

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة البليدة 1
Université de BLIDA 1

كلية التكنولوجيا
Faculté de Technologie

قسم الإلكترونيك
Département d'Électronique



Mémoire de Master

Mention Électronique
Spécialité Micro-électronique

présenté par

ZMIT Abdelhak

&

ALILI Samir

Etude *ab initio* des propriétés structurales, électroniques et optiques des Chalcogénures ABQ_2 ($KAlTe_2$, $NaGaTe_2$).

Proposé par : Mr. SIDOUMOU Mohamed

Année Universitaire 2017-2018

Nous dédions ce travail:

A toute la famille :

Nos parents

Nos frères et sœurs

Nos collègues

Nos chers amis

Pour les moments inoubliables qu'on a passés ensemble.

Remerciements

Ce travail a été effectué au niveau de l'Université de BLIDA 1

En premier lieu nous remercions Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Il est très difficile d'exprimer en quelques lignes toutes nos gratitude et reconnaissances, nous tenons à remercier Mr SIDOUMOU Mohamed qui a eu l'amabilité de nous encadrer pour la réalisation de ce travail et pour toute l'aide et les conseils qu'il nous a prodigué pour l'achèvement de ce mémoire de master et les enseignants de notre département qui ont énormément contribué à notre formation.

Nos vifs remerciements vont également aux membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'évaluer ce travail.

Nous vouons une immense gratitude à toute notre famille pour le soutien qu'elle a apporté pendant toutes ces années, en particulier nos très chers parents

Ainsi que tous les collègues et les amis pour les beaux moments.

ملخص: باستعمال برنامج (CASTEP) الذي يستخدم طريقة شبه الكمون والتي تتركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) قمنا بحساب الخصائص البنيوية والالكترونية و الضوئية للمركبات $KAlTe_2$ و $NaGaTe_2$ و لقد استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل والترابط لحساب الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة و ثابت الصلابة والخصائص الالكترونية (عصابات الطاقة و كثافة الحالات), و الضوئية (معامل العزل و قرينة الانكسار ومعامل الامتصاص) والنتائج المتحصل عليها توافق النتائج التجريبية المتوفرة.

الخصائص البنيوية والالكترونية الضوئية : DFT ; *Ab initio* ; كلمات المفاتيح

Résumé : En utilisant le programme (CASTEP) qui utilise la méthode de pseudo-potentiel, qui est basé de la théorie fonctionnelle de densité (DFT). Nous calculons les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ($KAlTe_2$ et $NaGaTe_2$) ont utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation gradient généralisée (GGA), pour calculer le potentiel d'échange et corrélation à l'objectif du calcul des propriétés structurelles (constant de maille), les propriétés électroniques (structures de bande et densité d'états) et optiques (coefficient diélectrique et de l'indice de réfraction, coefficient d'absorption ...) et les résultats obtenus accord aux les résultats expérimentaux disponibles.

Mots clés : Calcul *ab initio* ; DFT; Propriétés électroniques et optiques.

Abstract : Using the program (CASTEP) which uses a method of pseudo potential, which is based on density functional theory (DFT), we calculate the properties of the structural, electronic and optical of compounds ($KAlTe_2$ and $NaGaTe_2$) have used the generalized gradient approximation (GGA) and the Local Density Approximation (LDA), to calculate the exchange and correlation potential for calculating structural properties (grid constant), electronic properties (band structure and density of states) and optical properties (dielectric coefficient, refraction index and absorption coefficient ...), and the results obtained agree experimental results available.

Keywords : *Ab initio* calculation ; DFT ; Electronic and optical properties.

Listes des acronymes et abréviations

Abréviations les plus couramment utilisées :

- B : Module de compressibilité (Bulk modulus).
- B' : Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité.
- BC : Bande de conduction.
- BV : Bande de valence.
- CA-PZ: Ceperley and Alder- Perdew and Zunger.
- DFT: Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory).
- DOS: DOS Densité d'états (Density of states).
- E_F : Energie de Fermi (Fermi energy).
- E_g : Bande interdite (Energy band gap).
- E_{xc} : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy).
- GGA: Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
- LDA: Approximation de la densité locale (Local Density Approximation).
- PP: Pseudo potentiel (Pseudo-potential).
- PW: Onde plane (Plane Wave).
- PBE: Perdew-Burke and Enzerhoft.
- TDOS: Densité d'états totale (Total density of states).
- SCF: Self Consistent Field.
- ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone).

Table des matières

Liste des figures	i
Liste des tableaux	ii
Introduction générale	1
CHAPITRE 1 LES CHALCOGENURES.....	3
1.1 LES METAUX :	3
1.1.1 Généralités :	3
1.1.2 Les propriétés chimiques:	3
1.1.3 Les apparences:.....	4
1.1.4 Les propriétés physiques:	4
1.2 LES COMPOSES $KALTE_2$, $NAGATE_2$:.....	5
1.2.1 Les métaux alcalins:	5
1.2.2 Les métaux pauvres:.....	6
1.2.3 Les non-métaux (les chalcogènes):.....	6
1.2.4 les chalcogénures:	7
a Les propriétés électriques :	7
b Les propriétés optiques :.....	7
CHAPITRE 2 LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE	9
INTRODUCTION:	9
2.1 APPROCHE AB-INITIO :.....	9
2.1.1 Equation de Schrödinger :	9
2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer :	11
2.2 THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE (DFT) :.....	12
2.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :.....	12
2.2.2 Les équations de Kohn-Sham :.....	13
2.3 LA FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE-CORRELATION :	16
2.3.1 Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :.....	17
a Approximation de la densité locale (LDA) :.....	17
b La méthode du gradient généralisé (GGA) :	19
2.4 RESOLUTION DES EQUATIONS DE KOHN-SHAM :	19
CONCLUSION :	22
CHAPITRE 3 APPROCHES DES ONDES PLANES ET PSEUDOS POTENTIELS.....	23
3.1 METHODES DE RESOLUTION DES EQUATIONS DE KOHN-SHAM :.....	23
3.2 LES METHODES EMPLOYEES DANS LA PRESENTE MEMOIRE:.....	24
3.2.1 L'approche d'ondes planes :.....	24
3.2.2 Symétrie cristalline et théorème de Bloch :.....	24
a Les systèmes périodiques :.....	24
b Théorème de Bloch :	25
3.2.3 L'approche des pseudos potentiels (PP) :	26
a Concept des pseudos potentiels :	27
3.2.4 Échantillonnage de la zone de Brillouin :.....	28
3.2.5 L'énergie de coupure :	28
3.3 CODE DE CASTEP :	29
a Introduction :	29

b	Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP :	30
CHAPITRE 4	RESULTATS ET DISCUSSIONS	31
4.1	PROPRIETES STRUCTURALES DES COMPOSES (KALTE ₂ , NAGATE ₂):	31
4.1.1	<i>Détails de calculs</i> :	31
a	Paramètres d'entrée :	32
b	Convergence d'E _{cut} et N-k _{point} :	33
4.1.2	<i>Optimisation des structures</i> :	36
a	Détermination des paramètres de maille :	37
b	Optimisation de volume :	38
4.2	LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES COMPOSES (KALTE ₂ , NAGATE ₂) :	40
4.2.1	<i>La structure des bandes</i> :	40
4.2.2	<i>La densité d'états électronique</i> :	44
4.3	LES PROPRIETES OPTIQUES :	47
4.3.1	<i>La Fonction diélectrique</i> :	48
4.3.2	<i>L'indice de réfraction</i> :	50
4.3.3	<i>L'absorption</i> :	52
4.3.4	<i>La réflectivité</i> :	53
4.3.5	<i>La Conductivité optique et la fonction perte d'énergie</i> :	55
a	La Conductivité :	55
b	La fonction perte d'énergie :	56
4.3.6	<i>Connexion aux observables expérimentaux</i> :	58
4.3.7	<i>Connexion à la structure électronique</i>	59
	Conclusion générale	61

Liste des figures

Figure 1. 1. Les métaux alcalins.....	5
Figure 1. 2. Les métaux pauvres.....	6
Figure 1. 3. Les métaux pauvres.....	7
Figure 1. 4. Les structures cristallines des composés (KAlTe ₂ , NaGaTe ₂).....	8
Figure 2. 1 Interdépendance des équations de Kohn et sham.....	16
Figure 2. 2 Le schéma des calculs auto cohérent de la densité.....	21
Figure 3. 1 Représentation schématique de la construction du pseudo fonction d'onde et le pseudo potentiel.....	27
Figure 3. 2 la première zone de Brillouin d'un réseau cubique.....	28
Figure 3. 3 Convergence d'Ecutoff.....	29
Figure 4. 1 Convergence de l'énergie totale de KAlTe ₂ en fonction l'énergie de coupure (Ecuto) pour N-kpoints (24).....	34
Figure 4. 2 convergence de L'énergie totale de KAlTe ₂ en fonction du nombre de kpoint pour Ecuto=500eV.	34
Figure 4. 3 convergence de L'énergie totale de NaGaTe ₂ en fonction l'énergie de coupure (Ecuto) pour kpoints (28).....	35
Figure 4. 4 convergence de l'énergie totale de NaGaTe ₂ en fonction du nombre de points K pour Ecuto=500eV.	35
Figure 4. 5 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de KAlTe ₂	38
Figure 4. 6 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de NaGaTe ₂	39
Figure 4. 7 La structure de bande de KAlTe ₂ en (GGA).....	41
Figure 4. 8 La structure de bande de KAlTe ₂ en (LDA).....	42
Figure 4. 9 La structure de bande de NaGaTe ₂ en (GGA)	43
Figure 4. 10 La structure de bande de NaGaTe ₂ en (LDA)	43
Figure 4. 11 Profile de DOS partiel de KAlTe ₂	45
Figure 4. 12 Profile de DOS totale de KAlTe ₂	45
Figure 4. 13 Profile de DOS totale de KAlTe ₂	46

<i>Figure 4. 14</i> Profile de DOS totale de NaGaTe2	47
<i>Figure 4. 15</i> La fonction diélectrique de KAlTe2 pour l'approximation GGA et LDA.....	48
<i>Figure 4. 16</i> La fonction diélectrique de NaGaTe2 pour l'approximation GGA et LDA	49
<i>Figure 4. 17</i> L'indice de réfraction de KAlTe2 pour l'approximation GGA et LDA.....	51
<i>Figure 4. 18</i> : L'indice de réfraction de NaGaTe2 pour l'approximation GGA et LDA	51
<i>Figure 4. 19</i> L'absorption de KAlTe2 pour l'approximation GGA et LDA.....	52
<i>Figure 4. 20</i> L'absorption de NaGaTe2 pour l'approximation GGA et LDA	53
<i>Figure 4. 21</i> La réflectivité de KAlTe2 pour l'approximation GGA et LDA	54
<i>Figure 4. 22</i> La réflectivité de NaGaTe2 pour l'approximation GGA et LDA	54
<i>Figure 4. 23</i> La conductivité de KAlTe2 pour l'approximation GGA et LDA	56
<i>Figure 4. 24</i> La conductivité de NaGaTe2 pour l'approximation GGA et LDA.....	56
<i>Figure 4. 25</i> La fonction de perte de KAlTe2 pour l'approximation GGA et LDA	57
<i>Figure 4. 26</i> La fonction de perte de NaGaTe2 pour l'approximation GGA et LDA.....	57

Liste des tableaux

<i>Tableau 4. 1</i> les paramètres d'entrée.	32
<i>Tableau 4. 2</i> Les valeurs de convergence de (KAlTe ₂ , NaGaTe ₂) par l'approximation LDA et GGA	36
<i>Tableau 4. 3</i> Valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP du matériau (KAlTe ₂ , NaGaTe ₂). 37	
<i>Tableau 4. 4</i> Les propriétés structurales de KAlTe ₂ et les paramètres de maille.....	39
<i>Tableau 4. 5</i> Les propriétés structurales de NaGaTe ₂ et les paramètres de maille.	40
<i>Tableau 4. 6</i> Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour KAlTe ₂ et NaGaTe ₂	44
<i>Tableau 4. 7</i> Les valeurs de la partie réelle de $\epsilon(0)$ pour les composés ABQ2 (KAlTe ₂ , NaGaTe ₂).....	49
<i>Tableau 4. 8</i> les valeurs des indices de réfraction $n(0)$	52
<i>Tableau 4. 9</i> Les valeurs des coefficients d'absorption α_0	53
<i>Tableau 4. 10</i> Les valeurs des coefficients de réflectivité $R(0)$	55
<i>Tableau 4. 11</i> Les valeurs des coefficients de conductivité et la fonction des pertes pour les deux composés (KAlTe ₂ , NaGaTe ₂).....	58

Introduction générale

Dans ces dernières années, la production d'électricité à partir de la conversion photovoltaïque augmente dans le monde d'une façon remarquable, Cependant la part de cette conversion en électricité reste faible comparativement à celle des autres énergies renouvelables, telles que l'énergie éolienne. Le principal obstacle à la pénétration du marché par le photovoltaïque est le coût de cette technologie qui rend l'électricité produite trop chère pour de nombreuses applications. On a donc besoin de trouver d'autres matériaux possédant de bon rendement, parmi ces derniers les matériaux chalcogénures qui sont considérés comme de bon alternatif au silicium.

Les matériaux ABQ_2 ($KAlTe_2$, $NaGaTe_2$) sont des matériaux semi-conducteurs prometteurs dans le domaine du photovoltaïque choisis comme une couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires [1].

Le principal but est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes dites : *ab initio*, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette méthode est devenue aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques,... des molécules et des matériaux, et elle peut parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

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) [2], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes *ab initio*, la méthode (PP : Pseudo Potentiel, PW : Plane Wave) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optique des composés $KAlTe_2$ et $NaGaTe_2$ et de tester l'efficacité et la précision de la méthode utilisée et cela en comparant nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles.

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

- Dans le premier chapitre, nous exposons des généralité sur les chalcogénures.
- Le second chapitre comprend un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA).
- Dans le troisième chapitre, nous rappelons le principe de La méthode de calcul des pseudo-potentiels et ondes planes (PP, PW).
- Dans le quatrième chapitre nous donnerons nos résultats principaux obtenus telles que les propriétés structurales (paramètre de réseau, paramètre interne, module de compressibilité et sa dérivée, l'énergie, le volume), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique) et les propriétés optiques des composés ABQ2 ($KAlTe_2$, $NaGaTe_2$) dans la phase chalcogénures.

Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Chapitre 1 Les chalcogénures

1.1 Les métaux :

1.1.1 Généralités :

Les métaux font partie de notre vie quotidienne et se retrouvent dans toutes les actions de notre existence, aucune matière n'a été aussi importante que le métal pour l'histoire de l'homme, le métal dont la découverte est la plus récente est l'aluminium en 1825.

Le métal le plus dense est l'or, le moins dense est l'aluminium, Cette caractéristique permet de distinguer les métaux et de les choisir pour remplir une fonction [3].

C'est dans le sol, sous forme de minerais, qu'on trouve les métaux, ils se présentent parfois à l'état pur, mais ils sont la plupart du temps mélangés à d'autres éléments, par exemple : la majorité des minerais de fer est un composé chimique de fer, d'oxygène et de silicium. Pour qu'il puisse être utilisé, il doit être séparé et débarrassé des autres éléments.

On utilise surtout un traitement appelé « fusion » qui a lieu dans un haut fourneau pouvant atteindre des températures élevées. On y fond le métal qui devient liquide, on pourra l'isoler plus facilement et créer une substance pure.

Il ya plusieurs propriétés pour classés les métaux comme :

1.1.2 Les propriétés chimiques:

Il y a d'abord **les propriétés chimiques**. Les métaux ont de un à trois électrons dans leur couche externe, alors que les non-métaux en possèdent de quatre à huit.

Les métaux possèdent une plus haute densité que les non-métaux. Par ailleurs, tous les atomes n'ont pas la même masse : plus ils sont lourds, plus la matière l'est aussi. Ainsi, un atome d'or est presque quatre fois plus lourd qu'un atome de fer.

