

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المركز الجامعي لعين تموشنت
Centre Universitaire Belhadj Bouchaïb d'Ain-Temouchent
Institut des Sciences
Département de Physique



Projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme de Master en :
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE
Filière : Physique
Spécialité : **Physique des Matériaux**

Thème

*Étude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des
chalcogénures de métaux de transition Cu_2SnS_3*

Présenté Par :
BEDREDDINE Mohammed AMINE

Devant le jury composé de :

Dr. FEKIH Zakia	MCB	Présidente
Dr. BENYAHIA Karima	MCA	Encadrante
Dr. Messaoudi Ilham	MCB	Examinatrice

Année universitaire 2019/2018

REMERCIEMENTS

Avant tout Je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné le privilège, la chance d'étudier et de m'avoir donné force, courage et patience pour accomplir ce travail, sans oublier mes parents qui ont veillé sur moi durant toute ma vie.

Je remercie naturellement mon encadrante, Dr BENYAHIA Karima, pour son orientation éclairée et son aide dans l'élaboration de mon mémoire.

J'exprime mes vifs remerciements à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin et encouragé pour la réalisation de ce mémoire, qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus sincères.

Aussi, Je tiens à adresser mes vifs remerciements à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Enfin, Je remercie les membres du jury de nous avoir honorés en acceptant d'expertiser ce travail.

DEDICACES

DE LA PART DE : BEDREDDINE Mohammed Amine

Au nom de Dieu le tout puissant, qui nous a éclairé les chemins du savoir et de la sagesse.

Je dédie ce modeste travail mille fois :

A la lumière de ma vie chère mère qui a consacré sa vie pour que je puisse surmonter les pires moments.

A mon père qui m'a donné tout dans cette vie et à qui je lui dois beaucoup pour son sacrifice et son soutien tout au long de ma vie et restera toujours mon idéal exemple.

A Mes chers frères et sœurs :

A tout mes chers amis.

A la mémoire de tous les morts, qu'ils reposent en paix.

Et que ce projet et ma réussite soient pour eux le témoignage de ma profonde affection et ma reconnaissance éternelle.

Résumé / Abstract / الملخص

Résumé :

Des calculs de premiers principes sont effectués pour obtenir les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage ternaire Cu_2SnS_3 . Nous avons appliqué l'approche de l'onde plane (PW) et le pseudo-potential dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Les résultats des propriétés structurales et électroniques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Mots- clés : DFT; PW-pseudo potentiel, chalcogénure de cuivre CTS, propriétés structurales et électroniques.

Abstract :

Calculations of first principles are carried out to obtain the structural, electronic and optical properties of the ternary alloy Cu_2SnS_3 . We applied the plane wave (PW) and pseudo-potential approach in the Framework of density functional theory (DFT) using generalized gradient approximation (GGA) and gradient approximation Of the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). The results of the structural and electronic properties are in good agreement with the experimental values.

Keywords: DFT; PW-pseudopotential, copper chalcogenide, structural and electronic properties.

الملخص

يتم إجراء العمليات الحسابية المبادئ الأولى للخصائص الهيكلية و الإلكترونية للسبائك Cu_2SnS_3 الثلاثي. طبقنا النهج منموجة الطائرة (PW) و شبه المحتملين كجزء من نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب التدرج المعمم Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) نتائج الخصائص الهيكلية و الإلكترونية هي في اتفاق جيد مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية : الخصائص الهيكلية و الإلكترونية, الهالوجين الثلاثي, شبه المحت, DFT , PW

SOMMAIRE

Introduction générale.....01

Chapitre I : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

I.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....03

I.1.1 Introduction.....03

I.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer.....03

I.1.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....04

I.1.4 Les équations de Kohn et Sham.....05

I.1.5 La Fonctionnelle d'échange-corrélation.....06

I.1.5-1 L'approximation de la densité locale (LDA).....07

I.1.5-2 L'approximation de la densité de spin locale (LSDA).....08

I.1.5-3 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....08

I.1.6 Résolution des équations de Kohn-Sham.....09

Références.....11

Chapitre II : La méthode des ondes planes PW et Le pseudo potentiel

II.1 La Méthode des Ondes Planes PW.....12

II.1.1 Introduction.....12

II.1.2 La Méthode des Ondes Planes (PW).....13

II.2 La Méthode Pseudo-Potentiels.....14

Sommaire

II.2.1	Definition du pseudo-potentiel.....	14
II.2.2	Pseudo-Potentiel Empirique.....	15
II.2.3	Méthode des Ondes Planes Orthogonales.....	16
II.2.4	Pseudo-Potentiel de Philips-Kleinman-Antoncik.....	17
II.2.4.1	Développement Mathématique	17
II.2.5	Pseudo-Potentiel Modèle.....	18
II.2.5.1	Le modèle local.....	18
II.2.5.2	Modèle non local.....	19
II.2.6	Pseudo-Potentiel a Norme Conservée.....	19
II.2.6.a	Condition de la « norme conservée ».....	20
II.2.6.b	Pseudo potentiel à norme conservée dépendant du moment cinétique.....	23
II.2.6.c	Correction de cœur non-linéaire (NLCC).....	26
II.2.6.d	Séparation de Kleinmann-Bylander.....	26
II.2.7	Les Bases de Projections.....	27
II.2.7.1	Les fonctions gaussiennes.....	28
II.2.7.2	Fonctions de type Slater.....	28
II.2.7.3	Les ondes planes.....	29
II.2.7.4	pseudopotentiel à norme conservée.....	30
II.2.8	Quelques Exemples de Pseudo Potentiel à Norme Conservée.....	30
II.2.8.1	Pseudo potentiel de TroullierMarttin.....	30
II.2.8.2	Pseudo potentiel de HartwigzenGeodecker Hutter.....	32
	Référence	34

Sommaire

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.Généralités	36
III.2.structure de Cu_2SnS_3	36
III.2. 1.Structure Monoclinique ..	38
III.3 Propriétés Structurales	39
III.4 Propriétés électroniques.....	41
Références.....	45



Liste des tableaux

Chapitre I : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

Chapitre II : La méthode des ondes planes et pseudo potentiel

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III-1: Les paramètres des réseaux (A°), le groupe d'espace et la température de la structure Monoclinique de Cu_2SnS_3	43
Tableau II-2 ; L'énergie de gap du matériau Cu_2SnS_3	49

Liste des figures

Chapitre I : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

Figure I-1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.....	15
--	----

Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées et pseudo potentiel

Figure II-1: Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW.....	18
Figure II-2: Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).....	18
Figure II-3: Illustration schématisée le pseudopotentiel.....	20

Liste des tableaux et des figures

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III- 1. Illustration de (a) structures cristallines monocliniques, (b) tétraogonales et (c) cubiques adoptées par CTS avec arrangement métallique différent.....	37
Figure III- 2 : structure monoclinique01 de Cu_2SnS_3	38
Figure III-3 la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau a pour la structure monoclinique de Cu_2SnS_3	44
Figure III-4 la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du rapport des paramètres du réseau b/a pour la structure monoclinique de Cu_2SnS_3	45
Figure III-5 la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du rapport des paramètres du réseau c/a pour la structure monoclinique de Cu_2SnS_3	46
Figure III-6 la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume du réseau c/a pour la structure monoclinique de Cu_2SnS_3	47
Figure III-7 : Densité d'états totale de Cu_2SnS_3	50
Figure III-8 : Densité d'états Partielle PDOS (S-p) de Cu_2SnS_3	51
Figure III-9 : Densité d'états Partielle PDOS (Cu-d) de Cu_2SnS_3	52
Figure III-10 : Densité d'états Partielle PDOS (Sn-p) de Cu_2SnS_3	53
Figure III-11 : Structure de Bande de Cu_2SnS_3	54

Introduction

La famille des semi-conducteurs à base de chalcogénure de cuivre, qui comprend le sulfure d'étain de cuivre 3-7 (CTS), présente un grand intérêt pour une utilisation dans les cellules solaires à couche mince. La préparation de ces matériaux sous forme d'encre colloïdales peut permettre une fabrication à faible coût par des procédés d'impression et de revêtement en phase solution. À ce jour, l'efficacité des cellules solaires à base de CZTS a atteint 12,6% . Le CTS est un cristal intermédiaire qui peut être dopé avec du zinc pour produire du CZTS. Les nanocristaux de CTS (NC) peuvent eux-mêmes servir d'absorbant pour les systèmes photovoltaïques à couche mince. De plus, les CTS sont composés d'éléments relativement peu coûteux, naturellement abondants et non toxiques. Ils présentent donc un grand intérêt tant pour la formation de CZTS que pour leur propres applications potentielles dans les cellules solaires et les dispositifs optoélectroniques associés. Il existe une recherche continue de matériaux absorbants alternatifs présentant un excellent profil environnemental pour des systèmes photovoltaïques à haute efficacité. Cu_2SnS_3 (CTS) est un candidat possible constitué d'éléments abondamment disponibles et non toxiques.

