

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : **Physique Appliquée**

Thème :

Calcul *ab initio* des propriétés physico-chimiques de
matériaux ternaires « CuAlTe_2 »

Présenté par :

Bensaada Ichrak

Abdellaoui Aziza

Soutenu le 15 /07 / 2019 devant le jury composé de :

GUESMIA	Abdelkader	MCB	U.Blida1	Président
SIDOUMOU	Mohamed	MCA	U.Blida1	Encadreur
AIAD	Rachid	MAA	U.Blida1	Examineur

Blida1-2018/2019

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*A Toute la famille **BENSAADA***

*A mes très chers parents « mon père **MOHAMED** » et « ma mère **YOUSFI KHEIRA** » qui m'ont toujours encouragé et poussé à faire tout mon possible pour arriver jusque là. je les remercie d'avoir pu trouver le courage de me supporter pendant toutes ces années.*

A ma chère sœur :

*« **YOUSRA** »*

A mes chers frères :

*« **TAYEB et ABDELHAMID** »*

*A mes très chères grands-parents « **TAYEB et BAKHTA** »*

*A mon Amie Intime « **ABDELLAOUI AZIZA** »*

*A mon petit cousin « **AHMED BADR** »*

A mes chères tantes

Pour finir, je dédie ce travail à tous les collègues et les amis pour les beaux moments.

BENSAADA ICHRAK

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à **ma mère**...*

*A **mon père**, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger. Que dieu les gardes et les protège.*

*A mes frères : « **WALID et LOTFI** »*

*A mes sœurs : « **KHAWTHER et NESSMA** »*

*A ma chère tante « **ZOUBIDA** »*

*A ma chère « **BENSAADA ICHRAK** »*

*A mon fiancé « **MOHAMED** »*

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime

ABDELLAOUI AZIZA

Remerciements

Ce travail a été effectué au niveau de l'Université SAAD DAHLAB de BLIDA1

Nous remercions avant tout, à ALLAH le tout puissant qui nous a donné la volonté, la santé et la patience durant toutes ces longues années d'études afin que nous puissions arriver à ce stade.

Nous remercions aussi très chaleureusement, le professeur MOHAMED SIDOUMOU de l'Université de Blida qui a eu l'amabilité de nous encadrer pour la réalisation de ce travail et pour toute l'aide et les conseils qu'ils nous ont prodigués 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 « Monsieur GUESMIA Abdelkader » et « Monsieur AIAD Rachid » pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'évaluer ce travail.

Nous vouons une immense gratitude à toute la famille « BENZAADA » et « ABDELLAOUI » pour le soutien qu'elle a apporté pendant toutes ces années, en particulier nous très chers parents et nous frères.

Aussi tous les collègues et les amis pour les beaux moments.



ملخص

في هذا البحث، تم استخدام طريقة الموجة الطائرة في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية لمركبات ABQ₂ (Q=Te ؛ B = Al ، A = Cu) من مراحل رباعي الزوايا ومكعب. لتحديد التبادل وإمكانية الارتباط، استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA). تم حساب معلمات الشبكة، والمواقع الذرية، وهيكل الشريط والخصائص البصرية لهذه المركبات الثلاثية في حالة الأرض. تُظهر هيكل الشريط وكثافة الحالة أن هذه المواد ثلاثية الطور ثلاثية الأبعاد من CuAlTe₂ هي أشباه الموصلات فجوة مباشرة، في حين أن مركبات CuAlTe₂ من الطور المكعب معدن، وأن النتائج التي تم الحصول عليها تتفق مع النتائج التجريبية المتاحة. الكلمات المفتاحية: DFT، اشباه الكمونات، الامواج المستوية، الخصائص البنيوية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص المرورية، الخصائص الضوئية.

Résumé

Dans ce mémoire, on a utilisé la méthode des ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les propriétés structurales, électroniques, et optiques des composés ABQ₂ (A= Cu ; B=Al ; Q=Te) de phases tétragonale et cubique. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les paramètres de maille, les positions atomiques, la structure de bande et les propriétés optiques de ces composés ternaires ont été calculés à l'état fondamental. Les structures de bandes et les densités d'états montrent que ces matériaux ternaires CuAlTe₂ de phase tétragonale est un semi-conducteur à gap direct, tandis que les composés CuAlTe₂ de phase cubique est un métal, et les résultats obtenus accord aux les résultats expérimentaux disponibles.

Mots clé : DFT, ondes planes, pseudo-potentiels, propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés mécaniques, propriétés optiques.

Abstract

In this thesis, we used the plane wave method in the framework of the density functional theory (DFT) to study the structural, electronic, elastic and optic properties of the ABQ₂ compounds with A = Cu , B = Al, and Q =Te. For the determination of the exchange and correlation potential, we used the generalized gradient approximation (GGA). The calculated lattice parameters, atomic positions and band structure of ternary compounds were calculated in the ground state. The band structures and the state densities show that these ternary materials CuAlTe₂ tetragonal are direct semiconductors, while the CuAlTe₂ cubic are metal, and the results obtained agree experimental results available

Key word: DFT, pseudo potentials, planes waves, electronic properties, structural properties, mechanical.

Listes des acronymes et abréviations

Abréviations les plus couramment utilisées :

- 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: Densité d'états (Density of states).
- E_F : Energie de Fermi (Fermi energy).
- Eg: Bande interdite (Energy band gap).
- E_{XC} : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation Energy)
- GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient 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).
- PDOS : Densité d'état partielle (partial density of states
- SCF : Self Consistent Field.
- ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone).
- LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation).

Table des matières

Liste des figures	i
Liste des tableaux	ii
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 Les chalcopyrites.....	3
1.1 Introduction :.....	3
1.1.1 Les matériaux chalcopyrites :.....	3
1.1.2 Structure des matériaux chalcopyrite :.....	4
1.2 Structure cristalline de nos matériaux CuAlIV_2 (IV = Te):.....	4
1.2.1 Sphalérite ou Zinc-blende (Zn S) :	4
1.2.2 La chalcopyrite :	5
1.3 La chalcopyrite CuAlTe_2 :	5
1.4 Les avantages de la structure chalcopyrites CuAlTe_2 :	6
1.5 Caractéristiques physico-chimiques des matériaux chalcopyrites :.....	7
1.5.1 Propriétés physiques :	7
1.5.2 Propriétés chimiques :	7
Chapitre 2 Théorie de la fonctionnelle de densité :	8
Introduction :	8
2.1 Approche <i>ab initio</i> :	8
2.1.1 Equation de Schrödinger stationnaire :	9
2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer :	10
2.2 Théorie de la fonctionnelle de densité :	11
2.2.1 Théorème de Hohenberg-kohn [10]:	11
2.2.2 Méthode de Kohn et Sham :	13
2.3 Fonctionnelle d'échange- corrélation $V_{xc}(r)$:	14
2.3.1 Approximation de la densité locale LDA :	14
2.3.2 Approximation du gradient généralisé GGA :	15
2.4 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule :	16
2.5 La procédure de calcul dans la DFT :	16

2.6 Les méthodes employées dans le présent travail :	17
2.6.1 L'approche d'onde plane :	17
2.6.2 Théorème de Bloch :	18
2.6.3 L'énergie de coupure :	19
2.6.4 Echantillonnage de la zone de Brillouin :	19
2.7 Pseudo- potentiels :	20
Concept des pseudo-potentiels :	20
2.8 Le code CASTEP :	21
Chapitre 3 Résultats et discussions :	22
3.1 Propriétés structurales de composé CuAlTe_2 :	22
3.1.1 Méthode de calcul :	22
- Paramètre d'entrée :	23
3.1.2 Choix des paramètres de convergence Ecut et N_{kpt} :	23
3.2 Les propriétés électroniques des composés CuAlTe_2 :	27
3.2.1 La structure de bande :	27
3.2.2 La densité d'états :	28
3.2.3 Analyse de la population de Mulliken :	34
3.3 Les propriétés optiques :	37
3.3.1 La fonction diélectrique :	37
3.3.2 L'indice de réfraction :	39
3.3.3 Le coefficient d'absorption :	42
3.3.4 La réflectivité :	44
3.3.5 La conductivité optique :	45
3.3.6 La fonction perte d'énergie :	47
Conclusion générale.....	49
Bibliographie	50

Liste des figures :

Figure 1.1 La structure cristalline du CuFeS_2	3
Figure 1.2 Structure sphalérite.....	4
Figure 1.3 Exemple de structure chalcopyrites.....	5
Figure 1.4 La structure cubique de CuAlTe_2	5
Figure 1.5 La structure tétragonale de CuAlTe_2	6
Figure 2.1 Le schéma des calculs auto cohérent de la densité	17
Figure 2.2 la première zone de Brillouin d'un réseau cubique.....	19
Figure 2.3 La première zone de Brillouin d'un réseau tétragonale.....	20
Figure 2.4 Représentation schématique de la construction du pseudo d'onde et le pseudo potentiel.....	21
Figure 3.1 Convergence de l'énergie totale de CuAlTe_2 cubique en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour N-Kpoint (20)	24
Figure 3.2 Convergence de l'énergie totale de CuAlTe_2 cubique en fonction du nombre de Kpoint pour Ecut=600 eV.....	24
Figure 3.3 Convergence de l'énergie totale de CuAlTe_2 tétragonale en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour Kpoints (20)	25
Figure 3.4 Convergence de l'énergie totale de CuAlTe_2 tétragonale en fonction du nombre de Kpoint pour Ecut=600.....	25
Figure 3.5 La structure de bande de CuAlTe_2 cubique en (GGA-PBE)	27
Figure 3.6 La structure de bande de CuAlTe_2 tétragonale en (GGA-PBE)	28
Figure 3.7 Profile de DOS totale de CuAlTe_2 cubique.....	29
Figure 3.8 Profile de DOS partiel de Cuivre « Cu »	29
Figure 3.9 Profile de DOS partiel d'Aluminium « Al »	30
Figure 3.10 Profile de DOS partiel de Tellurium « Te »	30
Figure 3.11 Profile de DOS partiel de CuAlTe_2 cubique.....	31
Figure 3.12 Profile de DOS totale de CuAlTe_2 tétragonale.....	32
Figure 3.13 Profile de DOS partiel de Cuivre « Cu »	32
Figure 3.14 Profile de DOS partiel d'Aluminium « Al »	33
Figure 3.15 Profile de DOS partiel de Tellurium « Te »	33
Figure 3.16 Profile de DOS partiel de CuAlTe_2 tétragonale.....	34

Figure 3.17 La fonction diélectrique de CuAlTe ₂ cubique pour l'approximation GGA-PBE.....	38
Figure 3.18 La fonction diélectrique de CuAlTe ₂ tétragonale pour l'approximation GGA-PBE.....	38
Figure 3.19 L'indice de réfraction de CuAlTe ₂ cubique pour l'approximation GGA-PBE.....	40
Figure 3.20 L'indice de réfraction de CuAlTe ₂ tétragonale pour l'approximation GGA-PBE.....	41
Figure 3.21 L'absorption de CuAlTe ₂ cubique pour l'approximation GGA-PBE.....	42
Figure 3.22 L'absorption de CuAlTe ₂ tétragonale pour l'approximation GGA-PBE.....	43
Figure 3.23 La réflectivité de CuAlTe ₂ cubique pour l'approximation GGA-PBE.....	44
Figure 3.24 La réflectivité de CuAlTe ₂ tétragonale pour l'approximation GGA-PBE	45
Figure 3.25 La conductivité de CuAlTe ₂ cubique pour l'approximation GGA-PBE.....	46
Figure 3.26 La conductivité de CuAlTe ₂ tétragonale pour l'approximation GGA-PBE.....	46
Figure 3.27 La fonction de perte de CuAlTe ₂ cubique pour l'approximation GGA-PBE.....	47
Figure 3.28 La fonction de perte de CuAlTe ₂ tétragonale pour l'approximation GGA-PBE.....	48

Liste des tableaux :

Tableau 3.1 Les paramètres d'entrée.....	23
Tableau 3.2 Les valeurs de l'énergie de coupure et NK-point.....	26
Tableau 3.3 Les valeurs de l'énergie finale, l'enthalpie finale et le module de compressibilité de CuAlTe ₂	26
Tableau 3.4 Les résultats de charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome de CuAlTe ₂ cubique.....	35
Tableau 3.5 Les résultats de charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome de CuAlTe ₂ tétragonale.....	35
Tableau 3.6 Les résultats des liaisons, des populations et des longueurs des atomes de CuAlTe ₂ tétragonale.....	36
Tableau 3.7 Les valeurs de la constante diélectrique $\epsilon(0)$	39
Tableau 3.8 Les valeurs de la partie réelle de $n(0)$	41
Tableau 3.9 Les valeurs des coefficients d'absorption $\alpha(0)$	43
Tableau 3.10 Les valeurs des coefficients de réflectivité $R(0)$	45
Tableau 3.11 Les valeurs des coefficients de conductivité.	47
Tableau 3.12 Les valeurs des coefficients de fonction des pertes.....	48

Introduction générale

La 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 de notre vie quotidienne, tels que l'industrie, l'information, communication et la santé [1].

Avant d'employer les matériaux dans l'industrie, il faut s'assurer la qualité de leurs propriétés physico-chimiques. Cependant, la compréhension de ces propriétés physiques pour un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses différentes propriétés, mécaniques, élastiques, thermoélectriques, magnétiques et en particulier les propriétés optoélectroniques.

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans les domaines d'électronique, optoélectronique- photovoltaïque et photonique à cause de leurs excellentes propriétés électronique et optique linéaire et non linéaire. Parmi ces matériaux semi-conducteurs on trouve la famille de Cu-III -VI₂ qui est largement utilisé ces dernières années dans la recherche et le développement des nouvelles cellules solaires. Il ya Plusieurs types de semi-conducteurs ternaires et quaternaires peuvent être proposés sous forme des couches minces. Parmi ces types de semi-conducteurs les chalcopyrites. Un intérêt particulier est porté sur les chalcopyrites à cause de leurs propriétés prometteurs dans les différents domaines physique, micro et optoélectroniques, photovoltaïque et technologique (à titre d'exemple : les cellules solaires en couches minces, les diodes électroluminescentes et Détecteurs) [2].

Au cours des dernières décennies, les techniques de calcul de la structure électronique mises au point, sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio*, qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes.

En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grandes 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 déterminées expérimentalement.
- Les méthodes *Ab-initio* (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de 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) [3]. Notre objectif dans ce mémoire est l'étude des propriétés structurales, optoélectroniques de la chalcopyrite CuAlTe_2 .

Notre travail comprend trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous exposons généralité sur les chalcopyrites.
- Le deuxième 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), et nous rappelons le principe de la méthode de calcul des pseudo-potentiels et ondes planes (PP, PW).
- Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de la simulation, leurs interprétations et leurs discussions. Nous présentons les principaux résultats obtenus tels que les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique, et les propriétés optiques (l'absorption, la fonction diélectrique, réflectivité, la conductivité, la fonction de perte et l'indice de réfraction) du composé chalcopyrite CuAlTe_2 dans la phase chalcopyrite.