Remarque : la densité des matériaux n'est pas proportionnelle à la masse de leur atome.

1.1.3 Les apparences:

Ils se distinguent aussi dans leur apparence : les métaux sont brillants, alors que les non-métaux peuvent être opaques ou transparents. A l'exception du mercure, tous les métaux sont présents sous forme solide à température ambiante, mais peuvent passer à l'état liquide et gazeux, et vice versa si on les chauffe.

1.1.4 Les propriétés physiques:

Les métaux sont malléables à des degrés divers, ce qui signifie qu'ils peuvent être battus à feuilles minces, alors que les non-métaux sont très fragiles et peuvent être difficilement transformés.

Ils sont aussi de bons conducteurs d'électricité et de chaleur, alors que les non-métaux sont de mauvais conducteurs et isolants, Les caractéristiques des métaux ont souvent été découvertes par hasard, et non pas par une expérimentation préalable comme nous le ferions aujourd'hui. [4]

On cite quelques propriétés des métaux :

Il y a d'abord **la fusibilité** : Un corps est fusible par la chaleur alors on peut le faire passer de l'état solide à l'état liquide.

Aussi **la conductivité thermique** ou **électrique**, c'est-à-dire que les métaux transmettent la chaleur ou le courant électrique à des degrés divers.

Les métaux se caractérisent par **la masse volumique**. En effet, pour un même volume donné, les corps n'ont pas le même poids. L'argent a une masse volumique moins importante que celle de l'or.

Il existe différents domaines d'utilisations des métaux comme :

Les progrès de l'agriculture, du transport, et même ceux de l'art auraient été impossibles sans eux.

Aussi Câblage, plomberie, technologie de pointe, Bijouterie, l'électronique, Secteur du bâtiment, industrie automobile, industrie sidérurgique, transports, emballage. [4]

1.2 Les composés $KAlTe_2$, $NaGaTe_2$:

1.2.1 Les métaux alcalins:

La première colonne dans le tableau périodique de Mendeleïev qui contient les éléments suivants : Li Na K Rb Cs Fr et leur configuration électronique de valence : ns^1 .

Les propriétés physiques et chimiques dominées par le fait qu'ils perdent facilement leur unique électron de valence, il s'agit des métaux qui réagissent le plus violemment.

Ils s'oxydent facilement et n'existent pas dans la nature à l'état libre métallique. Certains alliages Na(Sodium), K(Potassium) sont liquides et utilisé comme réfrigérants dans les réacteurs nucléaires et aussi des bons conducteurs. [5]

Tous les métaux alcalins réagissent avec les non-métaux (sauf les gaz nobles).

3 Li	37 Rb
11 Na	55 Cs
19 K	87 Fr

Figure 1. 1. Les métaux alcalins.

1.2.2 Les métaux pauvres:

Les métaux pauvres sont les éléments de la colonne III-A du tableau périodique comme l'aluminium(Al), le gallium(Ga), l'indium(In) et le bore(B).

Les propriétés physiques des métaux pauvres comme la température de fusion, la solubilité (la solubilité d'un corps indique la quantité maximal de ce corps que l'on dissout dans un volume donné de solvant), la conductibilité électrique et thermique, aussi la masse volumique, il y'a **les propriétés chimiques** qui se dégagent des réactions effectués avec d'autres corps comme la réaction avec les acides.

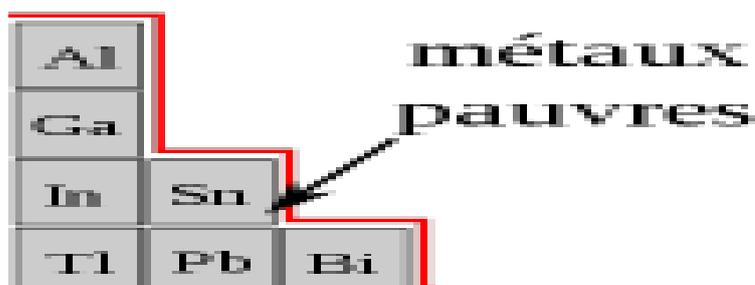


Figure 1. 2.Les métaux pauvres.

1.2.3 Les non-métaux (les chalcogènes):

Les chalcogènes sont les éléments de la colonne VI-A de Tableau périodique, c'est-à-dire on a l'oxygène(O), le soufre(S), le sélénium(Se),le tellure(Te), le polonium(Po) radioactif, ce sont des mauvais conducteurs électriques et thermiques, non malléables (peut êtres cassants).

Leurs masse volumique est inférieure à $< 2.5\text{g/cm}^3$ et on le trouve à l'état solides liquides et gazeux avec un point de fusion très élevé comme [6] :

- **Le Tellure(Te) :**

Le tellure est un élément chimique, de symbole Te et de numéro atomique 52 et masse atomique 127.60. C'est un métalloïde appartenant à la catégorie des éléments rares.



Figure 1. 3. Les métaux pauvres.

1.2.4 les chalcogénures:

Les Chalcogénures regroupe une grande famille de composés chimique à base de chalcogènes qui sont des éléments stables dans la colonne VI-A du tableau périodique et sa classe est celle des chalcogènes purs.

a Les propriétés électriques :

La conductivité électrique à la température ambiante est $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ et l'énergie d'activation thermique est 0.44 eV. [7]

b Les propriétés optiques :

Ce sont les forces de rappel des liaisons chimiques, ainsi que du potentiel électronique des liaisons, qui déterminent les propriétés optiques des chalcogénures comme :

La courbe d'absorption, l'indice de réfraction, la réflectivité et la conductivitéetc.

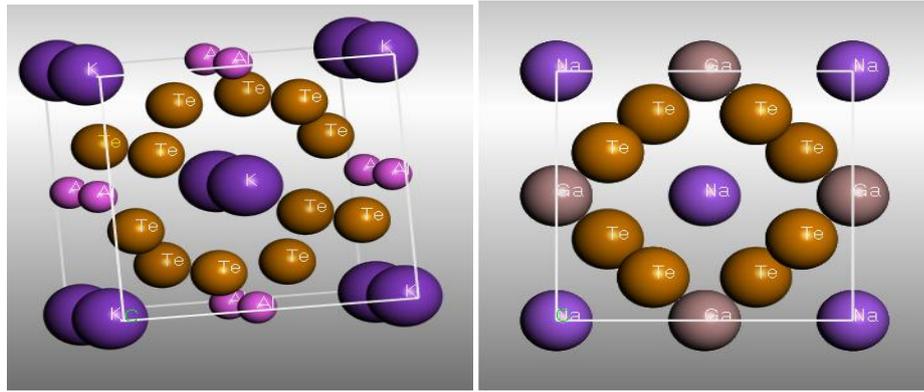


Figure 1. 4. Les structures cristallines des composés (KAlTe₂, NaGaTe₂)

Conclusion :

Nous avons donc vu dans ce premier chapitre les caractéristiques et les propriétés des composés KAlTe₂ et NaGaTe₂ tant sur le plan structural, et électronique et les avantages de ces composés.

Chapitre 2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Introduction:

Dans ce chapitre, nous présentons des rappels sur les fondements théoriques des méthodes *ab initio* où nous introduisons tout d'abord les approximations quantiques fondamentales, notamment celle de Born-Oppenheimer, indispensables pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Nous présentons un traitement exhaustif sur le potentiel d'échange-corrélation avec différentes approximations « Local Density Approximation (LDA) et Approximation de gradient généralisé (GGA) ».

2.1 Approche ab-initio :

Les calculs *ab initio* utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique, décrites dans la partie présentée ci-dessous :

2.1.1 Equation de Schrödinger :

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

$$H \Psi = E \Psi \quad (2.1)$$

Avec :

E : l'énergie totale du système

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre)

H : son hamiltonien

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction :

Soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,...etc.) [8.9].

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (2.2)$$

Ou :

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

T_n : l'énergie cinétique des noyaux.

V_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

V_{n-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux - électrons.

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons Ou :

.

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

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [10] 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 quelque soit la position des noyaux atomiques. Le problème se 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 généré par les noyaux.

Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [10] :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (2.4)$$

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

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.5)$$

Avec

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

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

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_{\text{noy}} \quad (2.6)$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (2.5) 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.

2.2 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 ρ définie sur l'espace usuel R^3 .

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

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \text{avec} \quad \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.7)$$

Et :

$$\int_{R^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e \quad (2.8)$$

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])

2.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

L'étude de Hohenberg-Kohn [2] 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 :

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

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

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

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

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int V_{e-n}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

Avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (2.10)$$

2.2.2 Les équations de Kohn-Sham :

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [11] est de ramener le système de N_e électrons interagissant à un système fictif de N_e électrons indépendants de même densité électronique.

L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes mono électroniques $\Phi(\mathbf{r})$ appelées états de Kohn Sham. On note $T_{\text{ind}}[\rho]$ l'énergie cinétique du

système de N_e électrons indépendants et $V_{ind}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$V_{ind}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.11)$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + v_{ind}[\rho] + Exc[\rho] + \int V_{e-n}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Et :

$$FHF = EXC[\rho] + v_{ind}[\rho] + EXC[\rho] \quad (2.13)$$

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 :

$$EXC[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (2.14)$$

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 un inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (2.12) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[\frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + V_{e-n}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \delta \rho(d\mathbf{r}) = 0 \quad (2.15)$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(d\mathbf{r}) = 0 \quad (2.16)$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (2.15) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham :

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2. 18)$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2. 19)$$

Avec (2.15) et (2.17) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des N_e équations de Schrödinger mono électroniques qui permet de trouver les N_e états Kohn Sham $\Phi_i(\mathbf{r})$:

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

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2. 21)$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental.

Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde ψ_e de N_e électrons du système.

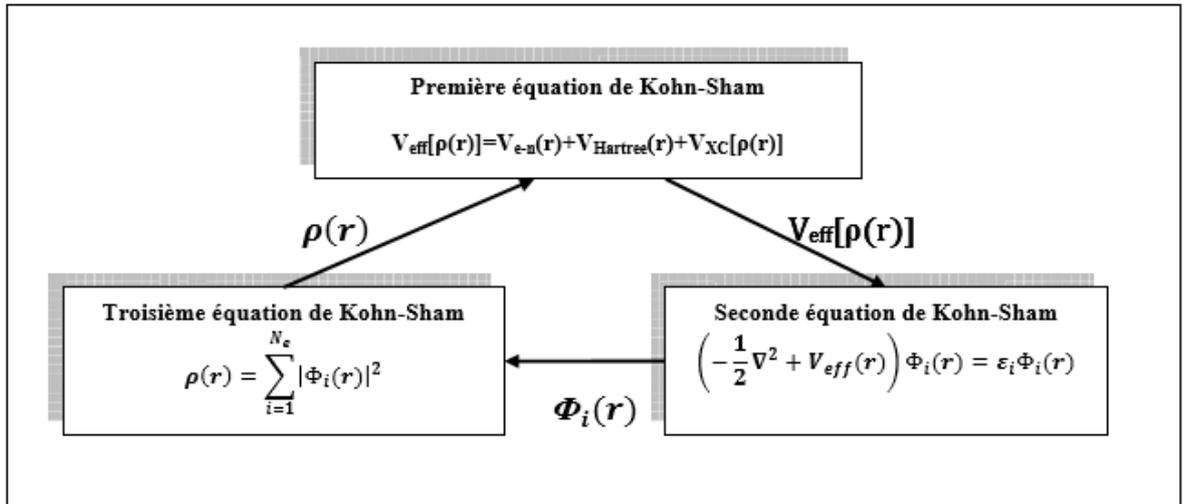


Figure 2. 1 Interdépendance des équations de Kohn et sham.

2.3 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.

2.3.1 Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développées [12], parmi lesquelles on cite les suivantes :

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 [13] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

Où ϵ_{XC} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ et Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (2.19) devient :

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{XC}(\rho) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{XC}(\rho)}{\delta \rho} \quad (2.23)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) \right) \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

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

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_C(\rho) + \varepsilon_X(\rho) \quad (2.25)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [14]:

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (2.26)$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [15]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes para métrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ dont parmi les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [16].

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 [17,18], ainsi que ceux de Moruzzi et al. (1978) [19].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [20] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{X\alpha}^{LDA}(\mathbf{r}) \right) \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

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

$$V_{X\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (2.28)$$

Dans l'équation (2.28), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par

Schwartz [21]. Il faut aussi noter que *Kohn* et *Sham* ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[\frac{3}{4} \right]^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{2/3} d\mathbf{r} \quad (2. 29)$$

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (2. 28).

b La méthode du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient [17,18] va plus loin que l'approximation locale de la LDA. Dans l'approximation LDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de \mathbf{r} qu'à travers la densité $\rho(\mathbf{r})$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(\mathbf{r})$ que son gradient $\nabla \rho(\mathbf{r})$. Ainsi on écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2. 30)$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [20,21]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA [22].

2.4 Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham (2.20) 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 :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad (2. 31)$$

Où les $\Phi_j(\mathbf{r})$ 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 (2.2).

On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (2.32)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement, Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.21).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.33)$$

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

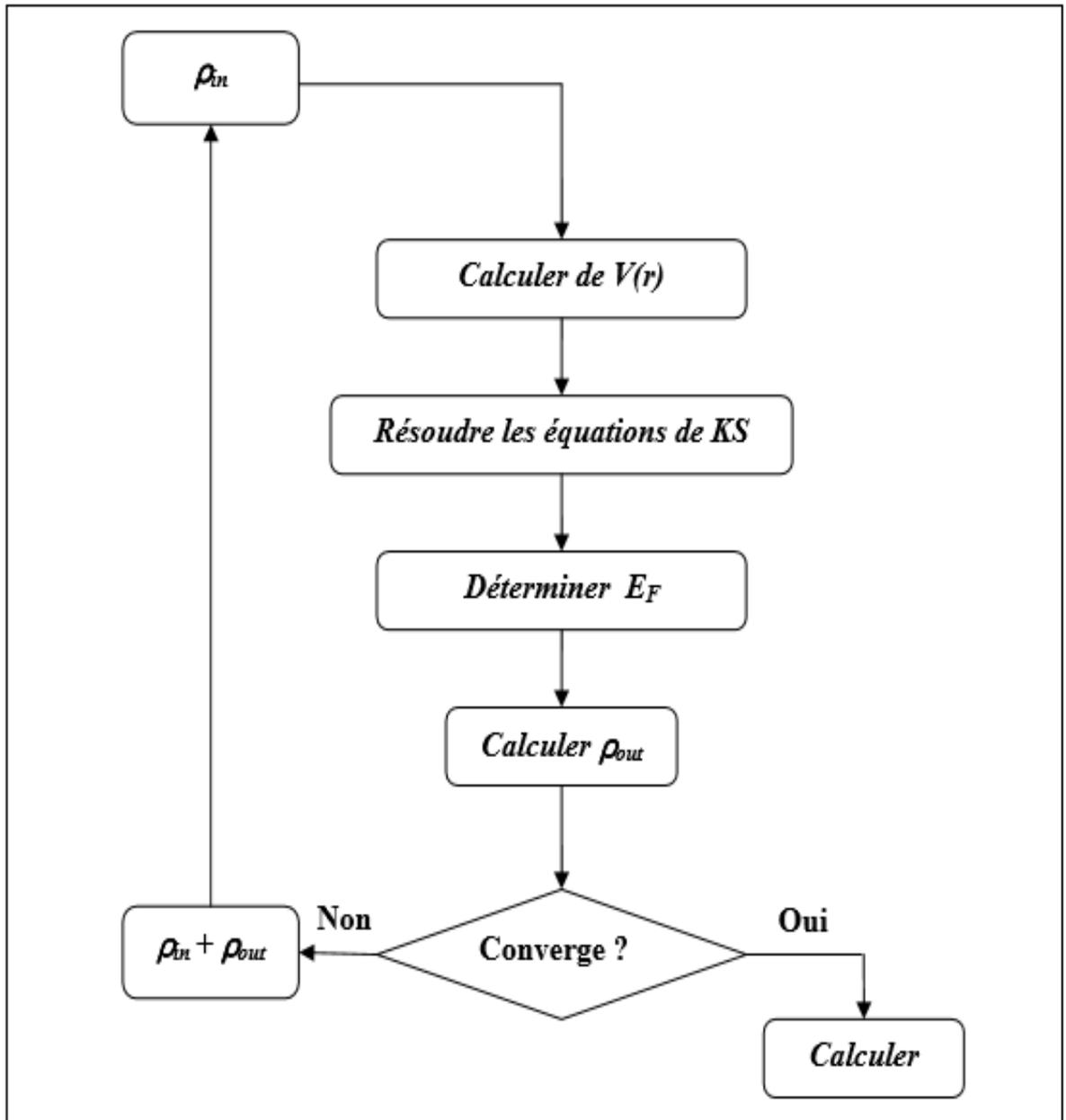


Figure 2. 2 Le schéma des calculs auto cohérent de la densité

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer qu'antiquement de tel système à moindre coût grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico-numériques employées d'autre part. Ainsi les pseudopotentiels permettent de réduire la taille de l'Hamiltonien en évitant de calculer les électrons du cœur de l'atome, c'est à dire en limitant les calculs aux électrons de valence. De plus les bases particulières employées permettent de faciliter les calculs. [23]

Chapitre 3 Approches des ondes planes et pseudos potentiels

3.1 Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham :

Dans le formalisme de la DFT de Kohn-Sham, nous sommes en face d'un problème mathématique de résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

Où la densité $\rho(\mathbf{r})$ est définie en fonction des orbitales de Kohn-Sham $\varphi_i(\mathbf{r})$, par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.2)$$

N est le nombre d'électrons, et f_i sont les nombres d'occupations correspondant aux états propres à un électron [24]. Le potentiel externe représentant l'interaction électrons-noyaux

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = -\sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|} \quad (3.3)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est défini par l'une des expressions vues dans le 2ème chapitre (GGA, LDA,). Le potentiel de Hartree est donné par l'intégrale de la densité :

$$V_H[\rho(\mathbf{r})] = \int \frac{d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (3.4)$$

À ce stade, la résolution des équations de Kohn-Sham (3.1) nécessite deux choix importants : la manière de traiter l'interaction électron-noyau, trouver un moyen mathématique pour représenter l'orbitale mono-particule.

