

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences  
Département de physique

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

Option : Physique appliquée

Thème :

Etude théorique de l'effet de pression sur les propriétés  
structurales, électroniques et optiques du composé  $\text{LiInSe}_2$

Présenté par :

BENNNACEUR MOHAMED ISLEM

Soutenu le publiquement devant le jury composé de :

Mr. Mohamed KARS	MCB.	U. BLIDA1	Président
Mr. Mohamed SIDOUMOU	Prof.	U. BLIDA1	Encadreur
Mr. Rachid AIAD	MAA.	U. BLIDA1	Examineur

**Année Universitaire 2019/2020**

## DEDICACE

Je dédie ce modeste travail.

À mon père et ma mère.

À mon frère : farés

A toute la famille et tous mes amis.

Mohamed Islem

# Remerciements

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

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 le Professeur 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 du jury, Messieurs Mohamed KARS en tant que président et Rachid AIAD en tant qu'examineur.

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 passés ensemble.

**ملخص :** يعتمد عملنا على حساب الخصائص البلورية والإلكترونية والبصرية للمركب  $\text{LiInSe}_2$  كدالة للضغط . تفاوت الضغط بين 0 و 7 GPa. بالاعتماد على كود CASTEP الذي يستخدم طريقة شبه كمون ، والتي تعتمد على نظرية الكثافة الإلكترونية (DFT). تم وصف إمكانية التبادل والارتباط في إطار تقريب التدرج المعمم GGA-PBE. نوع شبه كمون المستخدمة في معايير Venderbit المحفوظة والتي تستخدم عددًا كبيرًا من الموجات المستوية لزيادة الدقة في الحسابات. وهكذا حددنا ثوابت الشبكة والخواص الإلكترونية (البنية الإلكترونية وكثافة الحالات) والبصرية (معامل العزل الكهربائي ومعامل الانكسار ومعامل الامتصاص ، ولم تظهر نتائجنا أي تغير في الطور. جميع القيم التي تم الحصول عليها (معلمات الشبكة ، هياكل النطاق ، كثافة الحالات الإلكترونية ، الامتصاص ، الانعكاسية ، إلخ) تختلف قليلاً.

**كلمات المفاتيح :** الخصائص البنيوية والإلكترونية الضوئية ، الضغط; DFT , *Ab initio* ,  $\text{LiInSe}_2$

**Résumé :** Notre travaux sont basés sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du matériau  $\text{LiInSe}_2$  en fonction de la pression (de 0 à 7GPa) . en fonction de code CASTEP qui utilise la méthode du pseudo-potentiel. Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il est développé par le Castep Developers Group (CDG) qui sont tous des universitaires basés au Royaume-Uni. Le potentiel d'échange et de corrélation est décrit dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Le type du pseudo-potentiel utilisé est à normes conservés de Venderbit qui utilise un nombre important d'ondes planes pour augmenter la précision dans les calculs. Ainsi on a déterminé les constantes 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. Nos résultats ne montrent aucun changement de phase. De mêmes toutes les valeurs obtenues (paramètres de maille, structures de bande, Densité d'états électroniques, Absorption, Réflectivité, ...) varient faiblement.

**Mots clés :** Calcul *ab initio* ;DFT ;Propriétés électroniques et optiques, pression,  $\text{LiInSe}_2$

**Abstract:** Our work is based on studying the structural, electronic and optical properties of the  $\text{LiInSe}_2$  material were calculated as a function of the pressure. The pressure was varied between 0 and 7GPa. Depending on the CASTEP code which uses the pseudo-potential method, which is based on the density functional theory (DFT) . The exchange and correlation potential are described in the framework of the generalized gradient approximation GGA-PBE. The type of pseudo-potential used is at Vender bit's conserved standards which uses a large number of plane waves to increase the precision in the calculations. Thus, we determined the lattice constants, electronic properties (band structures and density of states) and optical (dielectric coefficient and refractive index, absorption coefficient. Our results show no phase change. even all the values obtained (lattice parameters, band structures, density of electronic states, absorption, reflectivity, etc.) vary slightly.

**Keywords:** *ab initio* calculation; DFT; Electronic and optical properties, Pressure,  $\text{LiInSe}_2$

# Table des Matières

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale .....	(1)

## Chapitre I : Généralités sur $\text{LiInSe}_2$ et ses propriétés physiques

I.1 Introduction .....	(4)
I.2 Classification cristallographie des composés du type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{Q}_2^{\text{VI}}$	
I.3 Propriétés physiques de matériaux .....	(7)
I.3.1 Propriétés électroniques .....	(8)
I.3.2 Propriétés optiques des matériaux solides .....	(9)
I.3.2.1 Fonction diélectrique .....	(9)
I.3.2.2 L'indice de réfraction .....	(9)
I.3.2.3 Le coefficient d'absorption .....	(10)
I.3.2.4 La réflectivité .....	(10)
I.4 Effet de la pression sur les semi-conducteurs .....	(10)
I.4.1. Définition de la pression .....	(10)
I.4.2. L'effet de pression sur la géométrie de la structure .....	(11)
I.4.3. L'effet de la pression sur les niveaux électroniques .....	(11)
I.5 Le code CASTEP .....	(11)
Références bibliographiques du chapitre I .....	(12)

## Chapitre II: Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

II.1 Introduction .....	(15)
II.2 L'équation de Schrödinger .....	(15)
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer .....	(16)
II.2.2 Approximation de Hartree-Fock .....	(16)
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	(17)
II.3.1 Premier Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	(17)
II.3.2 Deuxième Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	(17)
II.3.3 Les équations de Kohn et Sham .....	(18)
II.3.4 L'approximation de la densité locale (LDA) .....	(19)

II.3.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	(19)
II.4 La méthode de Pseudo potentiel et des ondes planes (PP-PW).....	(20)
II.4.1 Introduction.....	(20)
II.4.2 Théorème de Bloch .....	(21)
II.5.1 Concept du pseudo-potentiel.....	(21)
II.5.2 A propos de l'approximation du pseudo-potentiel.....	(21)
II.6.1 Approche du pseudo potentiel.....	(22)
II.6.2 Pseudo potentiel à norme conservée.....	(23)
II.6.2.1 Pseudo-potentiel de HartwigzenGeodecker Hutter.....	(24)
Références bibliographiques du chapitre II .....	(25)

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

III.1 Introduction.....	(26)
III.2 Détails du calcul .....	(26)
III.2.1 Choix de paramètres de convergence Ecut et Nkpt .....	(26)
III.3 Propriétés structurales .....	(27)
III.4 Propriétés électroniques .....	(28)
III.4.1 Structure des bandes d'énergie .....	(28)
III.4.2 Densité d'état électronique .....	(30)
III.5 Propriétés optiques .....	(32)
III.5.1 Fonction diélectrique .....	(32)
III.5.2 Coefficient d'absorption.....	(33)
III.5.3.L'indice de réfraction.....	(34)
III.5.4 La réflectivité .....	(35)
III.6 l'effet de la pression sur les propriétés physiques de composé LiInSe2.....	(35)
III.6.1 Effet de pression sur les propriétés structurales du LiInSe2.....	(35)
III.6.2 .Effet de pression sur les Propriétés électroniques de LiInSe2.....	(37)
III.6.2.1. La structure de bande.....	(37)

III.6.2.2.La variation d'énergies de gap.....	(37)
III.6.2.3.Densité d'états (DOS).....	(38)
III.6.3.L'effet de pression sur les propriétés optique .....	(40)
III.6.3.1.Effet de pression sur le coefficient d'absorption optique.....	(40)
III.6.3.2.La fonction diélectrique .....	(41)
III.6.3.3. Le spectre de réflectivité.....	(42)
III.6.3.4.L'indice de réfraction.....	(43)
Références bibliographiques du chapitre III .....	(44)
Conclusion générale .....	(45)

## **Liste des abréviations**

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

GGA-PBE: Generalized Gradient Approximation Perdew-Burk-Ernzerhof

DOS : Densité d'états (Density Of States)

PDOS : Densité d'états partielle (Partial Density Of States)

TDOS: Densité d'états totale (Total Density Of States)

PP : Pseudo-Potentiel (Pseudo-Potential)

PW : Onde plane (Plane Wave)

P.W : Position de Wyckoff

SCF: Cycle auto-cohérent (Self Consistent Field)

US-PP : Pseudo-potentiels ultradoux (Ultra-softpseudo-potential)

ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone)

## Liste des figures Chapitre I

Figure I.1	Différents Chalcogénures ABQ <sub>2</sub> dans la phase ZnS.	5
Figure I.2	Structure Tetragonale de groupe d'espace I4/mcm avec la formule unitaire Z=4 des composés ABQ <sub>2</sub> de type ZnS.	6

## Chapitre II

Figure II.1	Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.	20
Figure II.2	Représentation schématique de la construction du pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel.	23

## Chapitre III

Figure III.1	Convergence de l'énergie totale de LiInSe <sub>2</sub> en fonction de l'énergie De coupure(Ecut) et Nkpt.	27
Figure III.2	La première zone de Brillouin de la structure orthorhombic.	29
Figure III.3	structure de bande d'énergie de composé LiInSe <sub>2</sub>	29
Figure III.4	La densité d'états totale et partielle du composé LiInSe <sub>2</sub> .	31
Figure III.5	La partie $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ de fonction diélectrique pour LiInSe <sub>2</sub> .	33
Figure III.6	Le spectre d'absorption de LiInSe <sub>2</sub> .	33
Figure III.7	L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction calculés pour le composé LiInSe <sub>2</sub> .	34
Figure III.8	Spectre de la réflexion R( $\omega$ ) de LiInSe <sub>2</sub> .	35
Figure III.9	Graphe montrant l'évolution de volume V en fonction de la pression pour le composé LiInSe <sub>2</sub> .	36
Figure III.10	variation de structure de band à 0GPa et 7Gpa.	37
Figure III.11	Variation de l'énergie de gap LiInSe <sub>2</sub> en fonction de la pression.	38
Figure III.12	La densité d'états totale et partielle du composé LiInSe <sub>2</sub> on 0Gpa et 7Gpa.	49
Figure III.13	Le spectre d'absorption de LiInSe <sub>2</sub> En 0Gpa et 7Gpa.	40
Figure III.14	La partie $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ de fonction diélectrique pour LiInSe <sub>2</sub> . En 0Gpa et 7Gpa.	41
Figure III.15	de la réflexion R( $\omega$ ) de LiInSe <sub>2</sub> en 0Gpa et 7Gpa.	42
Figure III.16	L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction calculés pour le composé LiInSe <sub>2</sub> .En 0Gpa et 7Gpa.	43

## Liste Des Tableaux : Chapitre III

Tableau III.1	Convergence de l'énergie totale E total en fonction de Ecut et des Nkpt .Ecut (eV) E total (eV) Nkpt E total (eV).	27
Tableau III.2	Les paramètres structuraux expérimental (Exp) et calculer (Cal), volume (V) et la densité ( $\rho$ ) pour le composé LiInSe <sub>2</sub> .	28



Tableau III.3	Gaps calculé par les deux approches GGA-PBE et comparé avec les résultats expérimentaux disponibles.	30
Tableau III.4	Les valeurs des constantes statiques de partie réel de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ , et L'indice de réfraction statique $n(0)$ .	31
Tableau III.5	Les valeurs des coefficients linéaires et quadratique pour les paramètres de maille en fonction de la pression.	34
Tableau III.6	Valeurs de coefficient d'absorption du pic et l'énergie correspondent à l'absorption statique et de pic et final pour LiInSe <sub>2</sub> en fonction de la pression.	41
Tableau III.7	Valeurs de la constante diélectrique statique et de pic et leurs énergies pour LiInSe <sub>2</sub> en fonction de la pression.	42
Tableau III.8	Valeurs de la réflectivité statique et de pic et leur énergie pour LiInSe <sub>2</sub> en fonction de la pression.	43
Tableau III.9	valeurs de L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du LiInSe <sub>2</sub> en fonction de la pression.	44

# **Introduction générale**

## Introduction générale :

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 cout de cette technologie qui rend l'électricité produite trop chère pour de nombreuse application. On a donc besoin de trouver d'autres matériaux possédant de bon rendement, parmi ces derniers les matériaux chalcogénures qui sont considérés comme de bons alternatifs au silicium.

Les matériaux  $ABQ_2$  ( $LiInSe_2$ ) 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 Waves) 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 optiques des composés  $LiInSe_2$  en pression nulle et sous pression 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 trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous exposons des généralités sur les chalcogénures et le composé  $\text{LiInSe}_2$  et les propriétés physiques.
- 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), le principe de la méthode de calcul des pseudo-potentiels et ondes planes (PP, PW).
- Dans le troisième chapitre nous donnerons nos résultats principaux obtenus telles que les propriétés structurales (paramètre de réseau, le volume), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique) et les propriétés optiques de composé  $\text{LiInSe}_2$  dans la phase chalcogénures.

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

## **Chapitre I : Généralités sur $\text{LiInSe}_2$ et ses propriétés physiques**

## **I.1.Introduction :**

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et des technologies modernes.

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux semi-conducteurs qui sont rappelés à la base de nombreuses technologies de pointe en électronique , aérospatiale et énergie solaire. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance.

La combinaison de deux éléments chimiques ou plus quand cela est possible donne en général une nouvelle substance dont les propriétés sont tout à fait nouvelles. Ceci donne une latitude salubre aux chercheurs pour mettre au point de nouveaux matériaux ayant des qualités particulières recherchées.

Les composés ternaires chalcogénures de la stœchiométrie  $ABQ_2$  dérivant des systèmes  $A^I B^{III} Q_2^{VI}$  ( $A^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu$  ;  $B^{III} = Al, Ga, In, Tl$  ; et  $Q^{VI} = S, Se, Te$ ) ont provoqué un grand intérêt en raison de leurs riches structures chimiques, leurs remarquables propriétés physico-chimiques et leur stabilité chimique[1]. Ces composés sondes semi-conducteurs avec un gap d'énergie variant entre 0.9 eV et 4 eV[2, 3] et qui peuvent donc être utilisés dans des applications pratiques. Ils sont aussi prometteurs dans plusieurs domaines, tels que l'électro-optiques, l'optique non-linéaires, la luminescence, la détection, la pyroélectricité et la piézoélectricité [3-9].

La majorité des recherches menées sur les composés ternaires  $ABQ_2$  ont porté sur les composés à base de cuivre  $CuBQ_2$ [10-12], de l'argent  $AgBQ_2$ [13-17] et du lithium  $LiBQ_2$ [3, 18-20].

De plus, plusieurs études ont été faites pour trouver et comprendre de nombreuses propriétés de ces composés ternaires de Chalcogénures[21-25]. Par exemple, Isaenko et al. ont synthétisé  $LiInSe_2$  et ont évalué ses propriétés optiques linéaires[22]. Seuls quelques cristaux non linéaires appropriés sont disponibles pour la génération d'un rayonnement cohérent accordable dans le mid-IR (3 à 20  $\mu m$ ), une région spectrale de grande importance pour la vibration moléculaire spectroscopie et détection atmosphérique. Une recherche active de nouveaux cristaux non linéaires pour cette région est en cours. Les nouveaux matériaux qui peuvent être ajoutés avec succès à cette liste limitée de cristaux est  $LiInSe_2$ .

Le premier a d'abord été étudié par Boyd et ses collègues dans les années 70 [26], et a récemment connu un regain d'intérêt en raison de son attrait pour ces propriétés optiques, telles que la grande plage de transparence de 0,35 à 13  $\mu\text{m}$  et la grande susceptibilité (estimée à 22,6  $\mu\text{m}$ ) [26]. Aucune information sur la non-linéarité de  $\text{LiInSe}_2$  n'était disponible, mais il devait être plus élevé. Les Problèmes de croissance du  $\text{LiInSe}_2$  ont été résolus récemment et de gros cristaux de haute qualité optique sont devenus disponibles [27,28]. L'une des caractéristiques typiques des composés ternaires est une variation considérable de leur couleur en fonction des conditions de croissance ou de recuit. Le séléniure de lithium et d'indium,  $\text{LiInSe}_2$  du groupe  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{Q}_2^{\text{VI}}$  de ternaire semi-conducteurs, cristallise dans la structure orthorhombique de type B-NaFeO (groupe d'espace  $\text{Pna}12_1$ ) ont été synthétisés selon la technique Bridgman [27].

