / F_2 = 0.448 \quad [19]$$

Nous avons calculé les bandes d'énergie et les densités d'états de  $CuInSe_2$ ,  $CuInS_2$  et  $CuInTe_2$ , en utilisant les deux approximations (GGA et GGA+U).

Comme nous l'avons déjà signalé, l'approximation GGA n'était pas suffisante pour décrire très correctement la structure électronique des nos matériaux chalcopyrites ( $CuInSe_2$ ,  $CuInS_2$ ,  $CuInTe_2$ ). C'est pourquoi, nous avons mis à profit la méthode GGA+U.

Dans la méthode GGA+U, trois paramètres d'entrée sont nécessaires pour le traitement du potentiel des électrons de l'orbitale 3d : ce sont les intégrales de Slater  $F_0$ ,  $F_2$  et  $F_4$  [18]. Ces intégrales sont directement reliées et à l'interaction de Coulomb sur le site ( $U$ ) et à l'interaction d'échange ( $J$ ) sur le site considéré, par [18] :

$$U = F_0, J = (F_2 + F_4) / 14 \text{ et } F_4 / F_2 \sim 0,625. \quad (\text{IV-27})$$

Ensuite, nous avons testé plusieurs valeurs de  $U$  (0,1 eV à 9.9 eV par un pas de 0,5eV) et de  $J$  (0,1 à 0,9 eV par pas de 0,05 eV) afin d'optimiser le meilleur couple ( $U$ ,  $J$ ) pour les trois composés. C'est ainsi que nous avons trouvé ( $U=9$  eV,  $J=0.3$ eV) pour le  $CuInSe_2$  et  $CuInS_2$  et ( $U=9$  eV,  $J=0.2$ eV) pour le  $CuInTe_2$ .

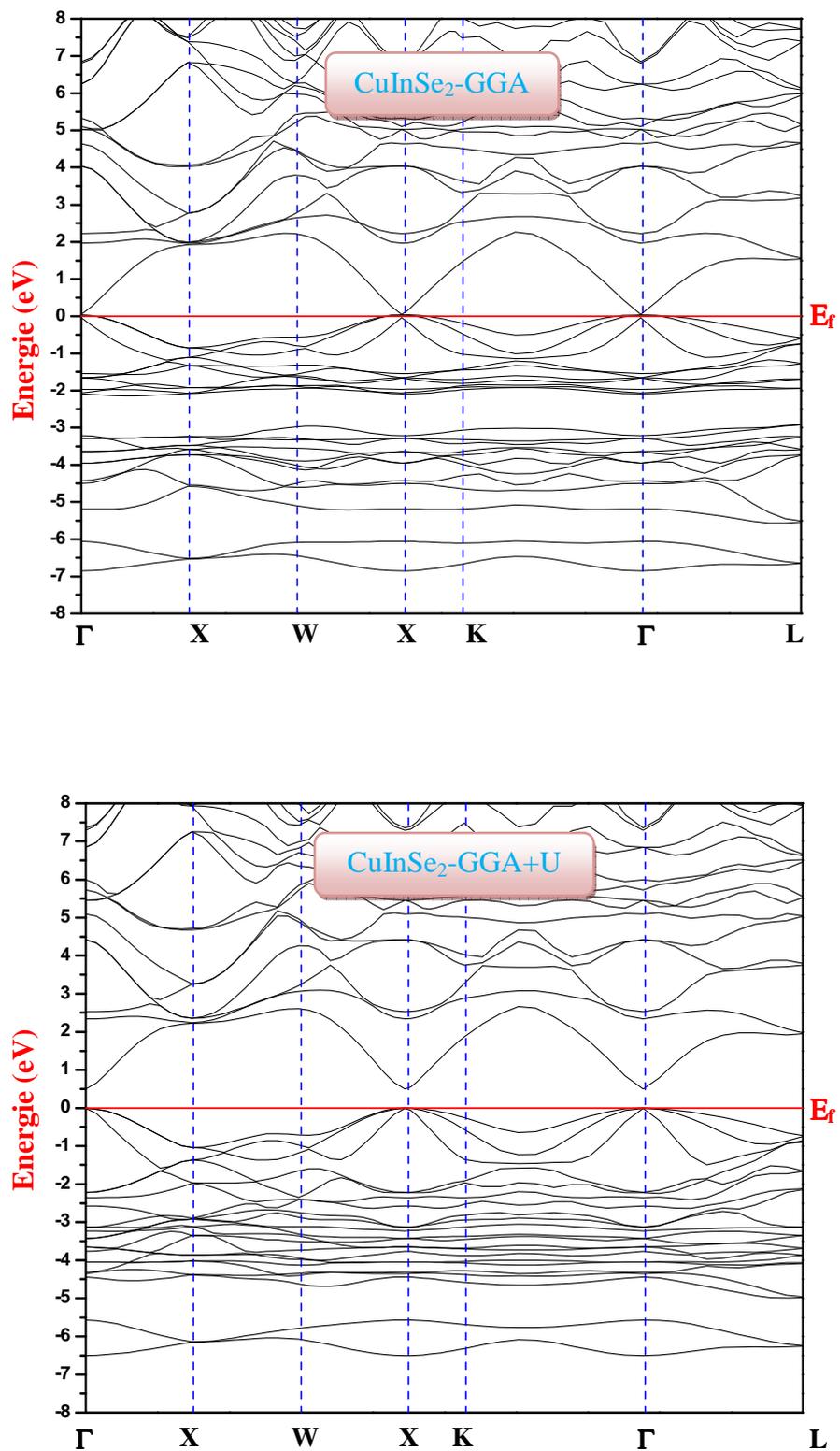
Les figures (IV-11, 12, 13) représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à l'état fondamental. Les figures sont complétées avec les densités d'états correspondantes (figures (IV-14, 15, 16) obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham (avec GGA et GGA+U) au moyen de la méthode FP-LMTO pour  $CuInSe_2$ ,  $CuInS_2$  et  $CuInTe_2$ .

À partir des graphes de la structure des bandes, On peut dire que les trois matériaux sont des semi-conducteurs à gap direct de nature  $\Gamma-\Gamma$ , notons ici que la correction avec le terme d'Hubbard donne des valeurs plus proche à celles de l'expérimentale sans changer la nature du gap. Il ressort clairement que les bandes profondes les plus faiblement liée sont composées entièrement des états In-5s, Cu-3d et Te-5p pour le  $CuInTe_2$  et Cu-3d, In-5s et S-3p pour le  $CuInS_2$ .

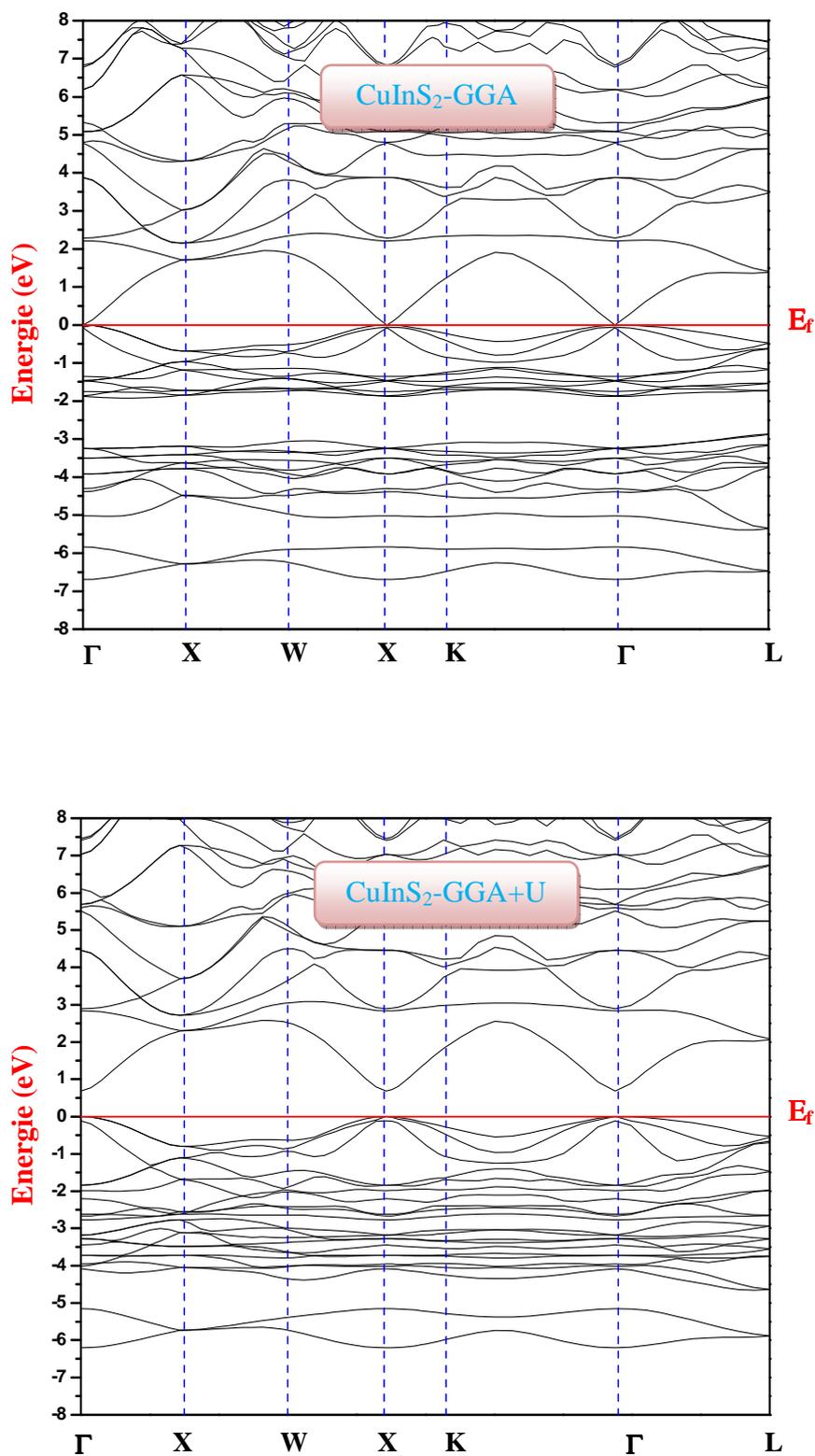
Pour  $\text{CuInSe}_2$ , on a une forte contribution des états Cu-3d, In-5s et Se-4d. Juste au dessous du niveau de fermi, les bandes de valences sont dominées par les états In-3d, Te-5p et une faible contribution des états Cu-4p et In-5p pour le  $\text{CuInTe}_2$  et les états Cu-3d et Se-4p et une faible contribution des états In-5p et Cu-4p pour le  $\text{CuInSe}_2$  et pour le  $\text{CuInS}_2$ , on trouve la forte contribution des états Cu-3d et S-3p.