Enfin Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale.

1.1 Introduction :

Les composés semi-conducteurs de structure chalcopyrite **I-III-VI**, ont un intérêt croissant. Leurs basse symétrie, grande stabilité, grand coefficients optiques et leurs bande interdite directe confère aux ternaires chalcopyrites des propriétés prometteuses en optique non linéaire, diodes électroluminescentes et comme candidat potentiel à l'usage photovoltaïque. Parmi ces composés chalcopyrites, on peut citer le composé ternaire (CuAlTe₂tétragonale) [Cuivre- Aluminium-Tellure], et le ternaire (CuAlTe₂cubique).

1.1.1 Les matériaux chalcopyrites :

Le mot "chalcopyrite" ou bien le "cuivre jaune" est lancé à l'origine sur l'espèce et l'opaque minérale de formule « CuFeS₂ - sulfure de cuivre et de fer » (figure.1.1) composée de sulfure double (35 %), de cuivre (34,5 %) et de fer (30,5 %) (Décrite par Henckel en 1725). [4,5].

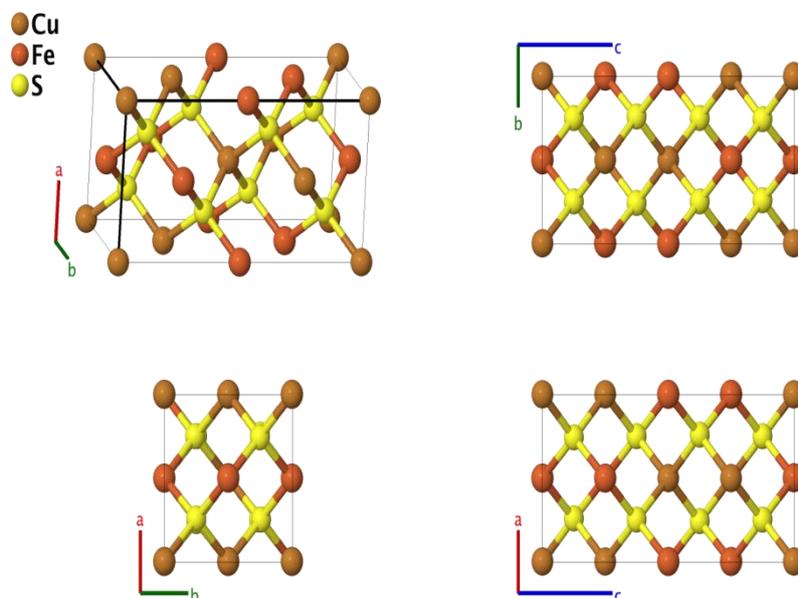


Figure 1.1 Structure cristalline du CuFeS₂[6]

1.1.2 Structure des matériaux chalcopyrites :

Les semi-conducteurs ternaires de type Chalcopyrite (**I-III-VI**) se cristallisent dans le système cristallin tétragonale, à groupe d'espace ($\overline{\mathbf{I42d}}$). Ils sont constitués de trois éléments : un métal de transition (le cuivre, gallium ...) et un élément de la troisième colonne tel que l'indium ou le gallium.... et d'un chalcogène, sélénium ou soufre...etc. Généralement les chalcopyrites \mathbf{ABQ}_2 sont composés d'un mélange entre deux structures Zinc-Blende introduit un changement de groupe de symétrie du ($\overline{\mathbf{F43m}}$) au ($\overline{\mathbf{I42d}}$) 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** [4].

1.2 Structure cristalline de nos matériaux CuAlVI_2 (VI= Te) :

Le CuAlTe_2 est un composé ternaires de la famille (I-III-VI), qui peuvent se cristalliser suivant deux formes allotropiques, qui sont :

1.2.1 Sphalérite ou Zinc-Blende (ZnS) :

Cette structure appartient au système cubique à faces centrées présenté sur la figure (1-2). Dans cette structure les cations (atomes de Cu et Al) sont repartis au hasard sur les sites du réseau et les anions (atome de 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 **F43m**.

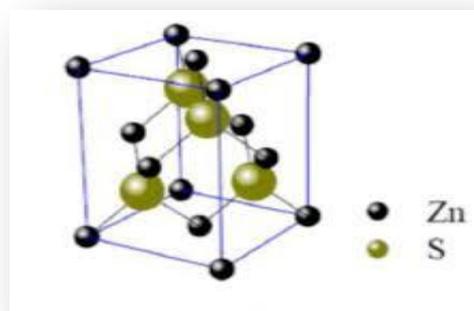


Figure 1.2 Structure Sphalérite

1.2.2 La chalcopyrite :

La chalcopyrite présentée sur la figure (1-3) 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 (Te), il occupe un site tétraédrique et lié à deux atomes de cuivre et deux atomes d'aluminium.

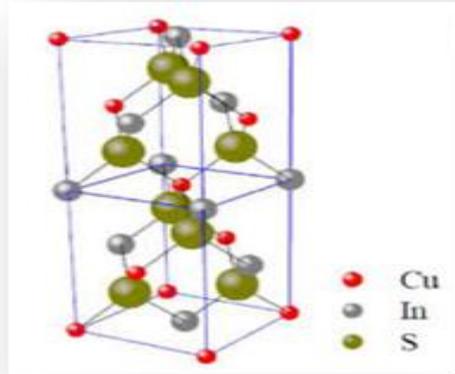


Figure 1.3 Exemple de Structure chalcopyrite

1.3 La chalcopyrite CuAlTe_2 :

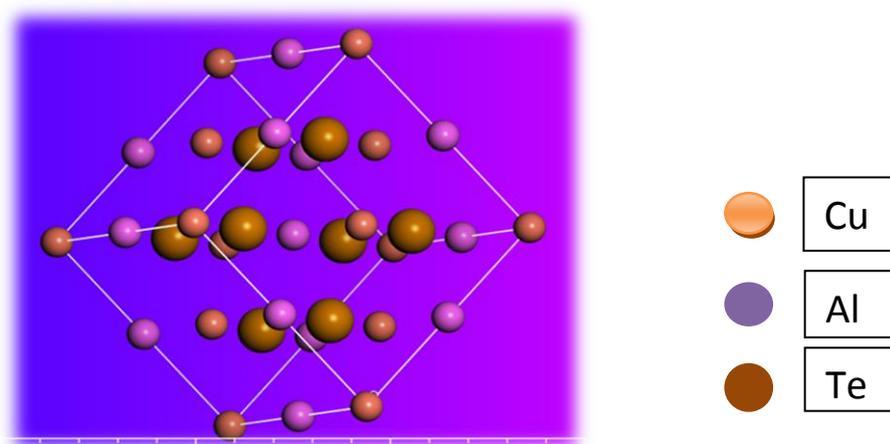


Figure 1.4 La structure cubique de CuAlTe_2

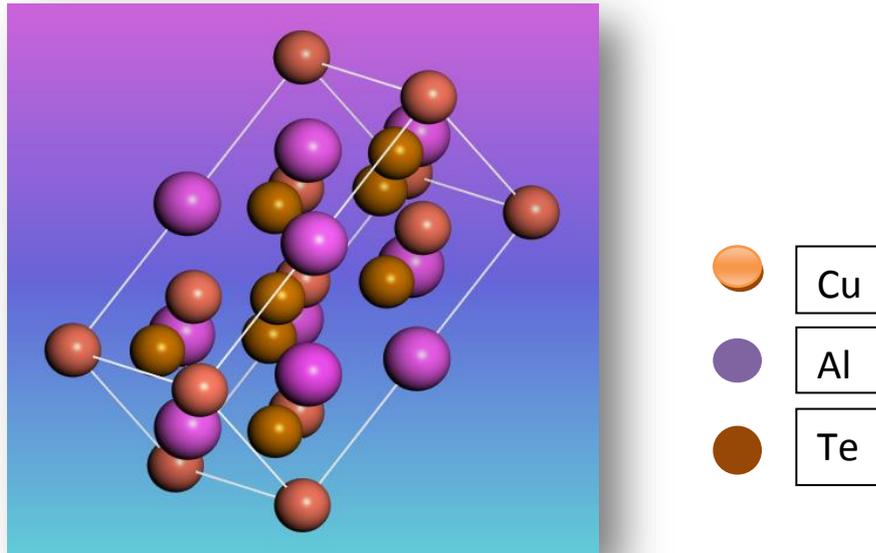


Figure 1.5 La structure tétragonale de CuAlTe₂

1.4 Les avantages de la structure chalcopyrite CuAlTe₂ :

Parmi les nombreux des chalcopyrites on trouve :

- 1- Les chalcopyrite sont fabriqués en couches minces, soit de type p soit de type n, ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homo, et hétérojonction.
- 2- Ce sont généralement des semi-conducteurs à gap direct, et ils ont une énergie de gap situé dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique , On peut dire que l'importance de ces matériaux réside dans leurs applications optoélectroniques, en particulier ans le visible, et l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires, les diodes électroluminescentes, ou les détecteurs infrarouges . [7]

1.5 Caractéristiques physico-chimiques des matériaux chalcopyrites :

1.5.1 Propriétés physiques :

- Conducteur de l'électricité.
- Couleur : jaune laiton, irisé. Normalement jaune laiton chaud, plus jaune que la pyrite, la chalcopyrite s'irise souvent en teintes rouges, bleues, mauves ou vertes ; ceci créé des confusions possibles avec la bornite.

1.5.2 Propriétés chimiques :

Elle est d'une altération facile aux affleurements, donnant souvent de la covellite, puis des minéraux oxydés verts ou bleus : malachite, plus rarement azurite, des arséniates, des phosphates, des vanadates, des chlorures, des sulfates... Cette altération donne naissance également à des sulfates solubles (chalcantite).

Chapitre 2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Introduction :

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [8], telles que les électrons, les noyaux... Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide de méthodes et d'outils numériques. Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de deux faits : i) la mise au point de nouvelles théories et méthodologies permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes, ii) l'essor formidable des moyens informatiques.

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formalismes mathématiques dans lesquels il s'agit d'appliquer l'équation de Schrödinger en prenant en compte toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés. L'impossibilité d'atteindre les solutions de cette équation a incité les chimistes et les physiciens théoriciens (Kohn, Sham, Fermi, Born Oppenheimer, Hartree...) à développer un ensemble de méthodes se basant sur des formalismes mathématiques afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique : tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation fiables.

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 des états stationnaires :

L'équation de Schrödinger permet de rendre compte des systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). De ce fait, il nous semble essentiel de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation, pour un système constitué de N électrons et M noyaux. Ainsi, le calcul de l'énergie totale d'un tel système en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

$$\hat{H}\Psi(\{r_j\}, \{R_i\}) = E\Psi(\{r_j\}, \{R_i\}) \quad (2.1)$$

Avec \hat{H} est l'opérateur de l'hamiltonien, $\hat{H}\Psi(\{r_j\}, \{R_i\})$ est une fonction d'onde multi particule décrivant l'état de système (r_j le vecteur de position de l'électron j, R_i celui de noyau I) et E son énergie totale. Généralement, l'opérateur Hamiltonien s'écrit ;

$$H = T_{\text{él}} + T_{\text{noy}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} + V_{\text{noy-noy}} \quad (2.2)$$

Avec $T_{\text{él}}$ et T_{noy} sont les opérateurs d'énergies cinétiques des électrons et des noyaux, $V_{\text{noy-él}}$ l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre noyaux et électrons qui est stabilisante, $V_{\text{él-él}}$ l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre électrons, $V_{\text{noy-noy}}$ l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre noyaux qui sont répulsives, et donc déstabilisantes. Ces quantités peuvent s'écrire :

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

Avec :

$\hbar = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_I la masse du noyau I et Z_I sa charge.

Ou :

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

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

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

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

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

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

$$\hat{H}\Psi \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{I,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_I - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (2.4)$$

2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle Born - Oppenheimer supposent qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons. De ce fait, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé et les noyaux seront considérés comme étant figés. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($T_{noy}=0$) et l'énergie coulombienne due à la répulsion entre noyaux devient une constante ($V_{noy-noy}$). Nous passons donc d'un système où il fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons et M noyaux, à un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux. Ainsi, cette simplification revient à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, et l'Hamiltonien ne contiendra alors que des contributions de type mono électronique ($T_{él}$ et $V_{noy-él}$) et bioélectronique ($V_{él-él}$).

$$H^{él} = T_{él} + V_{noy-él} + V_{él-él} \quad (2.5)$$

Il est à noter que les deux représentations N électrons en interaction + M noyaux et n électrons en interaction dans le potentiel extérieur (dû au noyau) sont équivalentes d'un point de vue formel.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet ainsi la recherche de l'état fondamental du système en deux étapes :

- Calcul de l'énergie de l'état fondamental des électrons pour un ensemble de positions des noyaux fixé.

- Modification des positions des noyaux vers une diminution des forces résultantes.

Cette méthode de calcul est réitérée jusqu'à ce que l'ensemble des forces subies par les noyaux soit suffisamment faible (le critère choisi dépend bien entendu du problème considéré).

Nous allons à présent introduire la théorie de la fonctionnelle de la densité et son application au cas des solides cristallins pour la relaxation des degrés de liberté électroniques.

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil puissant qui a permis d'excéder de systèmes multiélectroniques à des systèmes dépendant de la densité électronique de l'état fondamental du système [9].

Elle est fondée sur deux articles : le premier de Hohenberg et Kohn [10], paru en 1964, pose les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le deuxième, un an après de Kohn et Sham [11], propose un schéma de résolution pratique pour résoudre numériquement le problème sous forme d'une équation de Schrödinger mono-électronique dépendant de la densité [12,13]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

2.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn : [10]

L'article fondateur de Hohenberg et Kohn repose sur deux théorèmes (relativement simples à démontrer) qui stipulent :

1. Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

Où $\int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$, représente noyau-électron

$F[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité $F[\rho]$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$;

Elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.7)$$

Où $\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons, $T[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{el}[\rho] = T[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.8)$$

Où $T[\rho]$ l'énergie cinétique du système électronique et $V_{el}[\rho]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{Hartree}[\rho]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$. Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ ne sont pas également connues exactement.

2. Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé,

l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $F[\rho]$ et la densité qui minimise ce fonctionnel est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:

$$\left[\frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (2.9)$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, il sera possible d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Cependant, les théorèmes de Hohenberg-Kohn ne donnent aucune indication quant à la forme de la fonctionnelle de densité $F[\rho(\vec{r})]$. Le recours à d'autres approximations s'avèrent alors nécessaire. Pour y parvenir, la fonctionnelle inconnue $F[\rho(\vec{r})]$ est réécrite sous une autre forme introduite par Kohn et Sham.