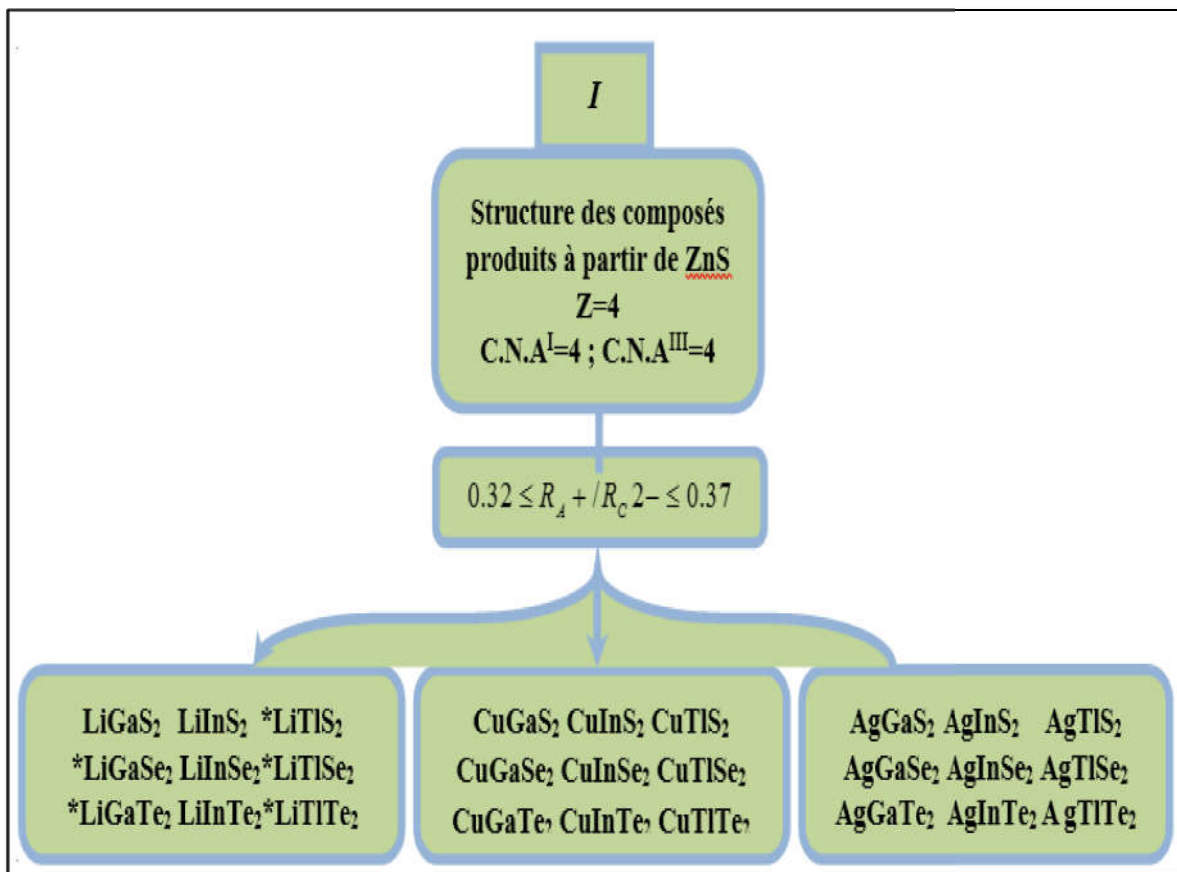
## **I.2. Classification cristallographie des composés du type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{Q}_2^{\text{VI}}$**

L'analyse des ratios des rayons ioniques montre que la variation dans la structure cristalline des composés de type  $\text{ABQ}_2$  dans les systèmes  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{Q}_2^{\text{VI}}$  dépend directement de la grandeur  $\delta$  qui est le rapport entre les rayons ioniques de métal alcalin ( $\text{A}^{\text{I}}$ ) et les chalcogènes ( $\text{Q}^{\text{VI}}$ ) ( $\delta = \frac{R_A}{R_Q}$ ).

Les structures cristallines des composés ternaires  $\text{ABQ}_2$  peuvent être classées en trois types de structures cristallines : ZnS, NaCl et TlSe [29-31]. La densité, le point de fusion et la largeur de la bande interdite dépendent directement de la somme des nombres atomiques des éléments ( $\Sigma Z$ ) pour les composés de structure cristalline de même type, ce qui permet de prédire certaines propriétés de ces composés. La diminution du point de fusion  $T_F$  avec l'augmentation de  $\Sigma Z$  montre une faible stabilité avec une diminution d'une partie de la liaison métallique. Ceci a été confirmé par la décroissance du gap  $E_g$  avec la croissance de  $\Sigma Z$ . La structure cristalline est de types : ZnS, NaCl et TlSe. Le nombre de motif est :  $Z=4$  pour le type NaCl et ZnS et le type TlSe contient trois cas:  $Z= 4, 16$  et  $32$

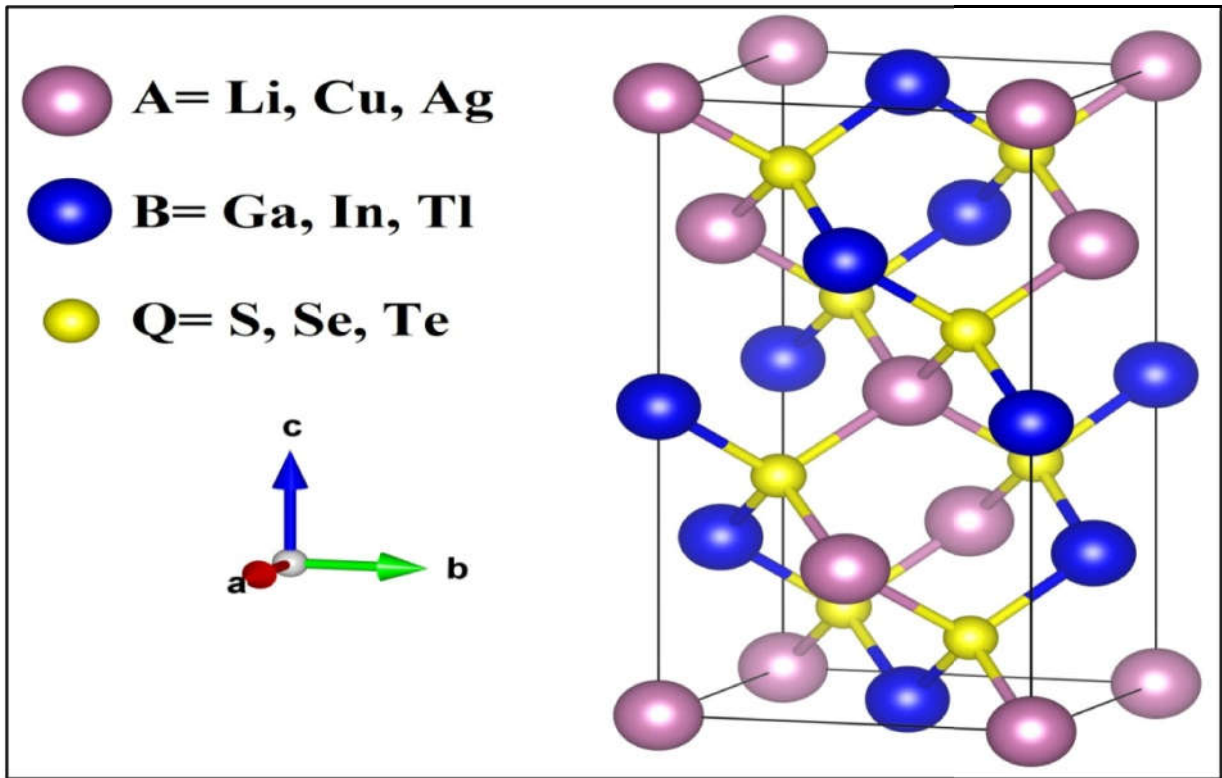
### **Exemple pour La structure ZnS :**

Les composés ternaires  $\text{ABQ}_2$  dont A est soit du cuivre (Cu), de l'argent (Ag) ou du lithium (Li), B = Gallium (Ga), Indium (In) ou Thallium (Tl), Q= Soufre (S), Sélénium (Se) ou Tellure (Te), sont des dérivés des structures cristallines de type Zinc Blende (ZnS) et appartiennent à la classe du groupe I (Figure 1.1). Le nombre de motifs est  $Z=4$ .



**Figure I.1.** Différents Chalcogénures ABQ2 dans la phase ZnS.





**Figure I.2.** Structure Tétraogonale de groupe d'espace I4/mcm avec la formule unitaire Z=4 des composés ABQ<sub>2</sub> de type ZnS.

### I.3. Propriétés physiques de matériau LiInSe<sub>2</sub> :

#### I.3.1. Propriétés électroniques :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'ondes. On les représente donc dans l'espace réciproque. Et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles décomposent aux bandes permises et bandes interdites. Ces bandes se remplissent selon la loi statistique de Fermi qui dépend la température comme suit[32] :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_f)/KT}} \dots\dots\dots (1)$$

La fonction de distribution de Fermi nous montre que quelque soit la température, si  $E = E_f$ , elle vérifie  $f(E) = \frac{1}{2}$ , d'autre part si  $T = 0K$  et  $E < E_f$ ,  $f(E) = 1$ ,  $f(E) = 0$  pour  $E > E_f$ . Ainsi au zéro absolu tous les états d'énergie situent au-dessous du niveau de Fermi sont occupés, par contre tous les états d'énergie situés au-dessus sont vides. Le niveau du Fermi sépare les états occupés et les états vides dans le système, sa valeur est une caractéristique du cristal considéré.

Les bandes d'énergies permises, la plus haute (bande de valence BV), la plus basse (bande de conduction BC) et la bande interdite qui les sépare joue un rôle particulier dans la détermination des propriétés électronique du solide, néo moins les propriétés de transport du semi-conducteur.

Le gap est par définition la largeur de la bande interdite. C'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum de la bande de conduction (BC) et le maximum de la bande de valence (BV) sont situés au même point de haute symétrie. Par contre dans un semi-conducteur à gap indirect le minimum de BC et le maximum de BV sont situés aux points de haute symétrie différente.

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques[33].

**Densité d'états électronique (DOS) :**

La densité d'état électronique est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes permises, dans laquelle peuvent nous permettons une description de fonctions diélectriques, propriétés de transports et photoémissions.

La densité est le nombre d'états électronique ayant une énergie donnée comprise entre E et E+dE par unité de volume, de la forme :

$$N(E) = \int \frac{dK}{4\pi^3} \delta(E - E_n) \dots\dots\dots (2)$$

Où N(E) décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale sur tous les états occupés.

La densité d'état totale présente sous forme d'histogrammes du nombre d'état mono électroniques en fonction de l'énergie. La densité d'états partielle est la projection des orbitales mono électroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour de différents noyaux de la maille. Nous permet de d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales (s,p,d,f) constituant chaque bande et de la nature d'hybridation. Les calculs de PDOS sont bases sur l'analyse de population de Mulliken [34],permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique a une bande d'énergie donnée.

### **I.3.2. Propriétés optiques des matériaux solides :**

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide. Par exemple l'absorption, la réflectivité, la transmission, la réfraction, la diffusion et l'émission de la lumière. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Une information cruciale sur les valeurs propres est 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 est utilisés pour calculer les propriétés optiques des cristaux.

#### **I.3.2.1. Fonction diélectrique :**

La fonction diélectrique d'un matériau  $\epsilon(\omega, k)$  décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par la relation suivante [35, 36] :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \dots\dots\dots (3)$$

$\epsilon_1(\omega)$  est la partie réelle et  $\epsilon_2(\omega)$  est la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

#### **I.3.2.2. L'indice de réfraction :**

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 :

$$n = \frac{c}{v} \dots\dots\dots (4)$$

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 :

$$N = n + k \dots\dots\dots (5)$$

La partie réelle de  $N$  est la même que l'indice de réfraction en incidence normale. La partie imaginaire  $k$  est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes [36] :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \dots\dots\dots (6)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \dots\dots\dots (7)$$

**I.3.2.3.Le coefficient d'absorption :**

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par la relation suivante [37]:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \dots\dots\dots (8)$$

Où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

**I.3.2.4.La réflectivité :**

La réflexion d'un rayonnement sur une surface est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigné par le symbole  $R(\omega)$  qui est défini comme le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente sur la surface [38]. Cette propriété définit les couleurs des métaux. La réflectivité est calculée à partir de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction par la relation suivante [35,36]:

$$R(\omega) = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} \dots\dots\dots (9)$$

**I.4. Effet de la pression sur les semi-conducteurs :**

**I.4.1.Définition de la pression :**

La pression est une grandeur définie comme étant le quotient d'une force par la surface sur laquelle elle s'exerce. Sa valeur est donnée en pascal (Pa), en bar (1bar =10<sup>5</sup>Pa) ou en atmosphère. Lorsque la pression s'exerce sur une substance, elle provoque un rapprochement des particules constitutives (atomes ou molécule) ; il en résulte une diminution du volume ou un accroissement de la densité de la substance.

La compressibilité des substances diminue quand la pression augmente, il en résulte une tendance à l'uniformisation des densités des divers éléments. La diminution de la distance entre particule entraîne des modifications d'ordre structural et électronique.

### **I.4.2.L'effet de pression sur la géométrie de la structure :**

La compressibilité d'un cristal s'accompagne de la modification de la géométrie de la structure. D'une part on observe pour les substances fortement comprimées un rétrécissement des liaisons atomiques qui correspondent à une diminution de la taille de la cubique, ce rétrécissement est toujours responsable d'une partie de la réduction du volume.

D'autre part, pour les cristaux où l'empilement atomique n'est pas compact, la diminution du volume résulte d'une rotation de la cubique autour des sommets ou d'arrête commune. Lors de cette rotation, les distances entre un atome et ses plus proches voisins se rapprochent beaucoup plus. Ces modifications peuvent entraîner, des arrangements nouveaux des atomes et peuvent provoquer le passage à des arrangements plus compactes, il s'agit donc, des transformations au cours desquelles les niveaux électroniques peuvent être profondément modifiés. Ainsi, lorsque on applique une pression hydrostatique à un solide avec une structure cristalline donnée, l'arrangement des atomes est modifié et l'on passe d'une phase cristalline à une autre. Ce phénomène, associé à un changement de volume et de symétrie, est appelé *transition de phase ou changement d'état*. La transition de phase est produite lorsqu'une phase devient instable dans des conditions thermodynamiques données. La phase la plus stable correspond à un minimum d'énergie ( $G$  ou  $H$  à  $T=0$ ). Pendant cette transition l'énergie interne sera modifiée, ce qui veut dire une modification des paramètres d'équilibre, tel que le paramètre de réseau.

### **I.4.3. L'effet de la pression sur les niveaux électroniques :**

L'application de la pression sur les semi-conducteurs agit d'une manière isotrope sur la distance interatomique du réseau et provoque des changements sur la symétrie. Cependant, les modifications apportées sur la distance interatomique entraînent des déplacements des états électroniques qui modifient par la suite la disposition relative des bandes d'énergie, ceci est dû à la redistribution des électrons dans les minimas de ces bandes, principalement dans les points de haute symétrie du cristal. Cette redistribution entraîne un élargissement des bandes et donc une augmentation des bandes interdites.

### **I.5.Le code CASTEP :**

CASTEP (Cambridge Serial Total Ennery Package Software) est un logiciel initialement développé par le professeur M. C Payne [39]Il a été réécrit en fortran 90 par les membres du groupe développement du CASTEP et commercialise par Biovia. Son programme est basé sur

la mécanique quantique. Ce code utilise la théorie de la fonctionnelle de densité. Avec CASTEP on peut calculer les propriétés structurale, électronique, élastique et optique d'un solide. La tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP nous permet de raffiner la géométrie d'une structure pour obtenir une structure ou un polymorphe stable. Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de maille sont ajustés de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum. La méthode du pseudo-potentiel et d'ondes planes (PP-PW) est utilisée pour la résolution de l'équation Kohn-Sham, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA : Local Density Approximation) ou l'approximation généralisée de gradient (GGA : Generalized Gradient Approximation).

### **Référence :**

- [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.

### **Références :**

- [1] F. Q. Huang, B. Deng, D. E. Ellis, and J. A. Ibers, "Preparation, structures, and band gaps of RbInS<sub>2</sub> and RbInSe<sub>2</sub>," Journal of Solid State Chemistry, vol. 178, pp. 2128-2132, 2005.
- [2] A. Reshak and W. Khan, "The density functional study of electronic structure, electronic charge density, linear and nonlinear optical properties of single crystal alpha-LiAlTe<sub>2</sub>," Journal of Alloys and Compounds, vol. 592, pp. 92-99, 2014.
- [3] J. Kim and T. Hughbanks, "Synthesis and Structures of New Ternary Aluminum Chalcogenides: LiAlSe<sub>2</sub>,  $\alpha$ -LiAlTe<sub>2</sub>, and  $\beta$ -LiAlTe<sub>2</sub>," Inorganic Chemistry, vol. 39, pp. 3092-3097, 2000.
- [4] G. Boyd, H. Kasper, and J. McFee, "Linear and nonlinear optical properties of LiInS<sub>2</sub>," Journal of Applied Physics, vol. 44, pp. 2809-2812, 1973.
- [5] T. Negran, H. Kasper, and A. Glass, "Pyroelectric and electrooptic effects in LiInS<sub>2</sub> and LiInSe<sub>2</sub>," Materials Research Bulletin, vol. 8, pp. 743-748, 1973.
- [6] Z. Z. KISH, "FORMATION, CRYSTALLOGRAPHIC CLASSIFICATION AND PROPERTIES OF COMPOUNDS IN Ai-Biii-Cvi SYSTEMS."