La bande de conduction est constituée par un mélange d'états s, p et d de tous les éléments avec des contributions différentes pour les trois matériaux.

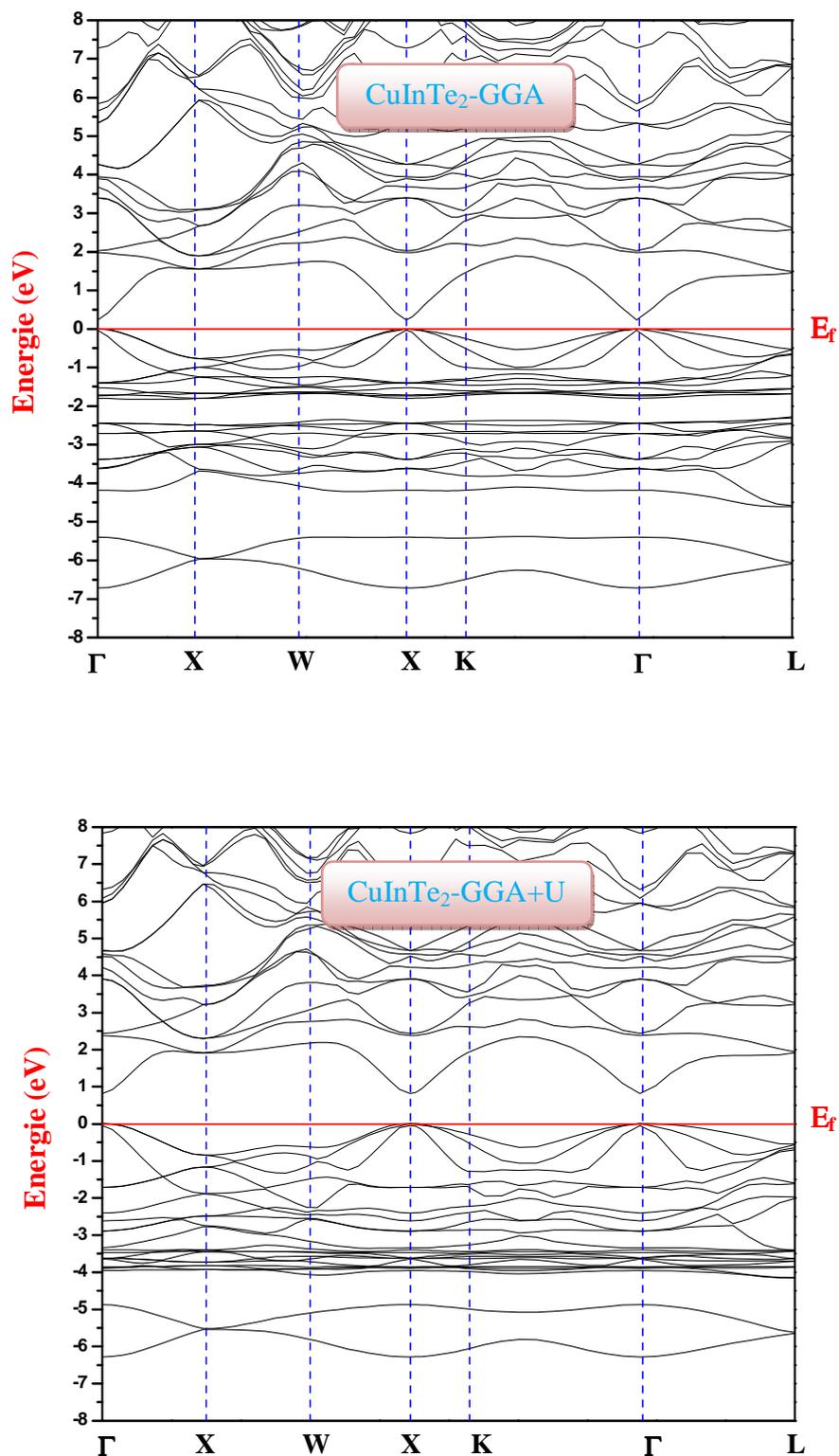
On note ici que le seul changement pour les résultats calculés avec GGA et GGA+U est la position énergétique de l'orbital *d* des atomes qui constituent ces matériaux ce qui donne des valeurs de gap plus proche à celles de l'expérience.



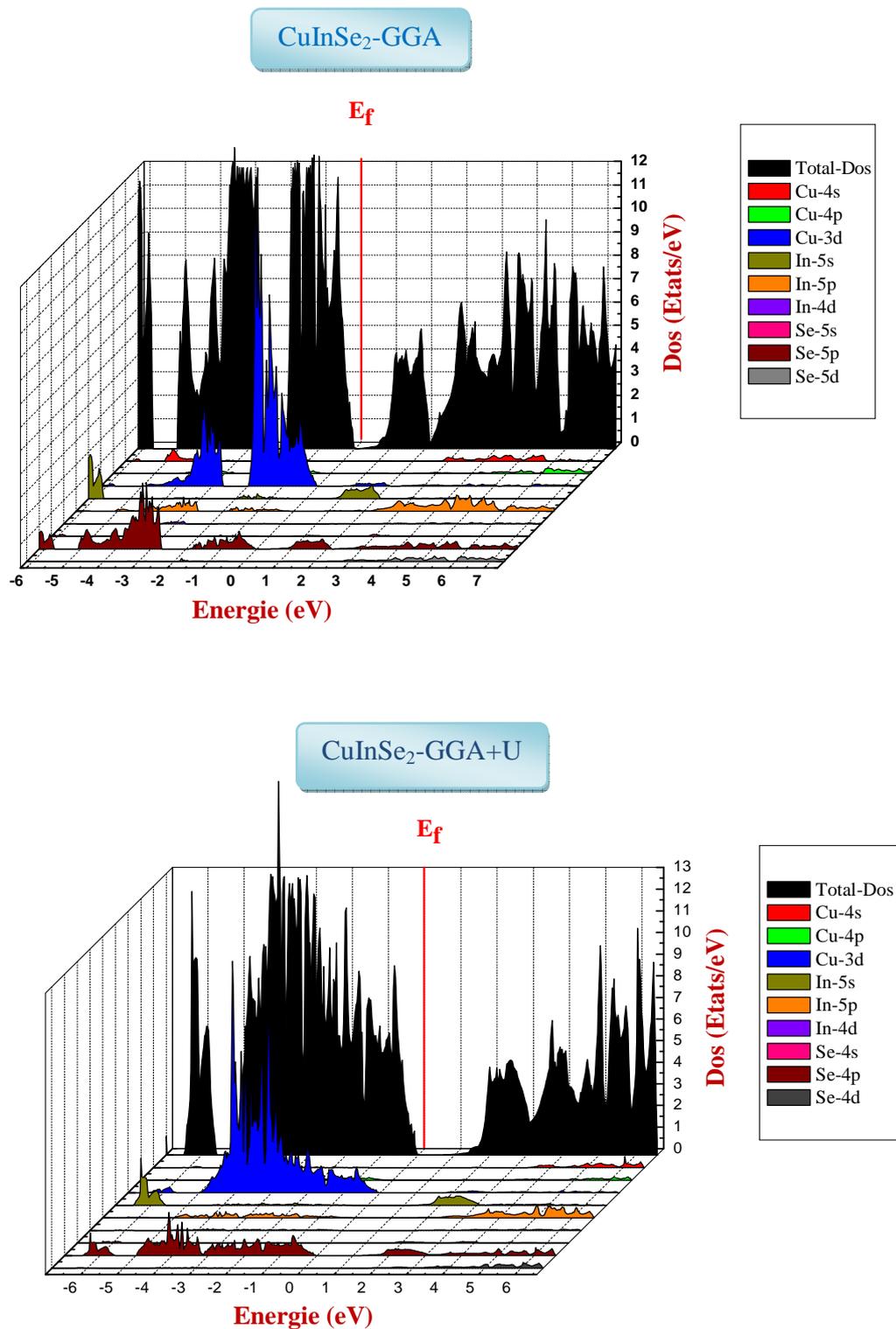
**Figure (IV.10)** : Structure de bande électronique de CuInSe<sub>2</sub> obtenue Par GGA et GGA+U.