3.2 Les méthodes employées dans la présente mémoire:

3.2.1 L'approche d'ondes planes :

Les bases d'ondes planes sont intensivement employées dans les calculs de la structure électronique depuis qu'elles offrent la possibilité d'améliorer la convergence sur les calculs en augmentant leurs dimensions. Ainsi, la base d'ondes planes est complètement indépendante des positions atomiques, et elle est particulièrement bien adoptée pour les systèmes périodiques. En effet, un des problèmes-majors du calcul numérique est celui de la dimension des systèmes étudiés.

Dans la plus part des problèmes physiques, les systèmes étudiés possèdent une ou plusieurs dimensions qui peuvent être considérées comme infinies (fil, surface, solide). Le nombre d'électrons du système est lui aussi infini, problème intraitable numériquement.

On doit alors revenir aux systèmes périodiques et donc au théorème de Bloch, qu'est fondamental pour la physique du solide, pour surmonter ce problème.

3.2.2 Symétrie cristalline et théorème de Bloch :

a Les systèmes périodiques :

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. Le potentiel cristallin agissant sur les électrons possède la périodicité du réseau :

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{R})=V(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

Où $\mathbf{R}=l_1\mathbf{a}_1+l_2\mathbf{a}_2+l_3\mathbf{a}_3$ est le vecteur de translation du réseau directe, avec \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 sont les vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace, et l_1 , l_2 et l_3 sont des entiers. Notamment, la densité électronique et le potentiel effectif de Kohn-Sham sont ainsi périodiques et ont \mathbf{R} comme vecteur de translation :

$$\rho(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r}) \quad \text{et} \quad V_{\text{eff}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (3.6) \quad (3.7)$$

En conséquence, l'Hamiltonien électronique et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur Hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau. Les équations de Kohn-Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde $\phi_i(\mathbf{r})$ doit dépendre de cette périodicité.

b Théorème de Bloch :

En 1929, Félix Bloch [25] a discuté les conséquences de la symétrie cristalline des solides sur les calculs des fonctions d'ondes, et a fait énoncé le théorème suivant : la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique, $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$ pour tout \mathbf{R} appartenant au réseau de Bravais, peut être écrit sous forme d'onde plane $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$ qui multiplie une fonction $u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \text{avec} \quad u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.8) \quad (3.9)$$

\mathbf{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (noté ZB) du réseau réciproque du cristal, appelé aussi vecteur de Bloch. Il caractérise la fonction d'onde mono électronique $\phi_j(\mathbf{r})$ et les valeurs propres correspondantes ϵ_j . Pour un \mathbf{k} donné il existe plusieurs états propres indépendants.

Les équations (3.8) et (3.9) impliquent que :

$$u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

Pour tout \mathbf{R} appartenant au réseau de Bravais ; l'application d'une translation de vecteur \mathbf{R} à une fonction d'onde conduit à la même fonction à un facteur de phase près, $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r})$ est la partie périodique de la fonction d'onde.

La densité de probabilité $|\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r})|^2$ est exactement la même parce que le facteur de phase purement imaginaire s'annule. La démonstration du théorème de Bloch peut être trouvée dans le livre d'Ashcroft et Mermin [5].

L'équation aux valeurs propres généralisée (3. 4) est toujours valide, bien que maintenant il existe une équation pour chaque k-point, Alors, de ce fait, on peut écrire:

$$\sum_{\beta=1}^M (H_{\alpha\beta}^k - \epsilon_j^k S_{\alpha\beta}^k) C_{j\beta}^k = 0 \quad (3. 11)$$

Avec :

$$H_{\alpha\beta}^k = \langle \Phi_{\alpha}^{(k)} | \hat{H} | \Phi_{\beta}^{(k)} \rangle = \int \Phi_{\alpha}^{*(k)}(r) \hat{H} \Phi_{\beta}^{(k)}(r) dr \quad (3. 12)$$

$$S_{\alpha\beta} = \langle \Phi_{\alpha} | \Phi_{\beta} \rangle = \int \Phi_{\alpha}^{*(k)}(r) \Phi_{\beta}^{(k)}(r) dr = \int \Phi_{\alpha}^{*(k)} \Phi_{\beta}(r) dr \quad (3. 13)$$

Les éléments de matrice de recouvrement ne dépendent pas de k.

3.2.3 L'approche des pseudos potentiels (PP) :

Un deuxième choix nécessité dans la résolution des équations de Kohn-Sham concerne la méthode qui doit être utilisée pour traiter l'interaction électrons-noyaux. On doit faire la distinction entre deux classes d'électrons possédant des propriétés différentes [26] :

(1) ceux qui participent activement à la liaison des atomes appelés électrons de valence. Ce sont ces électrons qui déterminent en premier ordre les propriétés physiques des matériaux.

(2) ceux qui sont fortement localisés près du noyau, appelés les électrons de cœur. Ces derniers ne participent pas à liaison et ainsi ils peuvent être traités comme des orbitales gelées, i.e., ne seront pas modifiées lors des réactions chimiques.

Les électrons de cœur ont deux effets principaux :

(i) écranter la charge du noyau : loin du noyau dans les couches externes, la charge apparente du noyau est la somme de la charge des protons plus celles des électrons de cœur.

(ii) provoquer de fortes oscillations sur les fonctions d'onde des électrons de valence.

a Concept des pseudos potentiels :

Pratiquement, les pseudos potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo potentiel et les pseudo-fonctions d'onde de valence doivent être identiques au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence : Pour $|r| > r_c$, $V_{pp}(r) = V_{ext}(r)$ et $\varphi_U^{PP}(r) = \varphi_U^{AE}(r)$ (Figure 3.1). En dessous de r_c , le potentiel et les fonctions d'ondes de valence sont adoucies. Le pseudo potentiel est différent de Z/r à l'intérieur de r_c et les pseudos fonctions d'ondes n'oscillent pas comme la montrée la (Figure 3.1).

Les pseudos fonctions peuvent être, de ce fait, représentées correctement en utilisant un nombre de point-k très inférieur à celui nécessité dans le cas des fonctions d'onde de valence tous électrons. Plus que le rayon de coupure r_c , délimitant la région du cœur, sera élevé et plus que le pseudo potentiel et les pseudos fonctions d'onde de valence seront lisses et par conséquent le nombre d'ondes planes nécessaire diminué [11].

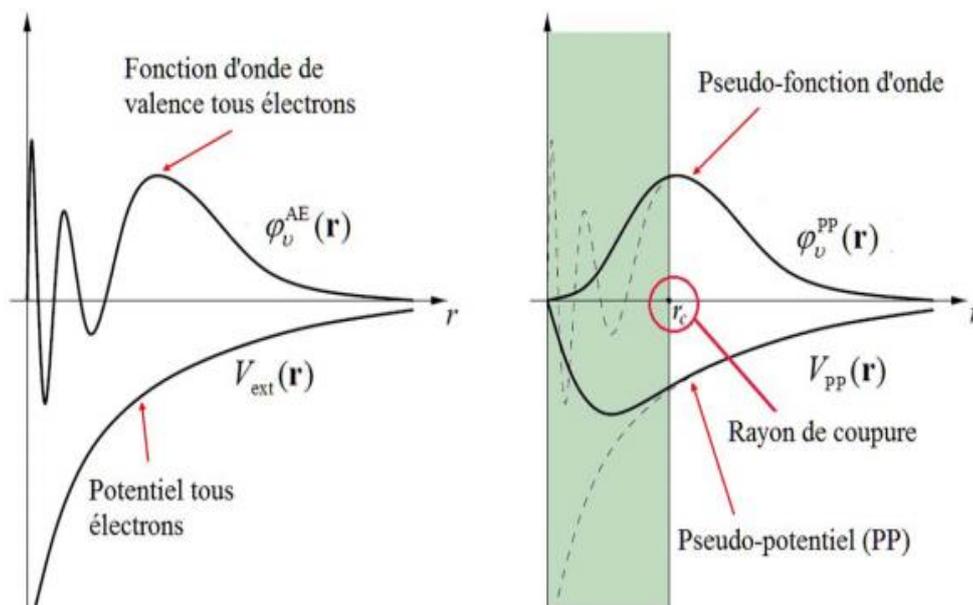


Figure 3. 1 Représentation schématique de la construction du pseudo fonction d'onde et le pseudo potentiel.

3.2.4 Échantillonnage de la zone de Brillouin :

L'échantillonnage de la première zone de Brillouin de point k pour calculer les sommes (intégrales) sur cette zone, comme par exemple quand on veut obtenir la densité en sommant les modules carrés des orbitales de Kohn-Sham sur les k -points et les bandes occupées. Plus on a un grand nombre de k -point on gagne plus de précision mais le calcul est très long et ça nécessite du matériel informatique plus puissante performant.

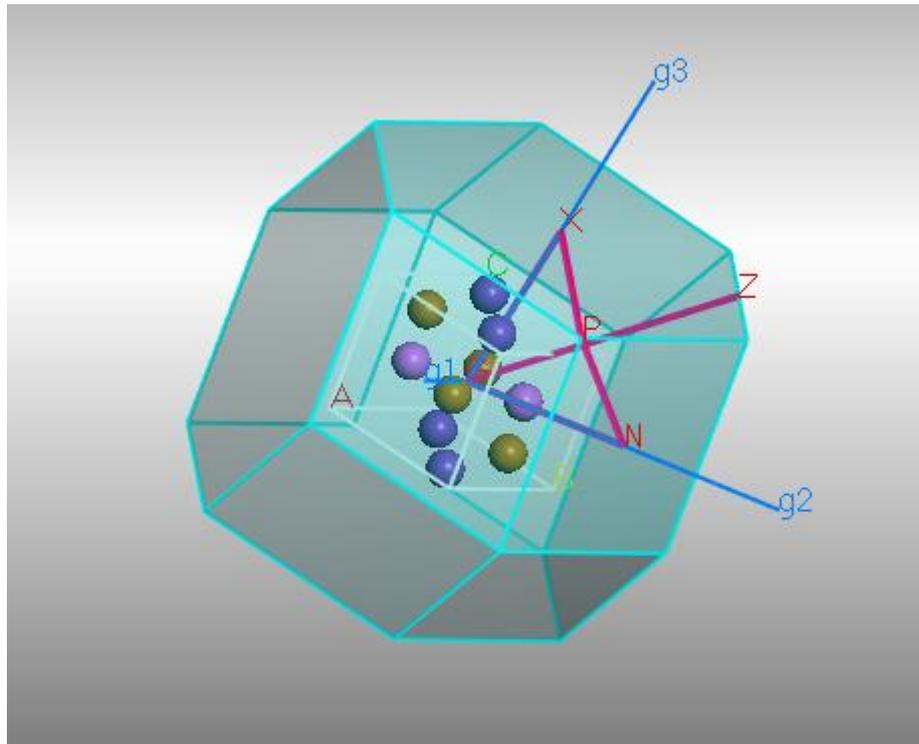


Figure 3. 2 la première zone de Brillouin d'un réseau cubique

3.2.5 L'énergie de coupure :

Représente un critère d'arrêt correspondant à minimisation de l'erreur Commise au niveau de l'énergie cinétique. L'ensemble d'ondes planes est limite a une sphère dans l'espace réciproque représente en termes d'énergie de coupure, E_{cut} , tel que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{K}|^2 < E_{cut} \quad (3. 14)$$

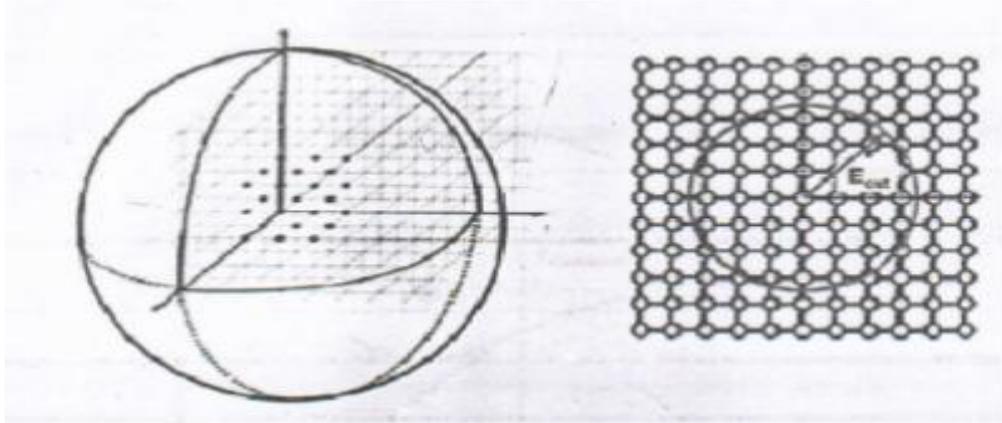


Figure 3. 3 Convergence d'Ecut-off

Alors le nombre d'ondes planes est obtenu à partir de nombre k et \vec{K} de vecteur est défini comme :

$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (3. 15)$$

3.3 Code de CASTEP :

a Introduction :

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software), est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, ce code permet donner des informations sur les énergies est totales, les forces et contraintes exercées sur un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimal, les structures des bandes, les spectres optiques et constants élastique. Ce logiciel a été développé par le professeur K.C.Payne et commercialisé par Accelerys.

CASTEP est programme basse sur la mécanique quantique et les calculs Sont effectue par l'utilisation de la technique pseudo-potential est d'ondes planes (PP-PW) pour la résolution de l'équation Kohn-Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité(DFT) .Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration Spéciale des K-points dans la première zone de Brillouin avec un base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette

zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack.