- [7] B. Wiggins, M. Groza, E. Tupitsyn, E. Lukosi, K. Stassun, A. Burger, and A. Stowe, "Scintillation properties of semiconducting  $6\text{LiInSe}_2$  crystals to ionizing radiation," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 801, pp. 73-77, 2015.
- [8] Y. Cui, P. Bhattacharya, V. Buliga, E. Tupitsyn, E. Rowe, B. Wiggins, D. Johnstone, A. Stowe, and A. Burger, "Defects in  $6\text{LiInSe}_2$  neutron detector investigated by photo-induced current transient spectroscopy and photoluminescence," *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 092104, 2013.
- [9] T. Ma, H. Zhang, J. Zhang, Z. Lei, C. Zhu, and C. Yang, "Preparation and optical properties of  $\text{LiInSe}_2$  crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 448, pp. 122-127, 2016.
- [10] C. Rincón, S. Wasim, G. Marín, J. Huntzinger, J. Galibert, and A. Zwick, "Raman spectra of the chalcopyrite compound  $\text{CuGaTe}_2$ ," *Materials Letters*, vol. 38, pp. 305-307, 1999.
- [11] G. Marín, C. Rincón, S. M. Wasim, C. Power, and G. Sánchez Pérez, "Temperature dependence of the fundamental absorption edge in  $\text{CuInTe}_2$ ," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 7580-7583, 1997.
- [12] H. Soliman, "Structural and optical properties of thin films of," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, p. 1516, 1998.
- [13] A. El-Korashy, M. Abdel-Rahim, and H. El-Zahed, "Optical absorption studies on  $\text{AgInSe}_2$  and  $\text{AgInTe}_2$  thin films," *Thin Solid Films*, vol. 338, pp. 207-212, 1999.
- [14] G. Kanellis and K. Kampas, "Phonons optiques par réflexion infrarouge des composés ternaires  $\text{AgGaSe}_2$  et  $\text{AgGaTe}_2$ ," *Journal de Physique*, vol. 38, pp. 833-839, 1977.
- [15] G. Kanellis and K. Kampas, "Far-infrared reflection spectra of  $\text{AgInSe}_2$  and  $\text{AgInTe}_2$ ," *Materials Research Bulletin*, vol. 13, pp. 9-16, 1978.
- [16] A. Singh and R. Bedi, "Characterization of  $\text{AgInTe}_2$  films grown by a hot wall epitaxy technique on KCl substrates," *Thin Solid Films*, vol. 398, pp. 427-431, 2001.
- [17] A. Uruno, A. Usui, and M. Kobayashi, "Structural and optical properties of  $\text{AgAlTe}_2$  layers grown on sapphire substrates by closed space sublimation method," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, p. 183504, 2014.

- [18] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J. J. Zondy, P. Krinitzin, A. Merkulov, V. Vedenyapin, and J. Smirnova, "Growth and properties of LiGaX<sub>2</sub> (X= S, Se, Te) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR," *Crystal Research and Technology*, vol. 38, pp. 379-387, 2003.
- [19] L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelisseyev, and S. Lobanov, "Growth of new nonlinear crystals LiMX<sub>2</sub> (M= Al, In, Ga; X= S, Se, Te) for the mid-IR optics," *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, pp. 217-223, 2005.
- [20] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, P. Krinitzin, V. Petrov, and J.-J. Zondy, "Ternary chalcogenides LiBC<sub>2</sub> (B= In, Ga; C= S, Se, Te) for mid-IR nonlinear optics," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, pp. 2439-2443, 2006.
- [21] D. Friedrich, M. Schlosser, and A. Pfitzner, "Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of two Polymorphs of CsGaSe<sub>2</sub>, and high temperature X-ray diffraction study of the phase transition kinetics," *Crystal Growth & Design*, 2016.
- [22] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, V. Petrov, F. Rotermund, G. Slekyš, and J.-J. Zondy, "LiInSe<sub>2</sub>: A biaxial ternary chalcogenide crystal for nonlinear optical applications in the midinfrared," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, pp. 9475-9480, 2002.
- [23] V. Atuchin, L. Isaenko, V. Kesler, and S. Lobanov, "Core level photoelectron spectroscopy of LiGaS<sub>2</sub> and Ga–S bonding in complex sulfides," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 497, pp. 244-248, 2010.
- [24] J. Weis, H. Schäfer, and G. Schön, "New ternary element (I)/element (III)-tellurides and selenides," *Z. Naturforsch., B*, vol. 31, pp. 1336-1340, 1976.
- [25] D. Friedrich, M. Schlosser, R. Weihrich, and A. Pfitzner, "Polymorphism of CsGaS<sub>2</sub>— structural characterization of a new two-dimensional polymorph and study of the phase-transition kinetics," *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 4, pp. 393-400, 2017.
- [26] I. G. D. Boyd, H. M. Kasper, and J. H. McFec, *J. Appl. Phys.* 44, 2809-2814 (1973).
- [27] L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Yelisseyev, S. Lobanov, V. Malakhov, L. Dovlitova, J.-J. Zondy,  
I. Kavun, *J. Cryst. Growth*, 218, 313-321 (2000).



- [28] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, F. Rotermund, V. Petrov, G. Sleky, and J.-J. Zondy,  
J. Appl. Phys. (2001), inpress.
- [29] H. Alloul, "Physique des électrons dans les solide," *Editions Ecole Polytechnique*, vol. 1, 2007.
- [30] B. Hammer and M. Scheffler, "Local chemical reactivity of a metal alloy surface," *Physical Review Letters*, vol. 74, p. 3487, 1995.
- [31] C. Morgan, P. Kratzer, and M. Scheffler, "Arsenic dimer dynamics during MBE growth: theoretical evidence for a novel chemisorption state of As<sub>2</sub> molecules on GaAs surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 82, p. 4886, 1999.
- [32] C. Kittel, "Introduction à la physique de l'état solide: maîtrise de physique," 1972.
- [33] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, and M. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [34] R. S. Mulliken, "Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, pp. 1833-1840, 1955.
- [35] S. Saha, T. Sinha, and A. Mookerjee, "Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO<sub>3</sub>," *Physical Review B*, vol. 62, p. 8828, 2000.
- [36] S. Saha, T. Sinha, and A. Mookerjee, "Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO<sub>3</sub>," *Physical Review B*, vol. 62, p. 8828, 2000.
- [37] F. Goubin, "Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbteurs UV inorganiques de deuxième génération," Université de Nantes, 2003.
- [38] M. Dupeux, *Aide-mémoire de science des matériaux-3e éd.*: Dunod, 2013.
- [39] Payne, M.C., et al., Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations:  
molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 1992. 64(4):  
p. 1045.

---

## **Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

---

## I-1.Introduction:

Au début du XXème siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [1], les noyaux ou les molécules.

## I-2.L'équation de Schrödinger :

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [2]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (10)$$

Avec :

H: l'opérateur Hamiltonien.

$\Psi$  : La fonction d'onde du système.

E : Son propre énergie.

H est l'hamiltonien exact d'un cristal (non relativiste) qui résulte de la présence des forces électrons). Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'hamiltonien s'écrit [3] :

$$H_{\text{total}} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \quad (11)$$

Dans laquelle les termes  $T_e$ ,  $T_n$ ,  $V_{e-e}$ ,  $V_{n-n}$ ,  $V_{e-n}$  et correspondent respectivement :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \text{ (est l'énergie cinétique des électrons)} \quad (12)$$

$$T_n = -\hbar \frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \text{ (est l'énergie cinétique des noyaux)} \quad (13)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{i,j} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ (Interaction coulombienne entre les électrons)} \quad (14)$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{k,l} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \text{ (Interaction coulombienne entre les noyaux)} \quad (15)$$

$$V_{e-n} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} U_{i,k} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \text{ (Interactions coulombienne entre noyaux et électrons)} \quad (16)$$

Où :

e = la charge de l'électron.

m = la masse de l'électron.

M = la masse de noyau.

$r_i, r_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

$R_l, R_k$  : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

$Z_l, Z_k$  : Sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

Dans un cristal contenant N atomes d'un élément de nombre atomique Z, l'équation I-1 aura  $3(Z+1)N$  variables. La résolution de l'équation de Schrödinger dans ces conditions nécessite l'utilisation de quelques approximations [4].

### **I.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer :**

L'hamiltonien défini à l'équation (I.2) est très complexe. Afin de pouvoir travailler à la résolution de l'équation de Schrödinger (I.1), on considère que l'on peut séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer [5]. Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [6]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [7]. Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H = T_e + V_e + V_{e-n} \quad (17)$$

Avec

$T_e$  : L'énergie cinétique des électrons

$V_e$  : L'énergie de répulsion entre des électrons

$V_{e-n}$ : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons.

L'équation à résoudre s'écrit alors [6] :

$$H\Psi = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + E_H \right] \Psi = E \quad (18)$$

Malgré que l'hamiltonien devient plus simple, la résolution du problème reste toujours difficile et elle nécessite d'autre approximation.

### **I.2.2. L'approximation de Hartree-Fock :**

En l'absence du terme d'interaction électron électron, le Hamiltonien se réécrit comme une somme de terme mono électronique. L'approche développée par Hartree (En 1928) consiste à modéliser l'interaction de Colomb par un potentiel effective  $V_{\text{Hartree}}$  agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons[9].

Et à écrire la fonction d'onde comme le produit des fonctions d'ondes à une particule, Orthogonales entre elles :

$$\Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_1, x_2)$$

En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Le défaut est corrigé en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange. La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater formé par les fonctions d'onde mono électroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange[10,11,12] :

$$\Psi(x_1, x_2 \dots \dots x_n) = \varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) \dots \dots \dots \varphi_k(x_n) \quad (19)$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(x_1) & \varphi_j(x_2) & \varphi_k(x_n) \\ \varphi_i(x_1) & \varphi_j(x_2) & \varphi_k(x_n) \\ \varphi_i(x_n) & \varphi_j(x_n) & \varphi_k(x_n) \end{vmatrix} \quad (20)$$

Où  $1/\sqrt{N!}$  est la constante de normalisation.

Dans l'équation (I.19), le facteur  $(N!)^{-\frac{1}{2}}$  s'assure que la condition de normalisation est réalisée [13], comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé :

$$\langle \Psi^m | \Psi^m \rangle = 1 \quad (21)$$

Les équations de Hartree Fock sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange avec une forme intégrale d'opérateur [14].

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [15] et Fermi [16]. L'idée est de considérer l'énergie de l'état fondamental comme une fonctionnelle de la densité électronique  $E[\rho]$  [17]. Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été mis en évidence par Hohenberg, Kohn et Sham [18,19].

### **I.3.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn :**

Hohenberg et Kohn (1964)[18] ont prouvé que puisque la densité électronique fixe le nombre d'électrons  $N$  donc le potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  ainsi que toutes les propriétés de l'état fondamental du système comme l'énergie cinétique  $T$ , l'énergie potentielle  $V$  et l'énergie totale  $E$ , sont une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r}) \rightarrow [20]$  :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \\ = \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] \quad (22)$$

Avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (23)$$

### **I.3.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :**

Ce théorème indique que l'énergie de l'état fondamental défini par la fonctionnelle  $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$  atteint sa valeur la plus basse, si la densité électronique correspond à la densité réelle de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$  [20] :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (24)$$

L'équation d'Euler-Lagrange permet de calculer  $\rho_0(\vec{r}) \rightarrow$  sans introduire l'équation de Schrödinger :

$$\sigma \{ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \} = 0 \quad (25)$$

Où  $\mu$  est le potentiel chimique :

$$\mu = \frac{\sigma E[\rho(\vec{r})]}{\sigma \rho(\vec{r})} \quad (26)$$

Si on remplace  $E[\rho(\vec{r})]$  par sa valeur de l'équation (I-13) on aura le résultat suivant :

$$\mu = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\sigma E[\rho(\vec{r})]}{\sigma \rho(\vec{r})} \quad (27)$$

Donc  $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$  de l'équation (I-13) est défini indépendamment du potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  cela veut dire que  $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle qui dépend uniquement de  $\rho(\vec{r})$  [20].

### **I.3.3 Les équation de khon-Sham :**

Malheureusement, le théorème de Hohenberg-Kohn ne nous dit pas comment construire l'application  $n(\mathbf{r}) \dots \Psi[n]$ , qui permet de déterminer la fonctionnelle  $F_{\text{HK}}[n]$  et reste donc d'un intérêt limité. Après une quarantaine d'année d'effort, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham [17]. En 1965, Kohn et Sham proposèrent un formalisme qui permet de calculer l'énergie  $E[\rho]$  en se basant sur une fonction d'onde constituée de déterminant de Slater [17]. On note  $T_{\text{ind}}[\rho_e]$  l'énergie cinétique du système de  $N_e$  électrons indépendants et  $V_{\text{ind}}[\rho_e]$  l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree.

$$V_{\text{ind}}[\rho_e] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_e(\mathbf{r})\rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (28)$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho_e] = T_{\text{ind}}[\rho_e] + V_{\text{ind}}[\rho_e] + E_{\text{XC}}[\rho_e] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho_e(\mathbf{r})[\rho_e]d\mathbf{r} \quad (29)$$

Et :

$$F_{\text{HF}} = T_{\text{ind}}[\rho_e] + V_{\text{ind}}[\rho_e] + E_{\text{XC}}[\rho_e] \quad (30)$$

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

$$E_{\text{XC}}[\rho_e] = T[\rho_e] - T_{\text{ind}}[\rho_e] + V[\rho_e] - V_{\text{ind}}[\rho_e] \quad (31)$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (I-22) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \frac{\delta T_{\text{ind}}[\rho_e(r)]}{\delta \rho_e(r)} + \int \frac{\rho_e(r') dr'}{|r+r'|} + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho_e(r)]}{\delta \rho_e(r)} \delta \rho_e(r) dr = 0 \quad (32)$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho_e(r) dr \quad (33)$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (I-23) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de

Kohn-Sham :

$$V_{\text{eff}}[\rho_e(r)] = V_{e-n}[\rho_e] + V_{\text{Hartree}}(r) + V_{\text{XC}}[\rho_e(r)] \quad (34)$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{\text{Hartree}}(r) = \int \frac{\rho_e(r') dr'}{|r-r'|} \quad (35)$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{\text{XC}}(r) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho_e(r)]}{\delta \rho_e(r)} \quad (36)$$

Avec (I-23) et (I-25) 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  $\Phi_i(r)$ :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (37)$$

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

$$\rho_e(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(r)|^2 \quad (38)$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto cohérente.

### **I.3.4. L'approximation de la densité Locale (LDA) :**

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation[n], Kohn et Sham proposait dès 1965 l'approximation de la densité local (LDA). Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [21] :

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{\text{XC}}[\rho(r)] d^3r \quad (39)$$



Où  $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$  représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme. Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA) : Local Spin Densité Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin (up) et (down) :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\text{up}), \rho(\text{down})] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(\text{up}), \rho(\text{down})] d^3r \quad (40)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\epsilon_{XC}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{XC}[\rho] = \epsilon_X[\rho] + \epsilon_C[\rho] \quad (41)$$

$\epsilon_X$  Est l'énergie d'échange et  $\epsilon_C$  est l'énergie de corrélation. La fonctionnelle peut être constante. mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Alder, Perdew et, Zunger, Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist et Perdew et Wang [22].

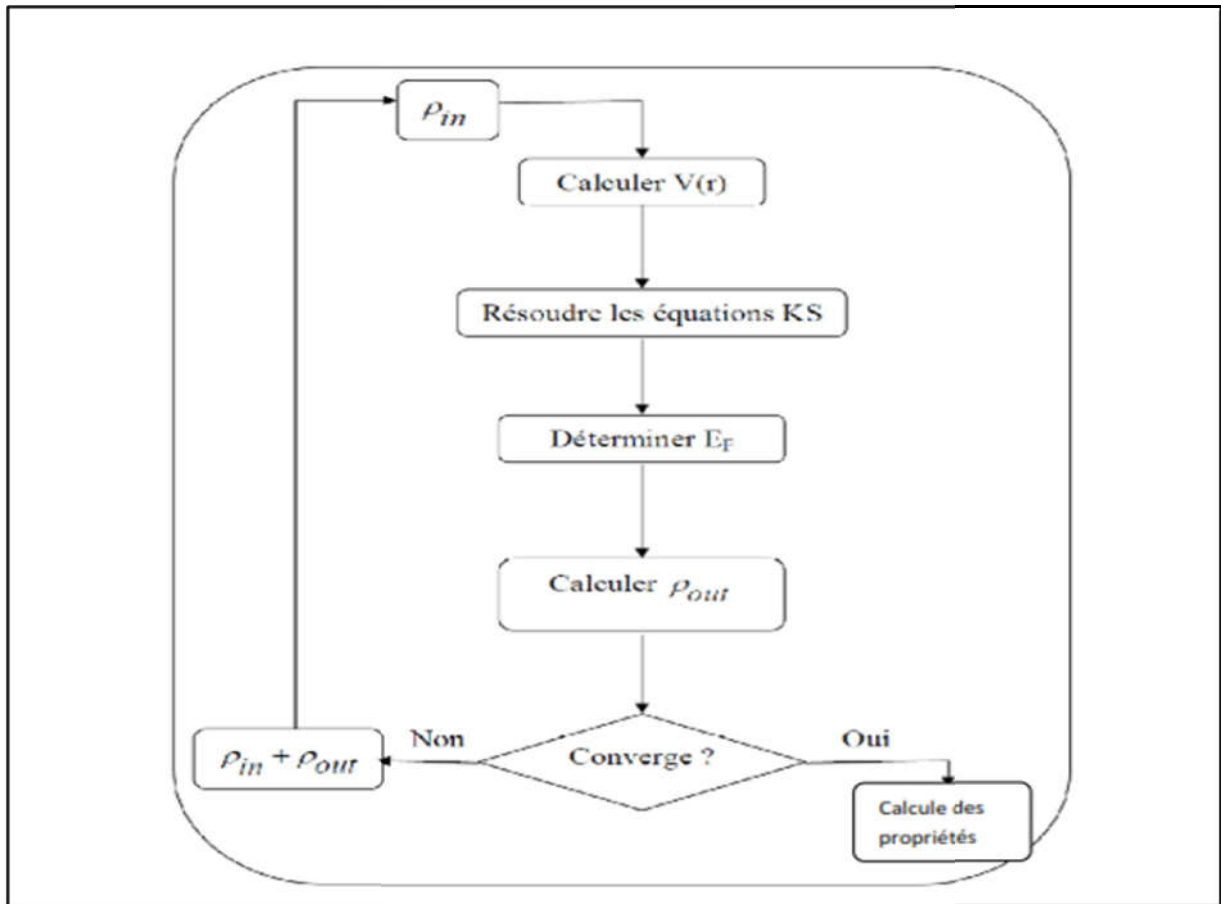
### **L3.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :**

Cette approximation vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation de l'approximation de la Densité Locale (LDA), dans ce cas cette énergie dépend non seulement de la densité  $\rho(\vec{r})$  mais aussi du gradient de cette densité  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ , afin de tenir compte la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons [20].