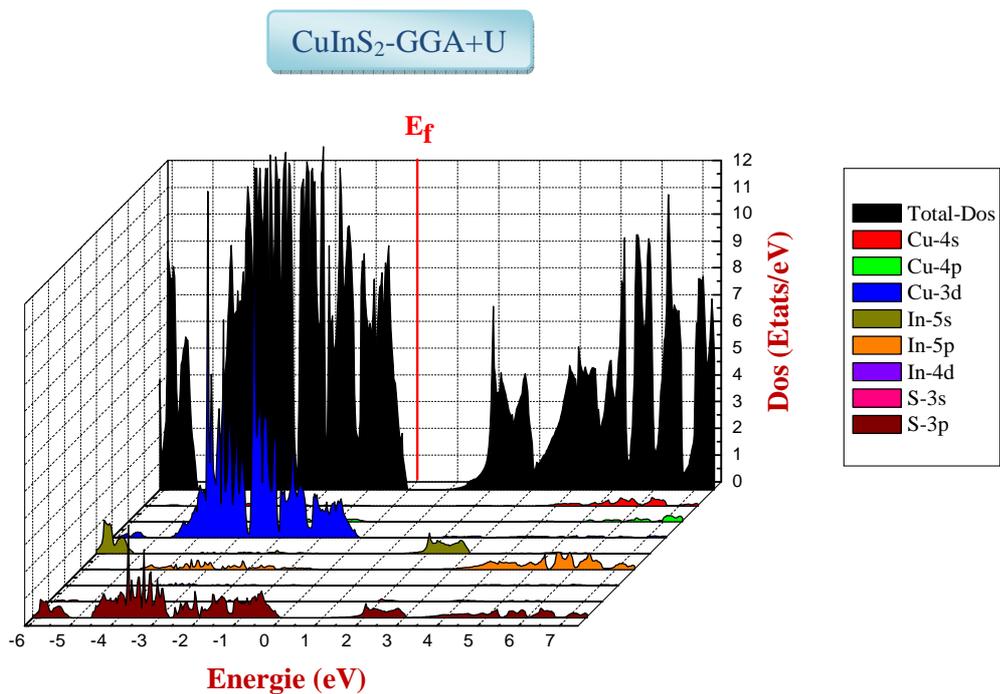
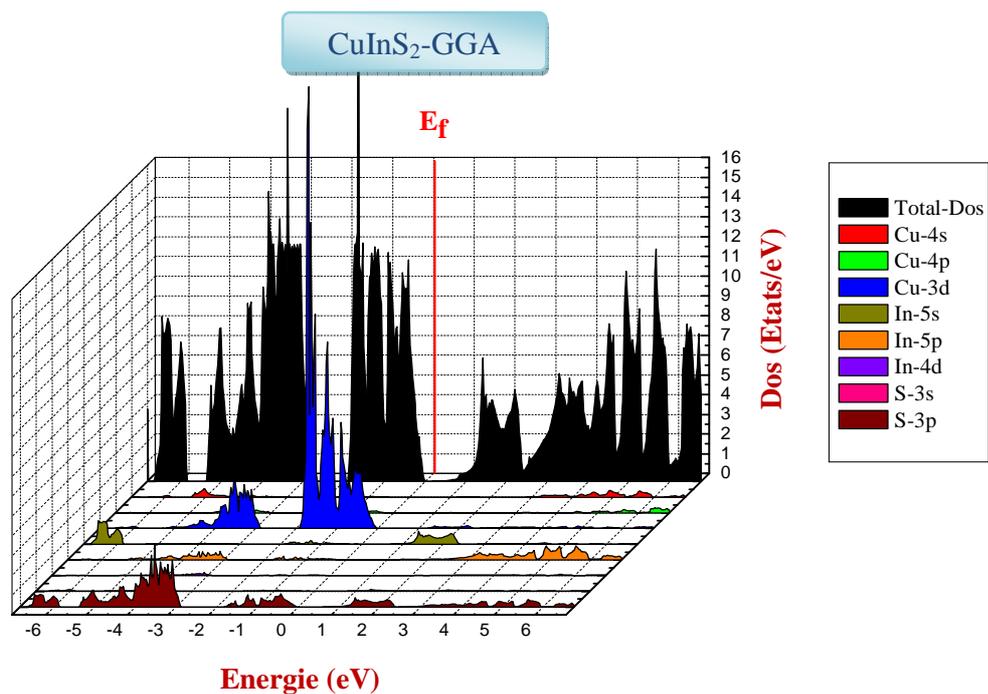
**Figure (IV.11)** : Structure de bande électronique de CuInS<sub>2</sub> obtenue Par GGA et GGA+U.



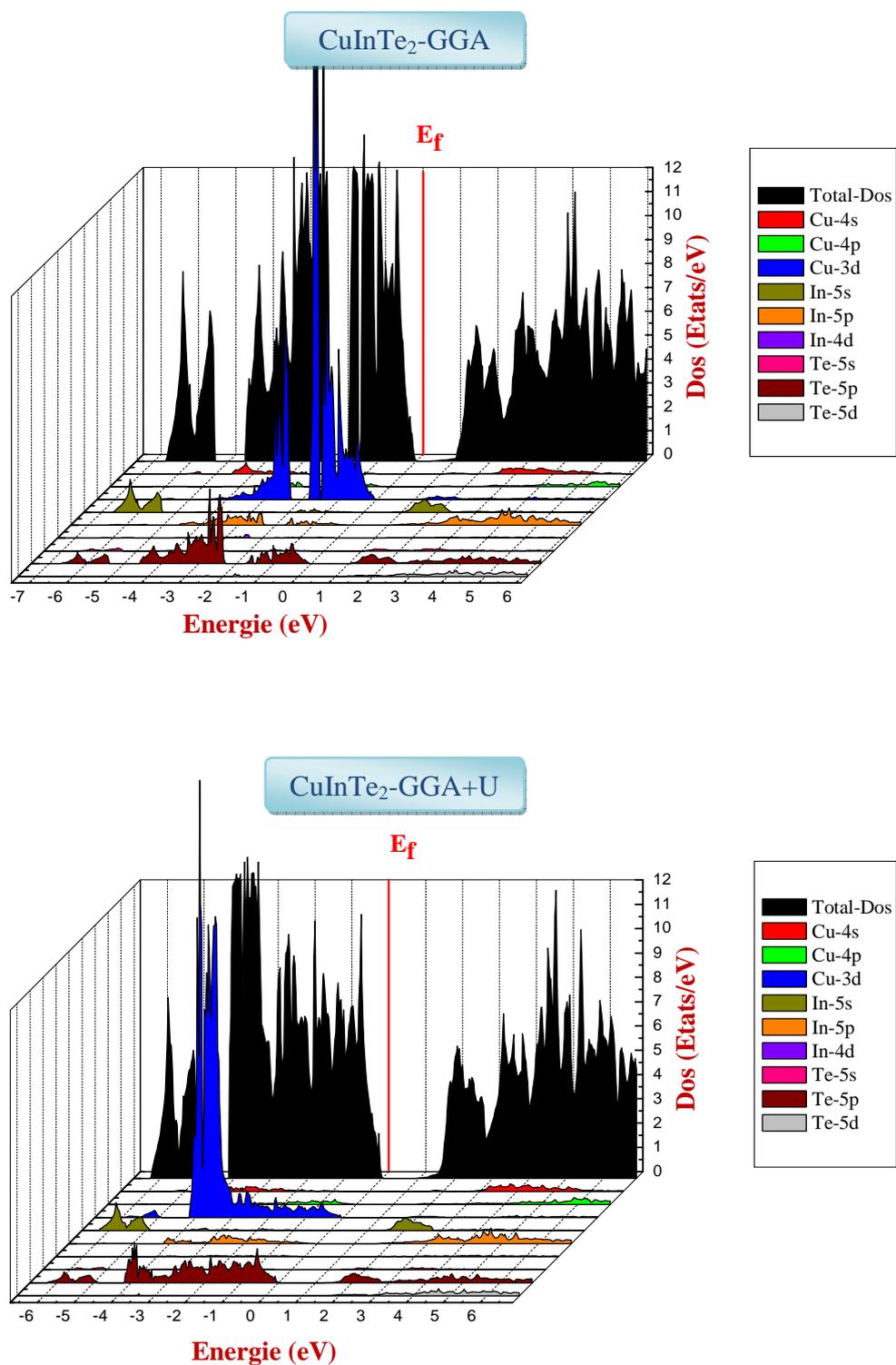
**Figure (IV.12)** : Structure de bande électronique de CuInTe<sub>2</sub> obtenue Par GGA et GGA+U.