La meilleure efficacité de cellule solaire obtenue à partir de CTS monoclinique est de 4,63% Les performances des cellules solaires sont intimement liées aux propriétés des matériaux avec lesquels elles sont fabriquées, même si les matériaux qui présentent des propriétés adaptées aux applications photovoltaïques sont nombreux et respectueux de l'environnement, ou des dispositifs capables de convertir l'énergie solaire en énergie électrique avec un rendement moyen, à faible coût et possédant une grande stabilité . Des chercheurs ont récemment découvert que les semi-conducteurs poly cristallins des composés du groupe I2-IV-VI3 pouvaient être utilisés pour réduire les coûts des dispositifs destinés aux applications photovoltaïques. De plus, l'utilisation de cellules solaires à base de plaquettes de silicium peut également être réduite. Le principal avantage des cellules solaires à film mince CTS par rapport aux cellules solaires au silicium est leur coût réduit, moins d'énergie consommée pour la transformation et une production à grande échelle est réalisable. Par conséquent, la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire à partir de cellules solaires à faible coût sera une solution très importante pour répondre à la demande croissante en énergie lorsque la source d'énergie conventionnelle s'épuise dans l'avenir.

Introduction

Ce matériau semi-conducteur émergent de type p, Cu_2SnS_3 , composé uniquement d'éléments abondants et non toxiques pour la Terre, attire l'attention en tant que couche absorbante pour les cellules solaires à film mince. Cu_2SnS_3 présente un coefficient d'absorption optique élevé supérieur à 10^4 cm^{-1} dans les régions de longueur d'onde visible et proche infrarouge et une énergie de bande interdite comprise entre 0,9 et 1,4 eV. La variation des bandes interdites mesurées est due à l'existence de différents polymorphes de Cu_2SnS_3 .

Cu_2SnS_3 (CTS) est un candidat intéressant pour les cellules solaires à couche mince car il s'agit d'un composé non toxique qui s'est avéré être un absorbeur optique efficace. Le CTS a une plage d'énergie rapportée comprise entre 0,87 et 1,02 eV et un coefficient d'absorption optique supérieur à 10^4 cm^{-1} dans les régions de longueur d'onde visible et proche infrarouge. Kuku et Fakolujo ont tout d'abord rapporté les caractéristiques d'absorption optique et photovoltaïque de couches minces de CTS déposées par évaporation directe. Les films se sont avérés stœchiométriques et agissent comme des semi-conducteurs de type p. Une cellule solaire de type Schottky fabriquée à l'aide d'un tel film présente un rendement de conversion de 0,11%.

Pour des composés $\text{I}_2 - \text{IV} - \text{VI}_3$ tels que le CTS, différentes structures cristallines ayant différentes énergies de bande interdite ont été rapportées. Cu_2SnS_3 cristallise dans trois polymorphes différents: cubique, tétragonal, et monoclinique, en fonction de la température de synthèse, où une température plus élevée entraîne un degré de symétrie plus élevé de la cellule unitaire. De nombreux travaux expérimentaux ont été effectués sur Cu_2SnS_3 , mais jusqu'à présent, aucun travail théorique n'a été rapporté. Le large éventail d'applications liées à ce composé et la non disponibilité des calculs théoriques, constituent notre motivation accrue pour étudier en détail ce matériau. Dans le premier chapitre; nous étalons la méthode théorique utilisée pour étudier le matériau, le deuxième chapitre est un résumé des applications du matériau et de sa structure. Le troisième chapitre concerne le travail de calcul effectué et les résultats trouvés sur les propriétés structurales et électroniques des différentes structures du matériau.

Chapitre I: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1.1 Introduction

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses et en particulier les méthodes « ab-initio » qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes ; elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger (équation I.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme déclaré Dirac en 1929

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \quad (\text{I.1})$$

Une solution est une collection de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules légères chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux nous sommes confrontés à un problème de (N+ZN) particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\mathbf{H}_T = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{n-n} + \mathbf{V}_{n-e} + \mathbf{V}_{e-e} \quad (\text{I.2})$$

Où T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{n-n} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{n-e} l'énergie potentielle d'attraction noyaux électrons, V_{e-e} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (I.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

I.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born-Oppenheimer) supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent

Chapitre I: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel, supposé maintenant externe, des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (I.2) devient :

$$\mathbf{H_T} = \mathbf{T_e} + \mathbf{V_{n-e}} + \mathbf{V_{e-e}} \quad (\mathbf{I.3})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; Ce que donne a cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (I.3) dont les premières sont les méthodes de **Hartree-Fock** basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** [2]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au lieu de sa fonction d'onde

I.1.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de **Hohenbergetkohn**.

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\mathbf{I.4})$$

Deuxièmement, Hohenberg et kohn montrent que la valeur minimal de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

Chapitre I: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I.5)$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (I.6)$$

Où :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (I.7)$$

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

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\mathbf{r})]$.

I.1.4 Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [3] ont écrit la densité électronique comme la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{ext}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{ext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (I.8)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus

Chapitre I: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle, i = 1, \dots, N \quad (I.9)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.10)$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$P(\vec{r}) = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.11)$$

Pour déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I.9) appelée équation de **Kohn et Sham**. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que r . Cette méthode est corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximation.

I.1.5 La Fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

Chapitre I: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie de la détermination de Slater représentant la fonction d'onde Φ .

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de

La correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et de potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximation

I.1.5-1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$: c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (I.12)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Chapitre I: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Pour les systèmes magnétiques, La LDA doit être étendue à L'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA), Ou l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (I.13)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle ϵ_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (I.14)$$

ϵ_x Est l'énergie d'échange et ϵ_c est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ϵ_{xc} peut-être constant, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celle de Wigner [4], Ceperly et Alder [5], Perdew et Zunger [6], Kohn et Sham [3] Hedin et Lundqvist [7] et perdew et Wang [8].

I.1.5-2 L'approximation de la densité de spin locale (LSDA)

La généralisation de l'approximation de densité locale (LSDA) aux systèmes à spin polarisé est connue sous le nom d'approximation de densité de spin locale (LSDA) :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) dr \quad (I.15)$$

avec :

$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \quad (I.16)$$

Ou $\epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$.

$(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ sont les densités de charge d'électronique de spin up(\uparrow) et spin (\downarrow) respectivement)

I.1.5-3L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats faibles, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations

Chapitre I: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) f[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{I.17})$$

$f[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992)[9], et Perdew et al. (1996)[10]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [11] et Perdew [12]

I.1.6 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum c_{ji} \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.18})$$

Où les $\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale in ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (\text{I.19})$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge out ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres e cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.11).

Chapitre I: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges in ρ_{in} et out ρ_{out} de la manière suivante :

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

i Représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. Plusieurs techniques de calcul ont été mise en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965)[13] figure (I.1).