Donc l'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r}) |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (42)$$

Malgré que la GGA permet d'améliorer la précision de calcul par apport au calcul de la LDA. Mais elle a un inconvénient, qu'il existe plusieurs versions parce qu'il y a différentes façons pour intégrer le gradient de la densité [23].



**Figure II.1.** Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.

## **II.4 La méthode de Pseudo potentiel et des ondes planes (PP-PW) :**

### **II-4.1 Introduction :**

Historiquement, l'approche des pseudo potentiels a été initialement proposée par Fermi (1934) [24] puis Hellmann (1935) [25]. Cependant, malgré la simplification apportée aux calculs de la structure électronique par le pseudo potentiel, ils sont restés oubliés jusqu'à la fin des années 50. Ce n'est qu'en 1959, avec Phillips et Kleinman [26,27], que les pseudo-potentiels ont été relancés à nouveau [28]. L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb, provenant des noyaux et des effets d'électrons du cœur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble des pseudo fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence, l'approche (PP) et basée au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudo potentiel [29].

La méthode du pseudo potentiel 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 potentiel, agissant sur des pseudo fonctions d'onde plutôt que les fonctions d'onde des électrons de valence.

## **II-4.2 Théorème de Bloch :**

En 1929, Felix Bloch [30] 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,  $V(r + R) = V(r)$  pour tout  $R$  appartenant au réseau de Bravais, peut être écrit sous forme d'onde plane  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  qui multiplie une fonction  $\mu_{jK}(r)$  ayant la périodicité du réseau de Bravais .

$$\Psi_n^K(r) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \varphi_n^K(r) \quad (43)$$

$$\varphi_n^K(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi_n^K(r) \quad (44)$$

$k$  est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (noté ZB) du réseau réciproque du cristal, appelé aussi vecteur de Bloch. Physiquement, on peut dire que la fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un électron libre  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  modulée par le potentiel périodique du réseau d'ions à travers la fonction  $\mu_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  [8].

## **II-5.1 Concept du pseudo potentiel :**

L'approche des pseudo potentiels repose sur l'hypothèse que la plus part des propriétés physiques des systèmes électroniques dépendent beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur ; la liaison des atomes est due essentiellement aux électrons de valence tandis que les électrons de cœur peuvent être considérés comme étant gelés et ainsi ils peuvent être ignorés dans la plus part des cas. L'approximation du pseudo potentiel consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques rester anti changés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Cette approximation permet de développer les fonctions d'ondes de valence sur un nombre réduit d'ondes planes.

## **II.5.2 A propos de l'approximation du pseudo-potentiel :**

L'approximation du pseudo-potentiel 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 un gain important dans les ressources informatiques du calcul [31]. Il existe quatre grands types de pseudo-potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

1. Les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [32].
2. Les pseudo-potentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [33].
3. Les pseudo-potentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [34].
4. Les pseudo-potentiels projetés PAW, qui ne conservent pas la norme [35].

Dans toutes ces méthodes, le pseudo-potential doit vérifier un certain nombre de propriétés :

(i) il doit être additif : d'une part, il doit pouvoir être obtenu à partir de calculs sur l'atome, et d'autre part, le potentiel total doit être la somme des pseudo-potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.

(ii) il doit avoir la plus grande transférabilité possible : c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potential dans des environnements chimiques différents. La transférabilité du pseudo-potential doit être vérifiée avant toute utilisation. La façon la plus simple d'augmenter la transférabilité d'un pseudo-potential est de réduire le rayon de coupure  $r_c$  des fonctions d'onde.

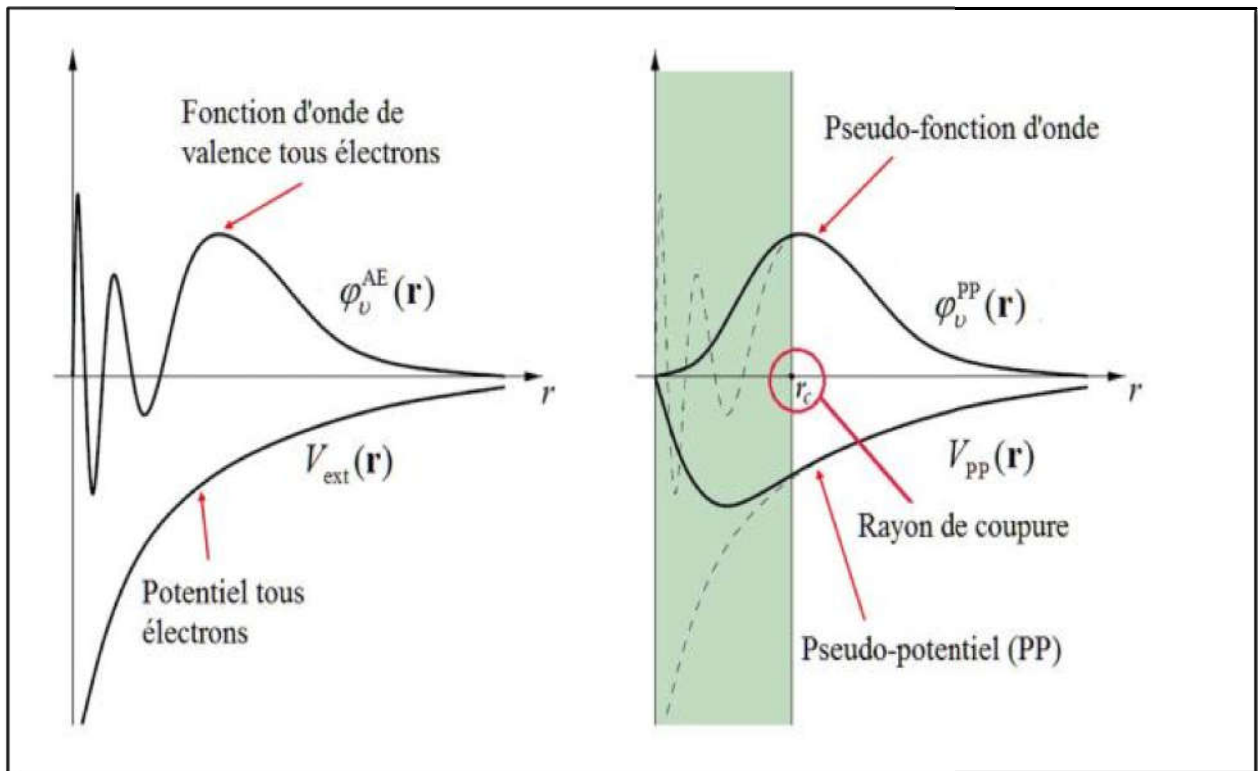
(iii) il doit avoir l'efficacité des calculs : c'est-à-dire la capacité du pseudo-potential d'être évalué avec un effort de calcul minimal, notamment par la réduction du nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'onde.

### **II-6.1 Approche du pseudo-potential :**

L'emploi du pseudo-potential dans le formalisme de la DFT a connu un succès considérable ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide. L'idée de base de la méthode du pseudo-potential est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudo-potential est l'approximation du cœur gelé [36] qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine. Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo-potential est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [37].

L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo potentiel [38].

En pratique, les fonctions d'onde  $\Psi(\vec{r})$  représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde  $\Psi^{ps}(\vec{r})$  (figure (2-1)). L'égalité  $\Psi^{ps}(\vec{r}) = \Psi(\vec{r})$  est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon autour  $c_r$  de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de  $\Psi^{ps}(\vec{r})$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [39].



**Figure II.2.** Représentation schématique de la construction du pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel.

Le rayon est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potentiel seront lisses [40]. La figure (II.2) illustre la «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel.

### **II-6.2 Pseudo potentiel à norme conservée :**

L'efficacité et la sophistication des pseudo-potentiels ont considérablement évoluées depuis la construction de Phillips-Kleinman. Cette évolution a été stimulée par les objectifs suivants :

(1) le pseudo potentiel devrait être aussi doux que possible, signifiant qu'il devrait permettre l'expansion des pseudo-fonctions d'onde de valence en utilisation peu d'ondes planes.

(2) il devrait être aussi transférable que possible (ce qui signifie qu'un pseudo-potentiel généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire avec précision les autres), aidant de ce fait à s'assurer que les résultats seront fiables dans des applications à l'état solide, où le potentiel cristallin est forcément différent d'un potentiel atomique.

(3) le pseudo densité de charge (la densité de charge construite à partir des pseudo-fonctions d'onde) doit reproduire la densité de charge de valence aussi exactement que possible. Le concept de la conservation de la norme a permis la réconciliation du conflit de ces buts [41].

Cette famille correspond à des pseudo-potentiels dits à norme conservée (le pseudo-fonction d'onde correspondante est normalisée). Ces pseudo-potentiels modernes sont construits selon une méthode proposée par Hamann, SCHLUTER et CHIANG (H-S-C) [18] et systématisée par Bachelet et al. [42].

### **II-6.2.1 Pseudo-potentiel de HartwigzenGeodeckerHutter:**

La partie locale du pseudo-potentiel est donnée par [43]:

$$V_{loc}(r) = \frac{Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{r_{loc}\sqrt{2}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] * \left[c_1 + c_2 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \quad (45)$$

erf est l'erreur fonction et  $Z_{ion}$  est la charge ionique du cœur atomique, c.à.d. la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudo potentiel est donnée par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=3}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-l}^{m+l} Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{i,j}^l(r) p_i^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (46)$$

Où  $Y_{l,m}$  sont les harmoniques sphériques,  $l$  est le moment angulaire, et les projecteurs sont gaussiens de la forme :

$$p_i^l(r) = \frac{r^{l+2(i-1)} \sqrt{2} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l+\frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (47)$$

$\Gamma$  Représente la fonction gamma.

Dans ce concept, les pseudo-potentiels sont formulés de façon à être égaux aux fonctions d'ondes réelles en dehors d'un certain rayon de cœur  $r_c$ . La caractéristique spéciale de leur pseudopotentielle est qu'il fit leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont-elles mêmes construites à partir de ces derniers.

### Référence :

- [1] L. de Broglie, Ann. Physik 3, 22 (1925).
- [2] C. Kittel, introduction à la physique de solide. 5<sup>e</sup> édition Dunod
- [3] Zerarga Fares. Mémoire Magister physique. (université de m'sila). (2008).
- [4] Bouras Salim. DOCTORAT ES-SCIENCES. (ABBAS-SETIF 1). (2015).
- [5] David Feller and Ernest. R. Davidson, Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions, 1 (1990) 43.
- [6] Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [7] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [8] A. bentabet, cours de calcul abinitio, C.Univ. BBA, Algérie (2010-2011).
- [9] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [10] Walter Kohn, Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals,
- [11] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods, a step-by-step introduction, Instituutvoor Kern en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium (2002).
- [12] X. Blase, DFT- les fondements, Ecole Semat (2000).
- [13] Richard M. Martin, electronic structure Basic Theory and practical methods, Cambridge University Press (2004).
- [14] Charles Kittel, Physique de l'Etat Solide 7e ed, Dunod (1998).
- [15] Thomas, L.H. proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [16] Fermi, E.Z. Phys. 48, 73 (1928). 140
- [17] W. KOHN AND L.J. SHAM. Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).

- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [19] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation
- [20] R.G.PARR et W.YANG .Density-Functional Theory of atoms and molecules. OXFORD UNIVERSITY PRESS, (1989).
- [21] V. Sahni, Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation.,  
New York
- [22] S.Lardjane "Étude des propriétés électroniques et magnétiques des oxydes de S.C sous forme de couches minces: Zn  $1-x$  Cox O" ; Université de Tlemcen; 2008.
- [23] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods, a step-by-step introduction, ( 2004)
- [24] E. Fermi, Il Nuovo Comment 11, 157 (1934).
- [25] H. Hellmann, J. Chem. Phys. 3 (1935) 61.
- [26] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116 (1959) 287.
- [27] E. Antončík, J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 314.
- [28] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, A Primer in Density Functional Theory (SpringerVerlag Berlin Heidelberg, Germany 2003).
- [29] M.D.Segall, P.J.D.Lindan, M.J.Probert, , C.J..Pickard; P.J.Hasnip, S.J.Clark, M.C.payne, J.Phys.:Condens.Matter.14(2002)2717.
- [30] F. Bloch. Z. Phys., 59 (1929) 208.
- [31] H.T. Diep, Physique de la matière condensée, Dunod, Paris, 2003.
- [32] Warren E. Pikett, Computer Physics Repport.9(1989) 115.
- [33] D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang, Phys. Rev. 59, 208 (1929).
- [34] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [35] S. Geodecker, M. Teter and J. Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703 (1996)
- [36] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (24), 17953 (1994).
- [37] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, 21, 2222 (1980).
- [38] Warren E. Pikett, Computer Physics Repport 9, 115 (1989).
- [39] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys.,64,
- [40] David J. Singh and Lars Nordstrom 'Plane-Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method (Springer Science, New York, USA 2006).1045 (1992).
- [41] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1981).
- [42] G. Bachelet, D. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 28, 4199 (1982).
- [43] Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).



---

## **Chapitre III Résultats et discussions**

---

### **III.1 Introduction :**

Dans ce chapitre nous allons discuter et interpréter les résultats de nos calculs. Ce chapitre est divisé en deux parties. En première partie, nous allons énoncer et présenter les résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé ternaires  $\text{LiInSe}_2$  dans sa phase orthorhombique (chalcogénure) à pression nuls. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'effet de pression de 0 à 7GPa sur quelques propriétés physiques. Les calculs ont été réalisés en utilisant le code CASTEP [1] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) [2,3] . Au long de ce chapitre, nous allons comparer les résultats obtenus des propriétés structurales, électroniques et optiques du matériau étudié dans la phase orthorhombique avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature ( $\text{LiInSe}_2$ ).