2.2.2 Méthode de Kohn et Sham :

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante :

3. Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-électroniques $\phi_j(r)$, tel que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

La théorie de Kohn-Sham [11] est basée alors sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Cette idée constitue la base des calculs *ab-initio* par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Dans ce contexte, en considérant un gaz à N électrons, représenté par N particules fictives, les fonctions d'ondes $\phi_j(r)$ sont solutions des équations de Kohn-Sham [14] :

$$\forall j \in \{1; N\} [T_e(r) + V_{eff}(r)] \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (2.10)$$

Avec $T_e(r)$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_j l'énergie de l'état $\phi_j(r)$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}(r) \quad (2.11)$$

Avec $V_{Hartree}(r)$ le potentiel de Hartree, ou potentiel coulombien d'interaction classique entre les particules de gaz électronique et $V_{xc}(r)$ le potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique [5,6] :

$$V_{Hartree}(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (2.12)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.13)$$

A ce stade, la résolution des équations de Kohn et Sham est impossible puisque le potentiel $V_{xc}(r)$ ne présente pas de formulation explicite.

2.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$:

Ce potentiel est la clé de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange-corrélation du gaz électronique, induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multiélectronique à des fonctions d'onde fictives mono-électronique sans interactions par la méthode de Kohn-Sham.

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis-à-vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d'échange.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique.

La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergie de corrélation.

A partir des équations (2. 5), (2. 10) et (2. 11) on peut exprimer simplement $V_{xc}(r)$:

$$V_{xc}(r) = [T_e(r) + \tilde{T}_e(r)] + [V_{int}(r) + V_H(r)] \quad (2.14)$$

$V_{xc}(r)$ est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant à longue portée, $V_{xc}(r)$ est une grandeur physique locale.

2.3.1 Approximation de la densité locale LDA :

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à $V_{xc}(r)$ qui permet de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La formulation approchée la plus simple du potentiel $V_{xc}(r)$ est obtenue dans le cadre de l'approximation de la densité électronique locale, LDA (Local Density Approximation), initialement proposée par Kohn et Sham [11].

En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), $\varepsilon_{xc}([\rho], r)$ soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{xc}^{hom}([\rho], r)$ alors l'énergie totale d'échange corrélation du gaz réel peut s'écrire [14,15] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}([\rho], r) \rho(r) dr \quad (2.15)$$

En combinant les équations (2. 13) et (2. 15), l'expression du potentiel $V_{xc}(r)$ dans le cadre de la LDA est [18,19] :

$$V_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}([\rho], r) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}([\rho], r)}{\delta \rho(r)} \quad (2.16)$$

2.3.2 Approximation du gradient généralisé GGA :

Les fonctionnelles de gradient généralisé (GGA), sont en somme une amélioration des fonctionnelles LDA décrites précédemment. Le terme de gradient généralisé vient du fait qu'on «corrige » l'expression LDA de l'énergie d'échange-corrélation par une expression dépendante du gradient de la densité électronique, en jouant sur la portée de ce gradient pour obtenir les propriétés électroniques désirées.

La GGA consiste alors, à remplacer la fonction $\varepsilon_{xc}([\rho], r)$ par une fonction locale doublement paramétrée selon la densité et l'amplitude de son gradient : $\varepsilon_{xc}f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$. On espère ainsi une meilleure description du système par cet apport d'information supplémentaire [18,19].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (2.17)$$

De nombreuses paramétrisations de la fonctionnelle GGA ont été proposées et testées pour une large gamme de matériaux [7]. Les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [16,17] et Perdew, Burke et Ernzerhof [18,19].

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compression.

2.4 Solution de l'équation de Kohn - Sham à une particule :

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad (2.18)$$

Où $\Phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients de développement. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les C_{ij} , pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T(\rho)$ comme suit :

$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad (2.19)$$

En pratique, le calcul des coefficients C_{ij} est obtenu par la résolution d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (2.20)$$

Où H est l'Hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement.

2.5 La procédure de calcul dans la DFT :

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure 2.1 .En introduisant une densité de départ ρ^{in} , L'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$ est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthonormales. Une nouvelle densité ρ^{out} est calculée en utilisant l'équation $E(\rho) = \min E(\rho)$, si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (2.21)$$

i représente la $i^{ème}$ itération, et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

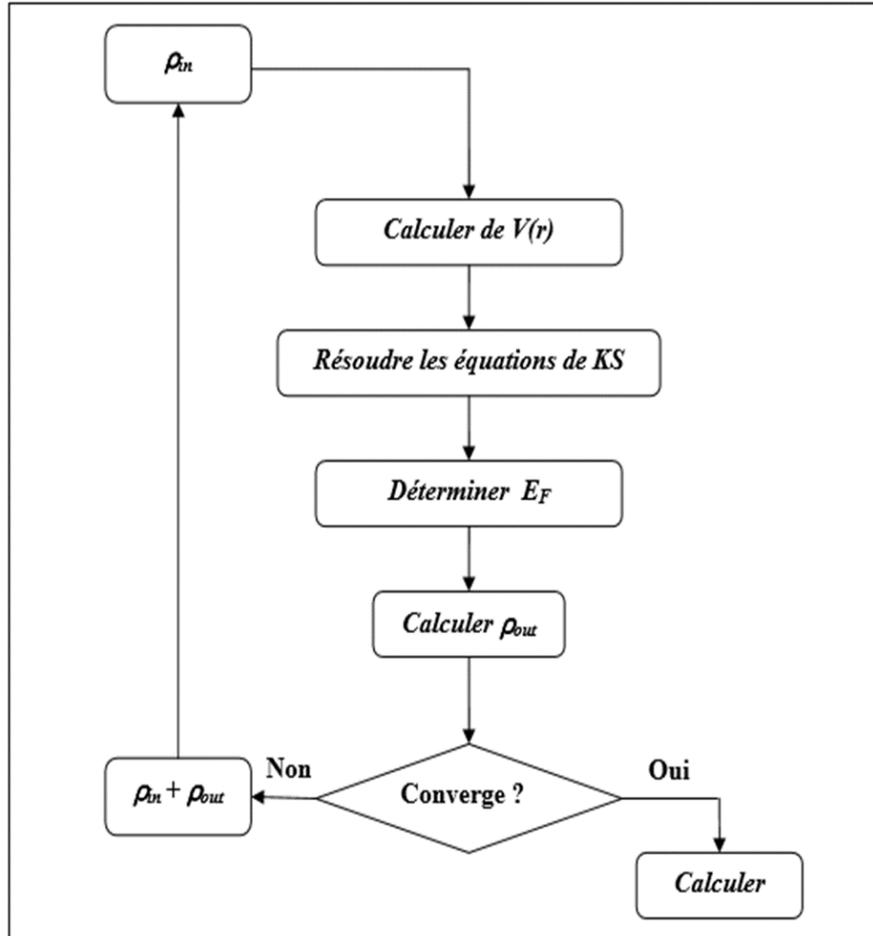


Figure 2.1 Le schéma des calculs auto cohérent de la densité.

2.6 Les méthodes employées dans le présent travail :

2.6.1 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 dimensions 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, qui est fondamental pour la physique du solide, pour surmonter ce problème.

2.6.2 Théorème de Bloch :

En 1929, Félix Bloch [23] 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, $V(\mathbf{r})=V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ Pour tout \mathbf{R} appartenant au réseau de Bravais, peut être écrit sous forme d'onde plane $e^{i(\mathbf{k}.\mathbf{r})}$ qui multiplie une fonction $U_{jk}(\mathbf{r})$ ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\varphi_j^k(\mathbf{r})=e^{i(\mathbf{k}.\mathbf{r})}U_j^k(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

Avec :

$$U_j^k(\mathbf{r})= U_j^k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.23)$$

\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 nanoélectronique $\varphi_j(\mathbf{r})$ et les valeurs propres correspondantes ϵ_j . Pour un \mathbf{k} donné il existe plusieurs états propres indépendants. Les équations (3.1) et (3.2) impliquent que :

$$\varphi_j^K(\mathbf{r} + \mathbf{R})= e^{i(\mathbf{K}.\mathbf{R})}\varphi_j^K(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

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.

$e^{i(\mathbf{K}.\mathbf{R})}\varphi_j^K(\mathbf{r})$ est la partie périodique de la fonction d'onde. La densité de probabilité $|\varphi_j^K(\mathbf{r})|^2$ 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 [24].

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c.-à-d., au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points \vec{K} .

2.6.3 L'énergie de coupure :

Théoriquement, il faudrait utiliser une base infinie d'ondes planes, mais en pratique, le développement en série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure E_{cut} . Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à E_{cut} .

$$\frac{1}{2}|K + G| < E_{cut} \quad (2.25)$$

2.6.4 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 puissant performant.

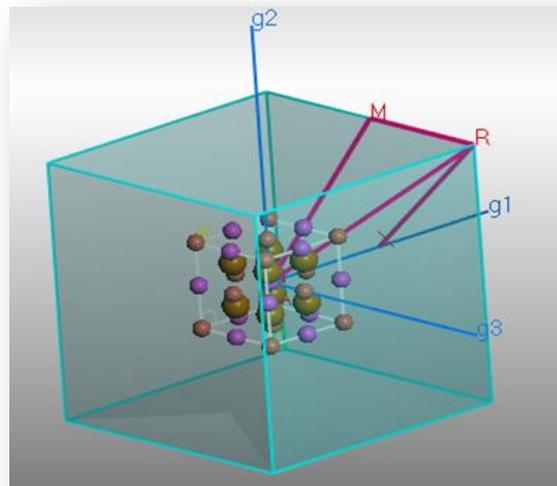


Figure 2.2 La première zone de Brillouin d'un réseau cubique

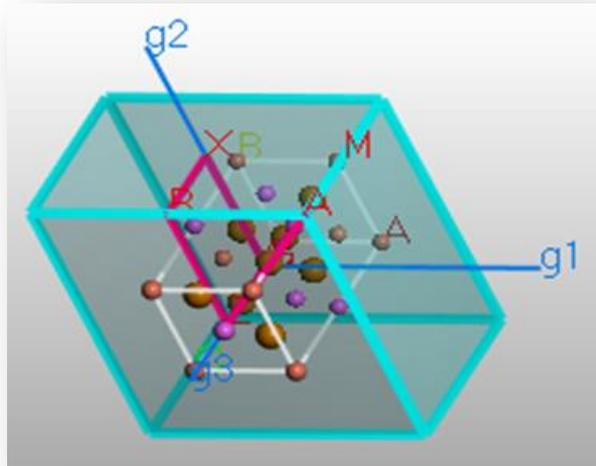


Figure 2.3 La première zone de Brillouin d'un réseau tétragonale

2.7 Pseudo-potentiels :

Concept des pseudo-potentiels :

L'approximation du pseudo-potential présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence; permettant ainsi un gain important dans les ressources informatiques nécessaires aux calculs [22]. Cette approche est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome, seuls les électrons de périphériques (en petit nombre) contribuent à la formation des liaisons chimiques, alors que les électrons du cœur (en grand nombre) sont eux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à l'environnement proche de l'atome [25]. Cette approximation, dite 'frozencore approximation', provient du fait que les électrons proches du noyau restent relativement inertes lorsque l'on change l'environnement chimique de l'atome: Ils ne changent pas d'état [26].

La méthode des pseudo-potentiels exploite ceci en retirant les électrons de cœur du calcul et remplaçant eux et le fort potentiel électrons-noyau par un potentiel doux, un pseudo-potential, agissant sur des pseudo-fonctions d'onde plutôt que les fonctions d'onde des électrons de valence.

Les pseudo-fonctions d'ondes n'oscillent pas comme le montre la figure (2.4).

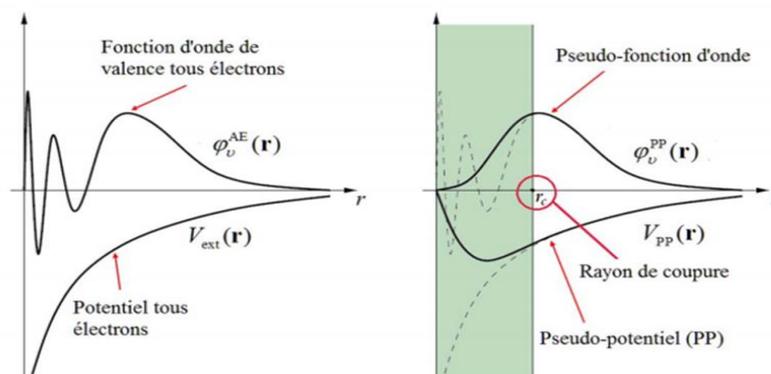


Figure 2.4 Représentation schématique de la construction du pseudo fonction d'onde et le pseudo potentiel.

2.8 Le code CASTEP :

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 Accelrys. CASTEP est un programme basse sur la mécanique quantique et les calculs Sont effectué par l'utilisation de la technique pseudo-potentiel 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 PackII peut exécute 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 les deux espaces, réel et réciproque ceci réduire aussi les ressources informatique ce que baisse le cout des opérations.

Introduction :

Ce chapitre traite les différents résultats obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques des composites AbQ2 (CuAlTe₂) dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory). A cet effet, nous avons utilisé une méthode *ab-initio* dite des ondes planes, 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.

3.1 Propriétés structurales de composé CuAlTe₂:

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

3.1.1 Méthode de calcul :

Les calculs des propriétés physiques (structurales, électroniques et optiques des composés chalcopyrites ternaires CuAlTe₂ sont effectués par un calcul *ab initio* basé sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche du pseudo-potentiel associé à celui des ondes planes (PP-PW), implémentés dans le code CASTEP.

Nous avons choisi l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans sa version paramétrée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Pour le calcul du gap, nous avons choisi l'approximation des fonctionnelles hybrides non locale formulée par Heyd, Scuseria, et Ernzerhof (HSE06). Cela permet d'inclure la contribution exacte de l'échange de Hartree-Fock et une meilleure prédiction des propriétés électronique

-Paramètre d'entrée :

Composé	Paramètre (Å°)	Angle	Z	Etats de valence
CuAlTe₂				
Structure cubique	a=b= c= 5,54	$\alpha =\beta = \gamma= 90^\circ$	Cu=29 Al= 13 Te=52	Cu : 3d ¹⁰ 4s ¹ Al : 3s ² p ¹ Te :5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴
Structure tétragonale	a=b= 5,94 c= 11,83	$\alpha =\beta = \gamma= 90^\circ$	Cu=29 Al= 13 Te=52	Cu : 3d ¹⁰ 4s ¹ Al : 3s ² p ¹ Te :5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴

Tableau 3. 1 Les paramètres d'entrée.

3.1.2 Choix des paramètres de convergence Ecut et Nkpt :

Comme d'habitude, avant de calculer les propriétés physiques qui nous intéressent, il faut optimiser la structure avec un bon choix des paramètres de convergence tels que l'énergie de coupure Ecut et le nombre de point Nkpt (l'échantillonnage dans la première zone de Brillouin). Nous avons effectué une étude de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure d'une part, et d'autre part en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin.