**Figure (IV.13) :** La densité d'état totale de  $\text{CuInSe}_2$  obtenue Par GGA et GGA+U.



**Figure (IV.14) :** La densité d'état totale de CuInS<sub>2</sub> obtenue Par GGA et GGA+U.



**Figure (IV.15) :** La densité d'état totale de  $\text{CuInTe}_2$  obtenue Par GGA et GGA+U.

**Tableau (IV.8) :** Énergies de gap de  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$  obtenues par les deux approximations GGA et GGA+U

Composé	Méthode	Energie de gap $E_g$ ( $\Gamma$ - $\Gamma$ )	
$\text{CuInSe}_2$	Notre calcul	GAA	$19.10^{-5}$
		GGA+U	0.494842
	Théorie		$-0.2^a$
	Expérience		$0.98^a, 1.04^b$
$\text{CuInS}_2$	Notre calcul	GAA	$12.10^{-5}$
		GGA+U	0.684453
	Théorie		--
	Expérience		$1.5^d$
$\text{CuInTe}_2$	Notre calcul	GAA	0.226887
		GGA+U	0.798191
	Théorie		--
	Expérience		$0.98^f$

[a] Materials Science Forum Vol. 609 (2009) pp 33-36

[b] J. E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. B 28, 5835 (1983).

[d] Moller, H.J. 1993. Semiconductors for solar cells. Boston (USA), Artech House Edition.

[f] T. Ohtani, K. Maruyama and K. Ohsbima Laboratory for Solid State Chemistry, Okayama University of Science, Ridai-cho I- 1, Okayama 700, Japan

#### IV-4.2. Densité de charge :

L'ionicité qui est directement associée au caractère de la liaison chimique, fournit un moyen pour expliquer et classer les propriétés des solides. Il est bien connu que le caractère ionique dépend fortement de la densité de charge totale de valence. Pour connaître la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge ainsi que les propriétés des liaisons dans le cas des matériaux  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$ , nous avons calculé les densités de charge de valence totales dans le plan le plus dense (110).

On définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge « e » dans une certaine région de l'espace :

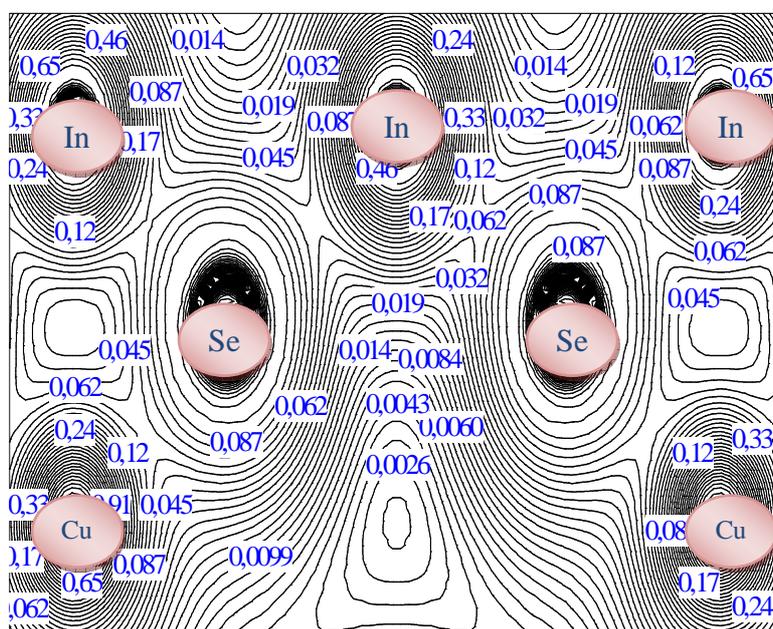
$$\rho(r) = e|\Psi(r)|^2 \quad (\text{IV-28})$$

On obtient la densité de charge électronique totale dans le cristal en sommant sur tous les états électronique  $k$  occupés de toutes les  $n$  bandes du cristal :

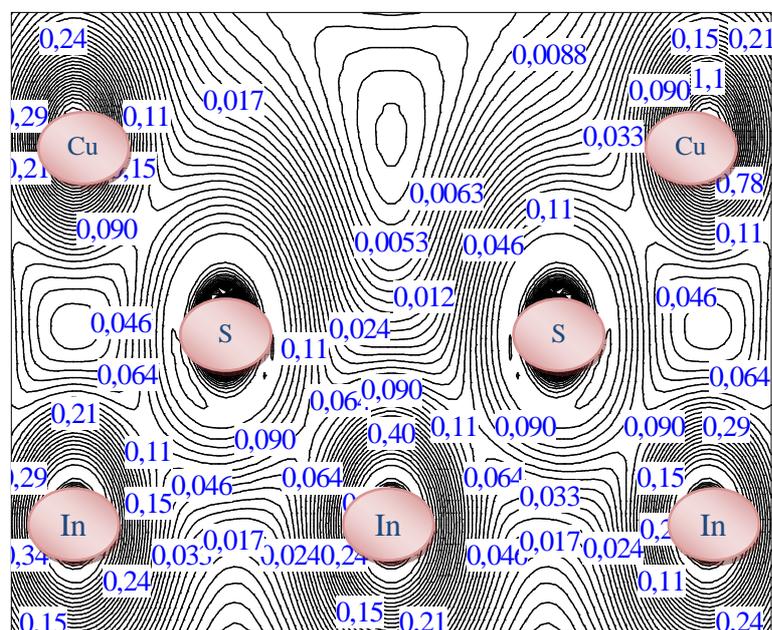
$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\Psi_{nk}(r)|^2 \quad (\text{IV-29})$$

Les Figures *IV-16*, *IV-17* et *IV-18* représentent les contours des densités de charge de valence totales pour le plan [110] du  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$

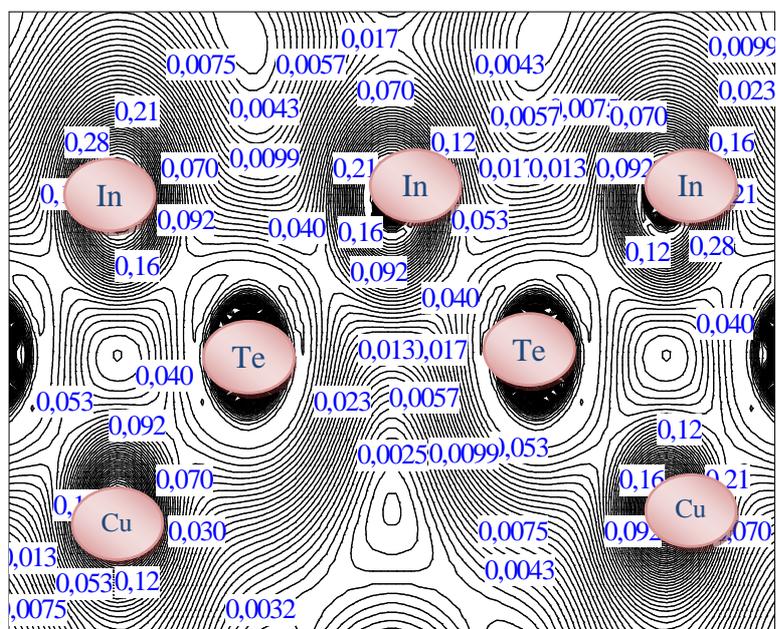
D'après la distribution des charges, on voit que le contact Cu-In semble lié de façon covalente. Les contours autour du contact Cu-Se, Cu-S et Cu-Te sont ombrés ce qui indique l'existence d'une liaison ionique. La liaison dans le système est décrite comme un mélange ionique et covalent.