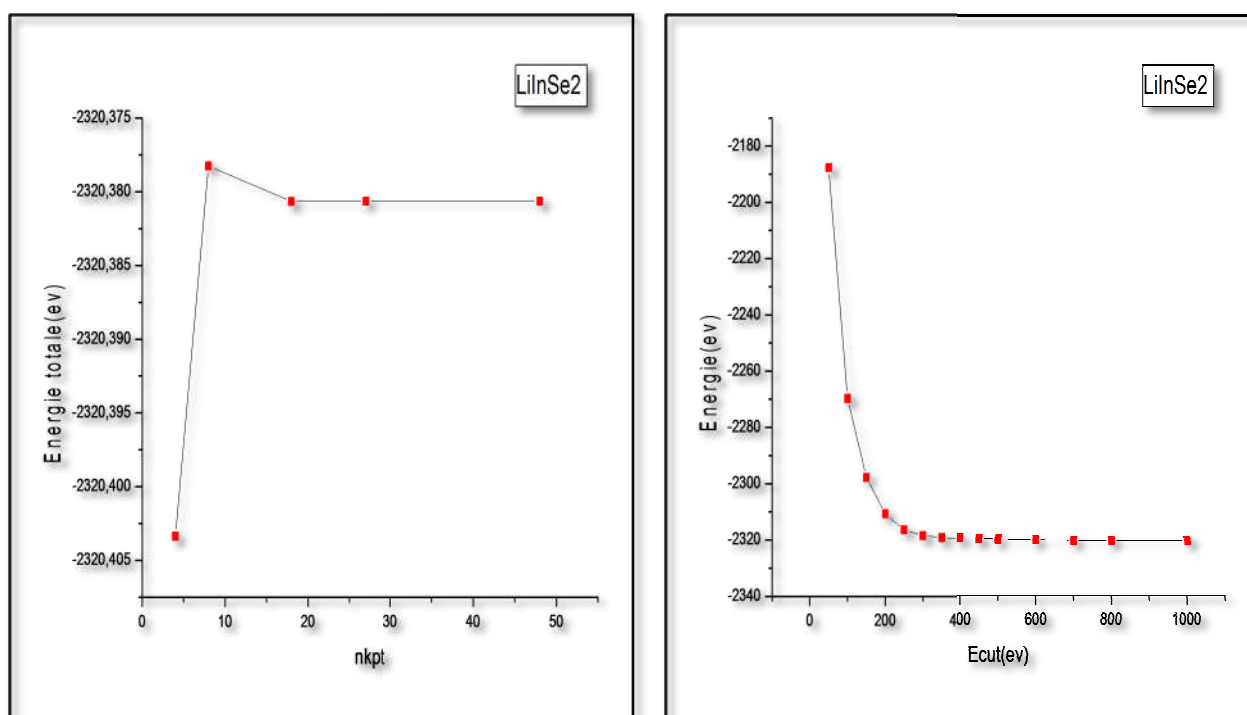
### **III.2 Détails du calcul :**

Il est important de rappeler que l'étude de simulation menée dans ce mémoire est basée sur un calcul *ab initio* comme il est présenté dans le code CASTEP. Les calculs de premiers principes effectués dans ce travail sont basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo-potentiels (PP) avec les ondes planes (PW) implémentée dans le code CASTEP. Pour l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation, nous avons adopté pour nos calculs l'approximation du gradient généralisé GGA tel qu'elle a été paramétrée par Perdew-BurkErnzerhof (PBE)[4] . Etant donné que la GGA sous-estime les gaps d'énergie. Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément un pseudo-potential ultra doux de Vanderbilt[5] . Avant de calculer les propriétés électroniques élastiques et optiques, il faut optimiser la structure avec un bon choix des paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  et nombre de point  $N_{\text{kpt}}$  (l'échantillonnage dans la première zone de Brillouin).

#### **III.2.1 Choix de paramètres de convergence $E_{\text{cut}}$ et $N_{\text{kpt}}$ :**

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 k points dans la zone réduite de Brillouin. Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure  $E_{\text{cut}}$  et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système, on varie l'énergie ( $E_{\text{cut}}$ ) et on détermine l'énergie totale puis on trace la courbe de l'évolution de

l'énergie totale en fonction de l'énergie  $E_{\text{cut-off}}$ . Après avoir fixé la valeur d' $E_{\text{cut}}$ , nous suivons les mêmes procédures de convergence pour déterminer le nombre de points K dans la première Zone de Brillouin, on varie les nombres de points K de  $3 \times 2 \times 3$  à  $7 \times 6 \times 7$ , ainsi pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de  $N_{\text{kpt}}$ . Les résultats de cette étude de convergence sont présentés dans la **Figure (III.1)**. Le **Tableau (III.1)** enregistré les paramètres optimaux de l'énergie de coupure et le nombre de K point pour l'étude.



**Figure.III.1:** Convergence de l'énergie totale de LiInSe2 en fonction de l'énergie De Coupure( $E_{\text{cut}}$ ) et  $N_{\text{kpt}}$ .

<i><b><math>E_{\text{cut}}</math> (ev)</b></i>	<i><b><math>E_{\text{total}}</math> (ev)</b></i>	<i><b><math>N_{\text{kpt}}</math></b></i>	<i><b><math>E_{\text{total}}</math>(ev)</b></i>
<b>50</b>	<b>-2187.623767715</b>	<b><math>3*2*3</math></b>	<b>-2320.403368615</b>
<b>200</b>	<b>-2310.64568477</b>	<b><math>3*3*4</math></b>	<b>-2320.378252496</b>
<b>300</b>	<b>-2318.375349012</b>	<b><math>5*4*5</math></b>	<b>-2320.380656261</b>
<b>500</b>	<b>-2319.934165028</b>	<b><math>5*5*6</math></b>	<b>-2320.380637762</b>
<b>700</b>	<b>-2320.380656261</b>	<b><math>7*6*7</math></b>	<b>-2320.403368615</b>
<b>800</b>	<b>-2320.414719550</b>		
<b>1000</b>	<b>-2320.41471955</b>		

**Tableau. III.1** Convergence de l'énergie totale E total en fonction d' $E_{\text{cut}}$  et des  $N_{\text{kpt}}$ .

### III.3 Propriétés structurales :

Après avoir obtenu les paramètres de convergence (Ecut et k point). On passe à l'étape d'optimisation de la structure pour obtenir une structure relaxée et plus stable qui correspond une énergie totale minimale, c'est-à-dire minimiser les composantes des forces exercées sur chaque atome de solide dite forces d d'Hellman Feynman [6] . On varie les paramètres de maille (a, b, c) et les coordonnées des ions (x, y, z) de la structure proposée par Bodnar[7] pour le matériau LiInSe<sub>2</sub>. Le code CASTEP exploite l'algorithme proposé par Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [8] pour faire varier tous les paramètres structuraux ensemble et trouver la géométrie d'équilibre. La structure est considérée optimale lorsque les critères suivants sont remplis :

- Tolérance par rapport à l'énergie :  $1.0 \cdot 10^{-6}$  eV/atome
- Tolérance par rapport aux forces maximales : 0.005 eV/Å
- Tolérance par rapport au stress maximal : 0.01 Gpa
- Tolérance par rapport au déplacement maximal :  $1.0 \cdot 10^{-4}$  Å.

Nous avons traité les états : Li:  $1s^2 2s^1$  In:  $4d^{10} 5s^2 5p^1$  et Se :  $4s^2 4p^4$  comme étant des états de valence (LiInSe<sub>2</sub>) Les résultats de calcul des paramètres structuraux , dans le Tableau (III.2) et avec les résultats de mesures expérimental disponibles dans la littérature [9].

matériau	LiInSe <sub>2</sub>		
Nom chimique	Lithium Selenoindate		
Grouped'espace,Z systeme	$Pna2_1$ 120 ,orthorhombic		
Paramètre de Maille (Å)	calc a=7.076137 Å b= 8.331557 Å c= 6.720509 Å	Exp [9] a= 7.218 Å b= 8.441 Å c= 6.772 Å	D(%) 1.96 1.31 0.76
Volume (Å <sup>3</sup> )	396.2 Å <sup>3</sup>	412.6	3.9
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	4.68	/	/

**Tableau.III. 2** Les paramètres structuraux expérimental (Exp) et Calculer (Cal), volume (V) et la densité pour le composé LiInSe<sub>2</sub>.

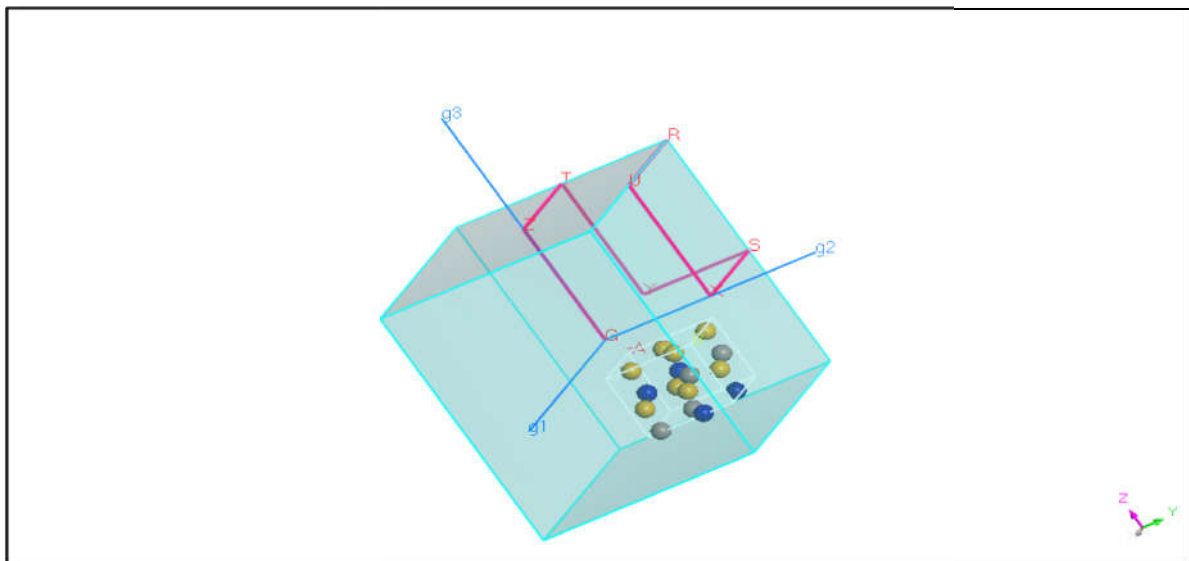
### III.4 Propriétés électroniques :

La connaissance des diagrammes de la structure des bandes d'énergie d'un matériau autour le maximum et le minimum de la bande de valence et celle de conduction respectivement, nous permettraient d'analyser les propriétés optiques, le transport électroniques et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les éléments de ce matériau.

Ces diagrammes de bandes d'énergie montrent comment les énergies électroniques dépendent du vecteur d'onde  $K$ , le long d'une direction de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin (ZB). La connaissance de la structure des bandes d'énergie est indispensable, si le semi-conducteur en question est incorporé dans la famille des matériaux considérés pour les applications électroniques.

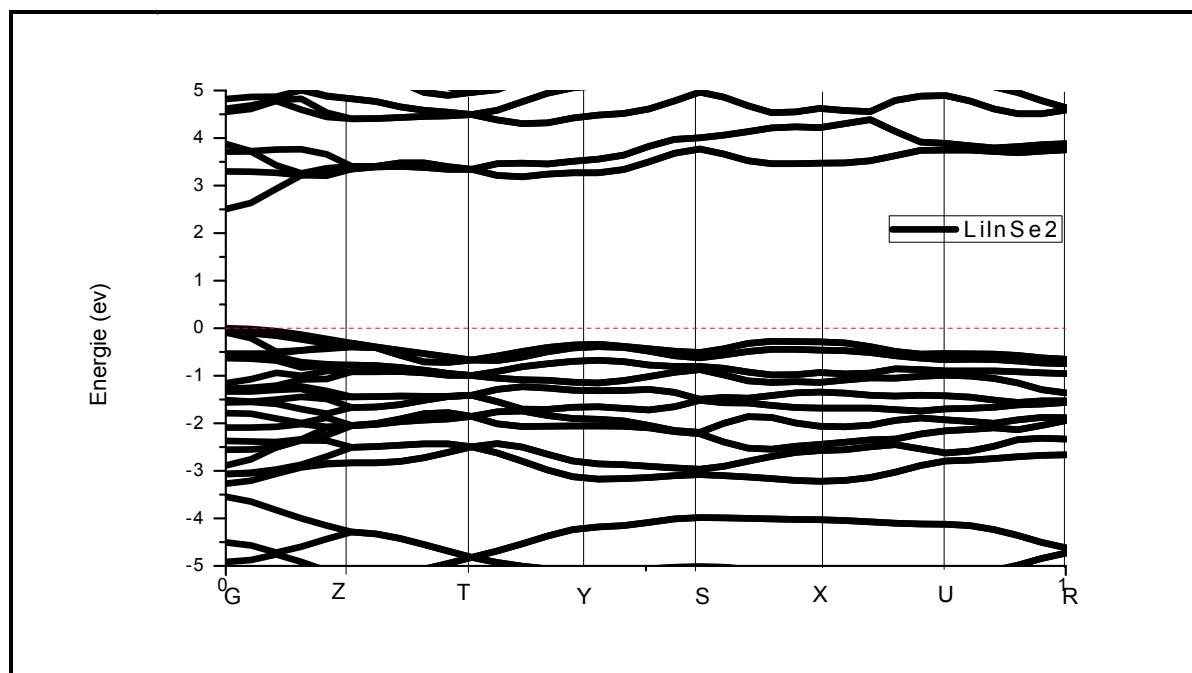
#### III.4.1 Structure des bandes d'énergie

Dans cette partie nous avons essayé de visualiser les diagrammes de la structure des bandes d'énergie et les densités totales et partielles d'états pour le composé  $\text{LiInSe}_2$  dans la phase orthorhombic. Les calculs ont été réalisés le long des points de haute symétrie  $Z(1, 0, 0)$ ,  $\Gamma(0, 0, 0)$ ,  $X(0, 1/2, 0)$ ,  $Y(-1/2, 0, 0)$ ,  $U(0, 1/2, 1/2)$  dans la première zone de Brillouin **Figure (III.2)**, dans le but de déterminer les valeurs des gaps de ce matériau. Les calculs ont été effectués en employant l'approche GGA-PBE



**Figure.III.2** La première zone de Brillouin de la structure orthorhombic.

La **Figure (III.3)** représente la structure de bande d'énergie de composé  $\text{LiInSe}_2$ , en utilisant l'approche GGA-PBE. La **Figure (III.3)** montre que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est situé au même point  $\Gamma$ , donnant un gap direct de 2.507 eV. Les valeurs du gap d'énergie sont tabulés dans le **Tableau (III.3)** et sont comparées à une autre étude expérimentale [10].



**Figure.III.3** structure de bande d'énergie de composé  $\text{LiInSe}_2$ .

Energie de gap (eV)		
Gap $\text{LiInSe}_2$	cal	Exp
	2.507	2.86 [10]

**Tableau.III.3** Gaps calculé par les deux approches GGA-PBE et comparé avec les résultats expérimentaux disponibles.

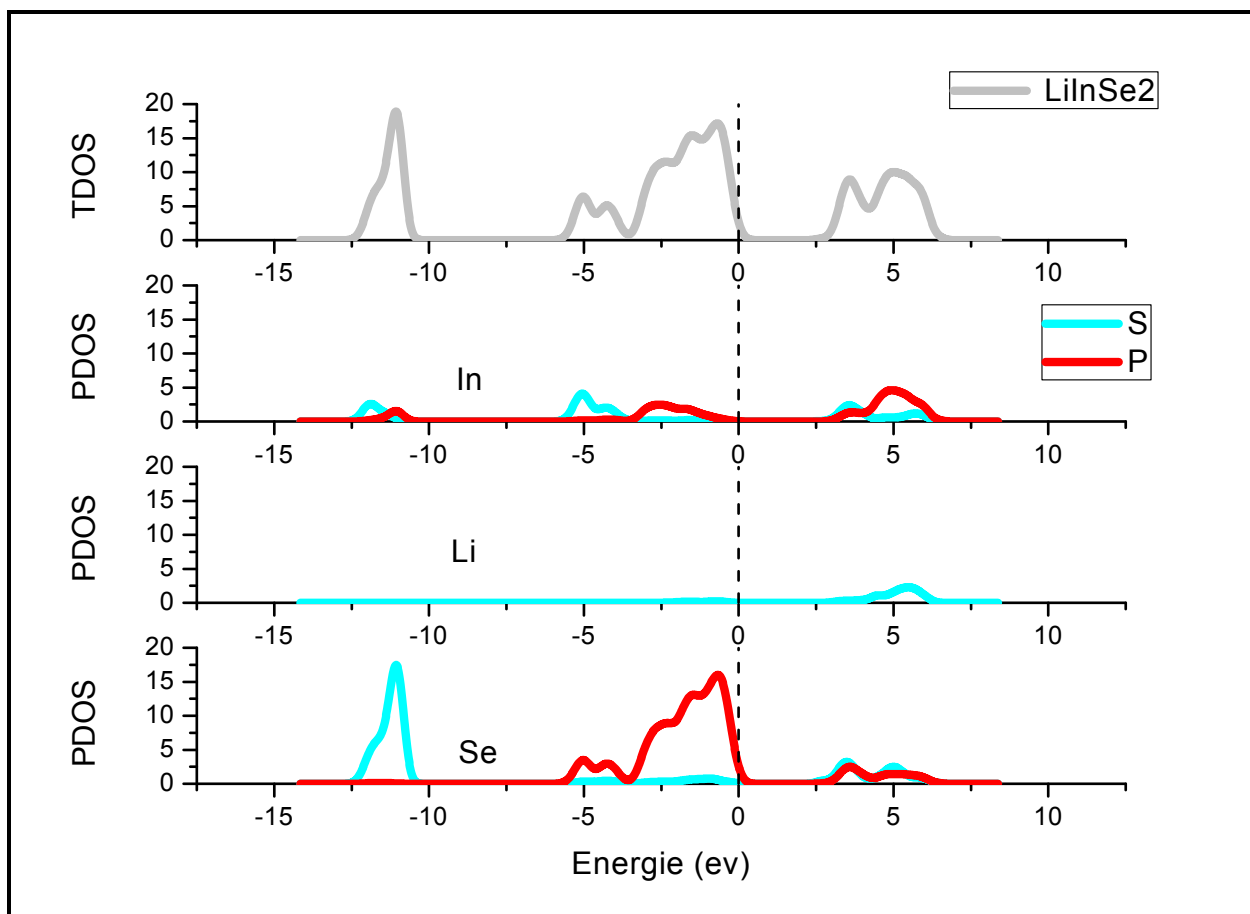
### III.4.2 Densité d'état électronique :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques. La majeure partie des propriétés de transport électronique est déterminée sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Les densités d'état total (TDOS) et les densités d'états partiels (PDOS) pour  $\text{LiInSe}_2$  sont projetées, entre  $-15\text{eV}$  et  $10\text{eV}$  calculées à pression nulle en utilisant l'approche GGA-PBE sont illustrées sur la **figure (III.4)**.

Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. À partir de ces Figures, il ressort clairement l'existence de deux régions distinctes dans la bande de valence et région dans bande de conduction La première région est localisée à environ  $[0 ; -5,9 \text{ eV}]$ . Cette région est composée d'une mixture d'orbitales p de Se et d'orbitales s et p de In avec une faible contribution de l'orbital s de Li et Se pour la composé  $\text{LiInSe}_2$  Cette région est formée d'une hybridation d'orbitales p Se.

La seconde région comprise entre  $[-10.3 \text{ eV}, -12.6 \text{ eV}]$  est dominée par les états s de l'atome (Se) avec une faible contribution des états s et p de (In) pour le composé  $\text{LiInSe}_2$ . La bande de conduction est constitué principalement par les états s-p de tous les atomes de composé  $\text{LiInSe}_2$  avec la même proportion de ces états.



**Figure.III.4** La densité d'états totale et partielle du composé  $\text{LiInSe}_2$ .

### **III.5 Propriétés optiques :**

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, telles que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension, les propriétés des matériaux. Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts.

#### **III.5.1 Fonction diélectrique :**

Le comportement d'un solide vis-à-vis de la lumière est décrit par sa fonction diélectrique. Cette fonction complexe, noté souvent  $\varepsilon(\omega, k)$  décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré. Pratiquement,  $\varepsilon(\omega, k)$  est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction induites dans un solide. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.1})$$

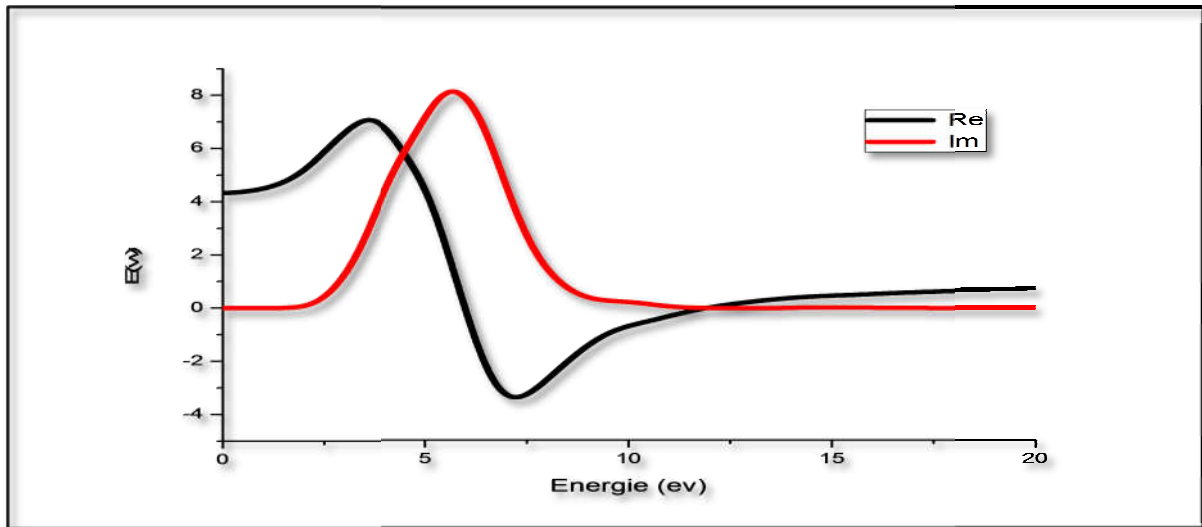
En réalité, les deux parties réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique ne sont pas indépendantes l'une de l'autre.

Pratiquement, dans les calculs DFT on détermine la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et la partie réelle est ensuite dérivée de celle-ci en utilisant la relation de Kramer –Kronig. Ainsi toutes les autres observables optiques seront déterminées. La figure (III.5) illustre les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du composé  $\text{LiInSe}_2$  calculés à pression nulle dans un intervalle d'énergie de 0 à 20 eV. La constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  obtenue à pression nulle est égale à 4.33.

L'analyse de la courbe montre que l'absorption de la lumière commence à une énergie égale à 2.42 eV. Par identification avec la structure de bande, ces d'énergie correspondent aux valeurs des gap optiques. Les pics observés dans la courbe de la partie imaginaire sont produits



essentiellement de la transition des électrons de la bande de valence vers les états formant les orbitaux de la bande de conduction.



**Figure.III.5** La partie  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  de fonction diélectrique pour LiInSe<sub>2</sub>.

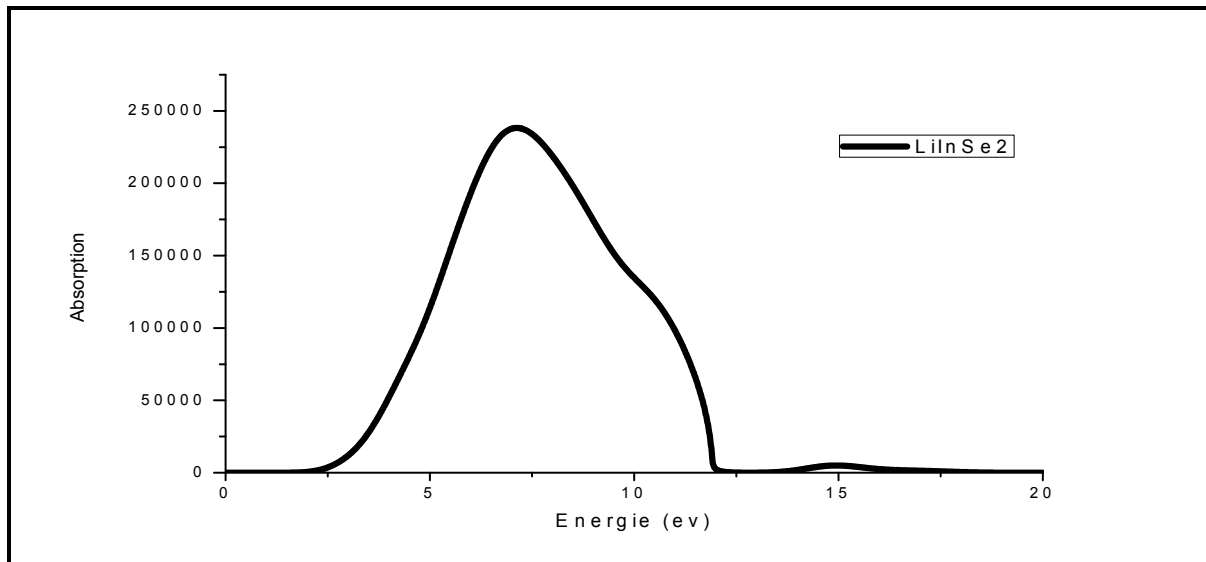
### **III.5.2 LE coefficient d'absorption :**

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par la relation suivante [9] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III.2})$$

Où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

**figure (III.6)** montre que l'absorption commence pour notre composé à environ 2.62 eV pour. Cette valeurs correspondent au gap directe (2.507 eV) qui représente le seuil de la transition optique entre les bandes de valence et les bandes de conduction. D'après **figure (III.6)** l'absorption de la lumière est importante dans le domaine des rayonnements ultraviolet . L'absorption devient maximale pour une énergie de 7.11 eV.

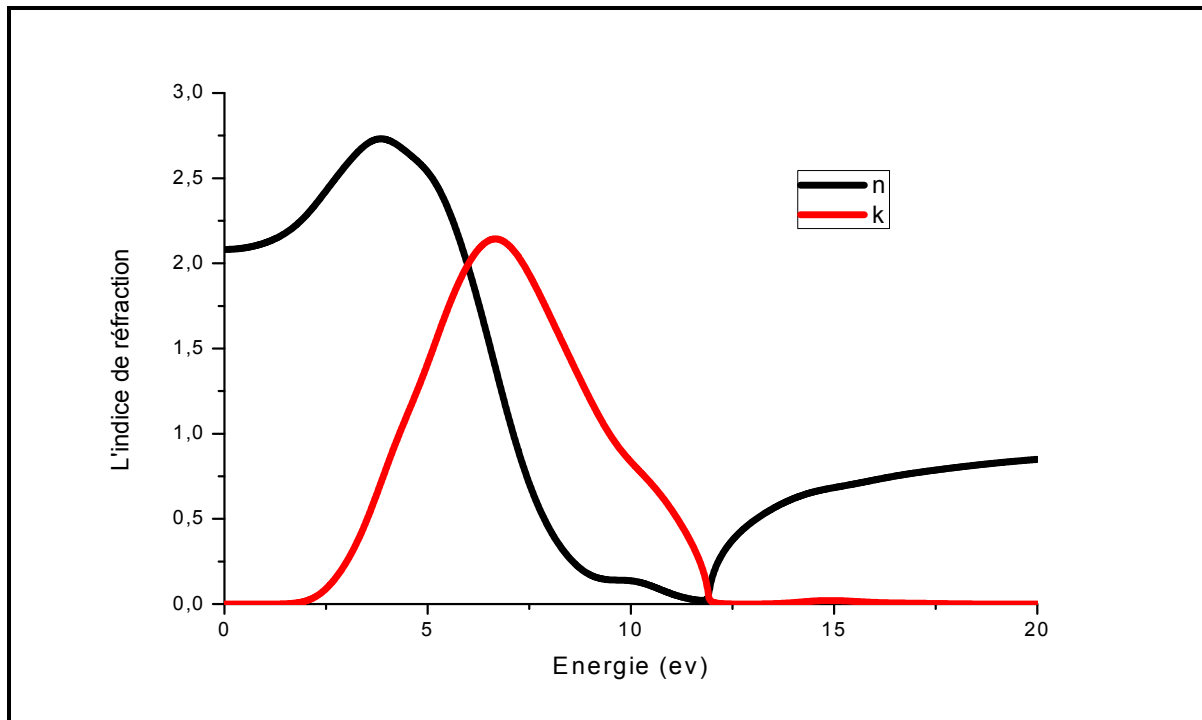


**Figure.III.6** Lespectre d'absorption de LiInSe<sub>2</sub>.

### **III.5.3.L'indice de réfraction :**

L'indice de réfraction est l'un des paramètres optiques les plus importants dans matériaux. Généralement, il dépend de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique incidente. Lorsque l'onde électromagnétique perd son énergie pendant sa propagation, l'indice de réfraction devient complexe une partie réelle est habituellement l'indice de réfraction net la partie imaginaire est dite le coefficient d'extinction  $k$ .

**figure (III.7)** illustre les spectres des indices de réfraction  $n(\omega)$  de nos composés .à pression nulle, l'indice de réfraction statique  $n(0)$  est égale à 2.08 . Le spectre de l'indice de réfraction augmente avec l'évolution de l'énergie des photons dans la gamme visible du spectre solaire. La fonction atteint une valeur maximale qui correspond à un pic situé à une énergie égale à 3.84 ev. Ont dit que composé deviennent très dispersifs à la lumière qui correspond à ces pics.



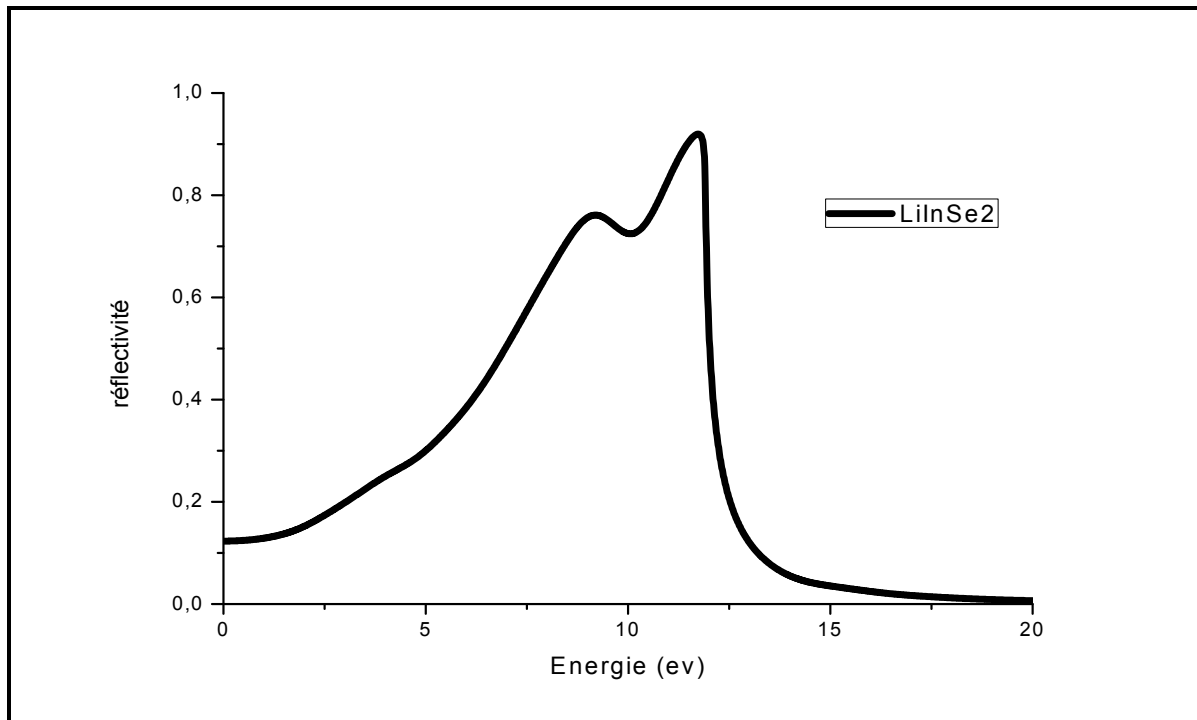
**figure.III.7** L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction calculés pour le composé LiInSe2 .

<i>LiInSe2</i>	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
<i>Nos</i>	4.33	2.08
<i>Cal[11]</i>	/	2.48

**Tableau.III.4** Les valeurs des constantes statiques de partie réel de la fonction Diélectrique  $\epsilon_1(0)$  et L'indice de réfraction  $n(0)$ .

### **III.5.4 La réflectivité :**

Les réflexions sur les surfaces de matériau sont décrites par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité, noté habituellement par  $R(\omega)$ . Nous avons calculé le spectre de la réflectivité pour notre composé LiInSe2 représenté dans la **Figure (III.8)**. La réflectivité de composé LiInSe2 statistique  $R(0)$  est égale à 12% et calculé a une valeur maximale d'environ 92% (11.7 eV) dans le domaine Ultra-violet.

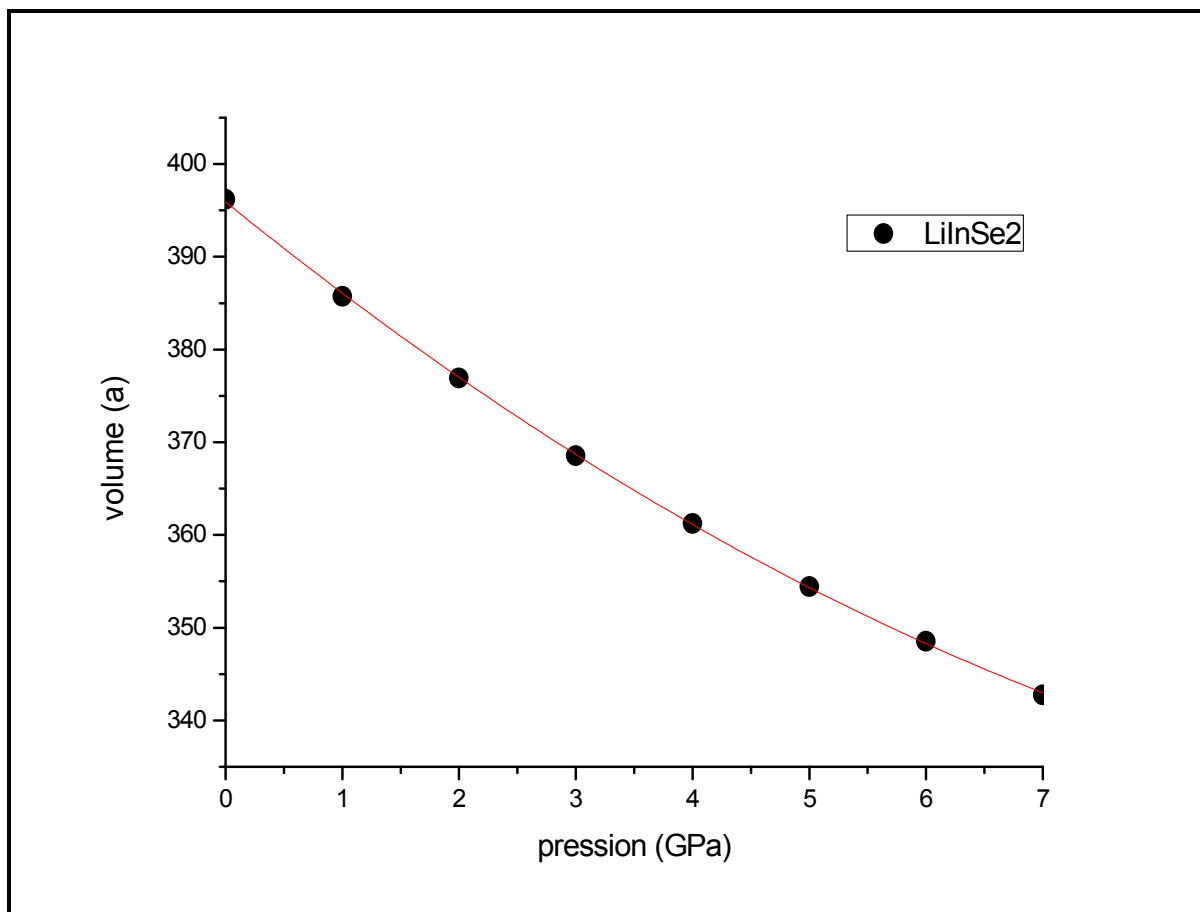


**Figure.III.8** Spectre de la réflexion  $R(\omega)$  de  $\text{LiInSe}_2$ .

### **III.6 L' Effet de pression :**

#### **III.6.1 Effet de pression sur les propriétés structurales du $\text{LiInSe}_2$ :**

Afin d'identifier l'effet de la pression sur le comportement des paramètres structuraux. Nous avons calculé la géométrie de la maille conventionnelle à l'équilibre à des valeurs de pression fixées allant de 0 à 7 GPa avec un pas de 1 GPa de la phase orthorhombique. À chaque pression, une optimisation complète des constantes du réseau est effectuée. Les résultats de calcul de l'effet de pression sur la variation de volume  $V$  sont illustrés dans la **Figure (III.9)**.