- Pour CuAlTe₂ :

- **Cubique :**

Les figures (3.1 ; 3.2) 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.

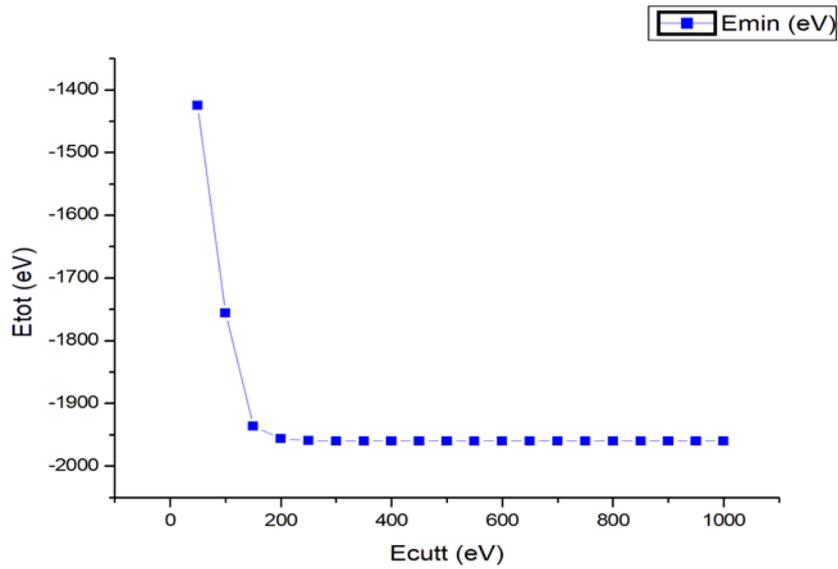


Figure 3. 1 Convergence de l'énergie totale de CuAlTe₂ en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour N-kpoint (20).

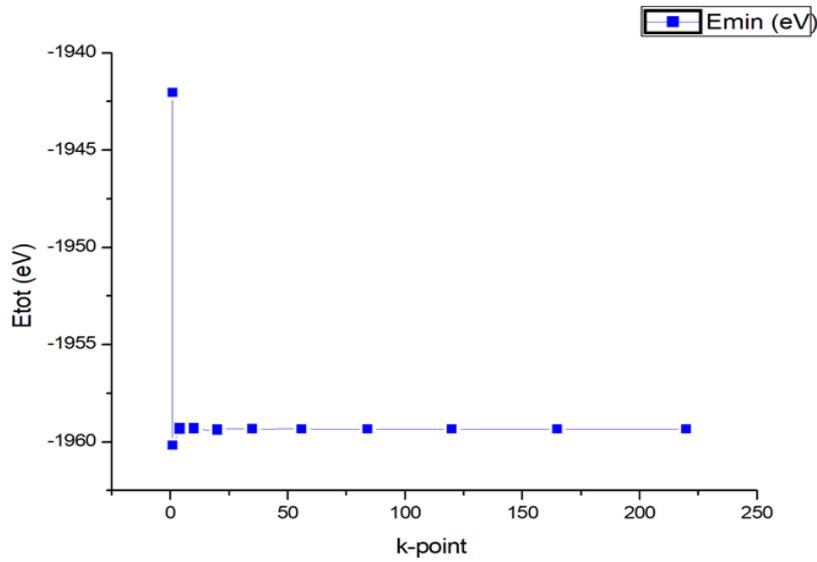


Figure 3. 2 Convergence de L'énergie totale de CuAlTe₂ en fonction du nombre de kpoint pour Ecut=600eV.

- **Tétragonale :**

Les figures (3.3 ; 3.4) 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.

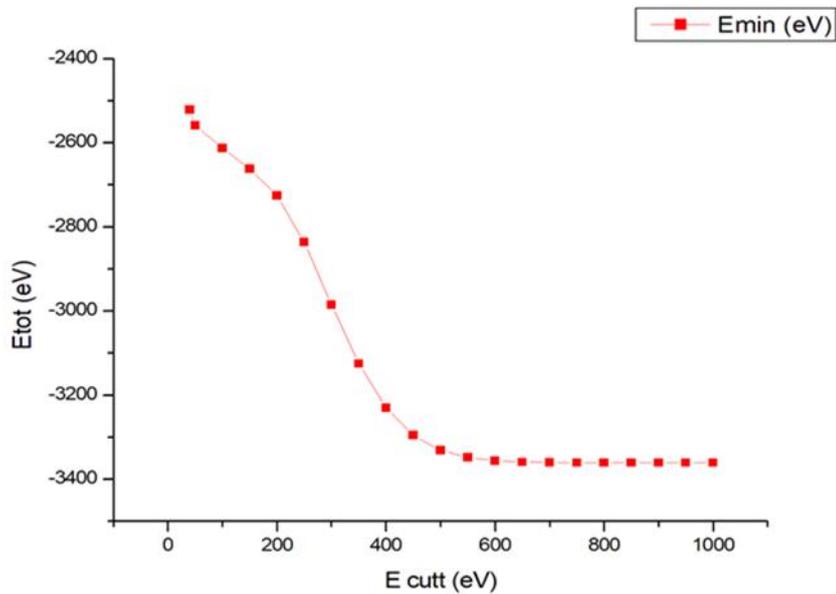


Figure 3.3 Convergence de l'énergie totale de CuAlTe_2 en fonction l'énergie de coupure (E_{cutt}) pour N-kpoints (20)

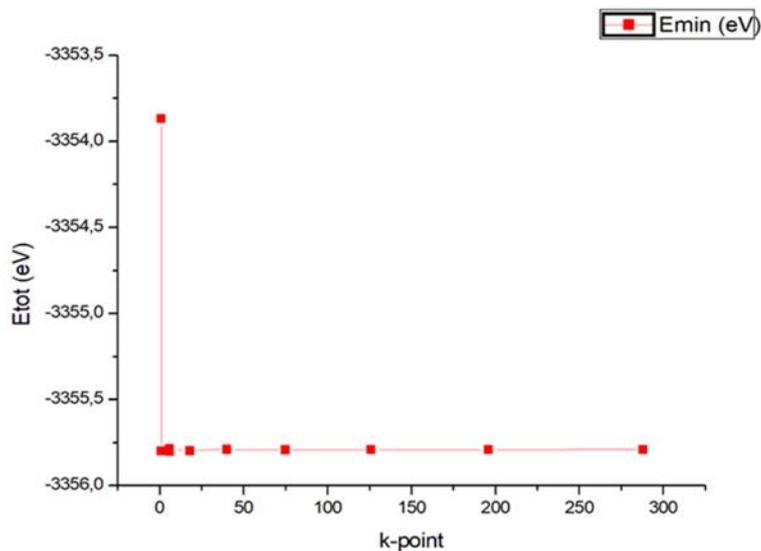


Figure 3.4 convergence de l'énergie totale de CuAlTe_2 en fonction du nombre de points **K** pour $E_{\text{cutt}}=600\text{eV}$.

Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale, D'après les derniers résultats de calcul de l'énergie demande une énergie cinétique de coupure E_{cutt} et un nombre de point K pour optimiser la structure et les résultats de convergence dans le tableau 3.2 :

Les valeurs de convergence	E_{cutt} (eV)	N K-point
L'approximation	GGA	GGA
CuAlTe₂ Cubique	600	20
CuAlTe₂ Tétragonale	600	20

Tableau 3.2 les valeurs de l'énergie de coupure et NK-point.

Composé	L'énergie finale (minimale) (eV)	L'enthalpie finale (minimale) (eV)	Module de compressibilité (GPa)
CuAlTe₂ Cubique	-1660.292144818	-1677.05102	73.41236
CuAlTe₂ Tétragonale	-3360.326720094	-3360.57440	57.18685

Tableau 3.3 Les valeurs de l'énergie finale, l'enthalpie finale et module de compressibilité de CuAlTe₂

La phase Tétragonale est la plus stable car son énergie minimale est plus petite que celle la phase cubique.

3.2 Les propriétés électroniques des composés CuAlTe_2 :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature électronique du matériau et les liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent la structure de bandes et la densité d'états électroniques [28].

3.2.1 La structure de bande :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le graph est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap énergétique [29].

Nous avons étudié la structure de bandes des composés ABQ_2 (CuAlTe_2 "*cubique ; tétragonale*") en utilisant les deux approximations GGA-PBE, avec les paramètres de maille optimisée obtenus

- Pour CuAlTe_2 (cubique) :

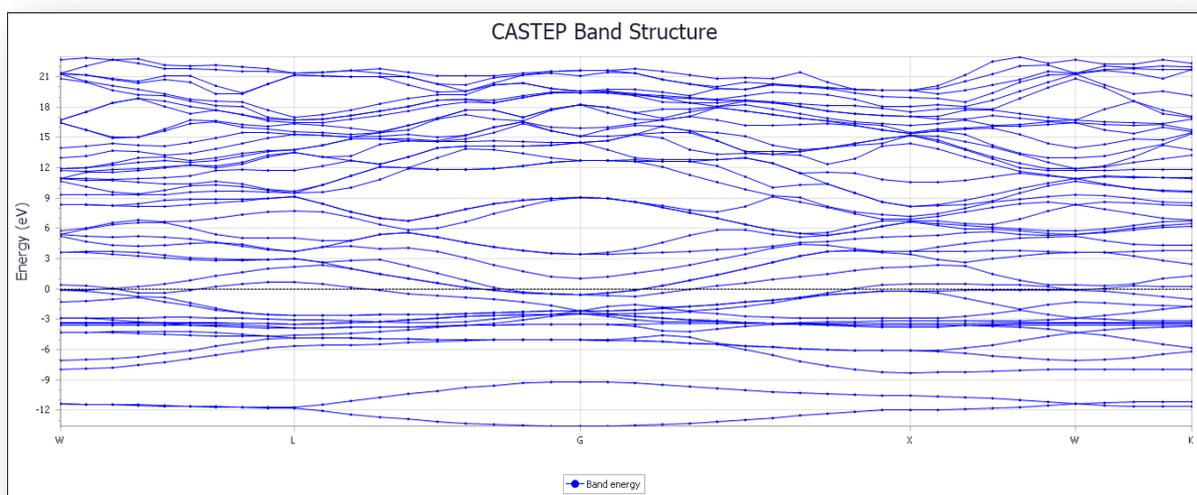


Figure 3.5 La structure de bande de CuAlTe_2 en (GGA-PBE)

La figure (3.5) montre que **CuAlTe₂** « cubique » est un métal.

Les bandes de structure sont dispersives donc la masse effectif et très faible d'où une grande mobilité.

- **Pour CuAlTe₂(tétraгонаle) :**

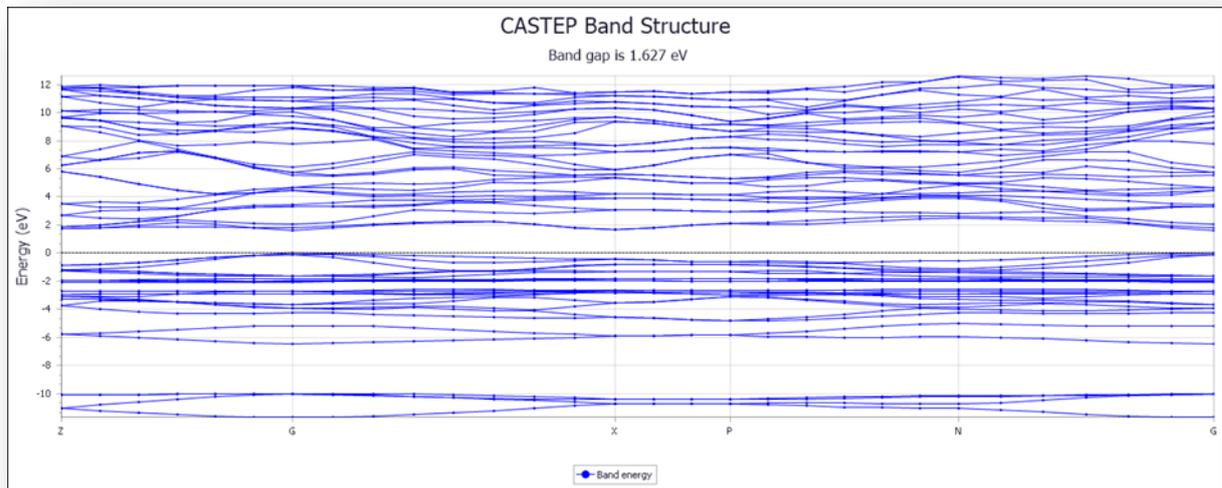


Figure 3.6 La structure de bande de CuAlTe₂ en (GGA-PBE)

La figure (3.6) montre que **CuAlTe₂** « tétraгонаle » est un semi-conducteur d'un gap direct égal à 1,627 eV.

Les bandes de structure sont peu dispersives donc la mobilité est petite.

3.2.2 La densité d'états :

La densité d'état électronique (DOS) donne une information sur l'occupation des bandes électronique d'un matériau. Nous avons utilisé l'approche (GGA-PBE) pour calculer les densités d'états partiels (PDOS) et totale dos (TDOS). La ligne pointillée verticale indique le niveau de Fermi E_F . Pour comprendre la contribution de la densité électronique de chaque atome, nous avons calculé les densités partielles PDOS et totale (TDOS) des composés CuAlTe₂ « cubique ; tétraгонаle ».