Il peut exécuter une solution vibrationnelle aux équations de Kohn-Sham employant la méthode de mélange des densités, pour réduire au minimum l'énergie et détordre les ions sous l'influence des forces, en utilisant la transformée rapide de Fourier pour fournir une manière efficace une transformation de diverses entités fonction d'onde, entre les deux espaces, réel et réciproque ceci réduire aussi les ressources informatique ce que baisse le coût des opérations.

b Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP :

Afin de déterminer l'état fondamental électronique des systèmes étudiés, deux algorithmes SCF (Self-Consistent Field) sont implémentés dans le code CASTEP, Bien que l'algorithme soit généralement plus rapide, ce n'est pas un algorithme variationnel et, de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence.

L'algorithme DFT est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence des bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour un système donné.

Chapitre 4 Résultats et discussions

Introduction:

Ce chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs qui consistent à étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ABQ_2 ($KAlTe_2$, $NaGaTe_2$) dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory).

Les calculs ont été réalisés par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) en utilisant la méthode pseudo-potentielle (PP-PW) et le potentiel d'échange de corrélation a été traité par l'approximation GGA et LDA. [11-2]

4.1 Propriétés structurales des composés ($KAlTe_2$, $NaGaTe_2$):

L'étude des propriétés structurales est un point de départ à cause de leurs importances dans la compréhension d'autres propriétés électroniques et optiques.

4.1.1 Détails de calculs :

Nos calculs *ab initio* sont exécutés avec la technique pseudo potentielle couplé avec les méthodes de la base des ondes planes [27] (PW-PP) et cela afin de résoudre les équations de Khon-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ou la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est traitée avec les deux approximations, la densité local (LDA : local densité Approximation) [28] et l'approximation gradient généralisée (GGA : Generalized Gradient Approximation) [29].

Le code CASTEP est capable de simuler la relaxation électronique à l'état fondamental pour des matériaux, des isolants, ou des semi conducteurs. Il calcule les forces agissantes sur les atomes et l'effort sur la maille primitive. Les forces atomiques peuvent être employées pour trouver la structure d'équilibre [30].

a Paramètres d'entrée :

Les données d'entrées sont indispensables pour le code tels que :

Les éléments dans les matériaux, le système cristallin.

Les paramètres de maille (a, b, c, α , β , γ).

Les positions des atomes.

Ces paramètres d'entrée sont regroupés dans le tableau suivant (4.1) :

Composé	Paramètre (A°)	Angle	Z	Etats de valence
KAlTe ₂	a=b= c=8,770	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	K= 19	K : 4s ¹
			Al= 13	Al : 3s ² p ¹
			Te=52	Te :5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴
NaGaTe ₂	a=b= c= 8,220	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Na=11	Na : 3s ¹
			Ga=31	Ga :4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹
			Te=52	Te :5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴

Tableau 4. 1 les paramètres d'entrée.

Avant de calculer les propriétés électroniques et optiques, il faut par d'optimisation structurale avec les paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure E_{cut} et l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

***b* Convergence d' E_{cut} et $N-k_{point}$:**

D'habitude, Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus précision, On varie L'énergie (E_{cut}) allant de 100 à 600 eV pour ($KAlTe_2$, $NaGaTe_2$), pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction l'énergie cut-off.

Après avoir fixé la valeur de E_{cut} , nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB). Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de point k dans la première zone de Brillouin:

Les valeurs de nombre de point k sont variées de (3) à (30) pour tous les composés.

Pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale en fonction de valeurs de point k avec les deux approximations LDA et GGA qui sont utilisées pour la convergence.

- **Pour $KAlTe_2$:**

Les figures (4.1;4.2) montrent respectivement la convergence de L'énergie totale en fonction L'énergie de coupure et la convergence de L'énergie totale en fonction K points pour l'approximation GGA et LDA.

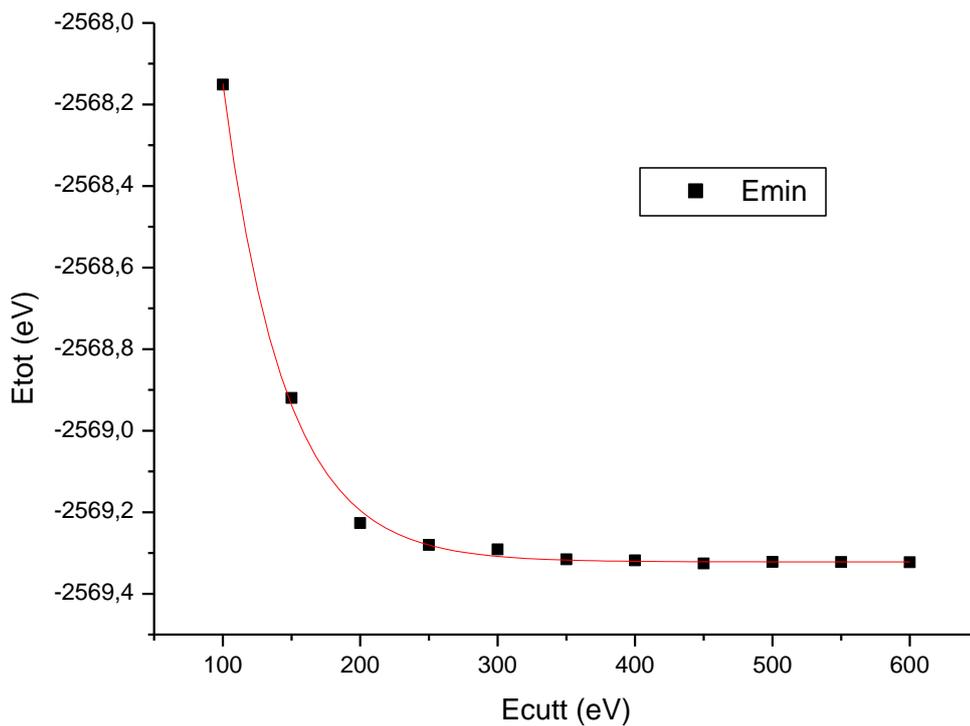


Figure 4. 1 Convergence de l'énergie totale de KAlTe2 en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour N-kpoints (24).

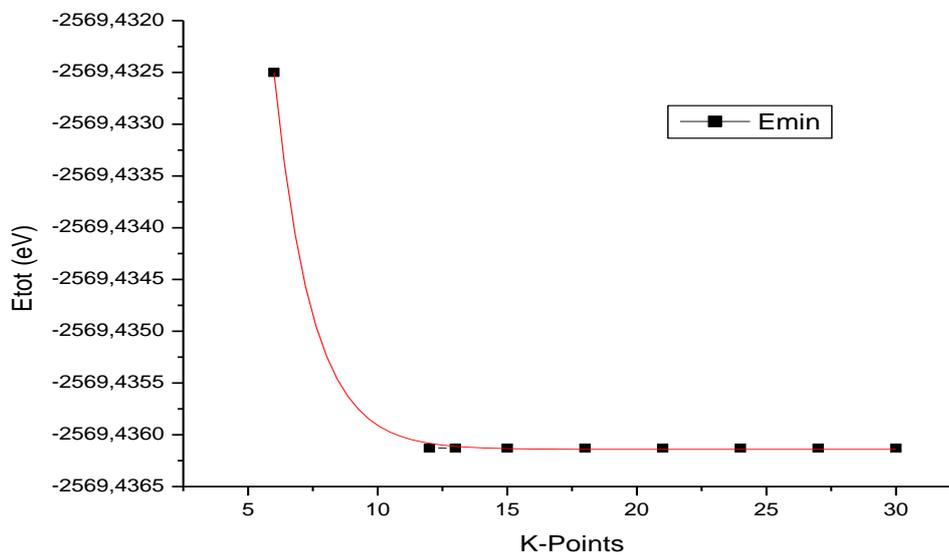


Figure 4. 2 convergence de L'énergie totale de KAlTe2 en fonction du nombre de kpoint pour Ecut=500eV.

- **Pour NaGaTe₂:**

Les figures (4.3 ; 4.4) montrent respectivement la convergence de L'énergie totale en fonction l'énergie de coupure et la convergence de L'énergie totale en fonction k points pour l'approximation GGA et LDA.

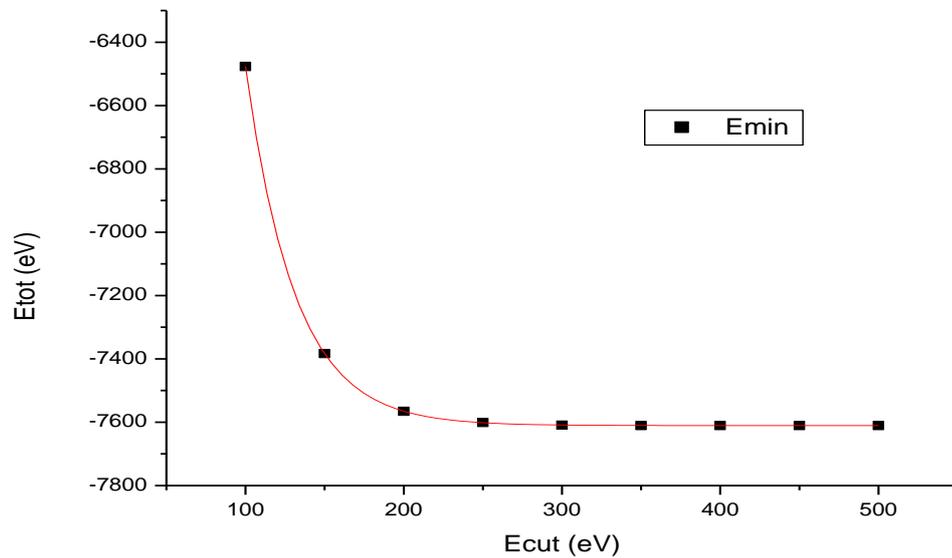


Figure 4. 3 convergence de L'énergie totale de NaGaTe2 en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour kpoints (28).

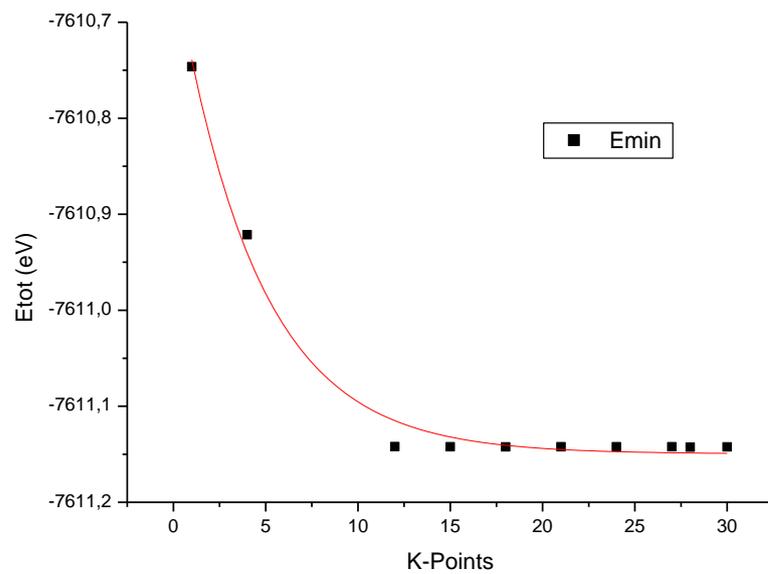


Figure 4. 4 convergence de l'énergie totale de NaGaTe2 en fonction du nombre de points K pour Ecut=500eV.

Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale égale à 10^{-6} eV. D'après les derniers résultats de calcul de l'énergie demande une énergie cinétique de coupure E_{cut} et un nombre de point K pour optimiser la structure et les résultats de convergence dans le tableau 4.2 :

Les valeurs de convergence	E_{cut} (eV)		N K-point	
	GGA	LDA	GGA	LDA
KAlTe ₂	500	500	24	24
NaGaTe ₂	500	500	28	28

Tableau 4. 2 Les valeurs de convergence de (KAlTe₂, NaGaTe₂) par l'approximation LDA et GGA

4.1.2 Optimisation des structures :

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 , nous avons consisté à déterminer a_0 , B_0 pour cela, on calcule l'énergie totale E_{tot} (eV) pour différentes valeurs du volume de la maille primitive, puis on ajuste les points E_{tot} (eV) calculés par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état donne :

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} [B (1-V_0/V) + (V_0/V) B' - 1] \quad (4.1)$$

Où, V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive et E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre sont donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

Le module de compression B_0 est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.2)$$

Avec :

B: Le module de compressibilité

B': La dérivée de B par rapport à la pression

V₀ : Le volume à l'équilibre de la maille élémentaire

a Détermination des paramètres de maille :

On doit varier les paramétrées des atomes dans la maille, en fonction de l'énergie totale, et la valeur minimale de celle. Ci correspond aux paramètres et position optimales. Le code de calcul CASTEP qu'utilise l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb Shanno « BFGS » [31]

- **Pour les deux composés KAlTe₂ et NaGaTe₂:**

Avec le code CASTEP et avec les critères suivant :

Force maximal = 0,001 eV/Å°

Energie = 1.10⁻⁶ eV/atm « GGA » et 1.10⁻⁶ eV/atm « LDA ».

Déplacement maximal = 5.10⁻⁴ Å.

Les structures sont optimisé par l'algorithme de « BFGS » et le tableau 4.3 regroupe les résultats des opérations d'optimisations des composés (KAlTe₂, NaGaTe₂) utilisant les deux approximations LDA et GGA.

L'optimisation	Avant l'optimisation	Après l'optimisation	
Les approximations		GGA	LDA
KAlTe ₂	7,050707	7,054795	6,837462
NaGaTe ₂	6,754095	6,663427	6,414259

Tableau 4. 3 Valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP du matériau (KAlTe₂, NaGaTe₂)

b Optimisation de volume :

Après avoir fixé les paramètres d'optimisation, nous suivons la même procédure pour l'optimisation du volume et détermination des paramètres de maille : On calcule l'énergie totale pour chaque valeur du volume et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les calculs sont effectués en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

- **KAlTe₂ :**

Le graphe d'optimisation du volume de la maille est représenté dans la figure (4.5) Les paramètres de maille optimisés sont reportés dans le tableau (4.4).

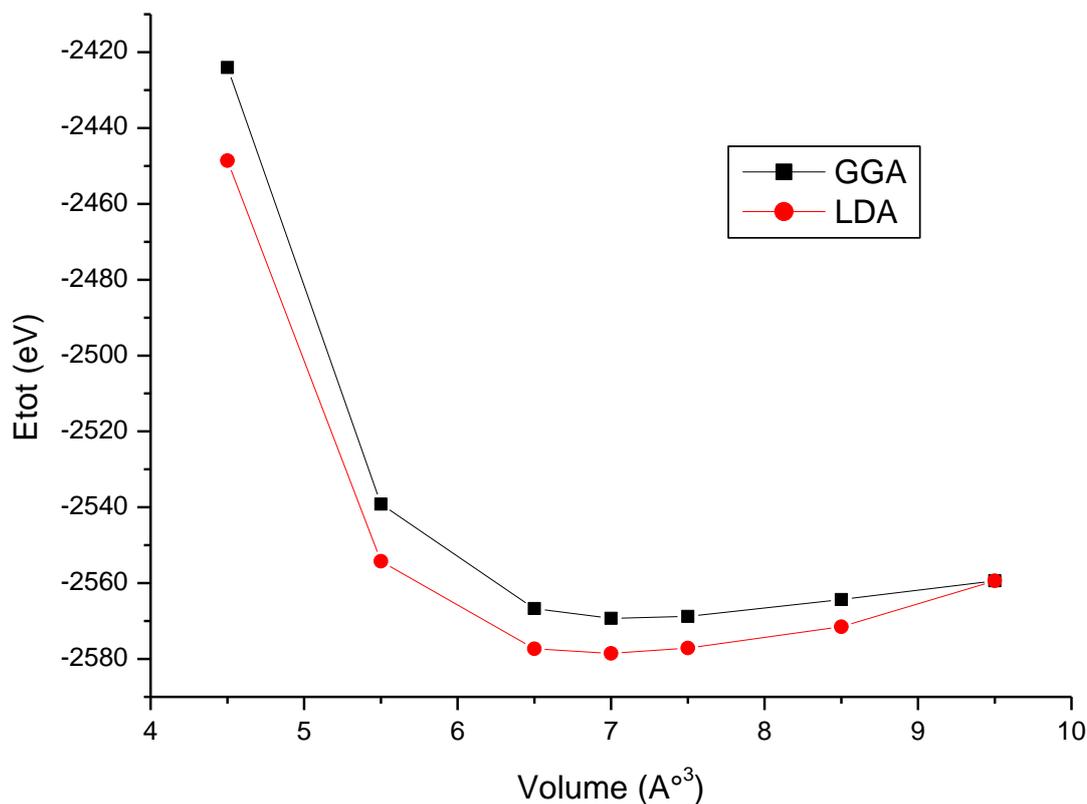


Figure 4. 5 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de KAlTe₂

Nous reportons dans le tableau 4.4 un récapitulatif des différentes valeurs des Paramètres a_0 , V , et une comparaison avec les résultats obtenus.