**Figure.III.9**Graphiques montrant l'évolution de volume  $V$  en fonction de la pression pour le composé  $\text{LiInSe}_2$ .

Il est clair que l'augmentation de la pression appliquée provoque une diminution du volume  $V$ , ces paramètres présentent une dépendance quadratique à l'égard de toutes les courbes de ce composé dans la plage de pression observée. Les courbes de **Figure (III.9)**présentent le fit de la fonction quadratique suivante :

$$F(p) = \alpha_0 + \alpha_1 p + \alpha_2 p^2 \dots \dots \dots (III.3)$$

Avec  $\alpha_0$  ,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  est les coefficients linéaires. Les valeurs des coefficients linéaires et quadratique pour les paramètres de maille en fonction de la pression de cette structure sont donnés dans le **Tableau (III.5)**.

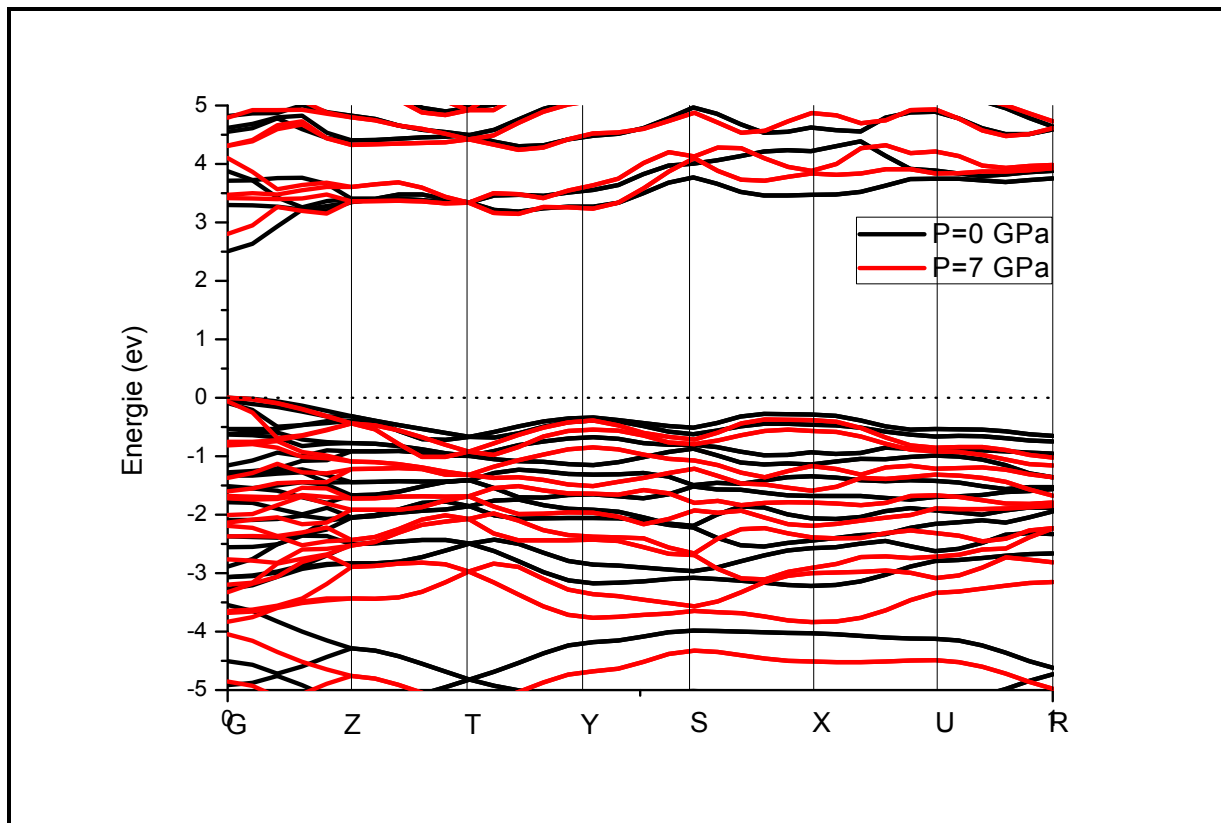
	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$
$V (\text{Å}^3)$	395.919	-10.223	0.38

A partir de ce **Tableau (III.5)**, on observe bien que le volume  $V$ , fortement sensible à la pression avec une pente de -10.223.

## III.6.2 Effet de pression sur les Propriétés électroniques du LiInSe2 :

### III.6.2.1 La structure de bandes :

Figure (III.9) illustre les structures de bandes calculées pour le composé LiInSe2 à pression 7GPa. Selon cette figure, on remarque que la nature de gap reste direct sous l'effet de pression .

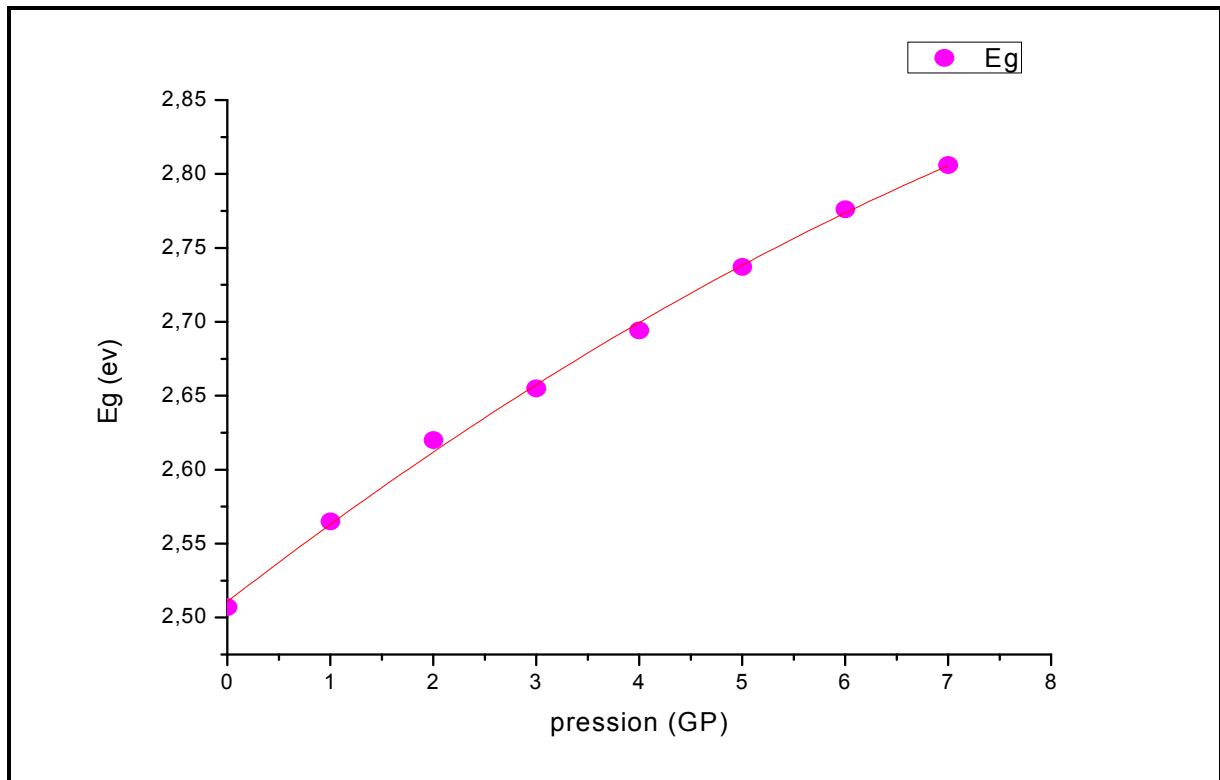


**Figure.III.10** variations de structure de bande en fonction de pression à 0GPa et 7GPa.

### III.2.2 La variation d'énergies de gap en fonction de la pression :

La **Figure (III.10)** schématise l'évolution de l'énergie de gap  $E_g$  en fonction de la pression du composé LiInSe2. La ligne continue, avec couleur rouge, qui apparait sur la figure est le résultat du lissage par une équation polynomiale de degré 2 de la valeur du gap direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) calculée à différentes pressions :

$$F(p) = \beta_0 + \beta_1 p + \beta_2 p^2 \quad (\text{III.4})$$

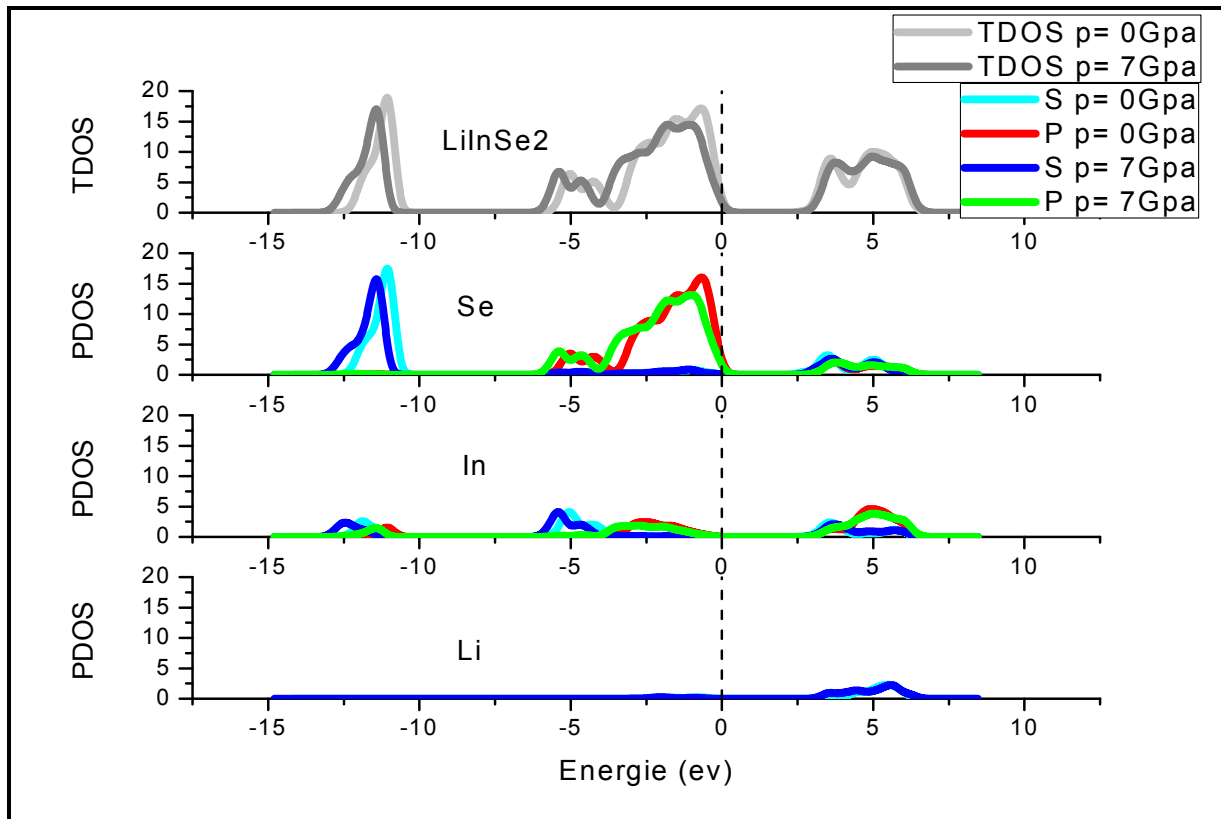


**Figure.III.11** Variation de l'énergie de gap **LiInSe<sub>2</sub>** en fonction de la pression.

Les valeurs des coefficients de pression  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  et  $\beta_2$  du digramme du gap d'énergie directe, sont respectivement 2.51075 ,0.05395 et -0.00169 , La courbe montre que la valeur du gap augmente à peu près linéairement avec la pression.

### **III.8.2.3 Densité d'états électronique (DOS) :**

Une pression appliquée de 7GPa. Conduit à un léger déplacement du spectre de DOS vers des fréquences bas. Nous avons observé dans notre étude, il n'a pas de changement de phase.



**Figure.III.12 :** La densité d'états totale et partielle du composé LiInSe2 on 0GPa et 7GPa.

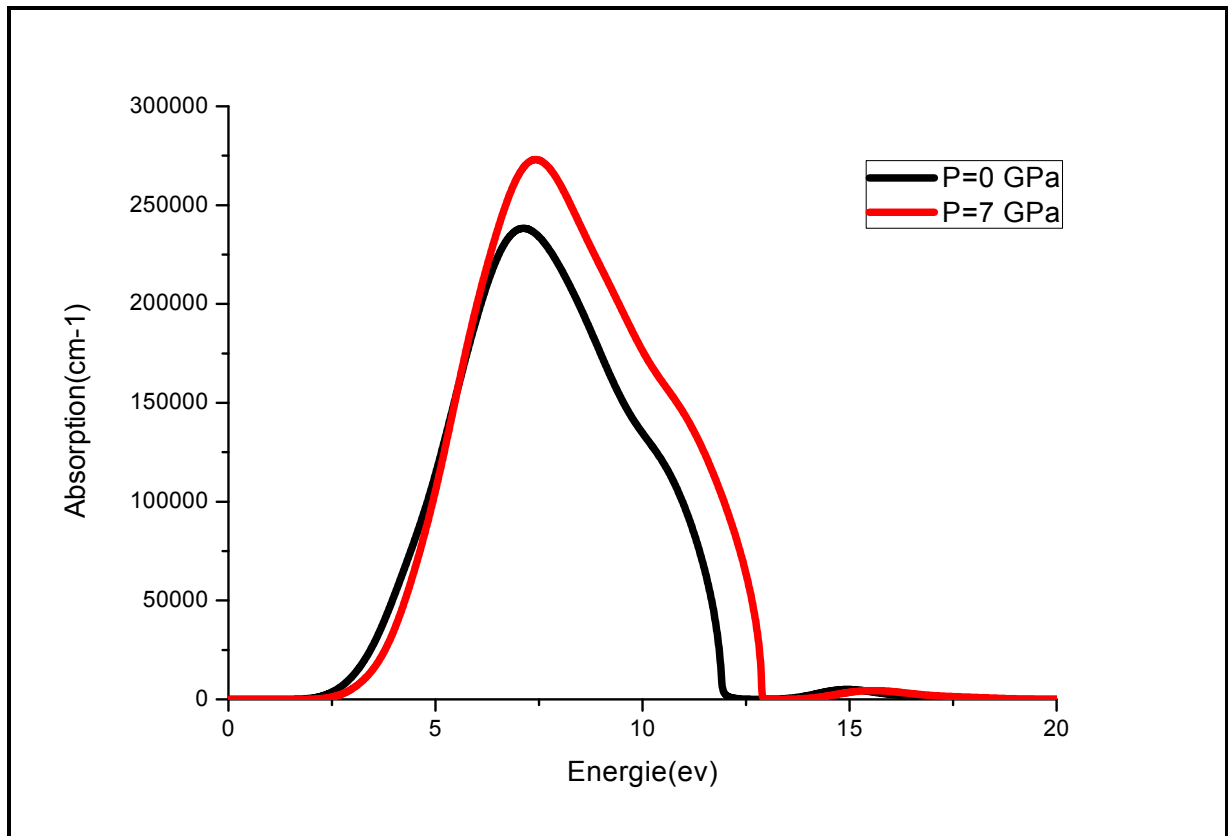
### **III.6.3Léffet de pression sur les propriété optique :**

#### **III.6.3.coefficient d'absorption optique :**

Nos résultats sont illustrés sur la figure.III.13. Notez qu'a pression nulle, le coefficient d'absorption optique augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons jusqu'à environ 7.13 eV ( $2.38^e+05$ ), puis il diminue.