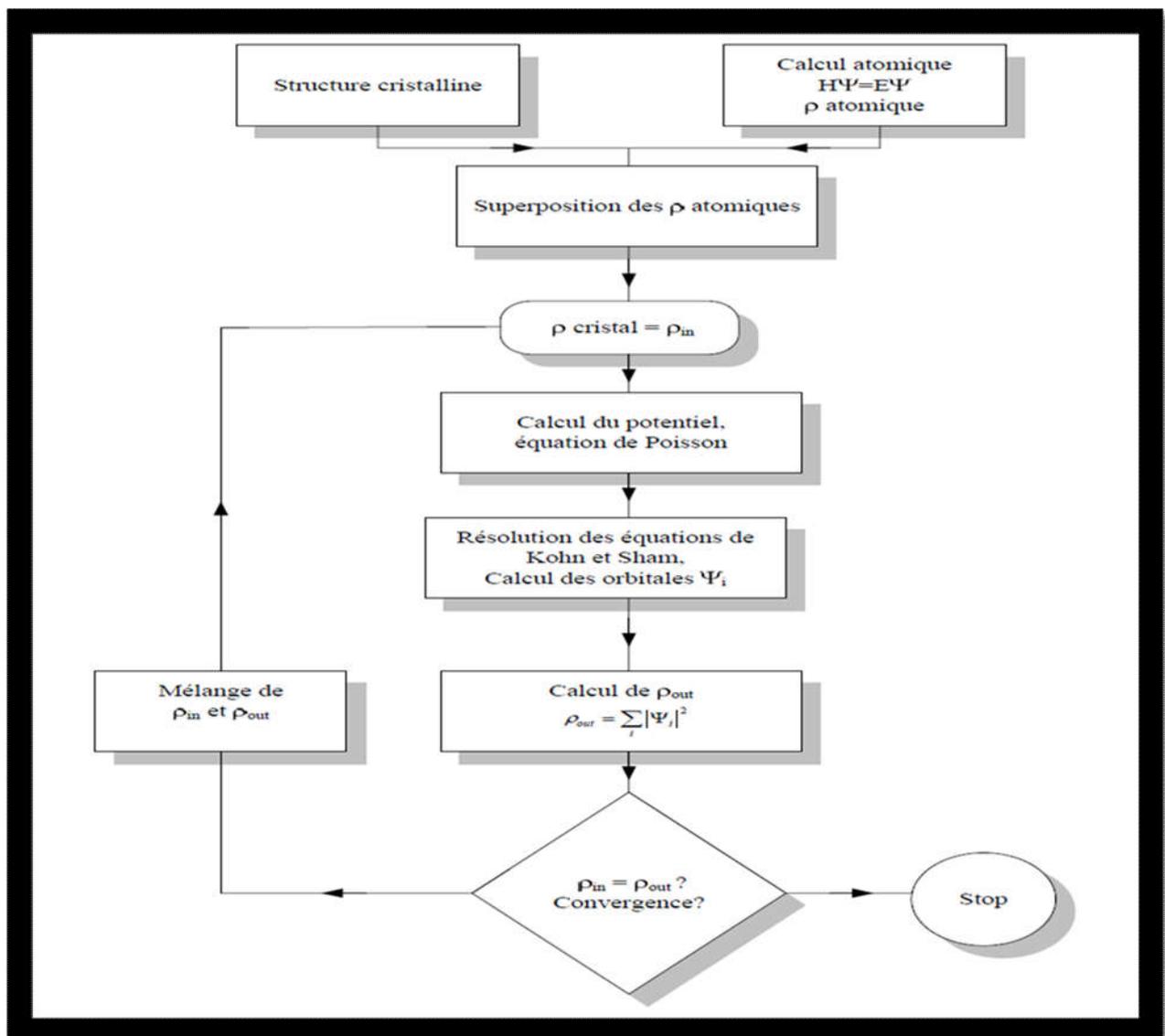


Figure I-1 : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

Chapitre I: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Références

- [1] M. born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87,457 (1927).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [3] W.KohnL.J.Sham, Phys. Rev 140, A1133 (1965).
- [4] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [5] D.M. Ceperly and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [6] J.P.Perdew and A. Zunger? Phys. Rev. B23, 5048 (1981).
- [7] L.Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C4, 2064 (1971).
- [8] J.P.Perdew and Y. Wang, Phys. Rev B45, 13244 (1992).
- [9] J. P. Perdew, J. A. Chevary ,S.H.Vosko, K.A.Jackson , M.R.Pedreson, D.J.Singh and C.Fiolhais , Phys. Rev; B46, 6671 (1992).
- [10] J.P.Perdew, S.Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [11] J.P.Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B33, 8800 (1986).
- [12] J.P.Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, AcademieVerlag, Berlin, 11 (1991).
- [13] S.Bloom and T.K.Bergstresser, Solide State Commun. 6,465 (1968).

Chapitre II : La méthode des ondes planes

II.1 La Méthode des Ondes Planes

II.1.1 Introduction

L'étude des différentes propriétés de la physique de la matière condensée, comme la détermination des structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge, ...etc., est l'un des problèmes les plus ardues. Cependant, Il existe plusieurs méthodes de calculs avec lesquelles on arrive à simuler ces propriétés et notamment la structure électronique des solides. Celles-ci possèdent des avantages et des inconvénients, en particulier sur le plans de la précision et les détails numériques (vitesse de calcul et mémoire de stockage d'informations) de fait qu'elles sont basées sur différentes approximations. Parmi ces méthodes utilisées pour la plupart des systèmes complexes :

- ✓ La méthode des ondes planes augmentées (APW) qui repose sur un principe où le potentiel est représenté dans une forme appelée «muffin-tin », et possédant une symétrie sphérique. Les méthodes ayant émergées de l'approche (APW) sont : la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) et La méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO). Dans le premier cas, la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, alors que dans le second cas la base est uniquement constituée de fonctions radiales (fonctions de Hankel).

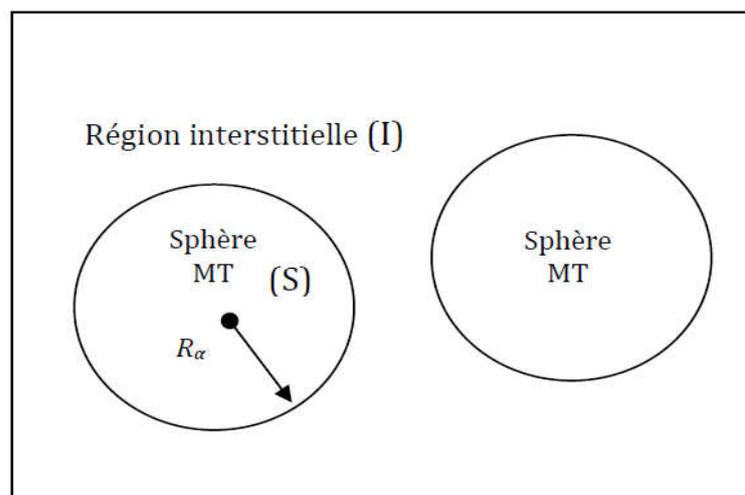


Figure II-1: Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW.

Chapitre II : La méthode des ondes planes

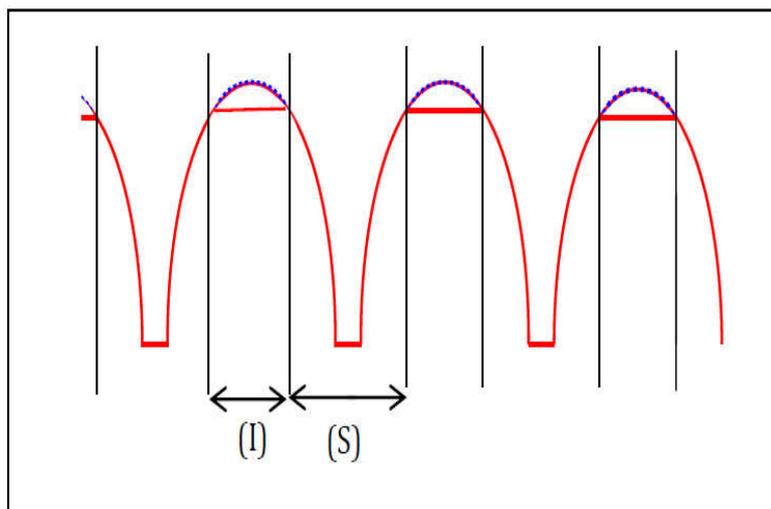


Figure II-2 : Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \mathbf{I} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) & \mathbf{r} \in \mathbf{S} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

où Ω est le volume de la maille unitaire, $c_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} sont les coefficients de développement, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, \mathbf{K} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), \mathbf{G} est le vecteur de l'espace réciproque et $U_l(r)$ est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l :

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

avec V : la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par cette équation sont automatiquement orthogonales à chaque état du même

Chapitre II : La méthode des ondes planes

Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2 ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 ru_2}{dr^2} \quad (II.3)$$

où u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 .

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^{-1}}{\Omega^{3/2} u_1(R_{MT})} \sum_G C_G J_1(|K+G|R_{MT}) Y_{lm}(K+G) \quad (II.4)$$

où l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère R_{MT} .

Les coefficients A_{lm} contiennent le terme u au dominateur, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles u s'annule à la limite de la sphère, et par conséquent, les coefficients A_{lm} divergent. De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire, c'est le problème de l'asymptote.

II.2 La Méthode Pseudo-Potentiels

II.2.1 Définition du pseudo-potentiel

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes

oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé; c'est l'approximation du cœur gelé [4]. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec

Chapitre II : La méthode des ondes planes

l'ensemble {noyau et électrons de cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tout les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo potentiel.