- **Pour CuAlTe₂ (cubique) :**

La densité d'états totale (DOS) et partielle de CuAlTe₂ (cubique) à l'équilibre est exposée à les figures suivantes :

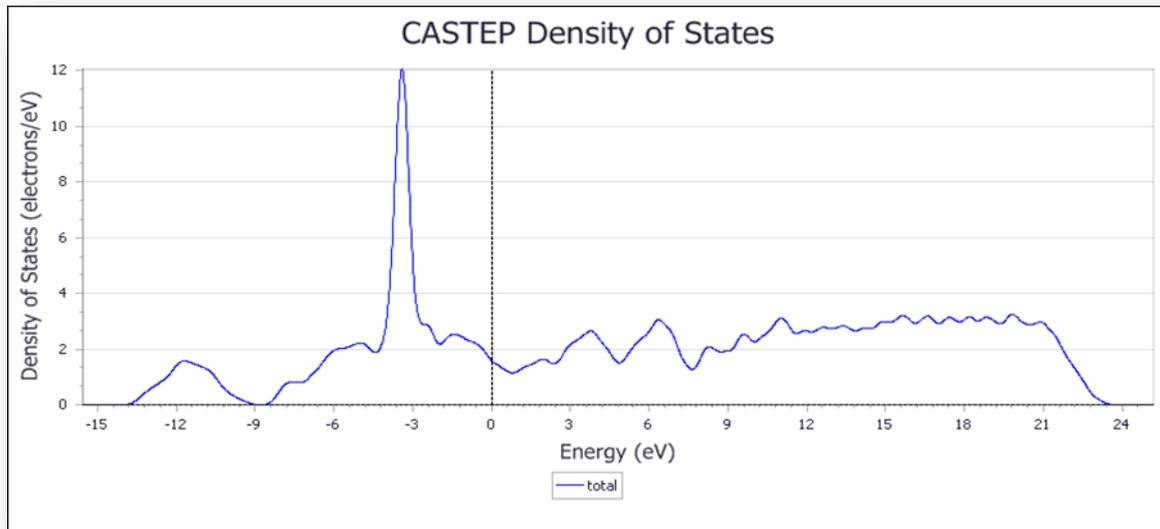


Figure 3.7 Profil de DOS totale de CuAlTe₂ (cubique)

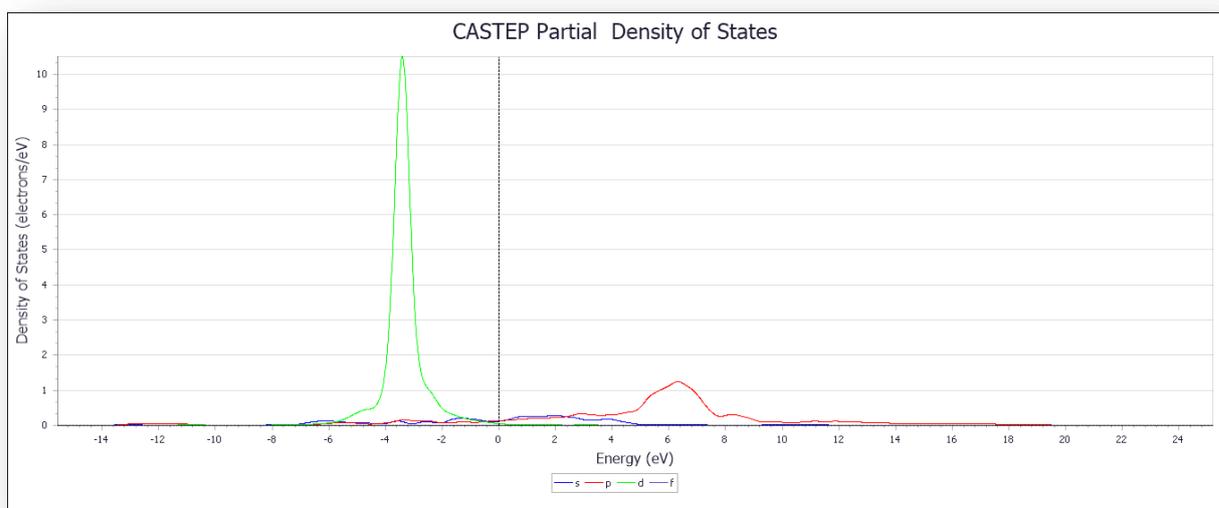


Figure 3.8 Profil de DOS partiel de cuivre « Cu »

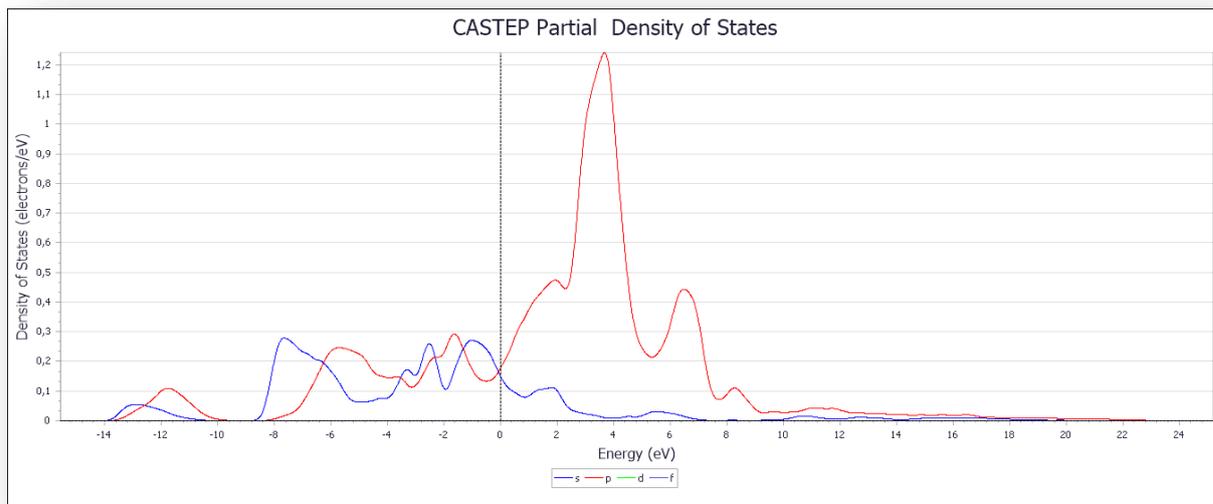


Figure 3.9 Profile de DOS partiel d'Aluminium « Al »

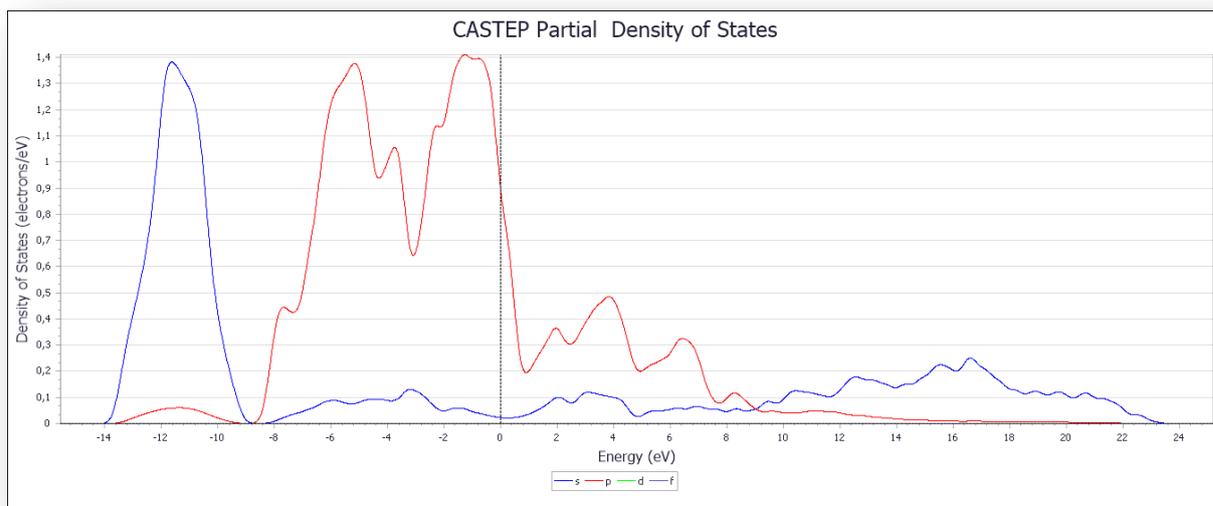


Figure 3.10 Profile de DOS partiel de Tellurium « Te »

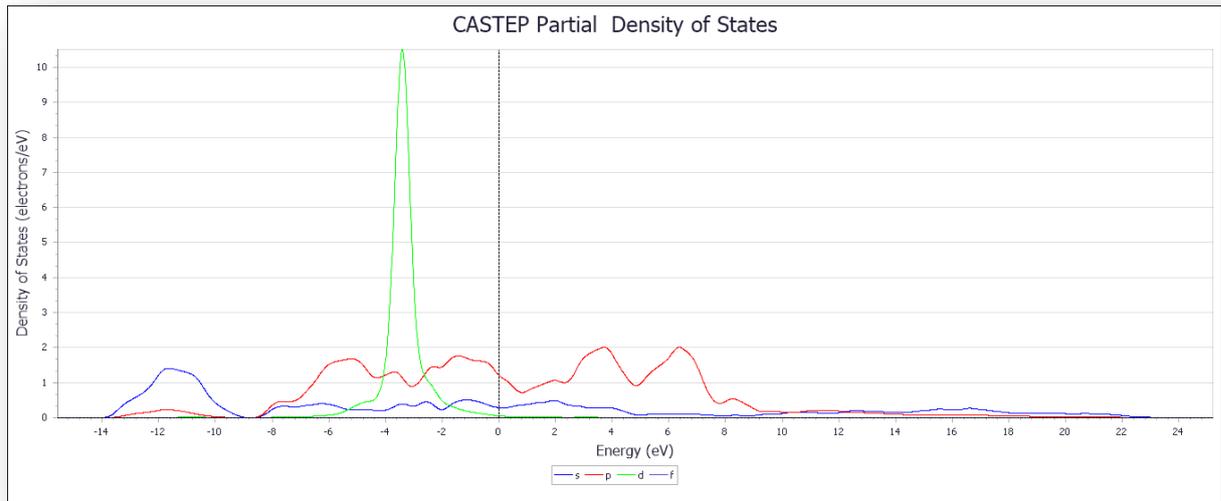


Figure 3.11 Profil de DOS partiel de CuAlTe2« cubique ».

Les densités d'état total (DOS) et les densités d'états partiels (PDOS) pour CuAlTe2 (cubique) projetées, entre -15 eV et 24 eV calculées à pression nulle en utilisant l'approche GGA-PBE.

Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. A partir de cette Figures, il ressort clairement l'existence de deux régions distinctes dans la bande de valence :

- La première région **BV1** est localisée à environ (-13.7 eV, 9.25 eV). Cette région est composée d'une mixture d'orbitales s et p de (Al) et de (Te) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s et p de (Cu).
- La seconde région **BV2** comprise entre (-8.33 eV ,0 eV). Dans cette région la contribution de l'orbitale s et p de (Al) et de (Te) est dominante avec une forte participation de l'orbitale d de (Cu).
- La bande de conduction **BC** est formée principalement des orbitaux s et p de (Al), à noter que la densité d'état ne s'annule pas après le niveau de Fermi ce qui marque l'absence d'une zone interdite entre la bande de valence et celle de conduction.

- Pour CuAlTe_2 (tétragonale) :

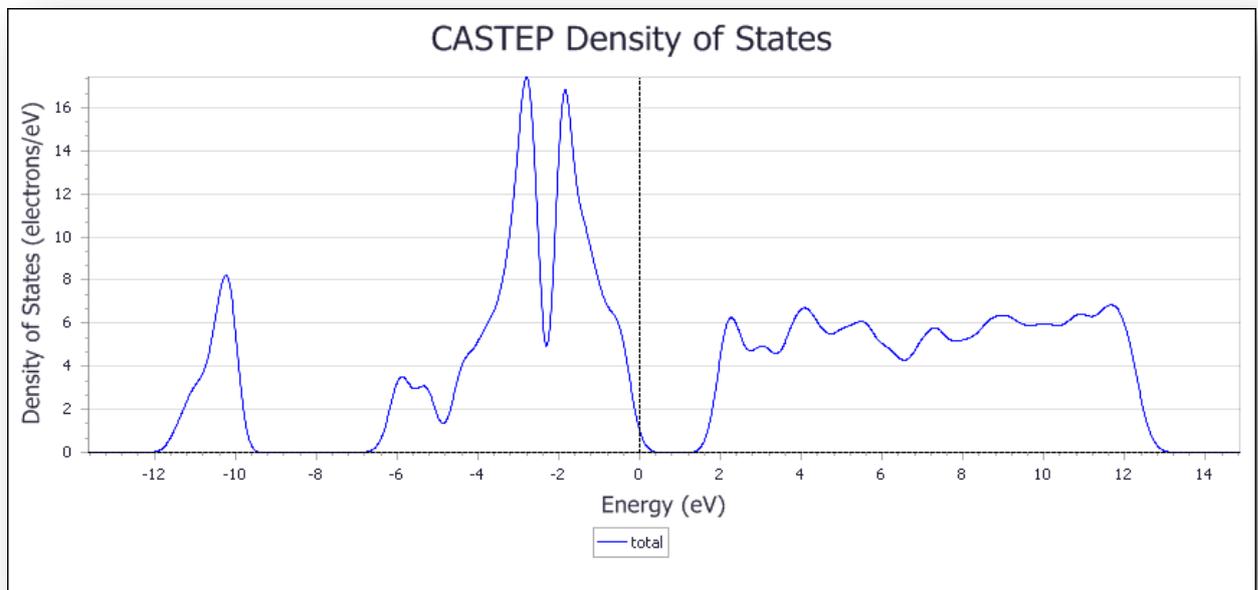


Figure 3.12 Profile de DOS totale de CuAlTe_2 (tétragonale)

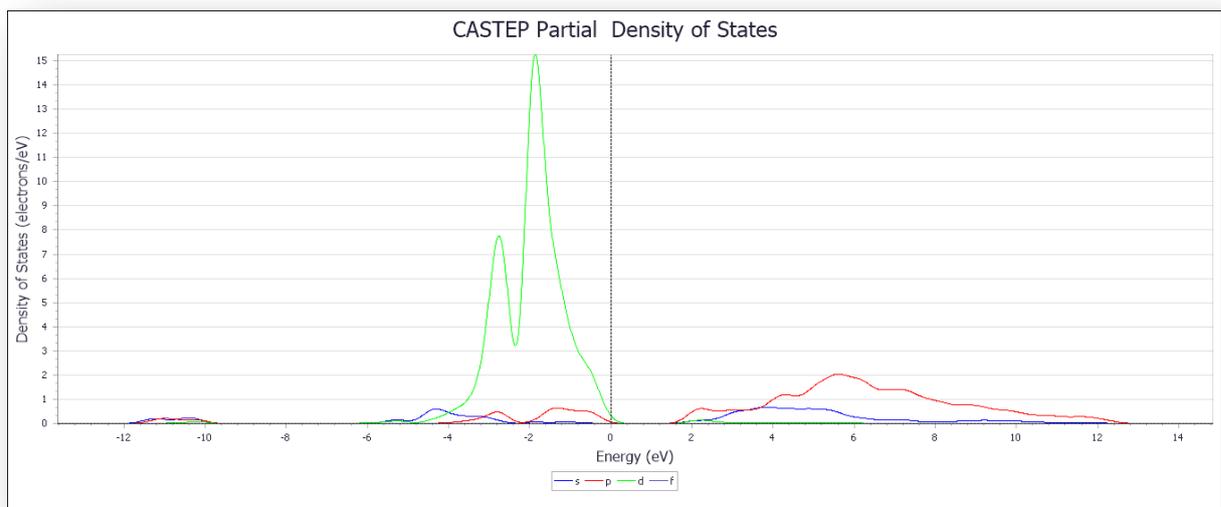


Figure 3.13 Profile de DOS partiel de Cuivre « Cu »