Méthode	a (Å)	V (Å ³)
GGA	7,054795	351,118
LDA	6,837462	319,657

Tableau 4. 4 Les propriétés structurales de KAlTe2 et les paramètres de maille.

Remarque : Les valeurs de paramètre de maille est généralement bonnes et en accord avec celles calculées par d'autres calculs expérimentales.

- **NaGaTe₂** :

Le graphe d'optimisation du volume de la maille est représenté dans la figure (4.6) Les paramètres de maille optimisés sont reportés dans le tableau (4.5).

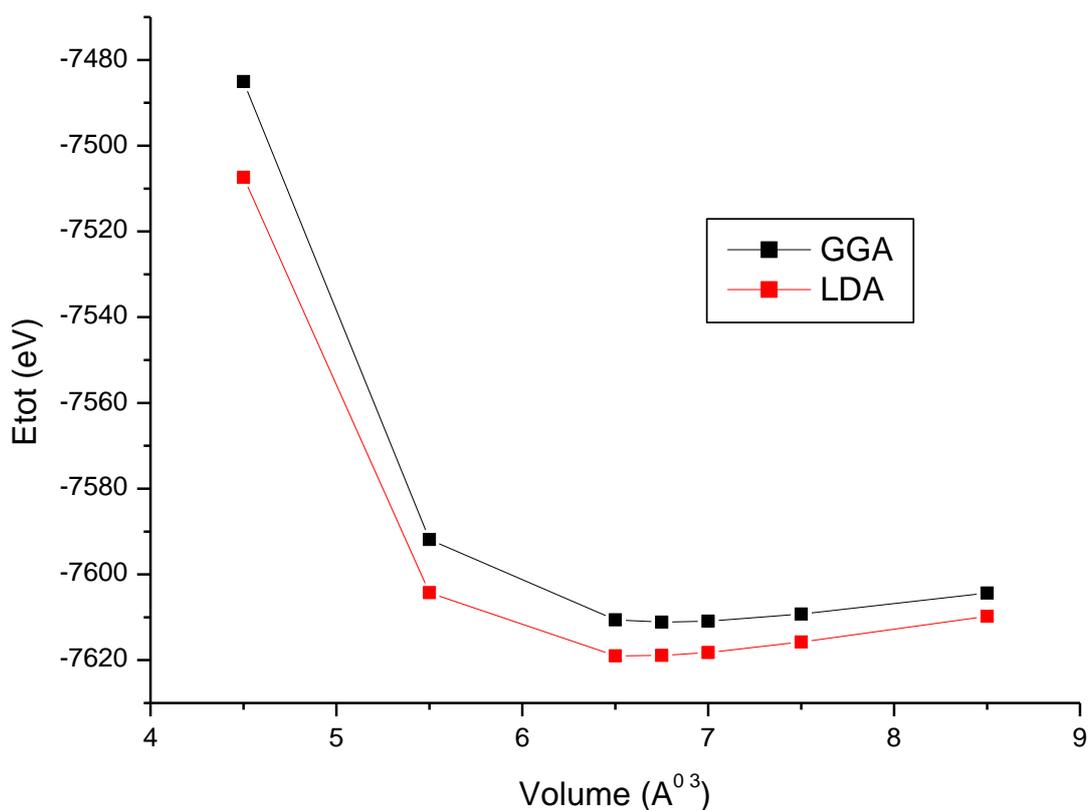


Figure 4. 6 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de NaGaTe2

Nous reportons dans le tableau 4.5 un récapitulatif des différentes valeurs des Paramètres a_0 , V , et une comparaison avec les résultats obtenus.

Méthode	a (Å)	V (Å ³)
GGA	6,663	295,807
LDA	6,414	263,868

Tableau 4. 5 Les propriétés structurales de NaGaTe₂ et les paramètres de maille.

Remarque : Les valeurs de paramètre de maille et le volume sont généralement bons celles calculées dans les références.

4.2 Les propriétés électroniques des composés (KAlTe₂, NaGaTe₂) :

Introduction :

Dans cette partie on présente les diagrammes des structures des bandes d'énergie et les densités d'états totales et partielles calculés pour les composés (KAlTe₂, NaGaTe₂).

4.2.1 La structure des bandes :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans un espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Nous avons étudié la structure de bandes des composés ABQ₂ (KAlTe₂, NaGaTe₂) en utilisant les deux approximations GGA et LDA, avec les paramètres de maille optimisée obtenus.

Les figures (4.7) (4.8) (4.9) et (4.10) représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la 1^{ère} zone de Brillouin associée à la structure zinc blende pour ABQ₂ (KAlTe₂, NaGaTe₂). Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une topologie similaire pour l'ensemble des quatre semi-conducteurs étudiés.

- Pour KAlTe₂:

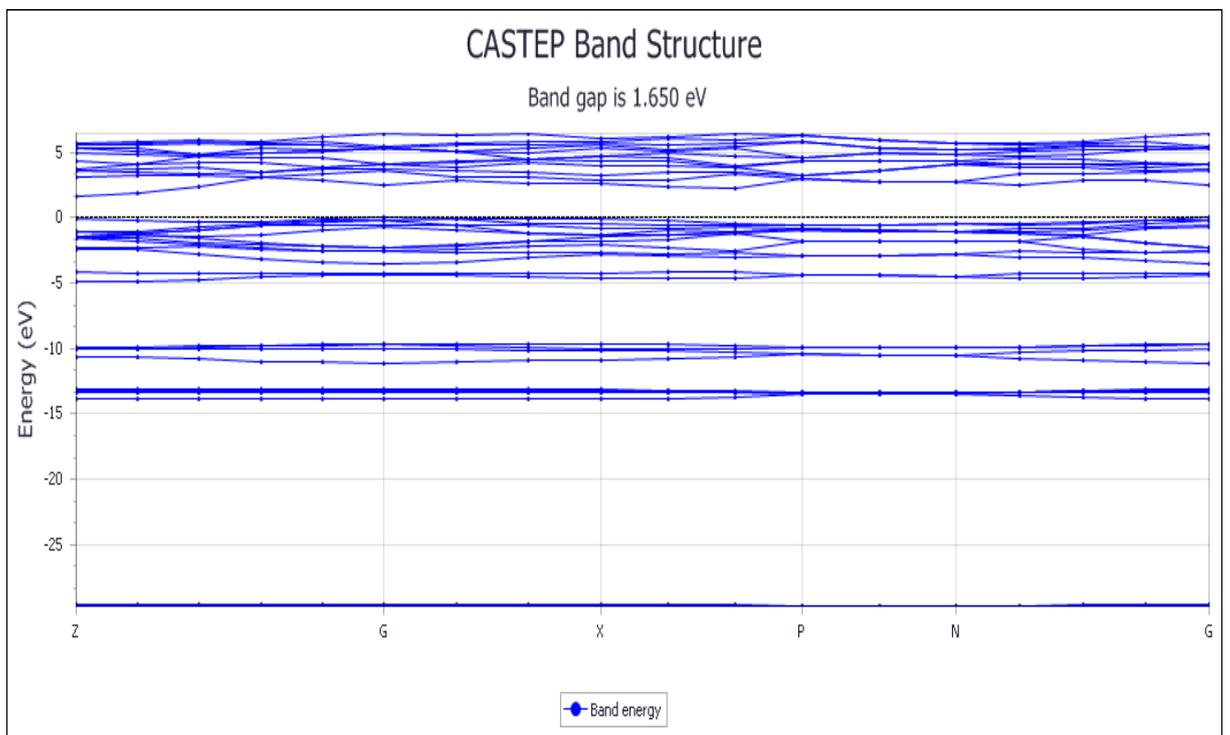


Figure 4. 7 La structure de bande de KAlTe2 en (GGA)

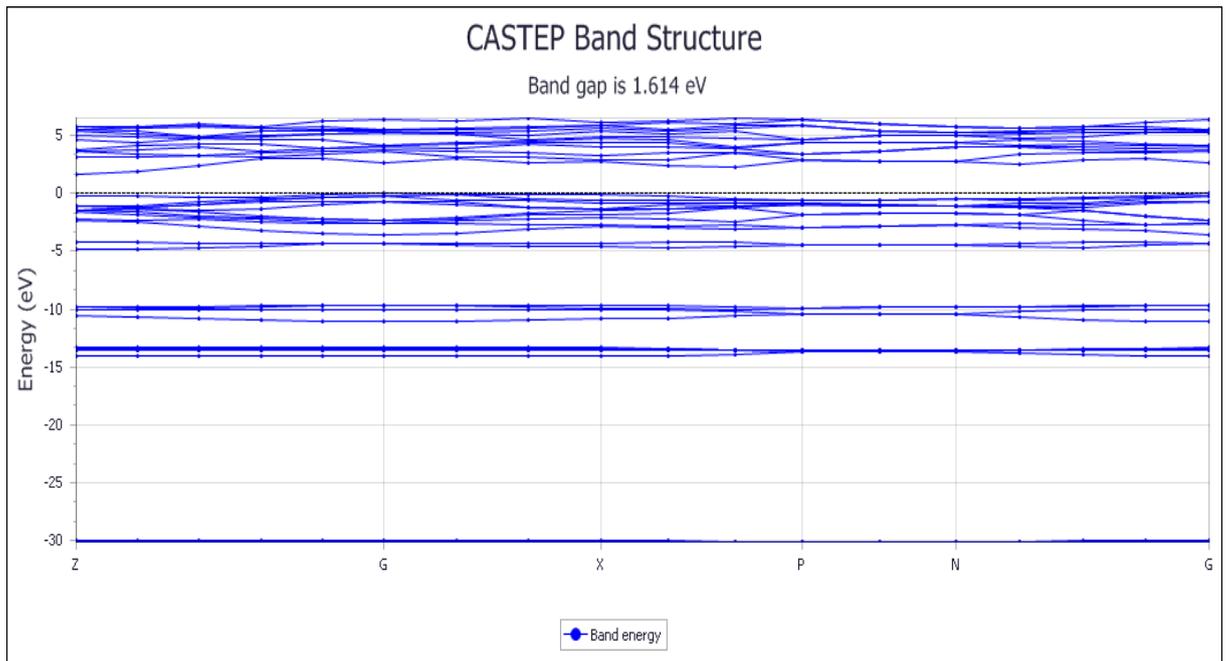


Figure 4. 8 La structure de bande de KAlTe₂ en (LDA)

Les figures (4.7) et (4.8) montre que le KAlTe₂ est un semi-conducteur d'un gap indirect égal à 1.65 eV.

- **Pour NaGaTe₂:**

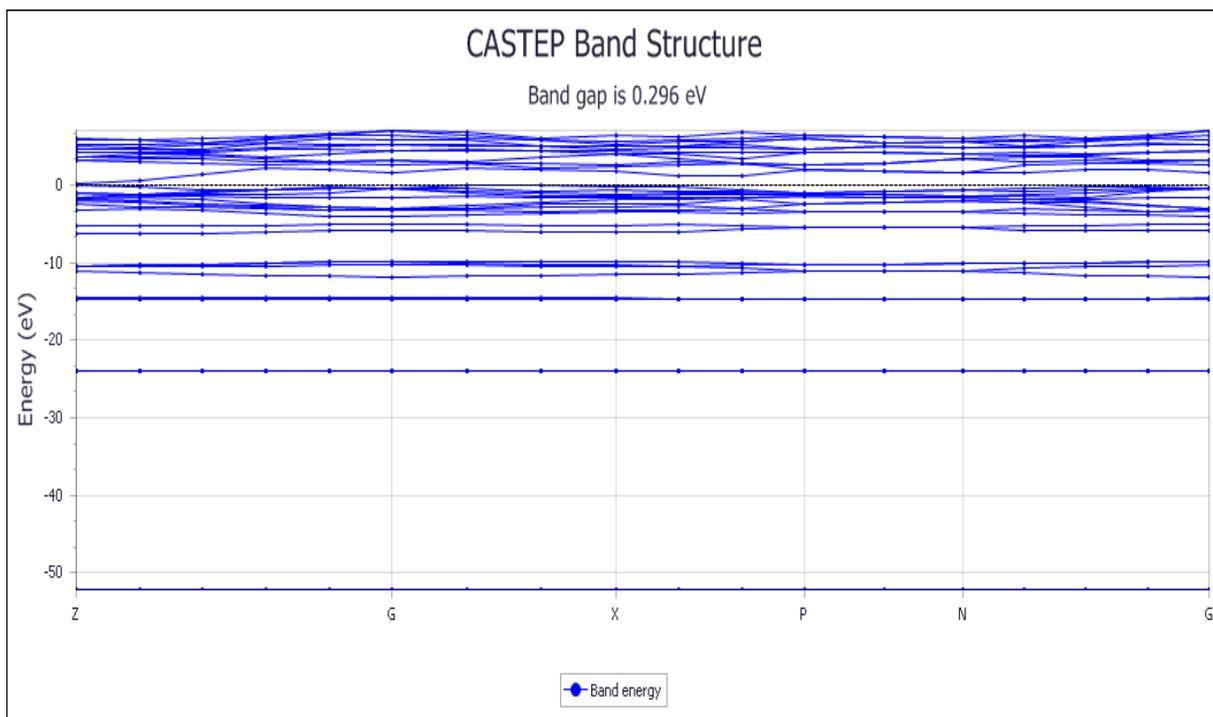


Figure 4. 9 La structure de bande de NaGaTe2 en (GGA)

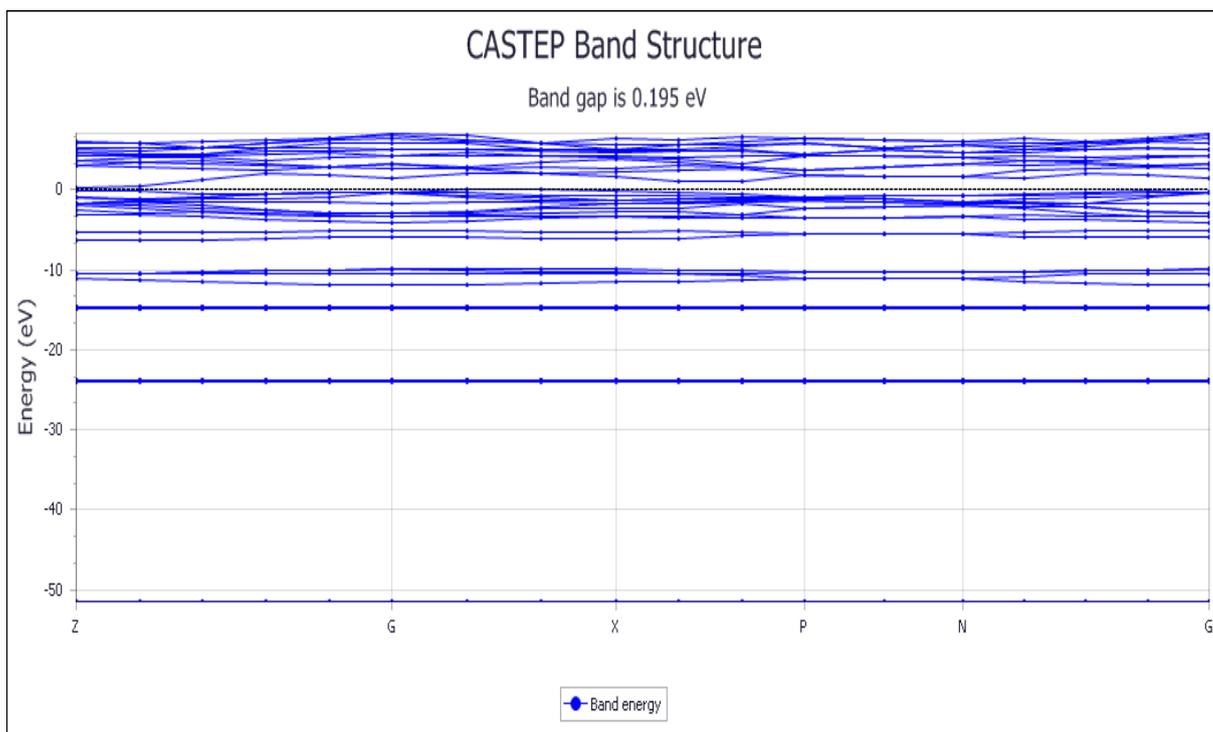


Figure 4. 10 La structure de bande de NaGaTe2 en (LDA)

Les figures (4.9) et (4.10) montre que le NaGaTe₂ est un semi conducteur d'un gap indirect égal à 0.3 eV.