**Figure (IV.16) :** Contours des densités de charge du composé  $\text{CuInSe}_2$  dans le plan (110).



**Figure (IV.17)** : Contours des densités de charge du composé  $\text{CuInS}_2$  dans le plan (110).



**Figure (IV.18)** : Contours des densités de charge du composé  $\text{CuInTe}_2$  dans le plan (110).

**IV-5. Propriétés optiques :**

L'interaction rayonnement-matière provoquera des transitions électroniques. Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  [20] donnée par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \tag{IV-30}$$

La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante [21]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\Omega e^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3 k \sum_{nn'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn) (1 - f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \tag{IV-31}$$

Dans cette équation,  $e$  est la charge de l'électron et  $m$  sa masse,  $\Omega$  est le volume du cristal et  $f(kn)$  est la fonction de distribution de Fermi.  $|kn\sigma\rangle$  Est la fonction d'onde du cristal considéré, correspondant à la même valeur propre de  $k$  et  $\sigma$  (spin).

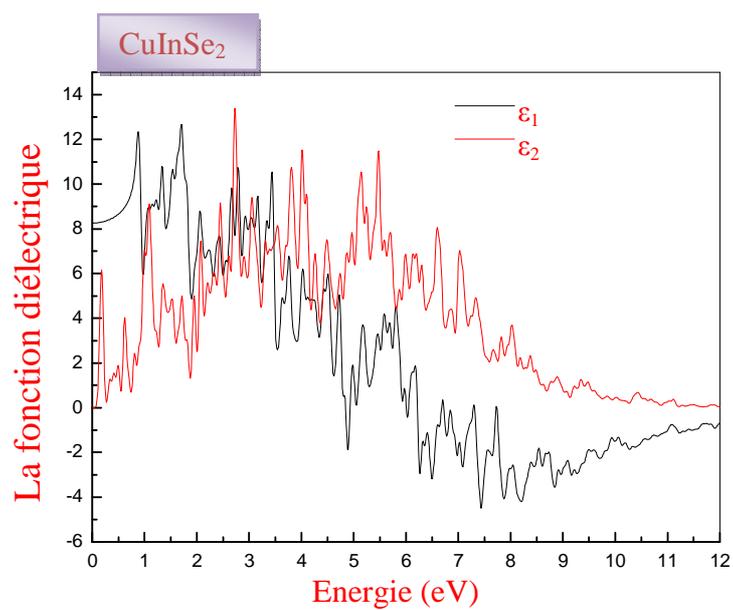
La sommation au dessus de la zone de Brillouin dans l'équation ci-dessus est calculée en utilisant l'interpolation tétraédrique [22]. Les éléments de la matrice (valeurs propres et vecteurs propres) sont calculés dans la partie irréductible de la zone de Brillouin [23].

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[24] :

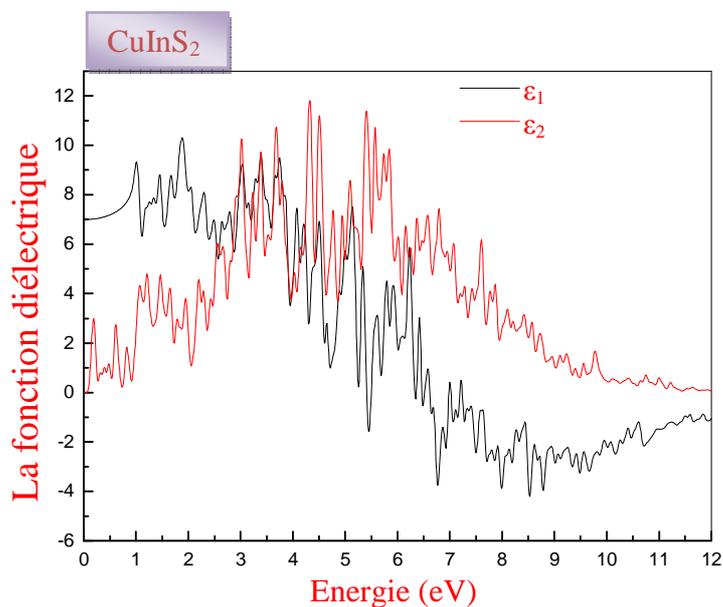
$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$$

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est obtenu directement par :

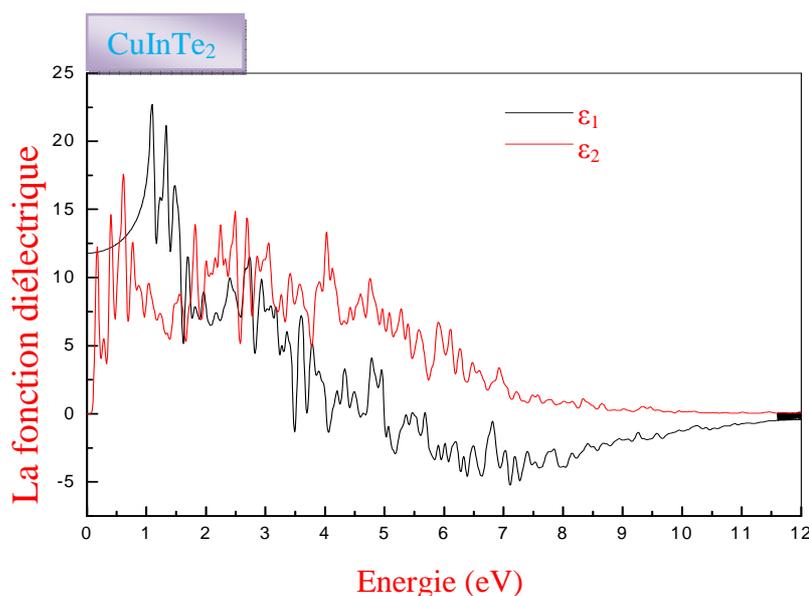
$$n(\omega) = \left[ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{IV-3}$$



**Figure (IV.19)** : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de  $\text{CuInSe}_2$



**Figure (IV.20)** : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de  $\text{CuInS}_2$ .



**Figure (IV.21)** : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de  $\text{CuInTe}_2$ .

Les figures (IV.19), (IV.20) et (IV.21) représentent la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique à pression normale pour une radiation inférieure de 12 eV pour tous les composés.

En utilisant les structures de bandes calculées, il sera intéressant d'identifier les transitions inter bandes qui sont responsables de la structure de  $\epsilon_2(\omega)$ . Notre analyse du spectre d'absorption montre que ; l'énergie de seuil de la fonction diélectrique se trouve, respectivement, aux environs de  $22 \cdot 10^{-5}$ ,  $15 \cdot 10^{-5}$  et 0.33 eV pour  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$ .

Ces point sont les énergies pour la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  est donnée par la limite inférieure de  $\epsilon_1(\omega)$ . Notez que nous ne tenons pas compte de la contribution des phonons à l'effet écran diélectrique optique calculée à pression normale a pour valeurs : 8.25, 6.99 et 11.79 pour  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$  respectivement.

**Tableau (IV.9)** : indice de réfraction et constantes diélectrique statiques des composées  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$ .