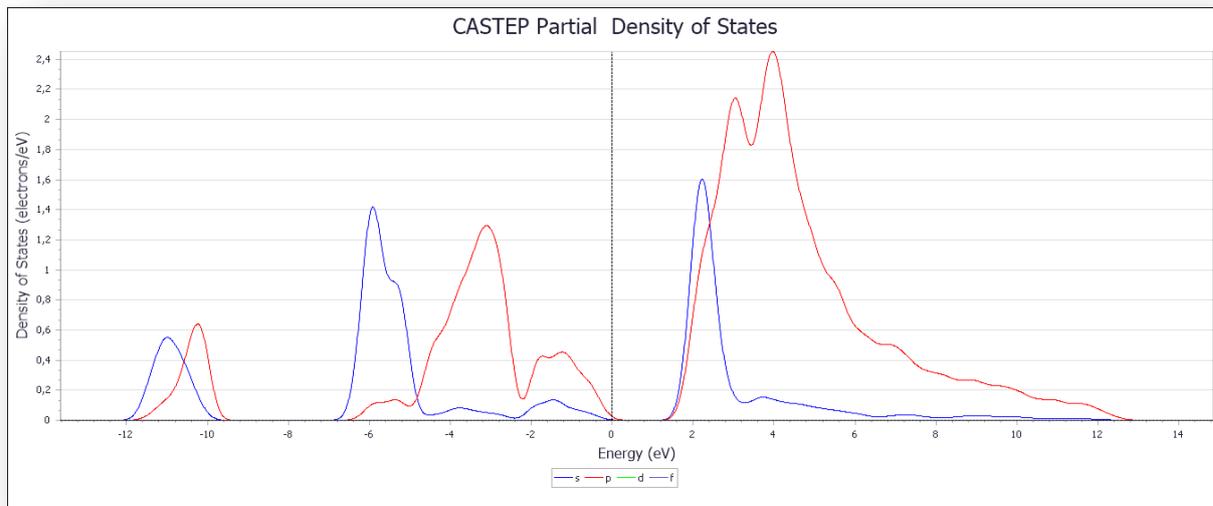


Figure 3.14 Profile de DOS partiel d'Aluminium « Al »

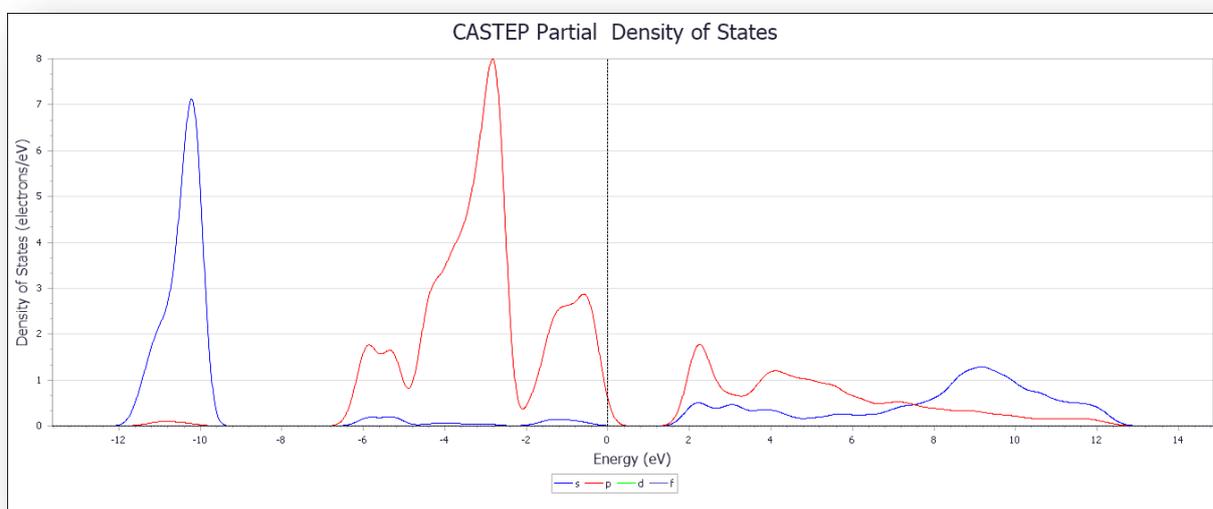


Figure 3.15 Profile de DOS partiel de Tellurium « Te »

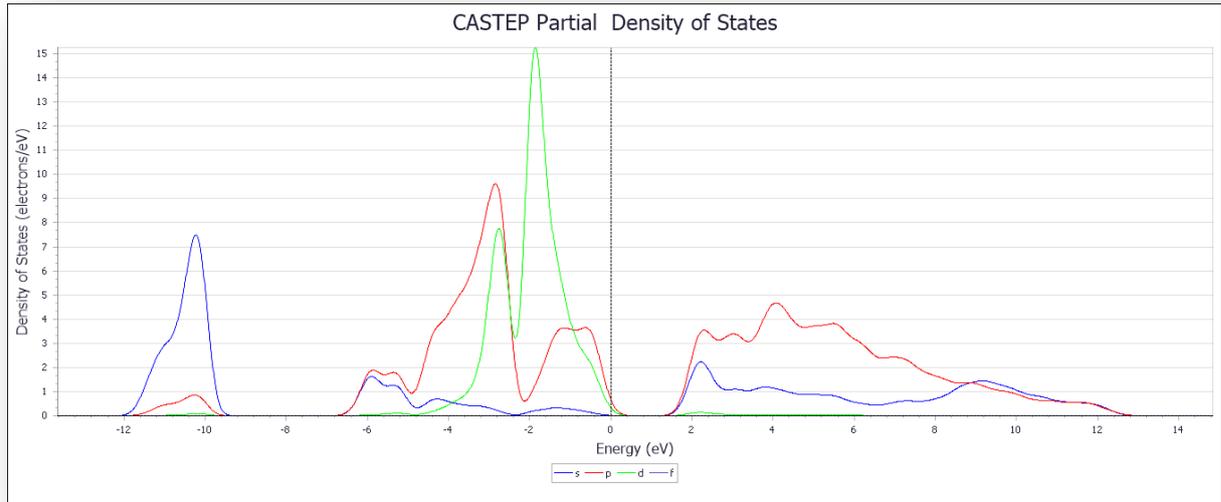


Figure 3.16 Profil de DOS partiel de CuAlTe_2 « tétragonale »

A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) et total nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importantes appelées : BV1, BV2.

- La première bande de valence (**BV1**) est située entre (-12.023eV,- 9.5 eV). Dans cette région la contribution de l'orbitale s et p de (Al) et (Te) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s et p de (Cu).
- La deuxième région de valence (**BV2**) est située entre (-6.59 eV,-2.5 eV). Dans cette région la contribution de l'orbitale s et p de (Al) et de (Te) est dominante avec une forte participation de l'orbitale d de (Cu).
- La bande de conduction **BC** est formée principalement des orbitaux s et p de (Al).
- Présence d'une zone interdite.

3.2.3 Analyse de population de Mulliken :

La distribution de densité de charge associée aux états de valence détermine la nature des liaisons chimiques entre les atomes constituant ce composé. Afin d'explorer ces liaisons, nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions en se basant sur l'analyse de population de Mulliken. Les résultats de charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome constituant notre composé CuAlTe_2 , sont rassemblés dans les tableaux 3.4 et 3.5

- Pour CuAlTe₂ (cubique) :

Atomes	Ion	S	P	d	f	Totale	Charge (e)
Al	1	1.44	1.44	0.00	0.00	2.88	0.12
Cu	1	0.66	0.62	9.84	0.00	11.11	-0.11
Te	1	1.93	4.07	0.00	0.00	6.00	-0.00
Te	2	1.93	4.07	0.00	0.00	6.00	-0.00

Tableau 3.4 Les résultats de charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome de CuAlTe₂ cubique.

Pour CuAlTe₂ Cubique il ya des liaisons métallique entre les atomes.

- Pour CuAlTe₂ (tétragonale) :

Atomes	Ion	S	P	D	F	total	Charge (e)
Al	1	1.16	1.70	0.00	0.00	2.86	0.14
Al	2	1.16	1.70	0.00	0.00	2.86	0.14
Cu	1	0.65	0.73	9.88	0.00	11.25	-0.25
Cu	2	0.65	0.73	9.88	0.00	11.25	-0.25
Te	1	1.61	4.34	0.00	0.00	5.95	0.05
Te	2	1.61	4.34	0.00	0.00	5.95	0.05
Te	3	1.61	4.34	0.00	0.00	5.95	0.05
Te	4	1.61	4.34	0.00	0.00	5.95	0.05

Tableau 3.5 les résultats de charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome de CuAlTe₂ tétragonale.

Liaisons	Population	Longueurs (A)
Cu 2 -- Te 3	0.38	2.62366
Cu 2 -- Te 2	0.38	2.62366
Cu 2 -- Te 4	0.38	2.62366
Cu 1 -- Te 4	0.38	2.62366
Cu 2 -- Te 1	0.38	2.62366
Cu 1 -- Te 3	0.38	2.62366
Cu 1 -- Te 1	0.38	2.62366
Cu 1 -- Te 2	0.38	2.62366
Al 2 -- Te 3	0.65	2.62414
Al 2 -- Te 2	0.65	2.62414
Al 1 -- Te 4	0.65	2.62414
Al 1 -- Te 3	0.65	2.62414
Al 1 -- Te 1	0.65	2.62414
Al 2 -- Te 4	0.65	2.62414
Al 2 -- Te 1	0.65	2.62414
Al 1 -- Te 2	0.65	2.62414

Tableau 3.6 les résultats des liaisons, les populations et les longueurs des atomes de CuAlTe₂ tétragonale.

Dans CuAlTe₂ tétragonale il ya des liaisons covalente et des liaisons ionique après la méthode de Mulliken « Quand la valeur de la population de Mulliken est grande la liaison est covalente ».

Pour la valeur de la population de Mulliken 0.38, la liaison est ionique.

Pour la valeur de la population de Mulliken 0.65, la liaison est covalente.

3.3 Les propriétés optiques :

Les propriétés optiques d'un matériau changent ou affectent les caractéristiques de la lumière passant par lui en modifiant son vecteur ou son intensité de propagation. L'importance de la physique des matériaux de l'état solide à basée sur les propriétés optiques, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission [27]. Dans cette section, les propriétés optiques fondamentales du CuAlTe_2 « cubique et tétragonale » seront présentées et discuté.

3.3.1 La fonction diélectrique :

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est indispensable pour décrire le comportement des semi-conducteurs soumis à l'effet d'une excitation lumineuse extérieure. Cette fonction est complexe et elle s'écrit comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3.1)$$

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est indispensable pour l'identification des diverses transitions inter-bandes dans les semi-conducteurs.

La partie réelle de la fonction diélectrique, $\varepsilon_1(\omega)$ peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [29] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (3.2)$$

$\varepsilon_1(\omega)$: est la partie réelle

$\varepsilon_2(\omega)$: est la partie imaginaire de la fonction diélectrique

- Pour CuAlTe_2 (cubique) :

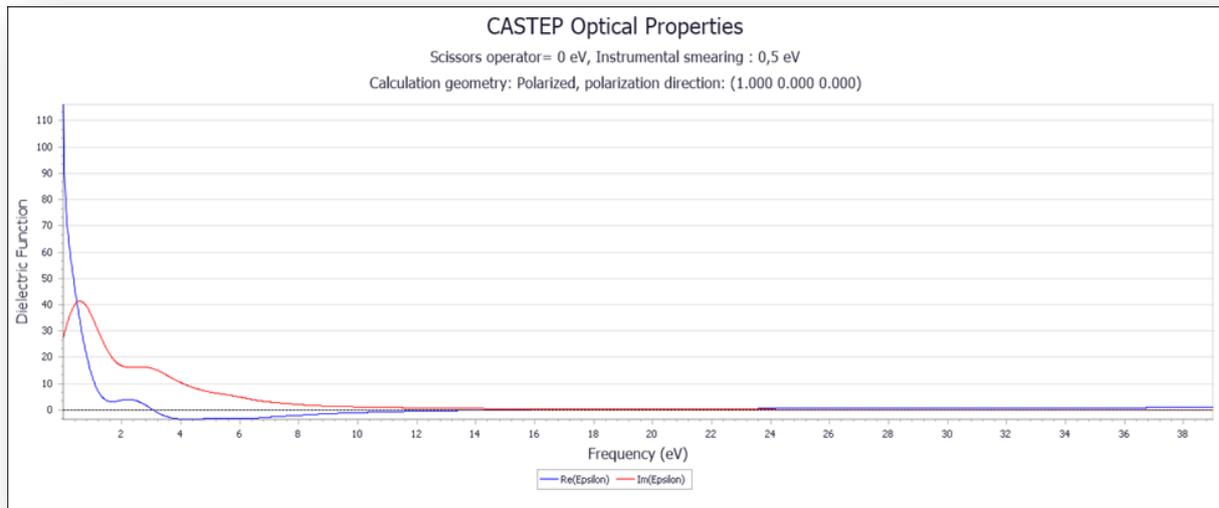


Figure 3.17 La fonction diélectrique de CuAlTe_2 cubique pour l'approximation GGA-PBE

- Pour CuAlTe_2 tétragonale :

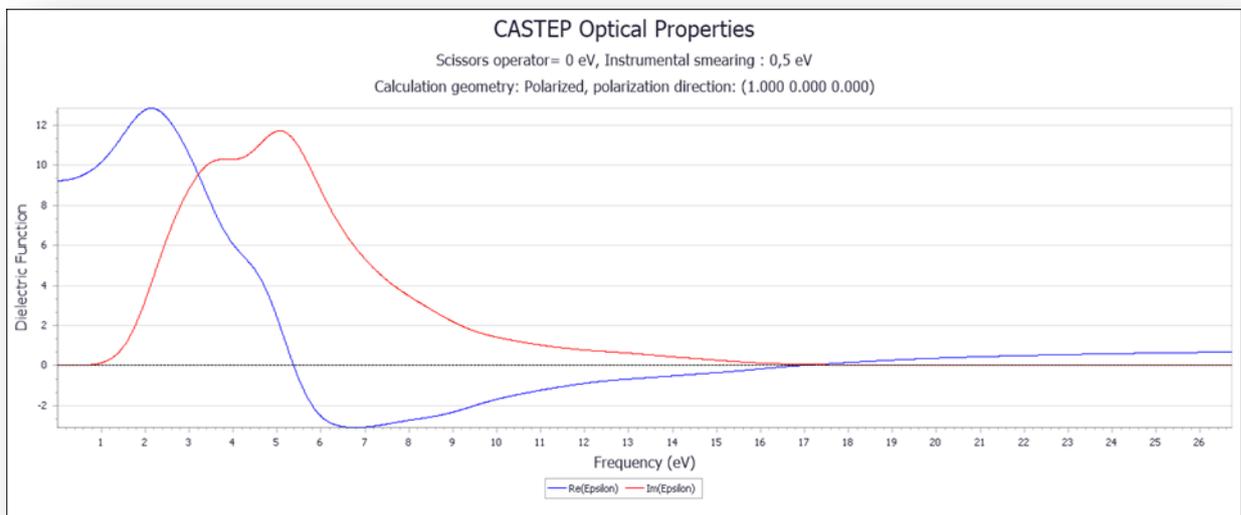


Figure 3.18 La fonction diélectrique de CuAlTe_2 tétragonale pour l'approximation GGA-PBE

Les valeurs de la partie réelle $\epsilon_1(0)$ pour chaque composé sont regroupées dans le tableau suivant :

La fonction diélectrique	$\epsilon_1(0)$
CuAlTe₂ Cubique	100
CuAlTe₂ Tétraгонаle	9,23
L'air	1,006

Tableau 3.7 Les valeurs de la partie réelle de $\epsilon(0)$.

La fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ de CuAlTe₂ Cubique est cent fois que l'air et pour CuAlTe₂ Tétraгонаle est neuf fois que l'air.

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

3.3.2 L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction est une des constantes optiques les plus importantes. Il en général dépend de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique. Le cas où une onde électromagnétique peut perdre son énergie pendant propagation, l'indice de réfraction de vient complexe ; une partie réelle est habituellement l'indice de réfraction n est la partie imaginaire est dite coefficient d'extinction k . Ils peuvent être obtenus comme :

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

L'indice de réfraction $n(0)$ d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide C à la vitesse de la lumière dans le matériau V selon : $n = \frac{C}{V}$

La réfraction d'un milieu peut être décrite par une seule quantité appelée l'indice de réfraction complexe. Il est généralement représenté par le symbole N et défini par l'équation :

$$N = n + ik \quad (3.5)$$

n : est la partie réelle de N

k : est la partie imaginaire pure

- **Pour CuAlTe_2 (cubique) :**

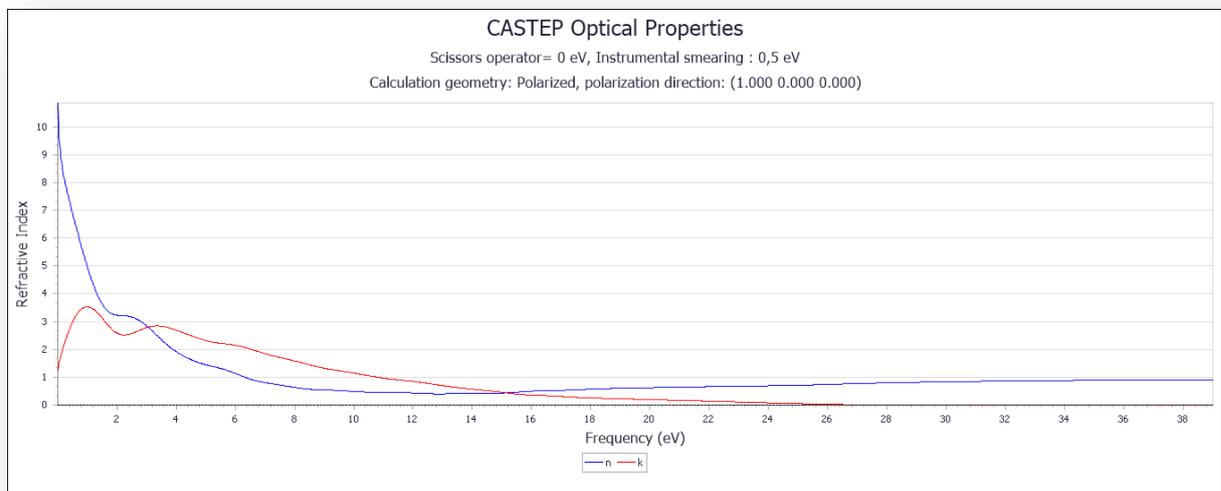


Figure 3.19 L'indice de réfraction de CuAlTe_2 cubique pour l'approximation GGA-PBE

- Pour CuAlTe_2 (tétragonale) :

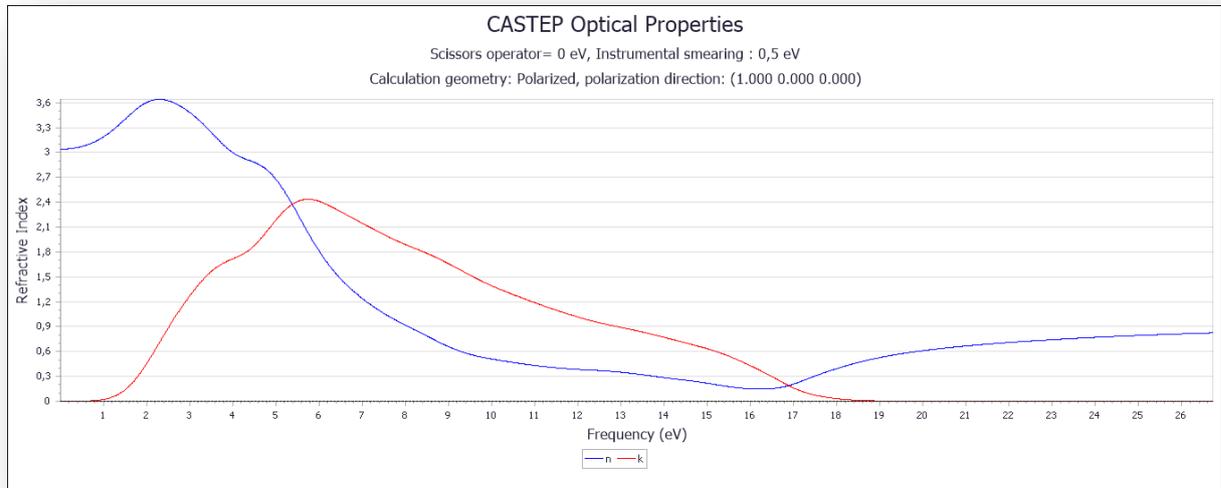


Figure 3.20 L'indice de réfraction de CuAlTe_2 tétragonale pour l'approximation GGA-PBE

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

Indice de réfraction	$n(0)$
CuAlTe_2 Cubique	10
CuAlTe_2 Tétragonale	3,04
L'air	1,000293

Tableau 3.8 Les valeurs de la partie réelle de $n(0)$

Indice de réfraction $n(0)$ de CuAlTe_2 Cubique est dix fois qu'indice de réfraction $n(0)$ de l'air, et pour CuAlTe_2 Tétragonale est trois fois que l'air.

3.3.3 Le coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} \quad (3.6)$$

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.

- **Pour CuAlTe₂(cubique) :**

Dans la figure (3.21) est représenté le spectre d'absorption par l'approximation GGA-PBE.

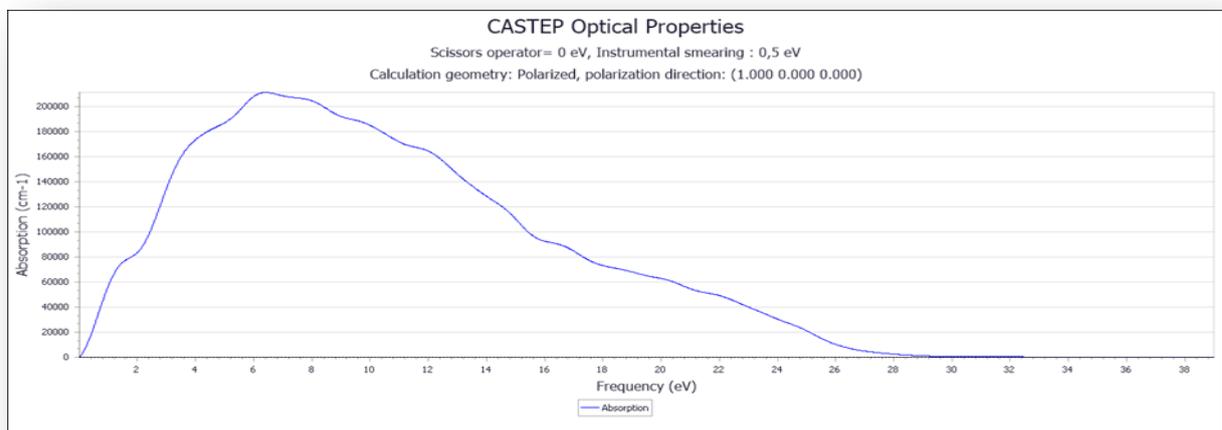


Figure 3.21 L'absorption de CuAlTe₂ (cubique) pour l'approximation GGA-PBE.

Dans la figure (3.21) la valeur maximale se situe dans l'intervalle de [0, 16 eV], dans cet intervalle l'absorption est très forte.

Absence de la bande interdite dans CuAlTe₂ cubique

- **Pour CuAlTe₂ (tétragonale) :**

Dans la figure (3.22) est représenté le spectre d'absorption par l'approximation GGA-PBE

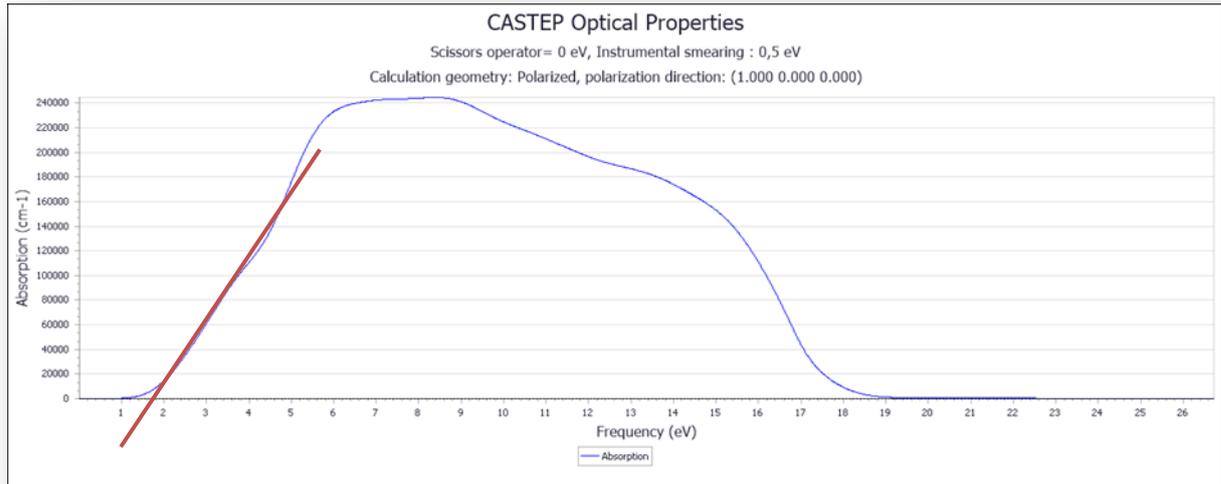


Figure 3.22 L'absorption de CuAlTe₂ (tétragonale) pour l'approximation GGA-PBE.

Dans la figure (3.22) la valeur maximale se situe dans l'intervalle de [2, 16 eV], dans cet intervalle l'absorption est très forte.

L'intersection de la tangente avec l'axe des énergies nous donne la valeur de la bande d'interdite égale : 1,627 eV.

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

Coefficient d'absorption	α_0 (cm - 1)
CuAlTe ₂ Cubique	$2,11 \times 10^5$
CuAlTe ₂ Tétragonale	$2,45 \times 10^5$

Tableau 3.9 Les valeurs des coefficients d'absorption α_0

3.3.4 La réflectivité :

La réflexion d'un rayonnement sur une surface est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Cette propriété définit les couleurs des métaux, qui est défini par la relation suivante :

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \quad (3.7)$$

Nous avons calculé le spectre de la réflectivité pour l'ensemble de nos composés ABQ₂ (CuAlTe₂: cubique, tétragonale) représentent dans les figures suivantes

- Pour CuAlTe₂(cubique) :

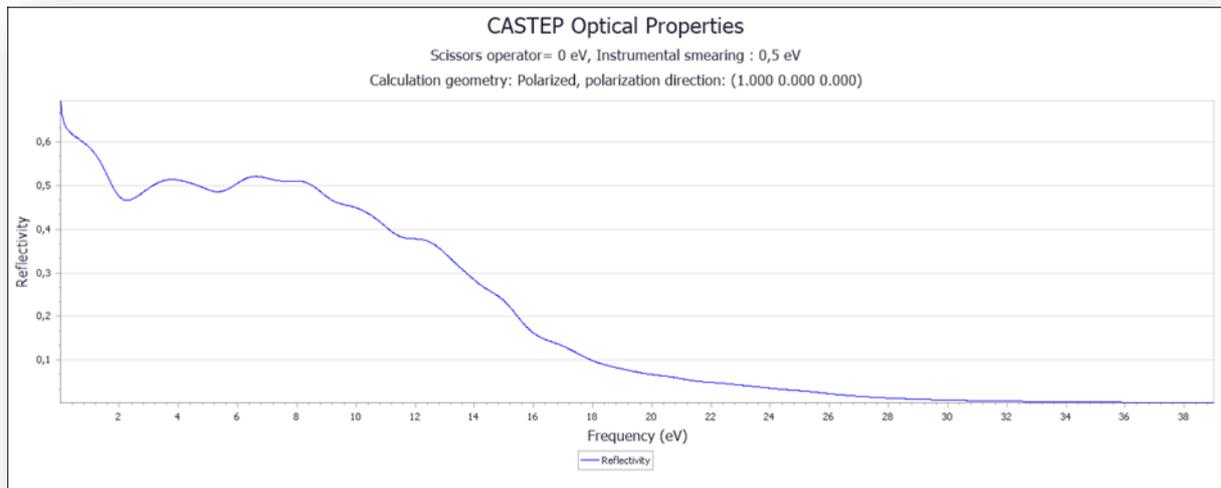


Figure 3.23 La réflectivité de CuAlTe₂ cubique pour l'approximation GGA-PBE

- Pour CuAlTe_2 (tétragonale) :

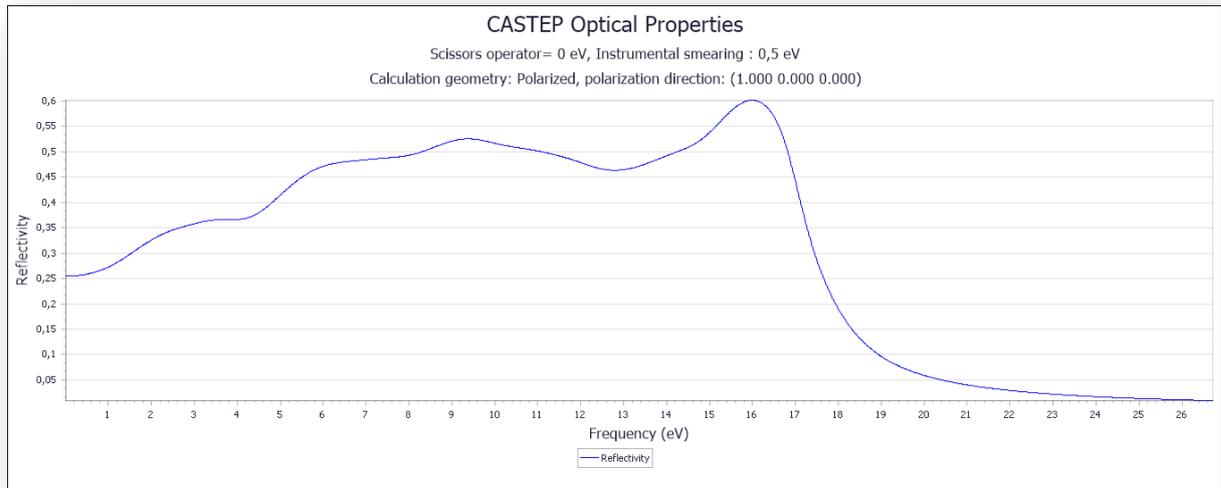


Figure 3.24 La réflectivité de CuAlTe_2 tétragonale pour l'approximation GGA-PBE

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

Coefficient de réflectivité	$R(0)$
CuAlTe_2 Cubique	0.659
CuAlTe_2 Tétragonale	0.255