Une pression appliquée de 7GPa. Conduit à un léger décalage du spectre de coefficient d'absorption optique jusqu'à environ 7.25 eV mais une augmentation de valeur de l'absorption ( $2.73^e+05$ ), puis ce décalage devient plus important. Du point de vue quantitatif, le changement du coefficient d'absorption optique comme il est montré sur la figure.III.13 dépend de l'énergie de la lumière absorbée.





**Figure (III.13) :**Le spectre d'absorption de LiInSe<sub>2</sub> on 0GPa et 7GPa.

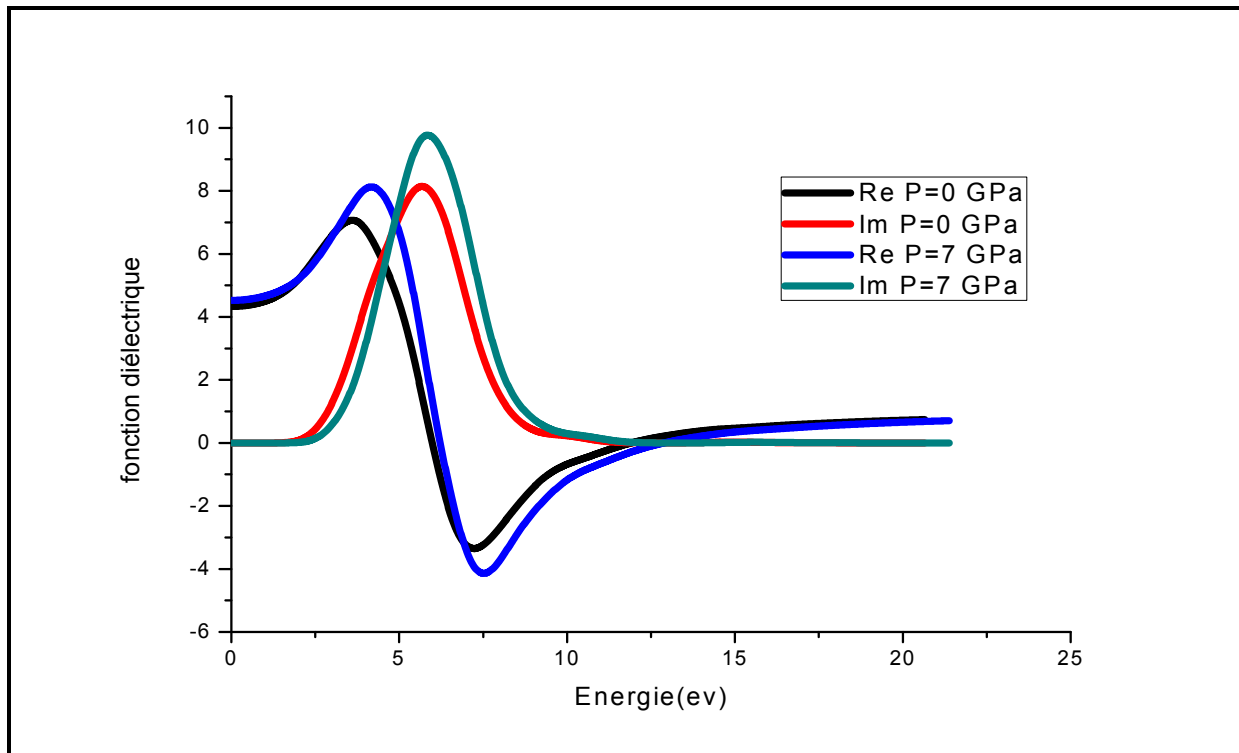
Pression (Gpa)	$E_{Ab}(0)$	$E_{Ab}(pic)$	$E_{Ab}(fin)$	Ab (pic)
0	2.18	7.13	12.1	2.38 <sup>e</sup> +05
1	2.23	7.13	12.22	2.45 <sup>e</sup> +05
2	2.3	7.21	12.35	2.51 <sup>e</sup> +05
3	2.36	7.27	12.45	2.56 <sup>e</sup> +05
4	2.4	7.31	12.55	2.6 <sup>e</sup> +05
5	2.45	7.35	12.67	2.65 <sup>e</sup> +05
6	2.5	7.39	12.79	2069 <sup>e</sup> +05
7	2.54	7.45	12.9	2.73 <sup>e</sup> +05

**Tableau.III.6** Valeurs de coefficient d'absorption du pic et l'énergie correspondent à l'absorption statique et de pic et final pour LiInSe<sub>2</sub> en fonction de la pression.

### **III.6.3.2 La fonction diélectrique :**

La pression appliquée de 7GPa semble augmenter le pic principal sans affecter la forme de ce dernier. L'augmentation du pic peut s'expliquer par la transition sinter-bande qui varie sous l'effet de la pression.

La forme générale de la partie réelle (**Fig. III 14**) est celle attendue pour un oscillateur harmonique. Cet oscillateur possède une fréquence de résonance autour de 7.06eV. La pression appliquée déplace légèrement la fréquence de résonance vers des fréquences plus grandes 8.1ev. Ceci est due à la variation de la séparation entre le niveau d'énergie moyen de liaison-anti-adhérence sous pression hydrostatatique appliquée.



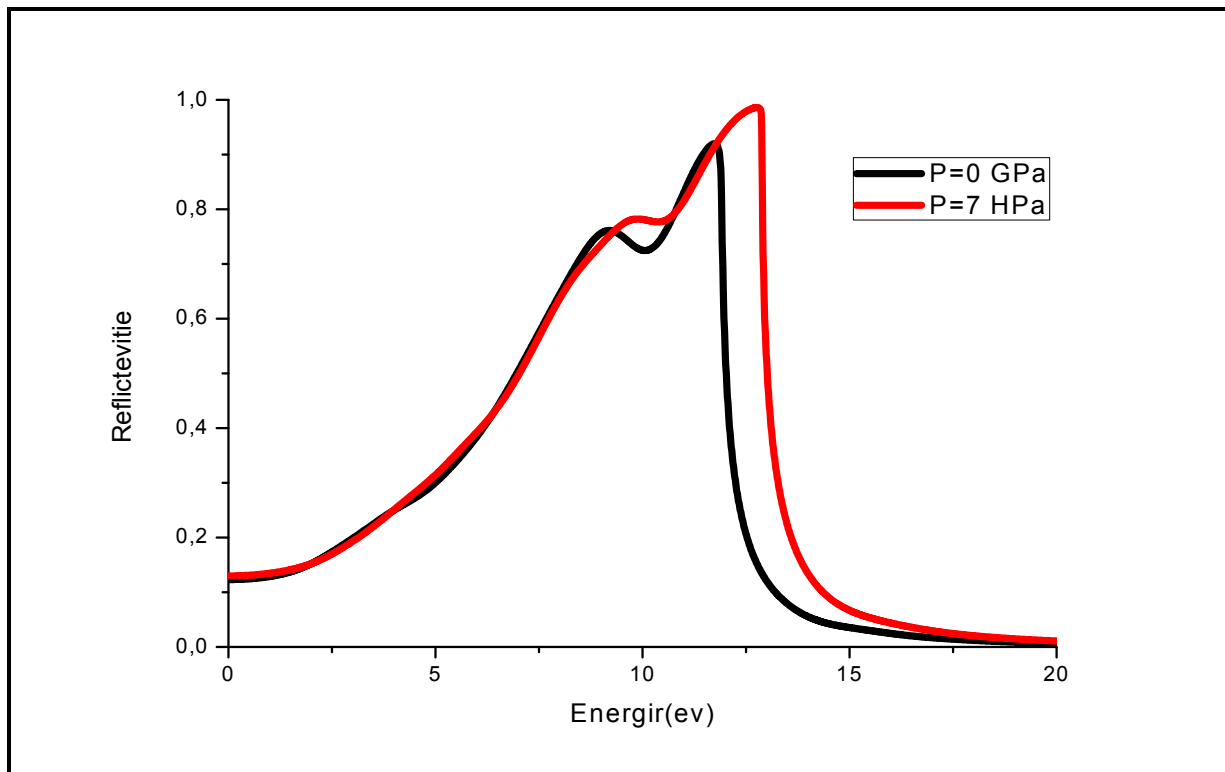
**Figure.III.14** La partie  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  de fonction diélectrique pour LiInSe<sub>2</sub>. On 0GPa et 7GPa

Pression(GP)	$\epsilon_1(0)$	$\epsilon_1(pic)$	$\epsilon_2(pic)$	$E_{1pic}(Re)$	$E_{2pic}(Im)$
0	4.33	7.06	8.14	3.6	5.67
1	4.36	7.24	8.42	3.71	5.71
2	4.38	7.38	8.63	3.8	5.74
3	4.4	7.51	8.86	3.88	5.76
4	4.43	7.64	9.07	3.96	5.78
5	4.46	7.82	9.32	4.04	5.8
6	4.49	7.97	9.54	4.1	5.82
7	4.52	8.12	9.76	4.16	5.84

**Tableau.III.7** Valeurs de la constante diélectrique statique et de pic et leurs énergies pour LiInSe<sub>2</sub> en fonction de la pression.

### III.6.3.3 Le spectre de réflectivité:

À partir de figure (III.15) Une pression appliquée de 7GPa. Conduit à un léger déplacement du spectre de réflectivité vers des fréquences plus élevées (énergies) avec une tendance générale à ce que les pics de réflectivité deviennent plus élevés. Néanmoins, la forme du spectre de réflexion ne reste pas la même.



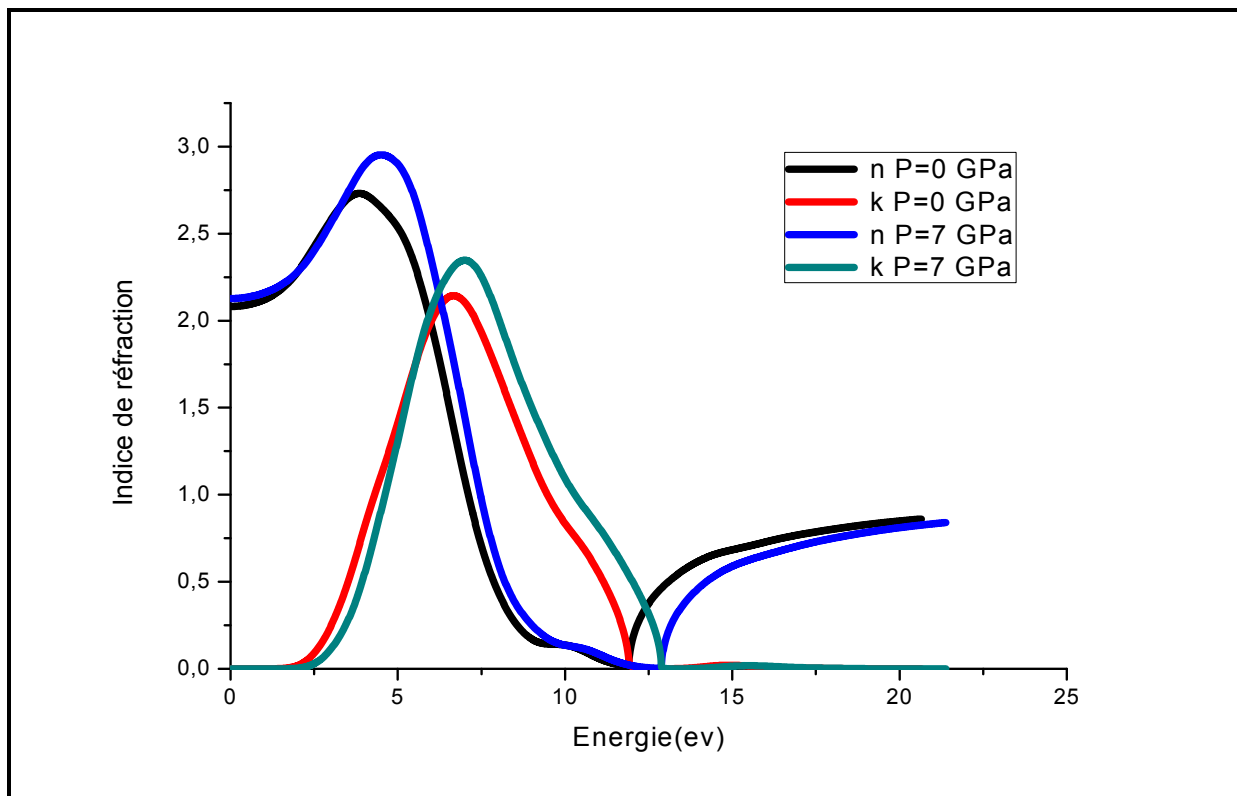
**Figure.III.15** : Spectre de la réflexion  $R(\omega)$  de  $\text{LiInSe}_2$  en 0GPa et 7GPa.

pression	R (0) %	R (pic) %	E (pic) ev
0	12.3	92.4	11.7
1	12.4	93.9	11.9
2	12.5	95.1	12.1
3	12.5	96.2	12.2
4	12.6	97	12.4
5	12.7	97.7	12.5
6	12.8	98.2	12.6
7	13	98.6	12.8

**Tableau.III.8** : Valeurs de la réflectivité statique et de pic et leur énergie pour  $\text{LiInSe}_2$  en fonction de la pression .

### III.6.3.4 L'indice de réfraction :

A partir de cette figure (III.16), on note qu'à pression zéro, nous avons une augmentation de valeur de l'indice de réfraction de 1.23 pour l'indice de réfraction statique à le pic le plus fort dans le spectre de l'indice de réfraction (9.24). Sous une compression de 7 GPa, l'indice de réfraction statique ne change pas avec un déplacement du spectre de réflectivité vers des fréquences plus élevées (énergies) et déplace ce pic vers le haut (9.68), indiquant que les transitions 3D exciton dans LiInSe<sub>2</sub> sont affectées par la pression.



**Figure.III.16** L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction calculés pour le composé LiInSe<sub>2</sub> on 0GPa et 7GPa.

Pression (GPa)	n (0) %	n (pic) %	$E_n(\text{pic})$ ev	K (pic) %	$E_k(\text{pic})$ ev
0	20.8	27.3	3.84	21.4	6.66
1	20.9	27.7	3.97	21.8	6.73
2	20.9	28	4.06	22.1	6.8
3	20.9	28.3	4.17	22.4	6.84
4	21	28.6	4.26	22.7	6.89
5	21.1	28.9	4.37	23	6.93
6	21.1	29.2	4.44	23.2	6.97
7	22	29.5	4.49	23.5	7.00

**Tableau (III.9)** : valeurs de L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du LiInSe<sub>2</sub> en fonction de la pression.

## Références :

- [1]. Dovesi, R., et al., CRYSTAL09 user's manual. University of Torino, Torino, 2009. 220(2005): p. 571.
- [2]. Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. Physical review, 1964. 136(3B): p. B864.
- [3]. Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 1965. 140(4A): p. A1133.
- [4]. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, Physique des solides. 2012: EDP sciences.
- [5]. Vanderbilt, D. and R. King-Smith, Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge. Physical Review B, 1993. 48(7): p. 4442.
- [6]. Feynman, R.P., Forces in molecules. Physical Review, 1939. 56(4): p. 340.
- [7]. Inorganic Materials (USSR) (see: Izv.Akad.Nauk,Neorg.Mater.) (1994), 30(9), 1056-1058
- [8]. ZENASNI, M., Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des solutions solides  $Pb_{1-x}Ce_xY$  (Y= S, Se, Te). 2018.
- [9]. T. Kamijoh and K. Kuriyama. J. Cryst. Growth 51, 6-11 (1981).
- [10]. L. Isaenko, A. Yelisseyev, J.-J. Zondy, G. Knippels, I. Thenot, S. Lobanov, Opto-electronic review, 9, 135-141 (2001).
- [11]. Goubin, F., *Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération*, 2003, Université de Nantes.

## **Conclusion générale**

## **Conclusion générale :**

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, et Optiques du composé ternaire  $\text{LiInSe}_2$  dans la phase orthorhombique appartenant à la famille de type chalcogénure à pression vide et sous l'effet de pression. L'étude a été conduite dans un cadre théorique en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo-potentiels et des ondes planes implémentées dans le code CASTEP. Pour traiter le terme d'échange-corrélation et calculer les diverses propriétés, l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE a été utilisée. Pour améliorer les propriétés électroniques et de l'énergie du gap. Les résultats de notre étude sont résumés comme suit :

- Les paramètres de maille obtenue à pression nul sont en bon accord avec l'expérience.
- Les propriétés électroniques calculées dans l'approximation GGA-PBE, montrent que le composé  $\text{LiInSe}_2$  est un semi-conducteur à gaps directs. L'analyse de la densité d'états montre que le gap de 2.507 eV vient des états In-p et Se-p-s.
- Pour les propriétés optiques ce composé est caractérisé par un grand coefficient d'absorption dans le domaine d'ultra-violet. Les résultats de calcul de l'effet de pression montrent que les paramètres de maille décroissent avec la pression, cette décroissance est quadratique.
- Pour les propriétés électroniques et optiques, on n'a noté aucun changement de phase en fonction de la pression.