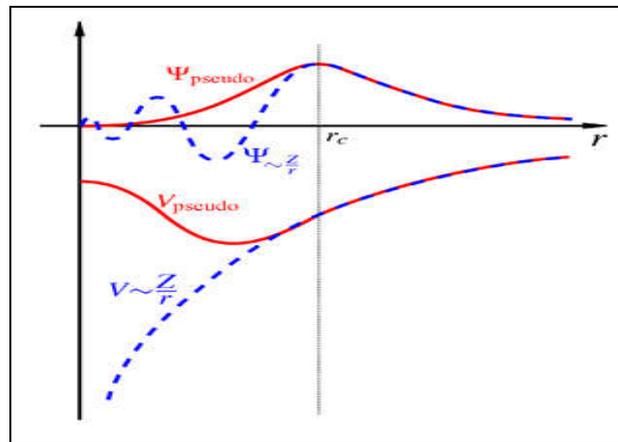


Figure II-3 Illustration schématise le pseudo potentiel

II.2.2 Pseudo-Potentiel Empirique

Le concept de pseudo potentiel a été introduit dans les années 1930 par Fermi[5]. Par la suite, Hellmann utilise cette notion pour le calcul des niveaux énergétiques de métaux alcalins[6,7]. Ces premiers pseudo potentiels sont qualifiés d'empiriques; ce qui signifie qu'ils ne sont pas obtenus par calcul mais paramétrés pour reproduire au mieux des résultats expérimentaux de référence. L'utilisation d'un tel type de pseudo potentiel se fonde sur deux constatations. Tout d'abord, s'il était certain à cette époque que l'on pouvait obtenir de manière exacte et par calcul des pseudo potentiels cela passait par la résolution de calculs complexes (impliquant les fonctions d'onde atomiques) impossible à résoudre sans ressources informatiques. L'utilisation d'une méthode empirique beaucoup plus simple allait donc de soi. Ensuite, on peut constater qu'un certain nombre d'éléments peuvent être décrits par des pseudo potentiels paramétrés tout en fournissant une approximation acceptable de l'interaction électron de valence - ion de cœur. Cela était vrai notamment pour les métaux alcalins, les métaux "simples" tels que l'aluminium ainsi que les semi-conducteurs. L'utilisation de ces pseudo potentiels va permettre en une dizaine d'années d'augmenter le champ des connaissances dans le domaine de l'état solide avant d'être remplacés par des pseudo potentiels ab initio plus efficaces.

Chapitre II : La méthode des ondes planes

II.2.3 Méthode des Ondes Planes Orthogonales

Une méthode alternative de combiner les oscillations rapides de la région du cœur ionique avec les ondes planes de la région de valence : la méthode des ondes plane orthogonalisées de Hering.

Hering note que le fait d'approximer les fonctions d'ondes de valence échoue de produire les oscillations rapides de la région du cœur ; pour corriger ; il considère plutôt des ondes planes orthogonales aux niveaux du cœur ; ainsi il définit l'OPW (l'onde plane orthogonalisée) par :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{c}} b_{\mathbf{c}} \varphi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.5})$$

C définit le cœur, donc la sommation est sur tous les niveaux du cœur.

La constante $b_{\mathbf{c}}$ est calculée par l'orthogonalité de $\Psi_{\mathbf{k}}$ avec chaque niveau du cœur.

$$\int d\mathbf{r} \varphi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II.6})$$

$$b_{\mathbf{c}} = - \int d\mathbf{r} \varphi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{II.7})$$

$\Psi_{\mathbf{k}}$ Satisfait la condition de block, les états propres de l'équation de Schrödinger sont donc des ondes planes orthogonalisées de la forme :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum c_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.8})$$

Les coefficients $c_{\mathbf{k}}$ et l'énergie $E_{\mathbf{k}}$ sont calculés en insérant l'expression de $\Psi(\mathbf{r})$ dans l'expression variationnelle.

Cette méthode a été utilisée avec succès dans l'étude des semi conducteurs , les isolants et les métaux[8]

Chapitre II : La méthode des ondes planes

II.2.4 Pseudo-Potentiel de Phillips-Kleinman-Antoncic

C'est par une reformulation de la méthode OPW d'Herring qu'en 1959 Phillips et Kleinman développent la première approche formelle (non empirique) de la notion de pseudopotentiel[9]. Antoncic, de manière indépendante, publie la même année une approche similaire[10]. La méthode du pseudo potentiel de Phillips-Kleinman-Antoncic (PKA) est la première à montrer que la condition d'orthogonalité dans la région de cœur entre les états de cœur et de valence agit comme un potentiel répulsif qui tend à s'opposer au potentiel nucléaire attractif ressenti par les électrons de valence. Le plus souvent, ces deux effets se combinent pour former un potentiel faiblement répulsif, le pseudopotentiel[11].

4.1 Développement Mathématique :

Dans la méthode de Phillips et Kleinman[12], la fonction d'onde de valence est donnée par :

$$\Psi_V = \Psi_{ps} - \sum_i \langle \Psi_{ci} | \Psi_{ps} \rangle \Psi_{ci} \quad (II.9)$$

Où Ψ_{ci} est la fonction d'onde du cœur d'énergie ϵ_{ci} , Ψ_V est la pseudo-fonction d'onde. Appliquant l'Hamiltonien H sur la fonction d'onde Ψ_V on trouve:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V_{eff}(r) \right) \Psi_V = \epsilon_V \Psi_V \quad (II.10)$$

Remplaçant l'expression (II.9) de Ψ_V dans l'équation (II.10) on trouve:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V_{ps}(r) \right) \Psi_{ps} = \epsilon_V \Psi_{ps} \quad (II.11)$$

le pseudo potentiel V_{PS} est appelé pseudo potentiel de Phillips et Kleinman, définit par :

$$V_{PS} = V_{eff} + \sum_i (\epsilon_V - \epsilon_{ci}) |\Psi_{ci}\rangle \langle \Psi_{ci}| \quad (II.12)$$

Chapitre II : La méthode des ondes planes

En dehors de la région de cœur, les fonctions d'onde de cœur s'annulent et le potentiel V_{PS} devient égal à V comme il est représenté dans la figure (1.1).

II.2.5 Pseudo-Potentiel Modèle:

le pseudo potentiel a une large application comme outil de calcul pour obtenir la structure de bandes électronique des matériaux, dans ce cas le modèle de pseudo potentiel empirique (E.P.M) est utilisé pour ajuster quelques propriétés des semi conducteurs et de leurs alliages[13].

5.1 Le modèle local :

Le modèle le plus simple, consiste en un potentiel local dépendant de la variable r , est pour ce fait plusieurs formes de potentiels ont été proposées :

Le premier consiste en un potentiel de coulomb a une distance large et un potentiel constant dans la région du cœur ; la forme de ce potentiel est la suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Z_e}{r} & r > r_c \\ \frac{-Z_e}{r} & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

Où Z la valence atomique

est r_c le paramètre utilisé pour ajuster les données atomiques

Heirne et Aberenkov ont introduit un potentiel A considéré comme constant dans la région du cœur dans ce cas le potentiel est :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Z_e}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

Enfin Aschcroft proposa une autre forme de potentiel similaire est qui est beaucoup utilisée, c'est le potentiel des cœurs inoccupés donnée par :

Chapitre II : La méthode des ondes planes

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Z_e}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (II.15)$$

Les énergies des semiconducteurs sont ,généralement des données expérimentales prises des spectres optiques, diffraction des rayons X ,réflexion...

Et pour ce fait le potentiel V_p utilisé pour le calcul des énergies s'écrit sous la forme d'un développement en série de Fourier ou les constantes $v(\mathbf{G})$ sont des paramètres expérimentaux.

5.2 Modèle non local :

De la même façon , le potentiel peut être non local en choisissant des constantes différentes dans la région du cœur pour chaque (l nombre quantique).la dépendance en énergie peut être ainsi incluse en remplaçant la constante A par $A_l(E)$.

On peut donc écrire le pseudo potentiel non local sous la forme suivante :

$$V^p = V_{NL}(r, E) = \sum_l A_l(E) f_l(r) p_l \quad (II.16)$$

Ou $A_l(E)$ est appelée énergie des états profonds, c'est la constante de la dépendance du potentiel en énergie des états du cœur.

P_l est l'opérateur de projection de la l ème composante des moments angulaires.

$f_l(r)$ est la fonction qui représente l'effet de l'état du cœur ;elle a plusieurs formes telle que la forme Gaussienne, carré, et la forme de Aschcroft.

II.2.6 Pseudo-Potentiel a Norme Conservée

Les pseudo potentiels générés par un calcul sur les atomes sont nommés "*ab initio*" parce qu'ils ne sont pas ajustés à l'expérience. Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudo potentiels *ab initio*, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Dans les calculs de l'énergie totale,l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique.

Chapitre II : La méthode des ondes planes

La condition pour laquelle cette énergie est correcte est qu'à l'extérieur de la région du coeur, les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles doivent être identiques. Cette particularité ne s'applique pas seulement dans leur dépendance spatiale mais aussi dans leur magnitude A , de telle sorte qu'elles génèrent la même densité de charge.