Composé	n	$\epsilon(0)$
$\text{CuInSe}_2$	2.87	8.25
$\text{CuInS}_2$	6.64	6.99
$\text{CuInTe}_2$	3.43	11.79

### IV-6. Propriétés thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et donc aux phonons. La détermination de ces propriétés est basée sur la connaissance de l'équation d'état, EOS et le potentiel chimique  $\mu$ . L'équation d'état d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Le potentiel chimique est une grandeur qui gouverne plutôt le changement et stabilité de phases. Expérimentalement, la mesure de  $\mu$  est loin d'être triviale et les paramètres de l'EOS sont déterminés en ajustant les valeurs expérimentales de volume et pression à une équation empirique. Du point de vue théorique, le calcul de ces grandeurs par des approches du premier principe, représente un des objectifs principaux de la physique et chimie du solide. Si un système est amené à une température,  $T$ , et subit une pression hydrostatique constante,  $p$ , l'état d'équilibre de la phase cristalline correspond alors à la minimisation de l'énergie de Gibbs (hors-équilibre) :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V), T] \quad (\text{IV-34})$$

Où  $E(V)$  est l'énergie totale par unité de cellule,  $PV$  correspond à la constante de la pression hydrostatique,  $\theta(V)$  est la température de Debye, et  $A_{vib}$  est le terme de vibration, qui peut être écrit selon le modèle de Debye de la densité d'état de phonon [21,22] :

$$A_{vib}(\theta, T) = nkT \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left( 1 - e^{-\theta/T} \right) - D \left( \frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (\text{IV-35})$$

Où  $n$  est le nombre d'atomes par unité de volume.  $(\theta/T)$  représente l'intégral de Debye et pour le solide isotrope, est exprimé par [19] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[ 6\pi^2 V^{1/2} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \right] \quad (\text{IV-36})$$

Où  $M$  est la masse moléculaire par unité de cellule,  $B_s$  est le module adiabatique, qui est estimé par la compressibilité statique [22] :

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{IV-37})$$

$F(\sigma)$  est donné par les Refs [24,25], le coefficient de poisson est pris comme 0.25 [26]. donc la fonction de Gibbs non équilibrée peut être réduite au minimum et elle est donnée par :

$$\left[ \frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} \quad (\text{IV-38})$$

Par la résolution de l'équation (IV-29), nous pouvons obtenir l'équation thermique de l'équation (EOS) V(P,T). La capacité thermique  $C_V$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  sont donnés par [27] :

$$C_V = 3nK \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{IV-39})$$

$$S = nK \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{IV-40})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{IV-41})$$

Où  $\gamma$  est le paramètre de Grünesen, qui est défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{IV-42})$$

L'utilisation de ce model de Debye combiné à l'approche quasi harmonique est un moyen simple de traiter les vibrations du réseau sans avoir recours à des calculs de dynamique du réseau, jugés compliqués et coûteux en temps machine.

Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de températures de 0 à 1200 K pour la capacité calorifique et de 0 à 800 pour la variation du volume les trois composés. L'effet de pression est étudié dans la gamme de 0 à 10 GPa.

La relation entre le volume et la température à différentes pressions est indiquée dans les figures (IV-22.23.24) On remarque que le volume augmente linéairement avec la température mais les taux d'augmentation sont très modérés.

L'énergie ou le nombre des phonons requis pour augmenter la température du matériau d'un degré  $K$  est exprimée par la chaleur spécifique. Du point de vue expérimental, c'est la chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  qui est déterminée pour les solides. Cependant elle diffère peu de la chaleur spécifique à volume constant  $C_v$ , qui est une grandeur fondamentale. Elle représente la variation en température de l'énergie d'excitation thermique  $U$ , associée aux vibrations du réseau.

Au départ, la chaleur spécifique était décrite par la mécanique classique (théorème de l'équipartition de l'énergie). Cependant à basse température, les prédictions de cette approche étaient en désaccord complet avec les résultats expérimentaux. L'utilisation d'un modèle quantique comme celui d'Einstein ou de Debye apporte une amélioration considérable à la théorie de la chaleur spécifique. L'originalité de ces modèles vient du fait que la répartition de l'énergie  $U$  sur les modes vibratoires, est gouvernée par la loi de Planck.

Dans le modèle de Debye, le solide est considéré comme un quanta élastique et isotrope pour lequel, la vitesse de propagation de l'énergie vibratoire est indépendante de la fréquence ; elle est aussi égale à la vitesse de phase des ondes. Ce modèle rend mieux compte de la réalité que le modèle d'Einstein grâce à une description du spectre de fréquence par la relation de dispersion.

La capacité thermique à volume constant  $C_v$  a été relevée (*figures IV.25.26.27*) On observe qu'à basse température et suivant la théorie de Debye, la chaleur spécifique  $C_v$  est proportionnelle à  $T^3$ . Les valeurs sont purement prédictives puisque nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale. À hautes températures, elles obéissent toutes à la loi de Dulong-Petit. Les valeurs de saturation de la chaleur spécifique  $C_v$  sont très proches de la valeur théorique ( $C_v \approx 3Nk_B$ ). Le faible écart observé représente en fait la faible contribution des effets anharmoniques.

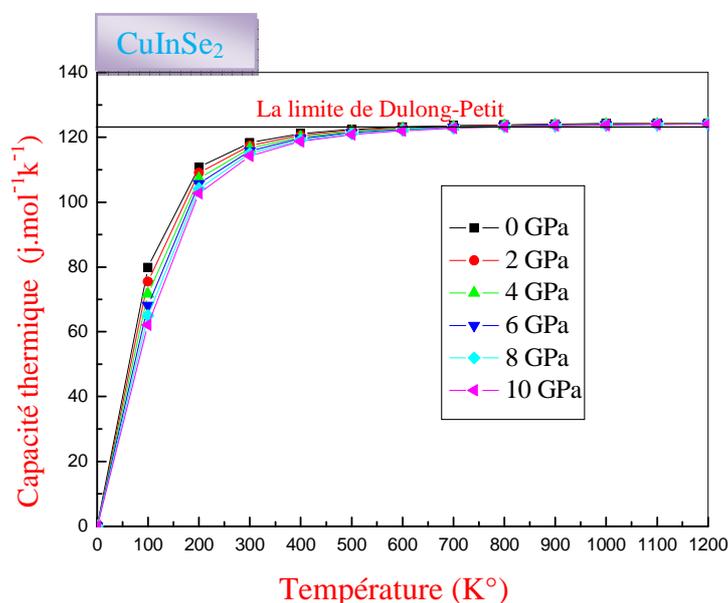
Le mécanisme de variation en température de la chaleur spécifique est imputé au fait que lorsque l'on élève la température d'un cristal, on commence par exciter des modes de phonons de faible énergie. Au fur et à mesure que la température augmente, on excite des modes de plus en plus énergétiques. Lorsqu'on atteint une température suffisante, les modes d'énergie maximale, correspondant à une longueur d'onde minimale  $\lambda_{min}$  dans le cristal, sont excités. Cette longueur d'onde minimale est égale à deux fois la distance inter-atomique.

La température de Debye  $\Theta_D$  est reliée à cette longueur d'onde ou à la fréquence correspondante  $\nu_m$  (fréquence de coupure) à travers la relation  $\Theta_D = h\nu_m/k_B$  ; d'où l'importance de cette grandeur qui représente alors la température à partir de laquelle, on ne peut pas exciter des modes de plus haute énergie. Ainsi, à basses températures, l'énergie

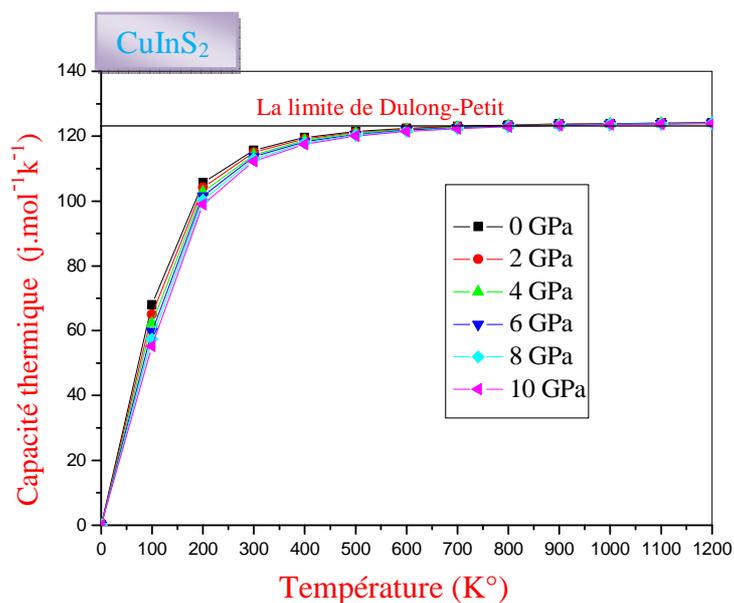
moyenne des phonons  $\varepsilon$  augmente en  $T$  et la densité des phonons  $N$  croît en  $T^3$ . A hautes températures, il n'est plus possible d'accroître l'énergie des phonons, celle-ci reste constante et égale au produit  $k_B \times \Theta_D$ .

Seul le nombre de phonons augmente proportionnellement à  $T$  et la chaleur spécifique  $C_v$  reste constante.