Comme pour tous les semi-conducteurs, ils se caractérisent par leur bande interdite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction, aussi l'énergie maximale de la bande de valence et l'énergie minimale de la bande de conduction se situe au point G ces composés sont des semi-conducteurs à gap indirect.

L'examen de la structure de bande montre que la bande de valence se situe dans le domaine énergétique [-30 eV, 0], [-24 eV, 0] respectivement pour KAlTe₂ et NaGaTe₂, la bande de conduction débute à partir presque de 1.65 et 0.29 eV respectivement pour KAlTe₂ et NaGaTe₂. Ces valeurs représentent aussi la largeur de la bande interdite Eg.

Les valeurs d'énergies de transition inter-bandes selon la direction de haute symétrie est reportées dans le tableau (4.6), et sont comparées à d'autres études théoriques utilisant les mêmes approximations d'échange-corrélation (GGA) et (LDA) ainsi qu'aux résultats expérimentaux.

Composés	Gap (eV)	GGA	LDA	Expérimentale
KAlTe ₂	indirect	1.614	1.650	1.695
NaGaTe ₂	Indirect	0.296	0.195	0.202

Tableau 4. 6 Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour KAlTe₂ et NaGaTe₂

4.2.2 La densité d'états électronique :

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles des composés ABQ₂ (KAlTe₂, NaGaTe₂) en utilisant les approximations GGA et LDA.

- **Pour KAlTe₂ :**

La densité d'états totale (DOS) et partielle de KAlTe_2 à l'équilibre est exposée à les figures suivantes :

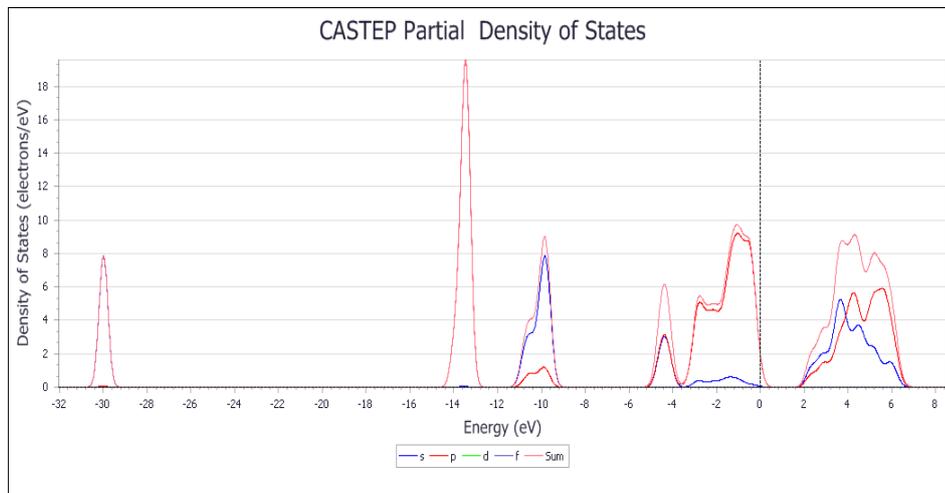


Figure 4.11 Profil de DOS partiel de KAlTe_2

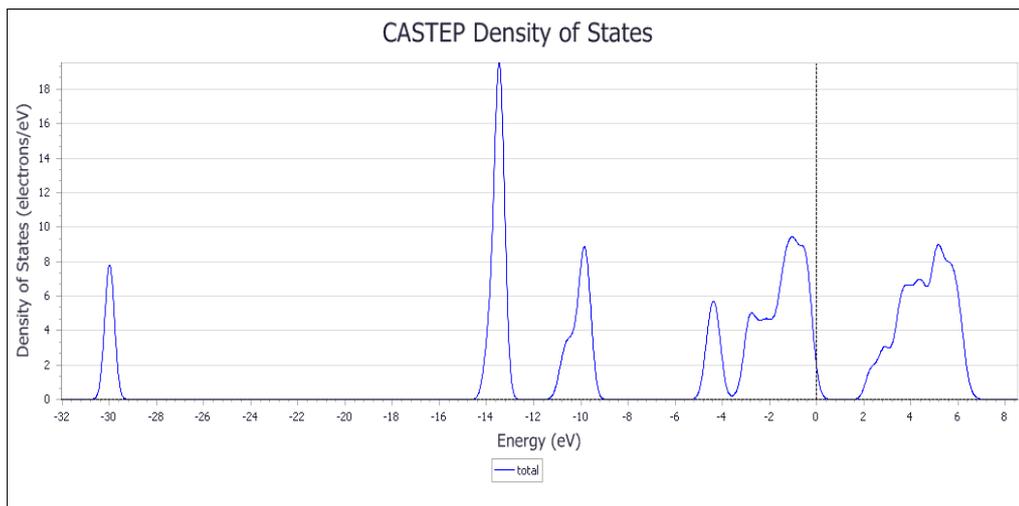


Figure 4.12 Profil de DOS totale de KAlTe_2

D'après les figures 4.11 et 4.12 nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, trois régions de valence importantes appelées : BV1, BV2 et BV3

- La première bande de valence (BV1) est située entre (-29 eV, - 31 eV). Dans cette région la contribution de l'orbitale s et p de (Al) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s et p de (K).

- Les deuxième et troisième bande de valence (BV2) et (BV3) sont situées entre (-15 eV, -9 eV) et (-5 eV, 0 eV). Elle provient avec une forte participation de l'orbitale p de (Al) et la deuxième est celle des deux orbitaux s et p de (K).

La bande de conduction BC est formée principalement des orbitaux s et p de (Te).

- Pour NaGaTe₂:

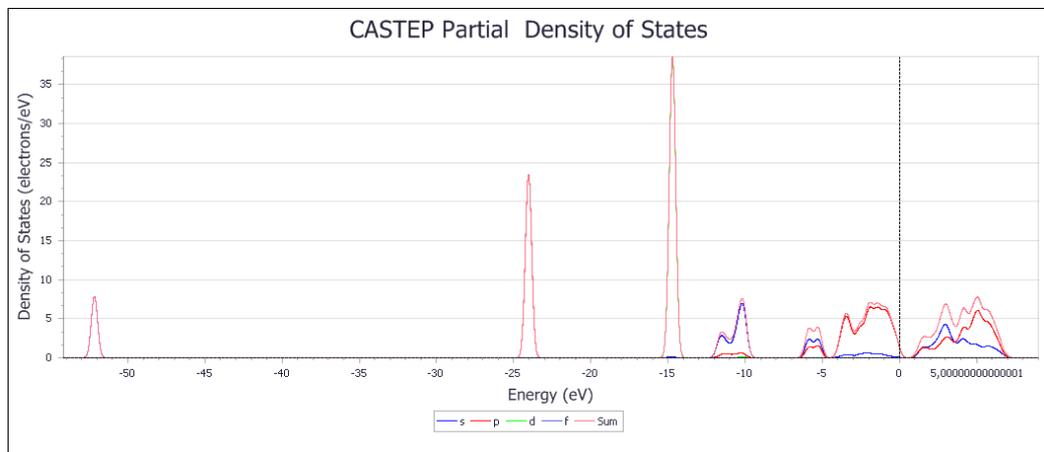


Figure 4. 13 Profile de DOS totale de KAlTe₂

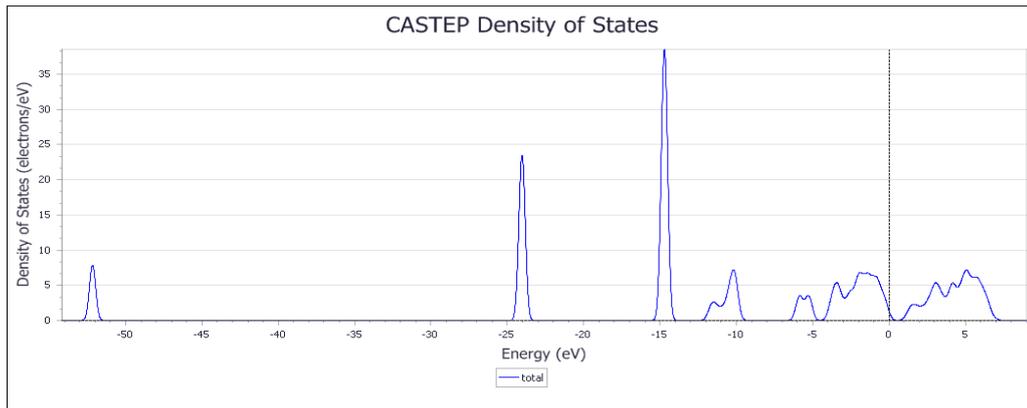


Figure 4. 14 Profile de DOS totale de NaGaTe2

D'après les figures 4.13 et 4.14 nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, trois régions de valence importantes appelées : BV1, BV2 et BV3

- La première bande de valence (BV1) est située entre (-24 eV,- 23 eV). Dans cette région la contribution de l'orbitale s et p de (Ga) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s et p de (Na).
- Les deuxième et troisième bande de valence (BV2) et (BV3) sont situées entre (-16 eV, -9 eV) et (-6.5 eV, 0 eV). Elle provient avec une forte participation de l'orbitale p de (Ga) et la deuxième est celle des deux orbitaux s et p de (Na).

La bande de conduction BC est formée principalement des orbitaux s et p de (Te).

4.3 Les propriétés optiques :

Le calcul direct des propriétés optiques basé sur les résultats de structure de bande en relation avec la compréhension plus profonde de la structure électronique. Toutefois, le calcul direct des propriétés optiques exige une grille dense de points k.

Dans des structures particulières, la dépendance énergétique de propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence (énergie) dépendante des propriétés optiques. Ces dernières sont automatiquement générées par le code de calcul *ab initio* basé sur la méthode DFT et utilisés pour calculer les propriétés optiques des cristaux.

Le code CASTEP permet de calculer les propriétés optiques des solides qui sont dues aux transitions électronique et en utilisant l'approximation GGA et LDA.

4.3.1 La Fonction diélectrique :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (4.3)$$

Lors de calculs des propriétés optiques, il est courant d'évaluer la constante diélectrique complexe ϵ et ensuite exprimer les autres propriétés optiques en fonction de celle-ci.

Les figures 4.15, 4.16, reportent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de $\epsilon(0)$ respectivement pour les composés ABQ2 (KAlTe₂, NaGaTe₂) calculée dans la direction.

- Pour KAlTe₂ :

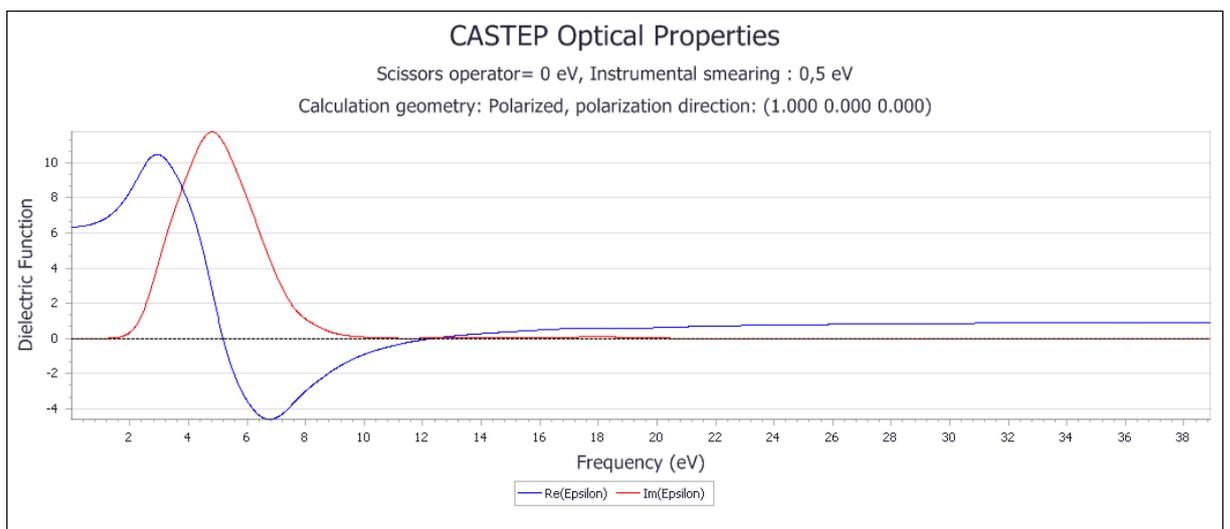


Figure 4. 15 La fonction diélectrique de KAlTe₂ pour l'approximation GGA et LDA

- Pour NaGaTe₂ :

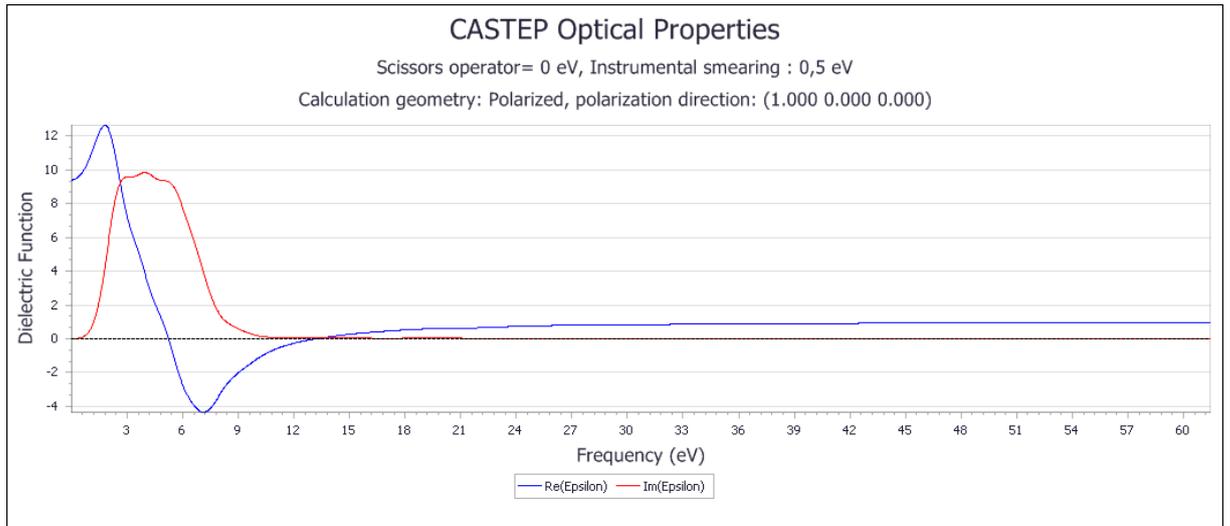


Figure 4. 16 La fonction diélectrique de NaGaTe₂ pour l'approximation GGA et LDA

Les valeurs de la partie réelle $\epsilon(0)$ pour chaque composé sont regroupées dans le tableau suivant :

La fonction diélectrique	$\epsilon(0)$			
	Approximation	GGA	LDA	Expérimental
KAlTe ₂		98.35 %	96.22 %	11, 459
NaGaTe ₂		93.55 %	89.56 %	13, 419

Tableau 4. 7 Les valeurs de la partie réelle de $\epsilon(0)$ pour les composés ABQ₂ (KAlTe₂, NaGaTe₂)

A partir des courbes précédentes de la fonction diélectrique, on calcule les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction.