Contrairement à l'approche PKA (fonction, potentiel [14] et fonction [15,16] où les équations sont formulées en fonction de la partie lisse de la fonction de valence $\psi_l^v(\mathbf{r})$ à laquelle s'ajoute une autre fonction, les pseudo-fonctions à norme conservée $\psi_{ps}^v(\mathbf{r})$ sont normalisées et sont solutions d'un potentiel modèle choisi afin de reproduire les propriétés de valence d'un calcul tout électron (All Electron). Dans l'application des pseudo potentiels aux systèmes complexes, tels que les molécules, clusters, solides...etc. les pseudo-fonctions de valence satisfont la condition d'orthogonalité.

$$\left\langle \psi_i^{\sigma,ps} \left| \psi_j^{\sigma',ps} \right. \right\rangle = \delta_{ij} \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (II.17)$$

Ainsi les équations de Kohn-Sham ont la forme :

$$\left(H_{KS}^{\sigma,ps} - \varepsilon_i^{\sigma} \right) \psi_i^{\sigma,ps}(\mathbf{r}) = 0 \quad (II.18)$$

a. Condition de la « norme conservée »

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un bon pseudopotentiel "ab initio" telles qu'elle ont été proposées par Hamann, Schlüter et Chiang. 1979 [17] sont :

- Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs (tout électron et pseudo) doivent être identiques pour la configuration atomique de référence.
- Les fonctions et les pseudo-fonctions d'onde de valence sont identiques au-delà d'un rayon R_c (à l'extérieur de la région du coeur).
- La dérivée logarithmique au rayon R_c est la même pour les deux types de fonctions d'onde.
- L'intégrale de la charge aux limites de R_c est la même pour chacune des fonctions.
- la fonction d'onde réelle et la pseudo-fonction d'onde ont la même première dérivée par rapport à l'énergie de la dérivée logarithmique.

A partir des deux premiers points, on distingue que le pseudopotentiel à norme conservée égale le potentiel atomique à l'extérieur de la région du coeur (de rayon R_c). Le

Chapitre II : La méthode des ondes planes

troisième point est valable du moment que la fonction d'onde $\psi_l(r)$ et sa dérivée radiale $\psi'_l(r)$ sont continues à R_c pour tout potentiel lisse. La dérivée logarithmique D est définie par :

$$D_l(\epsilon, r) \equiv \frac{r\psi'_l(\epsilon, r)}{\psi_l(\epsilon, r)} = r \frac{d}{dr} \ln \psi_l(\epsilon, r) \quad (II.19)$$

Aux limites de R_c le pseudo potentiel et la pseudo orbitale radiale $\psi_l^{ps}(r)$ diffèrent de leurs équivalents dans le cas tout électron, ce pendant le 4ème point exige que l'intégrale de la charge qui s'écrit :

$$Q_l = \int_0^{R_c} r^2 |\psi_l(r)|^2 dr = \int_0^{R_c} \varphi_l(r)^2 dr \quad (II.20)$$

soit la même pour ψ_l^{ps}

ou φ_l^{ps} comme pour l'orbitale radiale ψ_l ou φ_l pour un état de valence. La conservation de Q_l garantit que :

- La charge totale dans la région du cœur est correcte.
- La pseudo orbitale normalisée est égale à la vraie orbitale au-delà de R_c .

Appliquées aux molécules ou aux solides, ces conditions assurent que la pseudo orbitale normalisée soit correcte dans la région extérieure à R_c (région interstitielle) et que le potentiel au-delà de R_c soit correct. Le 5ème critère constitue une étape cruciale dans la construction d'un bon pseudopotentiel. Ce dernier peut être généré dans un environnement simple tel qu'un atome sphérique et ensuite utilisé dans un autre plus complexe. Pour une molécule ou un solide les fonctions d'onde et les valeurs propres changent, ainsi un pseudopotentiel qui satisfait le 5ème critère sera capable de reproduire ces changements à l'ordre linéaire dans le changement du potentiel auto cohérent.

Hamann, Schlüter et Chiang [17] et autres [18,19] ont montré que le 5ème critère est impliqué par le 4ème. La condition "norme conservée" peut être induite directement suivant la dérivation de Shirley et al. [20] selon la relation introduite par Luders [21].

Chapitre II : La méthode des ondes planes

L'équation radiale d'un système (ion ou atome) sphérique peut être décrite par :

$$-\frac{1}{2}\varphi_l''(r) + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{\text{eff}}(r) - \varepsilon \right] \varphi_l(r) = 0 \quad (\text{II.21})$$

φ_l'' représente la dérivée seconde par rapport à r . On définit la variable $\chi_l(\varepsilon, r)$ tel que :

$$\chi_l(\varepsilon, r) = \frac{d}{dr} \ln \varphi_l(r) = \frac{1}{r} [D_l(\varepsilon, r) + 1] \quad (\text{II.22})$$

(II.21) devient :

$$\chi_l'(\varepsilon, r) + [\chi_l(\varepsilon, r)]^2 = \frac{l(l+1)}{r^2} + 2[V(r) - \varepsilon] \quad (\text{II.23})$$

En dérivant cette équation par rapport à l'énergie on obtient

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \chi_l'(\varepsilon, r) + 2\chi_l(\varepsilon, r) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \chi_l(\varepsilon, r) = -1 \quad (\text{II.24})$$

En alliant ceci avec la relation valide pour chaque fonction $f(r)$ et chaque l

$$f'(r) + 2\chi_l(\varepsilon, r)f(r) = \frac{1}{\varphi_l(r)^2} \frac{\partial}{\partial r} [\varphi_l(r)^2 f(r)] \quad (\text{II.25})$$

En multipliant par $\varphi_l(r)^2$ et en intégrant, on obtient à un rayon R

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \chi_l(\varepsilon, r) = -\frac{1}{\varphi_l(R)^2} \int_0^R \varphi_l(r)^2 dr = \frac{1}{\varphi_l(r)^2} Q_l(R) \quad (\text{II.26})$$

Cette relation correspond (en termes de dérivée logarithmique) à

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} D_l(\varepsilon, r) = -\frac{R}{\varphi_l(R)^2} \int_0^R \varphi_l(r)^2 dr = \frac{R}{\varphi_l(r)^2} Q_l(R) \quad (\text{II.27})$$

Chapitre II : La méthode des ondes planes

Si φ_l^{ps} a la même magnitude que la fonction φ_l (tous électrons) au rayon R_e et se conforme au principe de la conservation de norme (Q_l est la même), ceci implique que la première dérivée (par rapport à l'énergie) de $x_l(\epsilon, r)$ et $D_l(\epsilon, r)$ sera la même que celle de la vraie fonction d'onde (tout électron). De même, le pseudopotentiel à norme conservée a le même déphasage que celui dans le cas tout électron à un ordre linéaire en énergie autour de ϵ_l choisi

b. Pseudopotentiel à norme conservée dépendant du moment cinétique

La première étape dans la génération des pseudopotentiels est un calcul tout électron dans lequel chaque état l, m est traité indépendamment. Ceci excepté le fait que le potentiel total soit calculé d'une manière auto cohérente pour la configuration atomique donnée, ainsi que l'approximation d'échange-corrélation utilisée. L'étape suivante consiste à identifier les états de valence et à générer le pseudopotentiel $V_l(r)$ et les pseudo orbitales $\psi_l^{ps}(r) = r\varphi_l^{ps}(r)$. Cette procédure varie selon les différentes approches, cependant une étape préliminaire les unifie. Dans cette étape on trouve un pseudopotentiel total "écrané" agissant sur les électrons de valence dans l'atome, auquel on soustrait la somme du potentiel de Hartree et celui d'échange-corrélation

$$V_{hxc}^{ps}(r) = V_{hartree}^{ps}(r) + V_{xc}^{ps}(r)$$

$$V_l(r) = V_{l,total}(r) - V_{hxc}^{ps}(r) \quad (II.28)$$

$V_{hxc}^{ps}(r)$ est défini pour les électrons de valence dans leur pseudo orbitales.

Il est utile de développer le pseudopotentiel ionique en une partie locale du potentiel (indépendant de l) et en termes non locaux

$$V_l(r) = V_{local}(r) + \partial V_l(r) \quad (II.29)$$

Chapitre II : La méthode des ondes planes

Pour $r > R_C$ les valeurs propres et les orbitales doivent être les mêmes dans les deux cas pseudo et tout électron, ainsi chaque potentiel $V_l(\mathbf{r})$ égale le potentiel tout électron local (indépendant de l) et $V_l(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{-Z_{ion}}{r}$ pour $r \rightarrow \infty$. Donc $\partial V_l(\mathbf{r}) = 0$ pour $r > R_C$ et les effets dus au potentiel de coulomb sont inclus dans le potentiel local $V_{local}(\mathbf{r})$ tout le long. Finalement l'opérateur semi local peut être écrit

$$\hat{V}_{SL} = \hat{V}_{local}(\mathbf{r}) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \partial V_l(r) \langle Y_{lm}| \quad (II.30)$$

Même si on exige la conservation de norme, il y a toujours une liberté de choix de la forme de $V_l(\mathbf{r})$ dans la construction du pseudopotentiel.