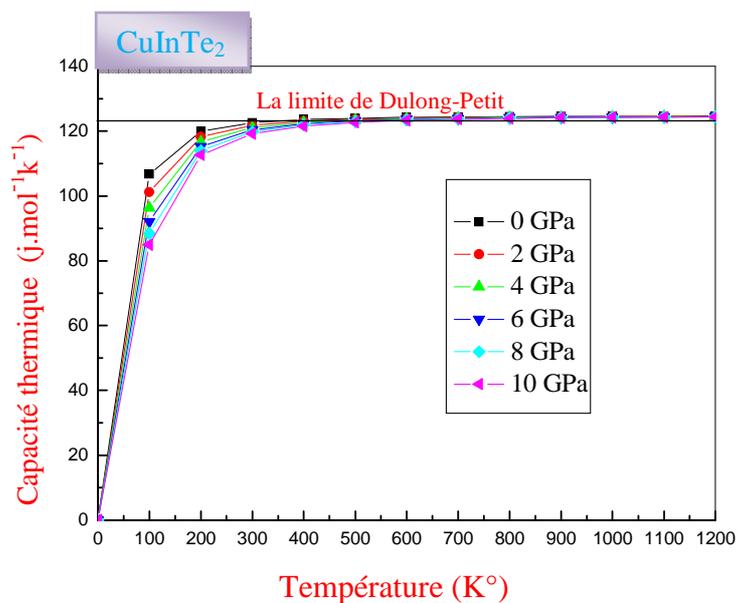
La relation entre le module de compressibilité et la température à différentes pressions est indiquée dans les figures (IV-28.29.30). Ces résultats indiquent que  $B$  diminue avec la température à une pression donnée et augmente avec  $P$  à une température donnée



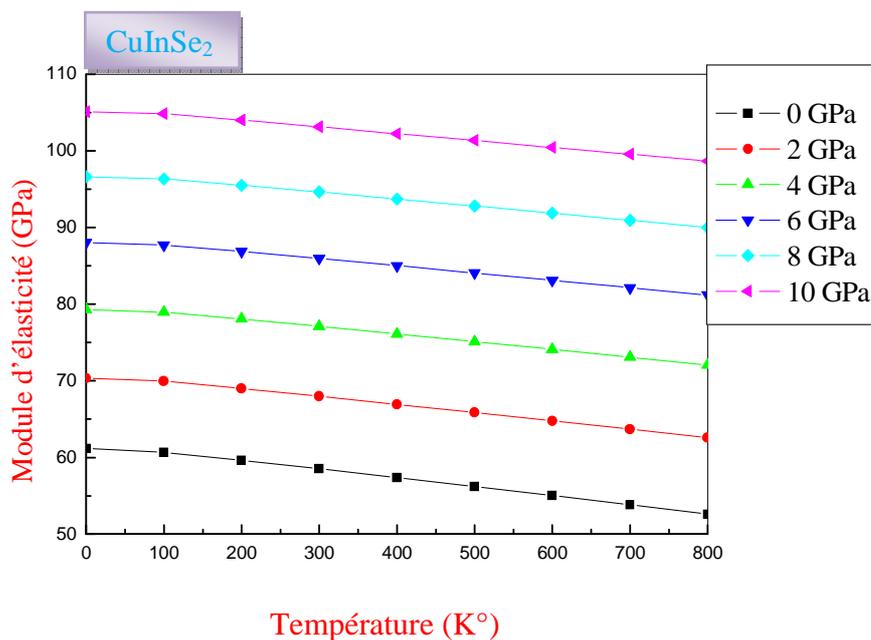
**Figure (IV.22) :** Capacité thermique  $C_v$  en fonction de la température à différentes pressions de  $\text{CuInSe}_2$ .



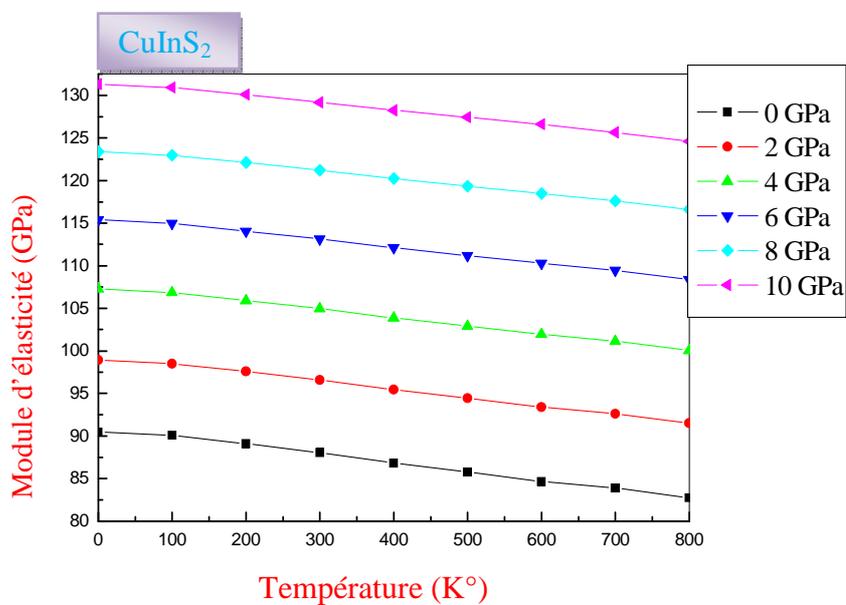
**Figure (IV.23)** : Capacité thermique  $C_v$  en fonction de la température à différentes pressions de  $\text{CuInS}_2$ .



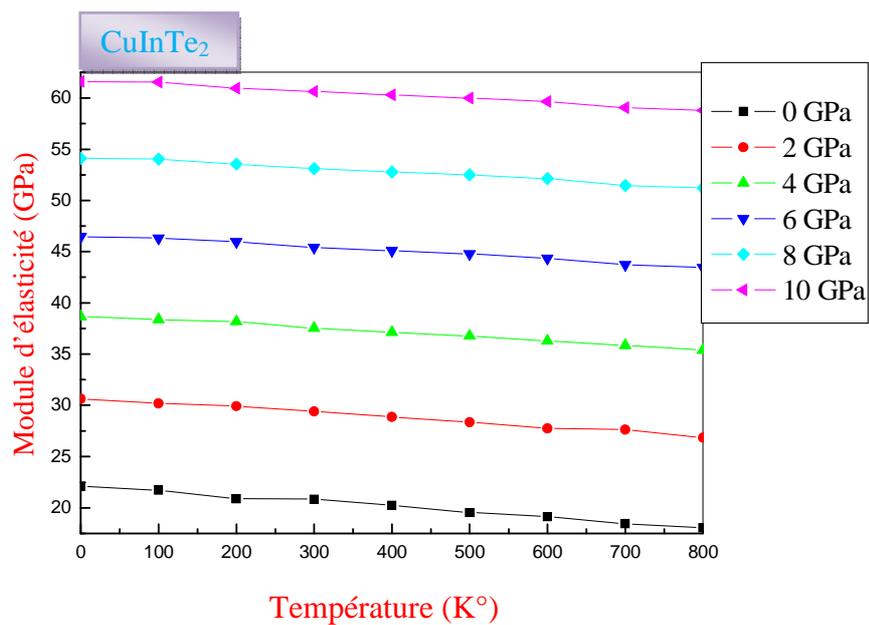
**Figure (IV.24)** : Capacité thermique  $C_v$  en fonction de la température à différentes pressions de  $\text{CuInTe}_2$ .



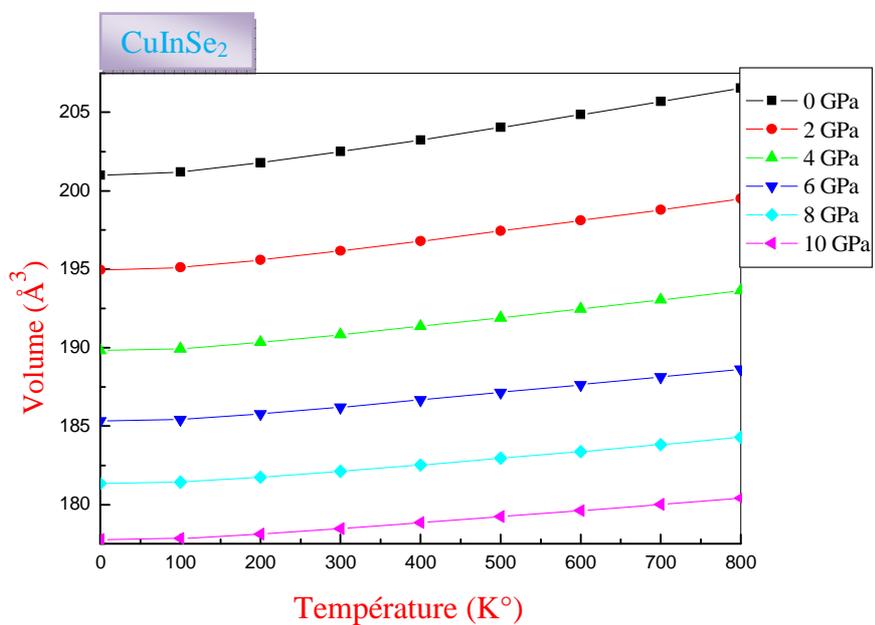
**Figure (IV.25)** : la variation du module d'élasticité en fonction de la température à différentes pressions de CuInSe<sub>2</sub>.