4.3.2 L'indice de réfraction :

$$N=n+ik \quad (4.4)$$

CASTEP peut calculer les propriétés optiques des solides qui sont dues aux transitions électroniques. Dans le vide, N est réel et égal à l'unité. Pour les matériaux transparents, il est purement réel, la partie imaginaire étant liée au coefficient d'absorption.

La variation de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k est fonction de l'énergie. Ces grandeurs sont calculées pour des propagations parallèles à la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie

pour ABQ₂ (KAITE₂, NaGaTe₂) est représentée respectivement sur les figures suivantes :

- KAITE₂ :

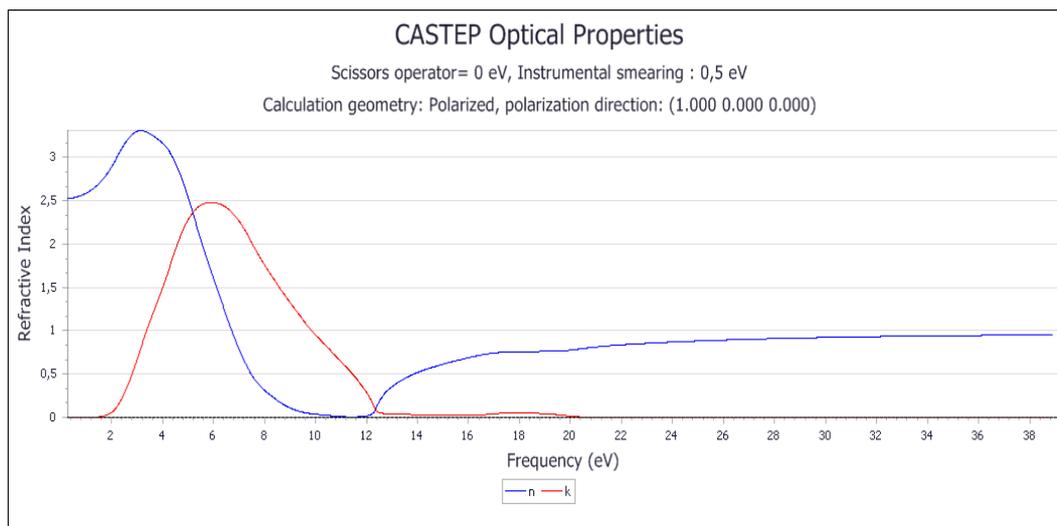


Figure 4. 17 L'indice de réfraction de KAlTe2 pour l'approximation GGA et LDA

- **NaGaTe₂ :**

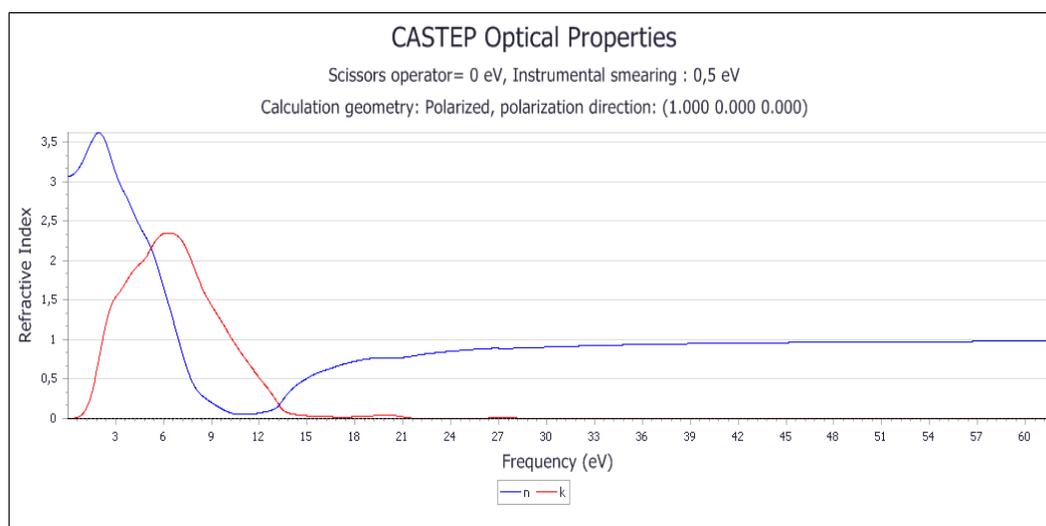


Figure 4. 18 : L'indice de réfraction de NaGaTe2 pour l'approximation GGA et LDA

Les valeurs des indices de réfraction $n(0)$ sont regroupées dans le tableau suivant :

Composés	n (0)		
	GGA	LDA	Expérimental
KAlTe ₂	98.36 %	97.35 %	3,41
NaGaTe ₂	98.56 %	92.78 %	3,63

Tableau 4. 8 les valeurs des indices de réfraction n(0).

4.3.3 L'absorption :

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} \quad (4.5)$$

Le coefficient d'absorption indique la fraction d'énergie perdue par l'onde lorsqu'elle traverse le matériau, de sorte que l'intensité à la distance X de la surface est

$I_x = I_0 e^{(-2\pi\alpha x)}$, où I_0 est l'intensité de la lumière incidente.

Dans les figures suivantes on montre le spectre du coefficient d'absorption calculé le long d'une direction pour ABQ₂ (KAlTe₂, NaGaTe₂) dans la structure cubique.

- **KAlTe₂** :

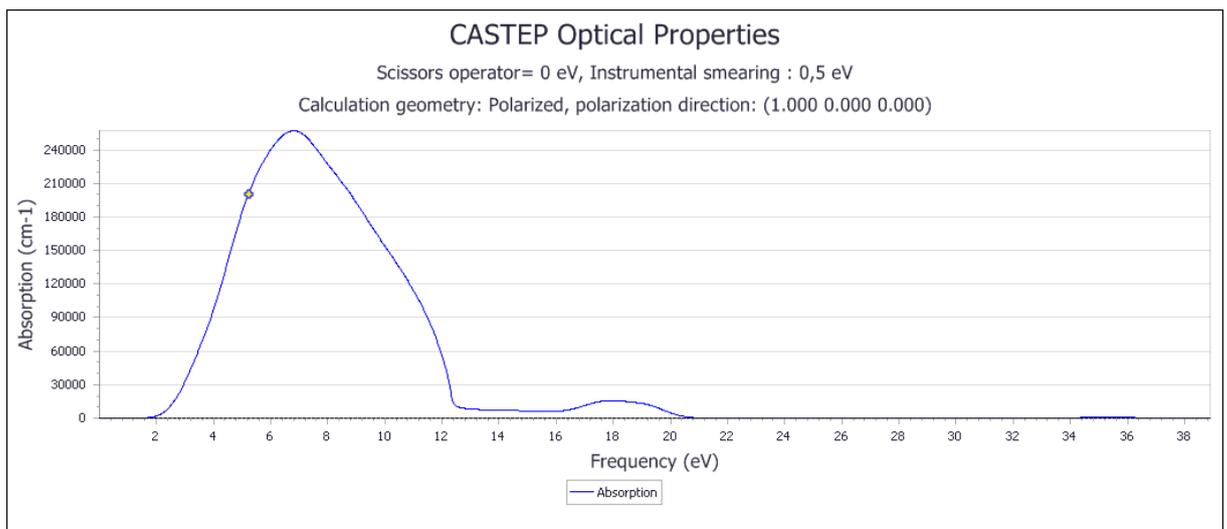


Figure 4. 19 L'absorption de KAlTe₂ pour l'approximation GGA et LDA

- **NaGaTe₂** :

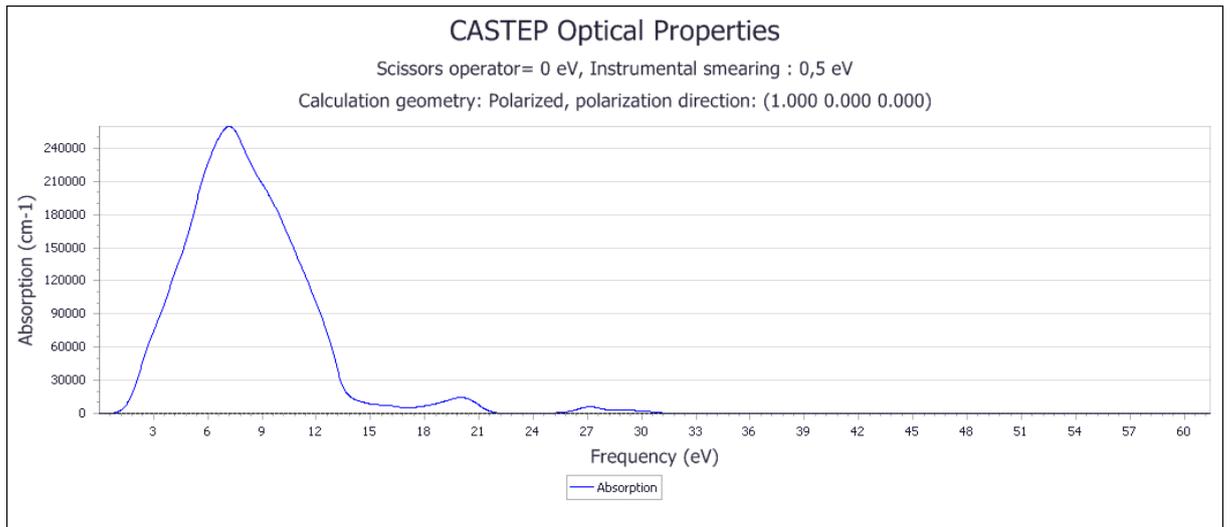


Figure 4. 20 L'absorption de NaGaTe2 pour l'approximation GGA et LDA

La valeur maximale se situe dans l'intervalle de 3 et 12 eV, dans cet intervalle l'absorption est très forte.

Les valeurs des coefficients d'absorption α_0 sont regroupées dans le tableau suivant :

coefficient d'absorption	α_0 (cm ⁻¹)	
	GGA	LDA
Les approximations		
KAlTe ₂	257407,38	253284,23
NaGaTe ₂	269221,95	257098,47

Tableau 4. 9 Les valeurs des coefficients d'absorption α_0

4.3.4 La réflectivité :

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \quad (4.6)$$

Le coefficient de réflexion R peut être obtenu pour le cas simple d'incidence normale sur une surface plane en faisant correspondre les champs électriques et magnétiques à la surface.

Nous avons calculé le spectre de la réflectivité pour l'ensemble de nos composés ABQ₂ (KAlTe₂, NaGaTe₂) représentent dans les figures suivantes :

- **KAITE₂** :

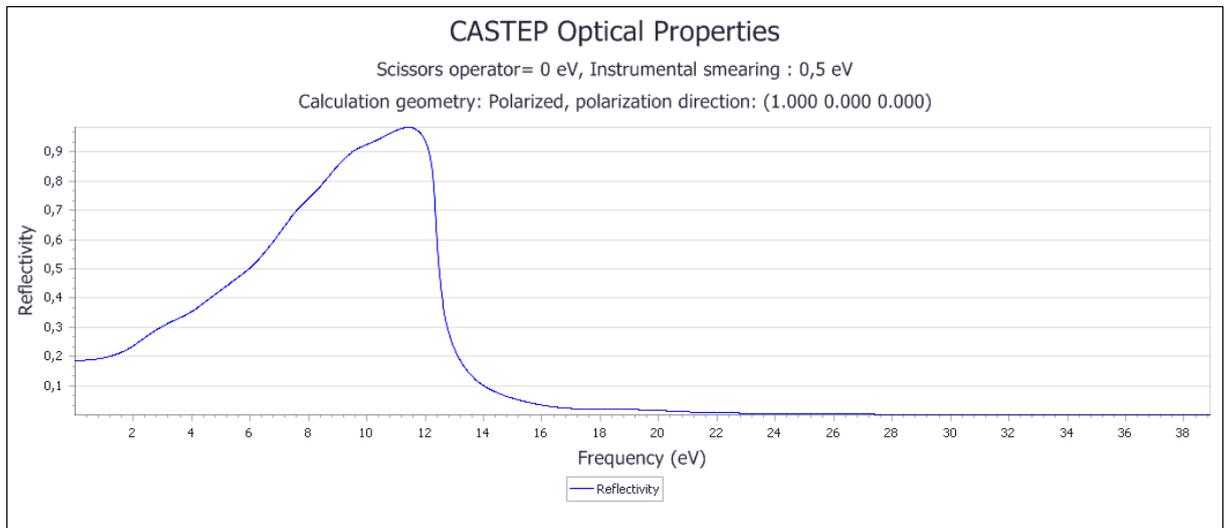


Figure 4. 21 La réflectivité de KAITE₂ pour l’approximation GGA et LDA

- **NaGaTe₂** :

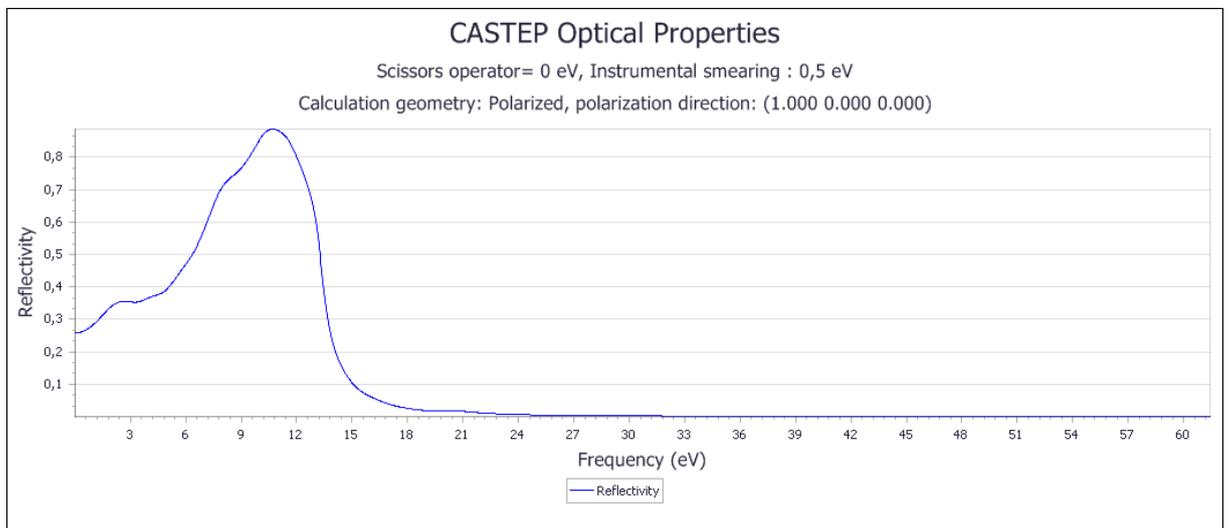


Figure 4. 22 La réflectivité de NaGaTe₂ pour l’approximation GGA et LDA

Les valeurs des coefficients de réflectivité $R_{(0)}$ sont regroupées dans le tableau suivant :

coefficients de réflectivité	R(0)	
	GGA	LDA
Les approximations		
KAlTe ₂	0,983516	0,978085
NaGaTe ₂	0,887864	0,883653

Tableau 4. 10 Les valeurs des coefficients de réflectivité R(0)

4.3.5 La Conductivité optique et la fonction perte d'énergie :

a La Conductivité :

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = \frac{-i\omega(\varepsilon-1)}{4\pi} \quad (4.7)$$

Une autre grandeur fréquemment utilisée pour exprimer les propriétés optiques est la conductivité optique, $\sigma(\omega)$.