On ne peut pas attribuer la notion "meilleur" à un seul pseudopotentiel pour un élément quelconque, car il peut y avoir plusieurs "meilleur" choix, chacun étant optimisé pour une utilisation particulière. En général, il y a deux facteurs permettant de juger de la pertinence d'un pseudopotentiel :

- La précision et la transférabilité mènent généralement au choix d'un rayon R_C petit et des potentiels durs, dans le souci de décrire au mieux les fonctions d'onde près du noyau.
- La douceur des pseudo-fonctions résultantes quand à elle, conduit à la sélection d'un large rayon R_C et des potentiels doux (soft), pour décrire les fonctions d'onde en utilisant moins de fonctions de base possible (ex. ondes planes).

Starkloff et Jouannopoulos (Jouannopoulos *et al.* 1977 [22], Starkloff et Jouannopoulos 1977 [23]) sont à l'origine d'une des premières tentatives pour construire ce type de pseudopotentiel. Ils ont introduit une classe de pseudopotentiels locaux, qui décrivent convenablement les énergies de valence et les fonctions d'onde de plusieurs atomes lourds. En général, la diffusion par l'ion du coeur est mieux décrite par un pseudopotentiel nonlocal, ce dernier utilise différents potentiels pour chacune des composantes du moment angulaire de ces fonctions d'onde. Différents groupes (Redondo *et al.* 1977 [24]; Hamann *et al.* 1979 [17]; Zunger et Cohen. 1979 [25]; Christiansen *et al.* 1979 [26]; Kerker. 1980 [27]; Bachelet *et al.* 1982 [28] et Shirley *et al.* 1989 [20]) ont introduit des pseudopotentiels non

locaux de ce type, qui ont fait leurs preuves. La méthode utilisée par Christiansen *et al.* 1979

Chapitre II : La méthode des ondes planes

[26] et Kerker. 1980 [27] consiste à définir une pseudo-fonction d'onde $\varphi_l^{ps}(\mathbf{r})$, ayant les propriétés désirées pour chaque l et ensuite à inverser l'équation de Schrödinger afin de déterminer le potentiel $V_l(\mathbf{r})$ pour lequel $\varphi_l^{ps}(\mathbf{r})$ est une solution d'énergie ε . La fonction d'onde égale la vraie fonction au-delà de R_c et prend la forme d'une fonction analytique paramétrée à l'intérieur de la région du coeur. Le potentiel ainsi obtenu pour chaque l s'écrit :

$$\tilde{V}_{l,total}(\mathbf{r}) = \varepsilon - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{\varphi_l^{ps}(\mathbf{r})} \frac{d^2 \varphi_l^{ps}(\mathbf{r})}{dr^2} \right] \quad (II.31)$$

La forme analytique utilisée par Kerker est $\varphi_l^{ps}(\mathbf{r}) = e^{p(r)}, r < R_c$, avec $p(r)$ décrit par un polynôme de 4^{ème} degré, les coefficients du polynôme sont déterminés en assumant la conservation de la norme ainsi qu'en exigeant la continuité de la première et la deuxième dérivées pour $r=R_c$. Troullier et Martin [29] ont étendu la méthode de Kerker dans l'optique

de rendre la fonction d'onde aussi douce que possible, en utilisant un polynôme d'ordre plus élevé et en égalant plus de dérivées de la fonction d'onde.

Dans la construction des pseudopotentiels *ab initio*, les pseudo-fonctions de valence et le pseudopotentiel total sont étroitement liés. Il est donc nécessaire de déterminer le pseudopotentiel (non écranté) correspondant pour chaque moment orbital l . Dans le cas où le potentiel d'échange-corrélation effectif est une fonction linéaire de la densité, l'équation (II.28) devient :

$$\tilde{V}_{l,total}(\mathbf{r}) = V_l(\mathbf{r}) + V_{Hartree}([n^{ps}, \mathbf{r}]) + V_{XC}([n^{ps}], \mathbf{r}) \quad (II.32)$$

où n^{ps} désigne une pseudo densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'onde.

Ce développement est vrai pour le potentiel de Hartree, cependant le fait que V_{XC} soit une fonctionnelle non linéaire de la densité (et peut être non locale) soulève des difficultés et des ambiguïtés [30,31].

Chapitre II : La méthode des ondes planes

c. Correction de cœur non-linéaire (NLCC)

Dans la limite où la fonctionnelle d'échange-corrélation implique la densité et ses gradients à chaque point, l'opération précédente peut être effectuée en définissant le potentiel effectif d'échange-corrélation sous la forme suivante :

$$\tilde{V}_{XC}(r) = V_{XC}([n^{ps}], r) + [V_{XC}(n^{ps} + n^{core}), r - V_{XC}([n^{ps}], r)] \quad (II.33)$$

Le deuxième terme de l'équation présente une correction de cœur (core correction) qui augmente de manière significative la transférabilité du pseudo potentiel [30]. Cependant la variation rapide de la densité de cœur n^{core} représente un désavantage dans la méthode des ondes planes. Cet obstacle peut être surmonté en définissant une densité de cœur partielle plus lisse $n_{partial}^{core}(r)$ qu'on peut introduire dans (II.32). La forme originale de cette dernière a été proposée par Louie, Froyen et Cohen [30] :

$$n_{partial}^{core}(r) = \begin{cases} \frac{A \sin(Br)}{r} & r < r_0 \\ n^{core}(r) & r > r_0 \end{cases} \quad (II.34)$$

où A et B sont déterminés à $r = r_0$, valeur pour laquelle n^{core} correspond à 1 à 2 fois $n^{valence}$. Les effets relativistes (couplage spin-orbite, décalage des niveaux dans les éléments lourds,...) peuvent être pris en compte [32,28], mais ils ne donnent lieu la plupart du temps qu'à des corrections mineures [33] et sont par conséquent rarement considérés.

d. Séparation de Kleinmann-Bylander

Kleinmann et Bylander (KB) [34] ont suggéré la possibilité de construire un opérateur séparable du pseudo potentiel. Leur méthode est basée sur la séparation totale des termes en r et r' dans $\partial V_l(r, r')$, ceci en le considérant sous la forme $\sum_i f_i(r) g_i(r')$. KB ont remplacé les effets du terme semi local $\partial V_l(r)$ dans (II.29) par une meilleure approximation, utilisant un opérateur séparable \tilde{V}_{NL} , réécrivant ainsi le pseudopotentiel total sous la forme :

$$\tilde{V}_{NL} = \tilde{V}_{local}(r) + \sum_{lm} \frac{|\psi_{lm}^{ps} \partial V_l \rangle \langle \partial V_l \psi_{lm}^{ps}|}{\langle \psi_{lm}^{ps} | \partial V_l | \psi_{lm}^{ps} \rangle} \quad (II.35)$$

Chapitre II : La méthode des ondes planes

Le deuxième terme de l'équation $\partial\tilde{V}_{NL}(\mathbf{r};\mathbf{r}')$, contrairement à celui de (II.30), est entièrement non local dans sa dépendance de θ, φ et r . $\partial\tilde{V}_{NL}(\mathbf{r};\mathbf{r}')$, agit de la même manière que $\partial V_l(\mathbf{r})$ sur les états atomiques de référence ψ_{lm}^{PS} et présente une excellente approximation dans le cas du solide ou des molécules. L'avantage de la forme séparable réside dans le fait que les éléments de matrice requièrent seulement les produits des opérations de projection,

$$\langle \psi_i | \partial\tilde{V}_{NL} | \psi_j \rangle = \sum_{lm} \langle \psi_i | \psi_{lm}^{PS} \partial V_l \rangle \frac{1}{\langle \psi_{lm}^{PS} | \partial V_l | \psi_{lm}^{PS} \rangle} \langle \partial V_l \psi_{lm}^{PS} | \psi_j \rangle \quad (II.36)$$

contrairement au cas semi local où ils nécessitent une intégrale radiale pour chaque paire de fonctions ψ_i et ψ_j . Ceci permet de réduire de manière non négligeable les ressources numériques.

L'intérêt pratique qu'apporte la forme de Kleinman-Bylander n'est sans doute pas sans conséquences. Son développement apporte une étape additionnelle qui, dans certains cas, aboutit à des résultats non physiques. Contrairement à la forme semi locale, la forme totalement séparable du pseudopotentiel peut engendrer la création d'états artificiels dits "fantômes" [35], notamment dans le cas où $\tilde{V}_{local}(\mathbf{r})$ est attractif et $\partial V_l(\mathbf{r})$ est répulsif où l'on peut s'attendre à faire apparaître des états fantômes à faibles énergies. Dans ce cas des mesures supplémentaires sont à prendre en considération. Plusieurs approches ont été avancées afin d'aboutir à une forme généralisée [20], [36,37] de celle de Kleinman-Bylander.