Tableau 3.10 Les valeurs des coefficients de réflectivité $R(0)$

3.3.5 La Conductivité optique :

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = \frac{-i\omega(\epsilon-1)}{4\pi} \quad (3.8)$$

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 ABQ_2 ($CuAlTe_2$ « cubique et tétragonale ») représentent dans les figures suivantes :

- Pour $CuAlTe_2$ (cubique) :

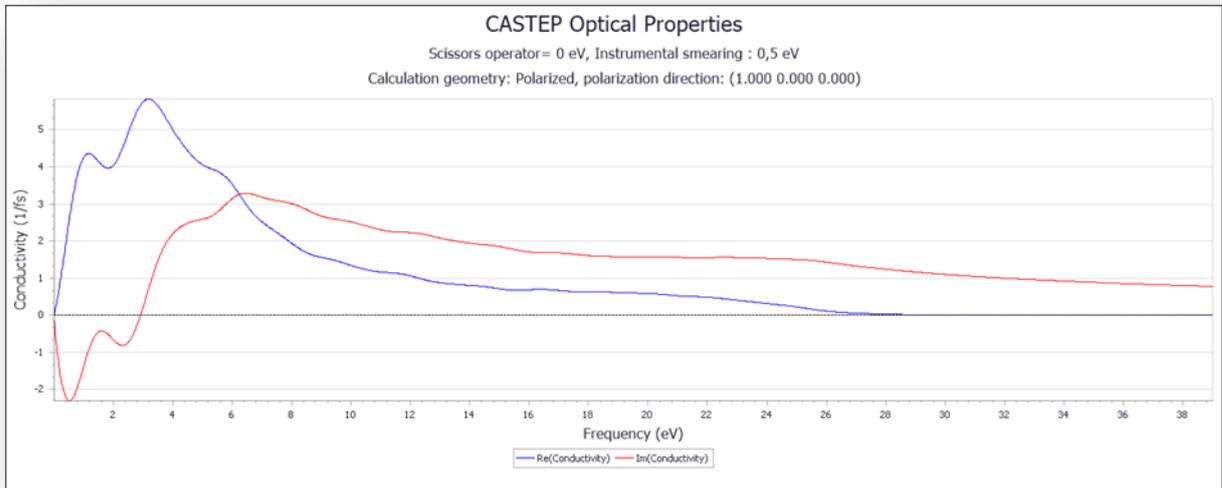


Figure 3.25 La conductivité de $CuAlTe_2$ cubique pour l'approximation GGA –PBE

- Pour $CuAlTe_2$ (tétragonale) :

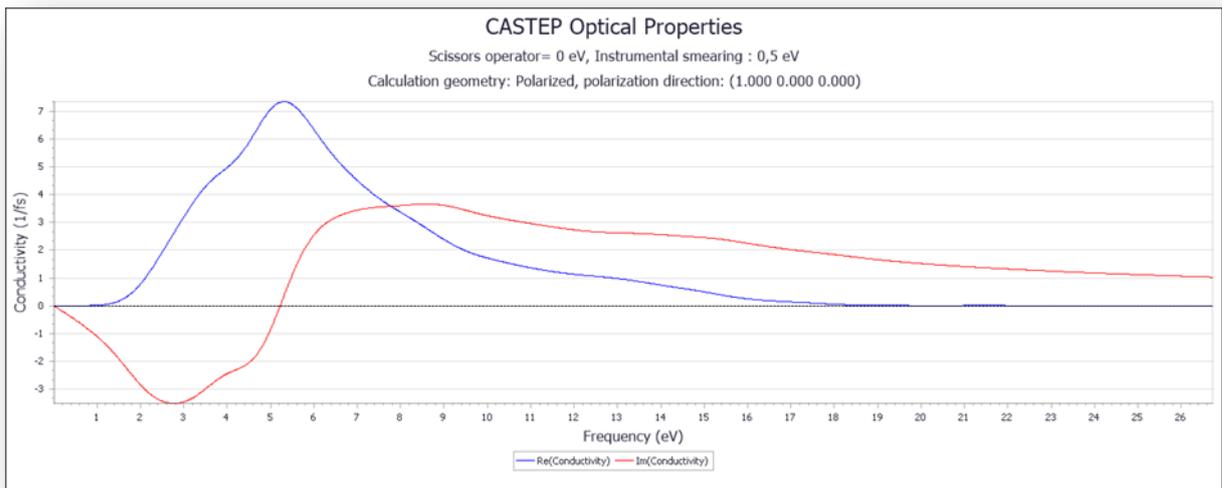


Figure 3.26 La conductivité de $CuAlTe_2$ tétragonale pour l'approximation GGA –PBE

Les valeurs des coefficients de conductivité sont regroupées dans le tableau suivant :

Conductivité optique	σ
CuAlTe2 Cubique	5.83
CuAlTe2 Tétragonale	7.35

Tableau 3.11 Les valeurs des coefficients de conductivité

3.3.6 La fonction perte d'énergie :

Perte optique par les deux expressions suivantes :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (3.9)$$

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.

- Pour CuAlTe₂ cubique :

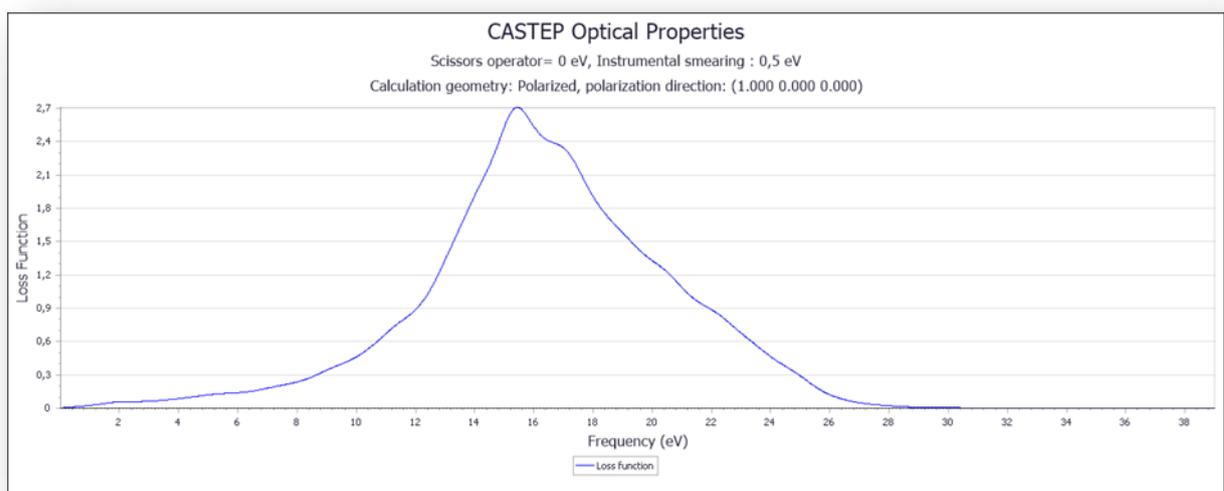


Figure 3.27 la fonction de perte de CuAlTe2 cubique pour l'approximation GGA –PBE

- Pour CuAlTe_2 (tétragonale) :

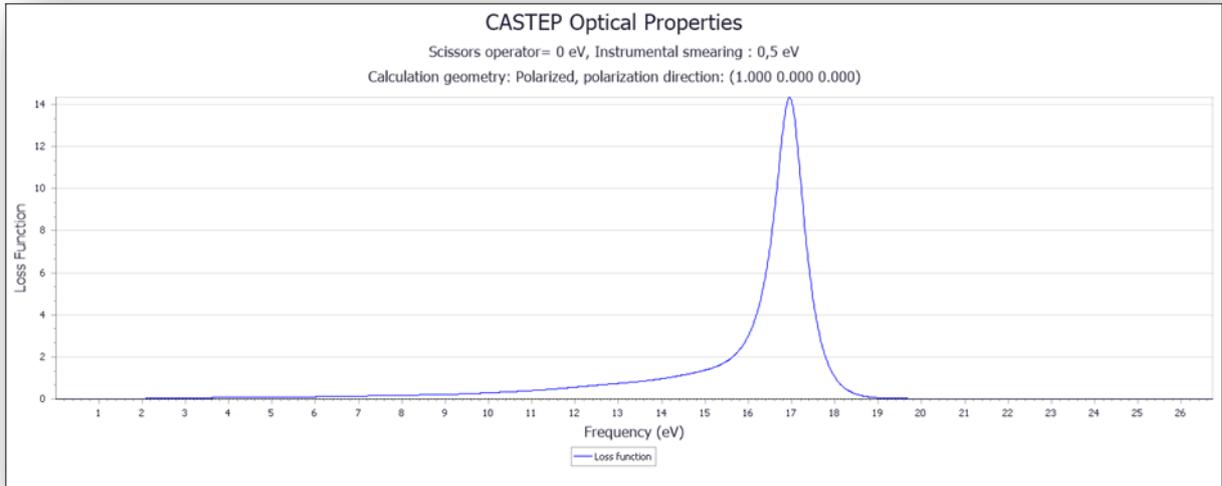


Figure 3.28 la fonction de perte de CuAlTe_2 tétragonale pour l'approximation GGA – PBE.

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

Composé	La Fonction de perte
CuAlTe2 Cubique	2.71
CuAlTe2 Tétragonale	14.3

Tableau 3.12 les valeurs de la fonction des pertes

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 composées CuAlTe_2 (cubique, tétragonale) par la méthode pseudo-potential (PP) et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, on le traite avec l'approximation gradient généralisée (GGA), implémentée dans le code CASTEP.

Dans un premier temps, nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales à l'équilibre en déterminant le paramètre du réseau.

L'analyse de la structure de bande et les diagrammes de densité d'états révèlent la présence d'un gap énergétique direct pour le composé CuAlTe_2 de phase tétragonale ce qui nous confirme que ce composé est un semi-conducteur .et pour la phase cubique en marque l'absence d'une zone interdite entre la bande de valence et celle de conduction alors ce composé est un métal.

Pour étudier le comportement des composés CuAlTe_2 (cubique, tétragonale) 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 un calcul facile et direct des structures électroniques et des propriétés élastiques et optiques des cristaux.

Bibliographie

- [1].KERROUM.Djamel«Etude des propriétés structurales, électronique, élastiques et optique des chalcopyrites $CuInX_2$ ».
- [2].Dachoucha.Djamel« Etude des propriétés électronique et optique linéaire pour la chalcopyrite $CuAlTe_2$ »Université Mohamed Boudiaf - M'sila (2015).
- [3].ReguiegSoumia, «Etude et modélisation du composé $CuInS_2$ pour son utilisation commeCouche absorbante dans la cellule solaire», Mémoire de Magister en physique, Université Abou-Bekrbelkaid-Tlemcen, (Algérie), (2012).
- [4]David L. Jones, ‘‘ The Leaching of Chalcopyrite’’, these de doctorat, University of British Colombia, Vancouver 8, Canada, (1974).
- [5]MohsenManutchehr-Dancu, ‘‘Dictionary of Gems and Gemology’’ (page 151), ISBN: 978-3- 540-72795-8 (Print), ISBN: 978-3-540-72816-0 (Online), (2009).
- [6]J. E. Jaffe and Alex Zunger, Physical Review B, Vol 28, N° 10, p5822-5847,(1983).
- [7]W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A1133, 140 (1965).
- [8]N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.T. Teller, E.J. Teller ‘‘Equation of state Calculation by Fast Computing Machines’’ J. of Chem. Phys. 21 (1953) 1087.
- [9]Martin R. M. Electronic Structure. (2004).
- [10]P.Hohenberg and W. Kohn ‘Inhomogeneous Electron Gas’ Phys.Rev.136 B (1964) 864.
- [11]W. Kohn, L.J. Sham‘‘Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects’’, Phys. Rev. 140 (1965) A1133-A1138.
- [12]P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. 136 (1964) B864–B 871.
- [13]W. Kohn and L. J. Sham. ‘Self-consistent equations including exchange and correlation effects’. Phys. Rev. 140 (1965) A1133–A1138.
- [14]R.M. Martin ‘Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods’ Cambridge University Press (2004).

- [15]M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos 'Iterative minimisation techniques for iterative ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients' Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045.
- [16]J.P. Perdew , J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, 'Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation', Phys. Rev. B46 (1992) 6671-6687.
- [17]J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. 'Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation', Phys. Rev. B48 (1993) 4978-4978.
- [18]J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, 'Generalized Gradient Approximation Made Simple', Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868.
- [19]J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. 'Erratum: Generalized gradient approximation made simple'. Phys. Rev. Lett.78 (1997) 1396-1397.
- [20]M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J.Clark, "Phase Transitions in Silicate Perovskites from First Principles", Mineral.Mag. 62, 585-598 (1998).
- [21]M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, , C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C . Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", J. Phys .Condens. Matter, 14, (2002)2717-2743).
- [22]M. C. Payne, M. C. Teter, M. P. Allan, D. C. Arias,T. A. Joannopoulos, J. D. "Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", Rev. Mod. Phys., 64, (1992) 1045-1097.
- [23] : F. Bloch. Z. Phys., 59 (1929) 208.
- [24] :N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, Physiques des Solides (traduit par Franck Biet et Hamid Kachkachi) (EDP Sciences, France 2002)
- [25]:N. Troullier, J. L. Martins, "Efficient pseudo potentials for plane-wave calculations", Phys. Rev. B, 43, (1991) 1993-2006.
- [26]:M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J.Clark, "Phase Transitions in Silicate Perovskites from First Principles", Mineral.Mag., 62, (1998) 585-598.

[27]Ouled Ali Mohammed, «Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se₂ Appliquée aux cellules photovoltaïques»,Mémoire de Magister en physique , école Normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran,(Algérie),(2010/2011).

[28]Dechoucha Djamel, "Etude des propriétés électronique etoptique linéaire pour la chalcopyrite CuAlTe₂", Mémoire Master en électronique, Université Mohamed-Boudiaf de M'sila, (2015).

[29]E.Francisco,M. A. Blanco and G.Sanjurjo,Phys.Rev. B 63, (2001) 094107.