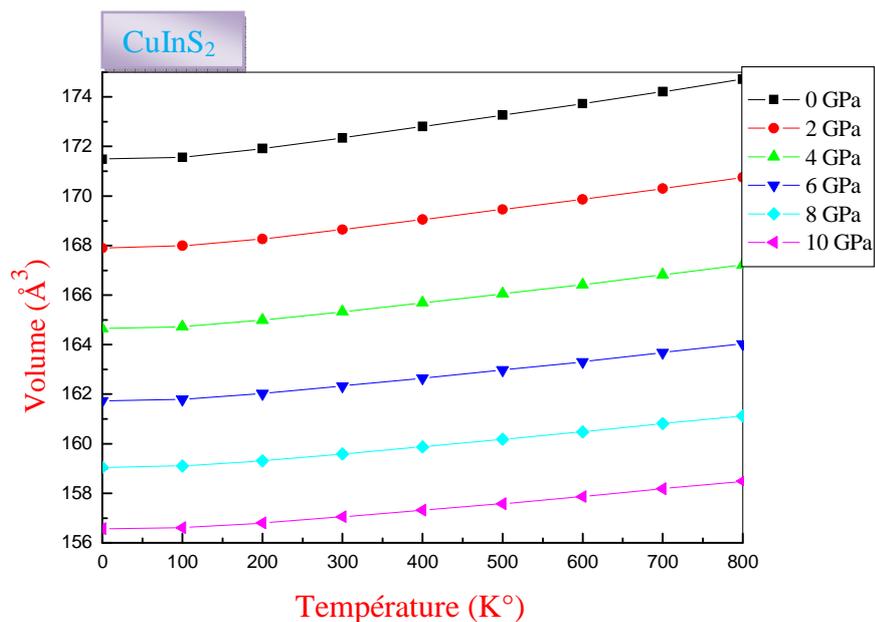
**Figure (IV.26)** : la variation du module d'élasticité en fonction de la température à différentes pressions de CuInS<sub>2</sub>.



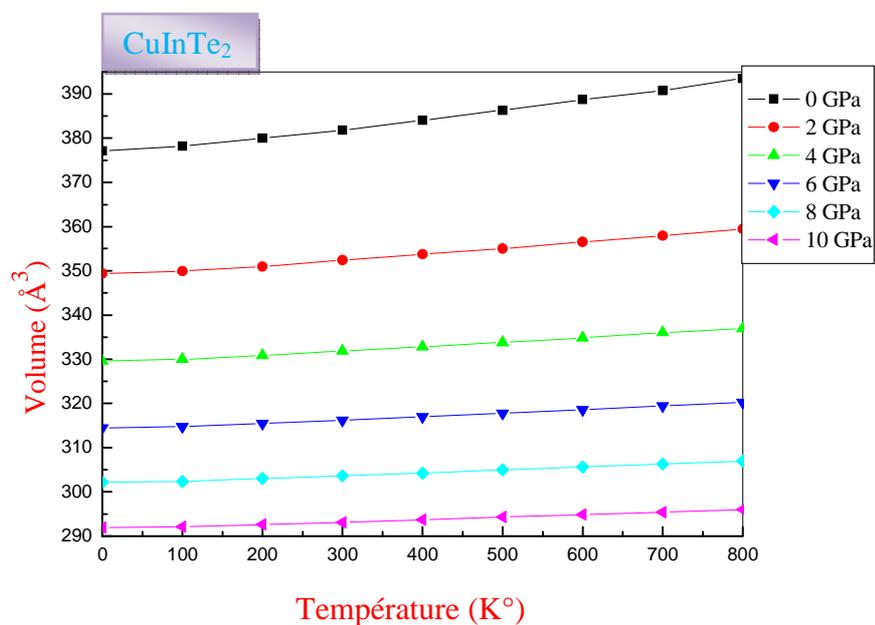
**Figure (IV.27)** : la variation du module d'élasticité en fonction de la température à différentes pressions de  $\text{CuInTe}_2$ .



**Figure (IV.28)** : la variation du volume en fonction de la température à différentes pressions de  $\text{CuInSe}_2$ .



**Figure (IV.29)** : la variation du volume en fonction de la température à différentes pressions de  $\text{CuInS}_2$ .



**Figure (IV.30)** : la variation du volume en fonction de la température à différentes pressions de  $\text{CuInTe}_2$ .

## Références

- [1] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996).
- [2] A. Muñoz, K. Kunc, *Phys. Rev. B* 44, 10372, (1991).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996).
- [4] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944)..
- [5] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices* (Oxford Univ. Press, Oxford, USA, 1985).
- [6] S. Bhagavantam, *Crystal symmetry and physical properties* (Academic Press, London, New York, 1996).
- [7] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford : Clarendon, Oxford, UK, 1954).
- [8] Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 63, (2001) 174103.
- [9] Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 65, (2002) 104104.
- [10] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47, (1993) 2493.
- [11] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al., *Phys. Rev. B* 41, (1990)
- [12] M. Catti, *Acta Crystallogr. A* 45, (1989) 20 .33
- [13] M. Born, K. Hang, *Dynamical Theory and Experiments I*. Publishers, Berlin, 1982.
- [14] Anisimov VI Zaanen J and Andersen OK *Phys Rev B* 44 943, (1991)
- [15] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, *J. Phys. Condens. Matter* 9, 767 (1997).
- [16] Lichtenstein A I Anisimov VI and Zaanen J, *Phys. Rev. B* 52 R5467, (1995)
- [17] Dudarev S L botton G A, Savrasov S Y *Hump*
- [18] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky,
- [19] B. R. Judd and I. Lindgren, *Phys. Rev.* 122, 1802 (1961).
- [20] Shouxin cui, *Journal of Alloys and Componds* 484 (2009) 597.
- [21] R. Fouret, P. Derollez, A. Laamyem, B. Hennion, and J. Gonale, *J. Phys. : Condens. Matter* 9, (1997) 6579.
- [22] M. Flrez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco and A. Martin Pend\_s, *Phys. Rev. B* 66, (2002) 144112.
- [23] E. Francisco, J. K. M. Recio, M. A. Blanco and A. Martin Pend\_s, *J. Phys. Chem.* 102, (1998) 1595.
- [24] E. Francisco, M. A. Blanco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63, (2001) 094107.
- [25] J. P. Poirier, *Introduction to the physics of the earth's interior*, Oxford: Cambridge University press, 39 (2000).
- [26] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65, (1952) 349.
- [27] M. Born and T. von Kármán. "Vibrations in space-gratings (Molecular frequencies)." *Phys. Z.* 13, (1912) 297–309.

*Conclusion  
générale*

# Conclusion Générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, Optiques et thermodynamique, des matériaux chalcopyrites notamment  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$ .

Cette étude à été réalisée par la méthode des orbitales muffin–tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémentée dans le code *Mstudio Mindlab*, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé deux approximations (l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation de la Densité Locale (LDA) avec la correction d'Hubbard.

Les conclusions les plus importantes sont résumées comme suit :

## 1- Propriétés structurales :

- Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que les paramètres de maille ( $a_0$  et  $c_0$ ) et paramètre interne ( $u$ ), module de compressibilité ainsi que sa dérivée sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales.

## 2- Propriétés élastiques :

- Les coefficients élastiques prédits par le modèle de Mehl montrent que nos matériaux sont stables dans cette phase de structure.

## 3- Propriétés électroniques :

- Pour la structure de bande et la densité d'états, nous avons utilisé, en plus de l'approche GGA, l'approche GGA+U, Cette dernière donne une meilleure topologie de la structure de bande et des valeurs de gap d'énergie inférieures à celles données par l'expérience ce qui est évident avec l'utilisation de la fonctionnelle GGA.
- Pour la densité d'états, on a indiqué les contributions des états de chaque partie des bandes et nous avons montré la nature de la liaison de nos composés à l'aide des la

densité de charge pour le plan [110]. Nous avons conclu également que les liaisons dans les composés sont de type mixte (*Covalent - ionique*).

#### **4-Propriétés thermodynamiques :**

- Le modèle quasi harmonique de Debye, dans lequel les vibrations du cristal sont traitées comme un continuum isotopique, obtenus à partir des dérivées de l'énergie électronique totale par rapport au volume. Ce modèle fournit des résultats fondamentalement corrects et raisonnables, et en bon accord avec l'expérience.