Le théorème de Hohenberg et Kohn, par conséquent les équations de Kohn-Sham, ont été établies seulement dans le cas d'un potentiel effectif local, ce qui nécessite de généraliser la théorie dans le cas du pseudopotentiel non-local. Ce point a été éclairci dans le travail de Pickett [32], ainsi que l'expression généralisée de l'énergie totale (LDA) appropriée au pseudo potentiel non-local [38,39].

II.2.7 Les Bases de Projections

Il existe plusieurs méthodes permettant de donner une forme algébrique à la fonction d'onde multi-électronique. La plupart font appel à une décomposition sur une base de fonctions centrées sur les atomes et qui possèdent de ce fait une signification chimique, ces

Chapitre II : La méthode des ondes planes

fonctions sont alors appelées orbitales.

7.1 Les fonctions gaussiennes

Ces fonctions G.T.O. (Gaussian Type Orbitals) sont définies, en coordonnées cartésiennes, par :

$$\chi_{l,\alpha} = C \chi^l y^m z^n \exp(-\alpha |r^2|) y_{l,m} \quad (\text{II.37})$$

Avec C le coefficient de normalisation α la largeur de diffusion de la fonction et $L=l+m+n$ qui permet de classer les fonctions par leur symétrie ($L=0$ pour une fonction sphérique ou de types, $L=1$ pour trois fonctions de type **p** et $L=2$ pour une fonction de type **s** et cinq fonctions de type **d**).

Ces fonctions ne représentent cependant pas fidèlement des orbitales. Du point de vue physique, ce sont les fonctions de type Slater qui en sont les plus proches.

7.2. Fonctions de type Slater

Les fonctions S.T.O. (Slater Type Orbitals) sont définies en coordonnées sphériques par :

$$\chi_{n,l,m,\zeta} = C_r^{n-1} \exp(-\zeta_r) y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.38})$$

avec ζ_r le paramètre de décroissance exponentielle et $y_{l,m}$ l'harmonique sphérique de forme complexe définie par :

$$y_{l,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(1-m)!}{4\pi(1+m)!}} P_m^l(\cos\theta) \exp(im\varphi) \quad (\text{II.39})$$

$$P_m^l(x) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} (1-x)^{\frac{m}{2}} \frac{\partial^{l+m}}{\partial x^{l+m}} [(x^2-1)^l] \quad (\text{II.40})$$

Dans la pratique, l'utilisation de fonction S.T.O. se révèle trop complexe et trop coûteuse

Chapitre II : La méthode des ondes planes

en terme de temps de calcul. On lui préfère souvent l'utilisation d'une forme approchée obtenue par une combinaison linéaire de fonctions G.T.O. appelée gaussiennes contractées :

$$\chi_{\tau} = \sum_{L=1}^A \mathbf{d}_{L,\tau} \chi_{L,\alpha} \quad (\text{II.41})$$

avec $\mathbf{d}_{L,\tau}$ les coefficients choisis pour s'approcher d'une fonction S.T.O. et $\chi_{L,\alpha}$ les G.T.O. définies dans l'équation (II.39).

7.3. Les ondes planes

Dans un système périodique, une autre approche permet d'obtenir les fonctions d'ondes multi-électroniques en se servant de la périodicité du système. Le théorème de Bloch montre que lorsque l'hamiltonien s'écrit sous la forme $H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + (V_{\vec{r}})$ ce qui est le cas de l'équation de Kohn et Sham, on peut alors exprimer la fonction d'onde ψ_i comme le produit d'une onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ par une fonction $\mathbf{u}_{i,\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}})$ ayant la périodicité du système

$$\mathbf{u}_i(\vec{\mathbf{r}}) = \mathbf{u}_i(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{R}}) \quad (\text{II.42})$$

\mathbf{k} est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \mathbf{R} est le vecteur du réseau direct.

La forme exacte des vecteurs propres est donnée par les conditions de Born Von Karman où la fonction d'onde devient :

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{u}_{i,\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left(\sum_{\mathbf{g}} \mathbf{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \right) \quad (\text{II.43})$$

$$\mathbf{u}_{i,\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}}) = \left(\sum_{\mathbf{g}} \mathbf{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\cdot\vec{\mathbf{r}}} \right) \quad (\text{II.44})$$

Avec \mathbf{g} un vecteur du réseau réciproque défini par $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

Chapitre II : La méthode des ondes planes

Dans la pratique, la résolution des équations de Kohn et Sham s'effectue sur une grille de points \mathbf{k} choisie de façon à décrire le mieux possible la zone de Brillouin. Des méthodes permettent d'obtenir des grilles de points \mathbf{k} comme celle de Monkhorst et Pack [40, 41] qui est une des plus utilisée.

7.4. Pseudopotentiel à norme conservée

Cette famille correspond à des pseudo-potentiels dits à norme conservée (la 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) [42] et systématisée par Bachelet et al. [43].

Ces pseudo-potentiels sont obtenus à partir d'un calcul DFT pour l'atome libre sans avoir besoin des termes spectroscopiques. C'est pour cela qu'ils sont dits modèles de pseudopotentiel « ab initio ». Nous retiendrons que c'est la pseudo fonction d'onde qui est d'emblée

paramétrée et que le pseudo-potentiel s'obtient en fin de compte par inversion de l'équation de Schrödinger radiale. Des raffinements à la méthode ont été introduits par la suite [Vanderbilt, 1990 ; Troullier and Martin, 1991].

II.2.8 Quelques Exemples de Pseudo Potentiel à Norme Conservée

8.1 Pseudo potentiel de TroullierMarttin

Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital ℓ , ont la forme suivante dans la région du coeur [44]:

$$R_l^{PS}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad r \leq r_c \quad (\text{II.45})$$

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (\text{II.46})$$

Les coefficients c_n sont déterminés à partir de :

1. La condition de conservation de la norme à l'intérieur de la région de coeur:

Chapitre II : La méthode des ondes planes

$$\int_{r < r_c} (\mathbf{R}_1^{\text{PS}}(r))^2 dr = \int_{r < r_c} (\mathbf{R}_1(r))^2 dr \quad (\text{II.47})$$

2. Les conditions de la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point r_c

$$\frac{d^n \mathbf{R}_1^{\text{PS}}(r_c)}{dr^n} = \frac{d^n \mathbf{R}_1(r_c)}{dr^n} \quad n = 0, \dots, 4 \quad (\text{II.48})$$

- Continuité de la fonction d'onde

$$\mathbf{R}_1^{\text{PS}}(r_c) = r_c^{l+1} e^{p(r_c)} = \mathbf{R}_1(r_c) \quad (\text{II.49})$$

$$p(r_c) = \ln \frac{\mathbf{R}_1(r_c)}{r_c^{l+1}} \quad (\text{II.50})$$

- Continuité de la première dérivée de la fonction d'onde:

$$\frac{d\mathbf{R}_1^{\text{PS}}(r)}{dr} = (l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1} e^{p(r)} p'(r) = \frac{l+1}{r} \mathbf{R}_1^{\text{PS}}(r) + p'(r) \mathbf{R}_1^{\text{PS}}(r) \quad (\text{II.51})$$

D'où

$$p'(r_c) = \frac{d\mathbf{R}_1(r_c)}{dr} \frac{1}{\mathbf{R}_1^{\text{PS}}(r_c)} - \frac{l+1}{r_c} \quad (\text{II.52})$$

- Continuité de la seconde dérivée de la fonction d'onde, qui revient à écrire:

$$p''(r_c) = 2(V(r_c) - \epsilon) - 2 \frac{l+1}{r_c} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \quad (\text{II.53})$$

- Continuité de la troisième et quatrième dérivée de la fonction d'onde, qui est assurée par la continuité de la troisième et quatrième dérivée de $p(r)$. Par une dérivation directe de l'expression de $p''(r)$:

Chapitre II : La méthode des ondes planes

$$p''''(r_c) = 2V'(r_c) + 2 \frac{l+1}{r_c^2} p'(r_c) - 2 \frac{l+1}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (II.54)$$

$$p''''(r_c) = 2V''(r_c) - 4 \frac{l+1}{r_c^3} p'(r_c) - 2 \frac{l+1}{r_c^2} p''(r_c) - 2 \frac{l+1}{r_c} p'''(r_c) - 2[p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p'''(r_c) \quad (II.55)$$

3. La condition $V''(0) = 0$ qui se transforme à la condition

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \quad (II.56)$$

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudopotentiel intermédiaire « écrané », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence. Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale pour les pseudofonctions:

$$V_{sc,l}^{ps}(r) = \varepsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\psi_l^{ps}(r)] \quad (II.57)$$

Enfin, le pseudopotentiel correspondant au moment orbital l est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudopotentiel écrané :

$$V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H\{n^{ps}(r)\} - V_{xc}\{n^{ps}(r)\} \quad (II.58)$$

Où $n^{ps}(r)$ désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'onde.