La conductivité optique est généralement utilisée pour caractériser les métaux, mais CASTEP vise davantage les propriétés optiques des isolants et des semi-conducteurs. La principale différence entre les deux est que les transitions intra-bandes jouent un rôle important dans la partie IR du spectre optique des métaux et ces transitions ne sont pas du tout considérées dans CASTEP.

Nous avons calculé le spectre de la conductivité pour l'ensemble de nos composés ABQ₂ (KAlTe₂, NaGaTe₂) représentent dans les figures suivantes :

- KAlTe₂ :

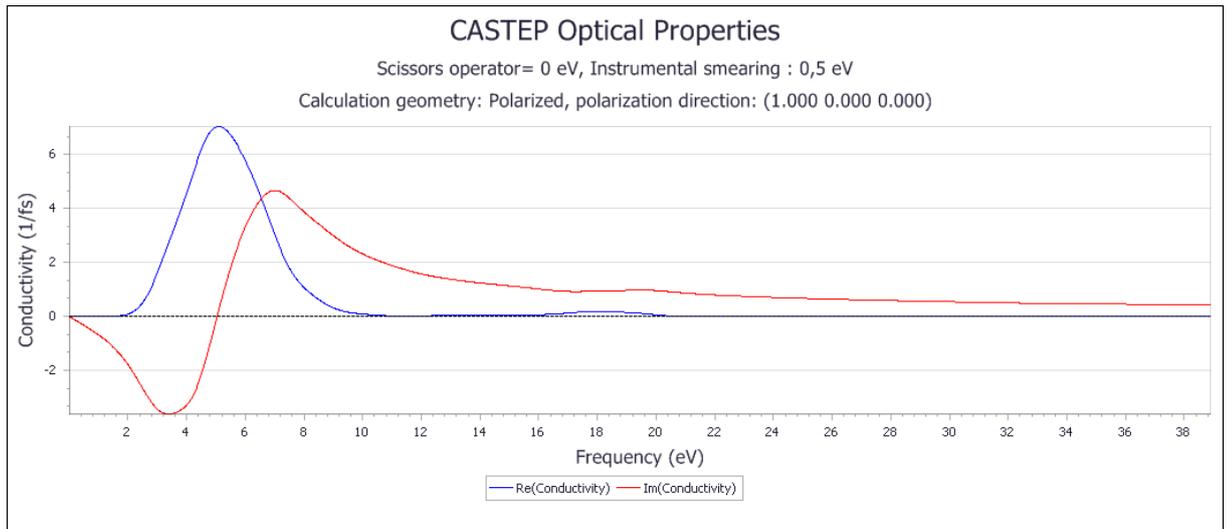


Figure 4. 23 La conductivité de KAlTe2 pour l'approximation GGA et LDA

- **NaGaTe₂ :**

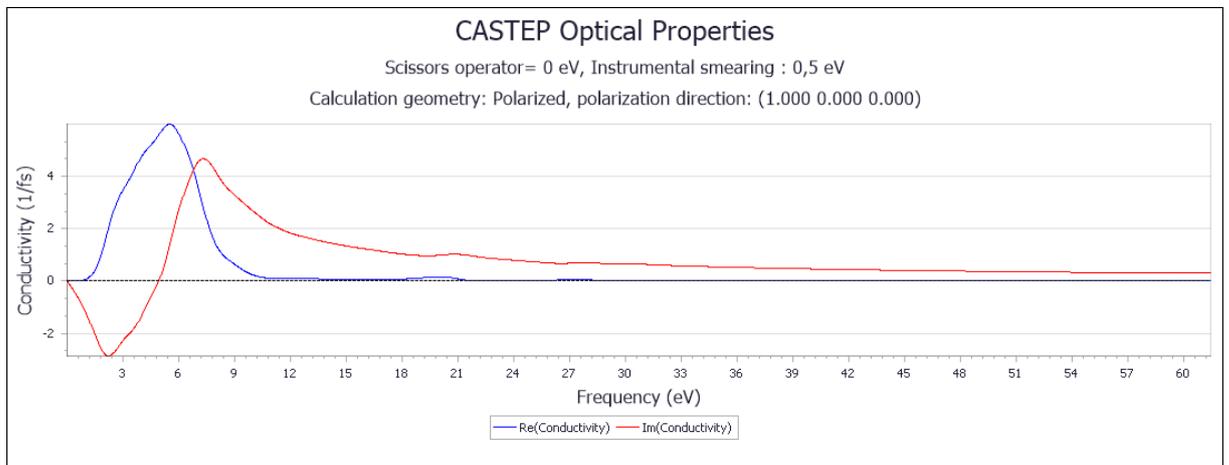


Figure 4. 24 La conductivité de NaGaTe2 pour l'approximation GGA et LDA

b La fonction perte d'énergie :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right) \quad (4.8)$$

Une autre propriété qui peut être calculée à partir de constant diélectrique complexe est la fonction de perte d'énergie. Il décrit l'énergie perdue par un électron traversant un matériau diélectrique.

- **KAlTe₂** :

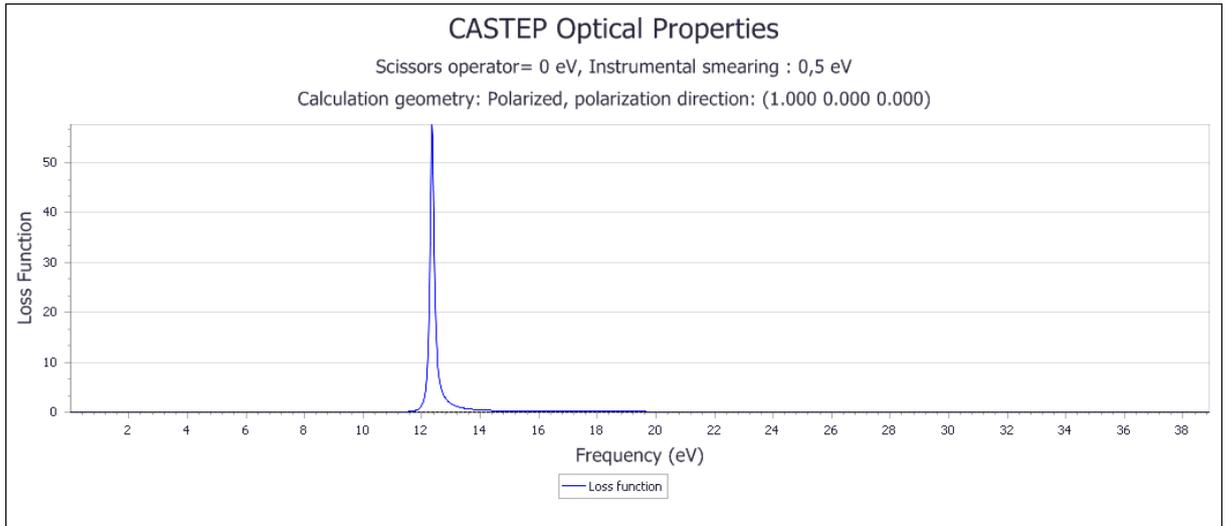


Figure 4. 25 La fonction de perte de KAlTe₂ pour l'approximation GGA et LDA

- **NaGaTe₂** :

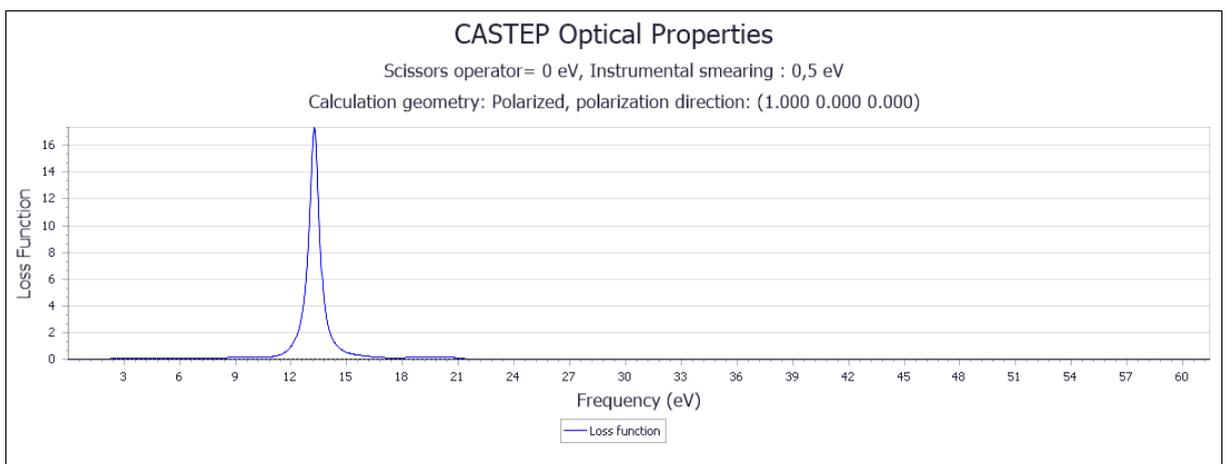


Figure 4. 26 La fonction de perte de NaGaTe₂ pour l'approximation GGA et LDA

Les valeurs des coefficients de conductivité et la fonction des pertes sont regroupées dans le tableau suivant :

L'approximation	La Conductivité		La Fonction perte	
	GGA	LDA	GGA	LDA
KAlTe ₂	6.35	6.51	12.8	12.2
NaGaTe ₂	5.45	5.57	13.4	12.9

Tableau 4. 11 Les valeurs des coefficients de conductivité et la fonction des pertes pour les deux composés (KAlTe₂, NaGaTe₂)

4.3.6 Connexion aux observables expérimentaux :

Expérimentalement, les paramètres optiques les plus accessibles sont les coefficients d'absorption, $\alpha(\omega)$ et de réflexion, $R(\omega)$. En principe, étant donné la connaissance de ces deux grandeurs, les parties réelle et imaginaire de N peuvent être déterminées par les équations :

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c}, \quad R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2}, \quad \text{et } \epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = N^2$$

Et permet l'expression en termes de constante diélectrique complexe. Cependant, en pratique, les expériences sont plus compliquées que le cas de l'incidence normale considérée ci-dessus. Les effets de polarisation doivent être pris en compte et la géométrie peut devenir assez complexe (par exemple, transmission à travers des films multicouches ou incidence sous un angle général).

CASTEP prend en charge les calculs polarisés en spin des propriétés optiques pour les systèmes magnétiques. Seules les transitions entre les états ayant le spin sont autorisées.

CASTEP prend en charge les calculs polarisés en spin des propriétés optiques pour les systèmes magnétiques. Seules les transitions entre les états ayant la même

rotation sont autorisées. Pour une discussion plus générale de l'analyse des données optiques, voir Palik (1985).

4.3.7 Connexion à la structure électronique

L'interaction d'un photon avec les électrons dans le système est décrite en termes de perturbations dépendant du temps des états électroniques de l'état fondamental. CASTEP fournit actuellement deux approches pour les calculs de propriétés optiques ; l'un est basé sur des orbitales Kohn-Sham standard de DFT et l'autre utilise une théorie DFT (TD-DFT) dépendant du temps plus précis mais beaucoup plus longue en temps

Conclusion :

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés KAlTe_2 et NaGaTe_2 par les deux approximations (GGA et LDA) en utilisant la technique du pseudo-potentiel (PP) et la méthode de la basse des ondes planes (PW) et cela dans le cadre de la DFT implémentée par le code CASTEP. Un sommaire de nos résultats et comme suit :

- **Propriétés structurales :**

Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes *ab initio* et les données expérimentales.

Nous avons calculé le paramètre de maille, le volume et ils sont bon avec d'autre calculs.

- **Propriétés électroniques :**

Nos calculs montrent les composés KAlTe_2 et NaGaTe_2 sont des gaps indirects.

Les valeurs calculées du gap de ces composés en utilisant les approximations GGA et LDA sont plus proches avec ceux d'autre calcul *ab initio*.

- **Propriétés optiques :**

Nous avons calculé les propriétés optiques linéaires telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, le coefficient de réflectivité et l'indice de réfraction, la conductivité et la fonction des pertes électroniques.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états) et optique (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction..) des composés KAlTe_2 et NaGaTe_2 par la méthode pseudo-potential (PP) et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, on le traite avec deux approximations : la densité locale (LDA) et l'approximation gradient généralisée (GGA), implémentée dans le code CASTEP.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants:

Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés telles que le volume à l'équilibre, le module de compressibilité par rapport à la pression ont été calculées et comparées aux résultats théoriques obtenus précédemment.

Nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes théorique et les résultats expérimentaux existant.

Ensuite, nous avons déterminée les propriétés électroniques indiquent que la structure de bandes. Le calcul des structures de bandes confirme la nature indirecte du gap des composés (KAlTe_2 , NaGaTe_2). Les DOS nous ont permis de scruter les différents modes de coordination des deux composés.

Pour étudier le comportement des semi-conducteurs KAlTe_2 et NaGaTe_2 vis-à-vis la lumière, nous avons calculé leur propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption, indice de réfraction ...

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code CASTEP il s'avère que ce programme est un code très puissant qui permet la prédiction tout les propriétés physiques des matériaux.

Bibliographie

- [1]. S-H. Wei, S.Chen and X.G .Gong, Phys. Rev B 75,205209(2007).
- [2]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [3]. V. G Dmitriev., G. G, Gurzadyhan., and D. N, Nikogosyan. [Handbook of Nonlinear Optical crystal] Springer, New York, (1999).
- [4]. S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard et al. Z. Kristallogr. 220, 576 (2005)
- [5]. PANKOVE, J.L., Optical processes in semiconductors, Dover publications Inc. (1971)
- [6]. Henry Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, 1987.
- [7]. S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- [8]. P.A.M.Dirac, Proc.Roy.Soc (London) 123, (1929) 714
- [9]. E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [10]. M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physique., 84, (1927) 457.
- [11]. W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133 (1965)140.
- [12]. C.Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [13]. L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev. 145, (1966) 561.
- [14]. P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, (1927) 542.
- [15]. D. M. Ceperley and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett. 45, (1980) 566.
- [16]. L .Heldin and B .I .Lundqvist . J .Phys. C: Solid state Phys. 4, (1971) 2064.
- [17]. A. Zunger and A. J. Freeman Phys. Rev. B 16, (1977) 2901.
- [18]. A.Zunger and A. J.Freeman, Phys.Rev. B 15, (1977) 4716.

- [19]. V .L .Moruzzi, J .F .Janak, and A.R .Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon, New York (1978).
- [20]. J .C .Slater, Phys. Rev. 81, (1951) 385.
- [21]. K .Schwarz, Phys. Rev. B 5, (1972) 2466.
- [22]. P.M.Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp.1, (1967) 567.
- [23]. Mr Pierre-Yves Prodhomme, Thèse de Doctorat " Étude *ab-initio* des alignements de bandes dans les empilements métal-oxyde-semiconducteur" l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2008).
- [24]. C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, A Primer in Density Functional Theory (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003).
- [25]. F. Bloch. Z. Phys., 59 (1929) 208. [5] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, Physiques des Solides (traduit par Franck Biet et Hamid Kachkachi) (EDP Sciences, France 2002).
- [26]. David J. Singh and Lars Nordstrom 'Plane-Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method (Springer Science, New York, USA 2006).
- [27]. N.Ashoft and N.Mermin, Physique des solides (EDP Sciences, 2002).
- [28]. F. D. Murnaghan, N. Acad. Sci. U. S. A. 30, 5390 (1994)
- [29]. J. P Perdew. K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865(1996).
- [30]. H. C. Andersen, « Molecular dynamics simulations at constant perssure and /or Temperature »,J .Chem.P hys.7 2, 2384- 2393(1980).
- [31]. D. M. Cerperley, B. J. Alder, «Ground state of the electron gas by a stochastic method», Phys Rev.Lett., 45, 566-569(1 980).