8.2 Pseudo potentiel de HartwigzenGeodecker Hutter:

La partie locale du pseudo potentiel est donnée par [45]:

Chapitre II : La méthode des ondes planes

$$V_{loc}(r) = \frac{-z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}\eta_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{\eta_{loc}}\right)^2\right] \approx \left[C_1 + C_2\left(\frac{r}{\eta_{loc}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{\eta_{loc}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{\eta_{loc}}\right)^6\right] \quad (II.59)$$

erfest 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 :

$$V_l(r, r') \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-l}^l Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{ij}^l p_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (II.60)$$

où $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques, l est le moment angulaire, et les projecteurs $p_i^l(r)$ sont gaussiens de la forme :

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l + \frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (II.61)$$

Γ Représente la fonction gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudoatome. La caractéristique spéciale de leur pseudopotentiel 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.

Chapitre II :La méthode des ondes planes

Références :

- [1] T.L.Loucks, the Augmented-Plane-Wave Method (Benjamin, New York) (1967) .
- [2] ImTsidilkovski, Band structure of semi-conducteurs, 19,35 (1982).
- [3] J.C.Slater, the Self-consistent Field for S.Molecules and Solids (McGraw Hill, New York, 1974) .
- [4] U. Von Barth, C.D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, **21**, p 2222, (1980).
- [5] (en) E. Fermi dans *NuovoCimento*, 1934, volume 11, p. 157.
- [6] (en) H. Hellmaan, « *A New Approximation Method in the Problem of Many Electrons* », *The Journaof Chemical Physics*, vol. 3, n° 1, 1935, p. 61 ([DOI 10.1063/1.1749559](https://doi.org/10.1063/1.1749559))
- [7] H. Hellmann and W. Kassatotschkin (1925) *ActaPhysicochim.U.R.S.S.* **5**, 23.
- [8] S.Bounab ;thèse de magister ;univ ,de constantineAlgérie,(2002).
- [9] (en) J.C. Phillips and L. Kleinman, « *New Method for Calculating Wave Functions in CrystalsandMolecules* », *Phys.Rev.*, vol. 116, n° 2, 1959, p. 287294 ([DOI 10.1103/PhysRev.116.287](https://doi.org/10.1103/PhysRev.116.287)).
- [10] E. Antoncik (1959) *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 314.
- [11] Bien que la publication de Phillips et Kleinman soit considérée historiquement comme la première dans le domaine des pseudopotentiels (non empirique) le terme pseudopotentiel n'apparait pas une seule fois. Seul le terme potentiel effectif répulsif est employé.
- [12] L.A. Palomino-Rojas, M. Lopez-Fuentes, Gregorio H. Cocoltzi, Gabriel Murrieta, Romeo de Coss, Noboru Takeuch: *Solid State Sciences* **10** (2008) 1228 .
- [13] F.Mezrag,thèse de magister ;univMouhamed Boudiaf de M'sila (2003).
- [14] J. C. Phillips, and L. Kleinman, "New method for calculating wave functions in crystals and molecules," *Phys. Rev.* **116**:287, 1959.
- [15] E. Antoncik, "A new formulation of the method of nearly free electrons," *Czech.J. Phys.* **4** :439, 1954.
- [16] E. Antoncik, "Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method," *J. Phys. Chem. Solids* **10**:314, 1959.
- [17] Hamann, D. R., M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**: 1494, 1979.
- [18] Christiansen P. A., Y. S. Lee, and K. S. Pitzer, 1979, *J. Chem. Phys.* **71**:4445-4450
- [19] M. Krauss and W. J. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**:357, 1984
- [20] Shirley, E. L., D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **40**: 3652, 1989.
- [21] G. Lüders, "Zum Zusammenhang zwischen S-Matrix und Normierungsintegrasen

Chapitre II :La méthode des ondes planes

- in der Quantenmechanik,“ *Z. Naturforsch.* 10a:581, 1955.
- [22] Joannopoulos, J. D., T. Starkloff, and M. A. Kastner, *Phys. Rev. Lett.* 38: 660, 1977.
- [23] Starkloff, T., and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16: 5212, 1977.
- [24] Redondo, A., W. A. Goddard III, and T. C. McGill, *Phys. Rev. B* 15: 5038, 1977.
- [25] Zunger, A., and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 20, 4082, 1979.
- [26] P. A. Christiansen, Y. S. Lee, and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 71:4445-4450, 1979.
- [27] Kerker, G., *J. Phys. C* 13: L189, 1980
- [28] Bachelet, G. B., D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26: 4199, 1982.
- [29] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient Pseudopotentials for plane wave calculations,” *Phys. Rev. B* 43:1993-2006, 1991.
- [30] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 26:1738-1742, 1982.
- [31] E. Engel, A. Hock, R. N. Schmid, R. M. Dreizler, and N. Chetty *Phys. Rev. B* 64: 125111-125122, 2001
- [32] W. E. Pickett, “Pseudopotential methods in condensed matter applications,” *Computer Physics Reports* 9:115, 1989.
- [33] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 34:2920, 1986
- [34] L. Kleinmann and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48:1425-1428, 1982
- [35] X. Gonze, R. Stumpf, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 44:8503, 1991
- [36] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 41:5414-5416, 1990
- [37] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41:7892, 1990.
- [38] J. Ihm, A. Zunger, and M. L. Cohen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12:4409, 1979.
- [39] M. T. Yin and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 26:3259, 1982]
- [40] H. J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, 13, 5188 (1976).
- [41] H. J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, 18, 5897 (1978).
- [42] D. R. Hamman, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1981).
- [43] G. Bachelet, D. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 28, 4199 (1982).
- [44] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [45] Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 58, 3641 (1998).

III.1. Généralités

Le matériau Cu_2SnS_3 est un minéral de sulfure d'étain et de cuivre dont la formule chimique est Cu_2SnS_3 . Il est gris verdâtre et laisse une traînée grise. Il est opaque et a un éclat métallique. Son système cristallin est triclinique. Il est classé 4 sur l'échelle de Mohs et a une densité de 4,86. Mohite a été décrit pour la première fois en 1982 lors d'un événement dans les montagnes Chatkal-Kuramin de l'est de l'Ouzbékistan. Il a été nommé d'après Günter Harald Moh (1929–1993), Université de Heidelberg. Il est d'origine hydrothermale et est associé à la tétraédrite, à la amanitine, à la Kura mite, à la mawsonite et à la emplectite dans la localité type en Ouzbékistan. Il a également été signalé dans la province de Salamanque, en Espagne; le district minier Organelle de la province de Salta, en Argentine; et les montagnes Delamar du comté de Lincoln, Nevada, États-Unis.

Cu_2SnS_3 , un composé du groupe I-IV-VI est l'un des matériaux d'absorption ternaire les plus attractifs pour les films minces, cellules solaires en raison de sa bande interdite directe (0,93-1,51 eV) et de son coefficient d'absorption élevé (10^4 cm^{-1}).

A partir d'une structure méso poreuse de CTS, les mêmes auteurs ont également rapporté un rendement coulombien initial de 91,8%. Dans la même perspective, des nanoparticules de CTS ont été également utilisées sur des batteries sodium-ion ont montré la faisabilité et le potentiel de ce composé pour fabriquer des anodes avec de bonnes propriétés de stockage.

III.2. Structures de Cu_2SnS_3

Ces structures CTS sont toutes basées sur des tétraèdres à coins partagés avec Cu et Sn positionnés sur le site tétraédrique coordonné avec 4 atomes de soufre aux angles et sont donc reconnus comme des composés ternaires de type diamant, mais la disposition des atomes de métal le sous-réseau est différent l'un de l'autre. Dans la structure monoclinique Les atomes de CTS, de Cu et de Sn occupent entièrement les 2a sites tétraédriques séparés de manière ordonnée. Alors que dans la structure tétragonale, il existe trois occupations différentes pour les sites tétraédriques, à savoir les sites 2a (représentant un quart du total) sont occupés uniquement par des atomes de Cu, et les sites 4d et 2b (1/2 et 1/4 du total pour chacun) sont occupés par les atomes composites M1 [43,6 [1] à% Sn + 56,4 [1] à% Cu]

et M2 [46,3 [3]à% Sn + 53,7 [2] à% Cu], respectivement, ce qui signifie un désordre de degré élevé d'atomes de Cu et de Sn sur ces sites. Pour la structure cubique, cependant, les sites tétraédriques deviennent équivalents et sont entièrement occupés par des atomes composites M3 (66,7% Cu + 33,3% Sn), ce qui correspond à un désordre complet des atomes de métal dans cette structure. De plus, les tétraèdres MS4 sont symétriques seulement dans la structure cubique, tandis que distordu dans les monoclinique et tétragonal avec différentes distances M-S

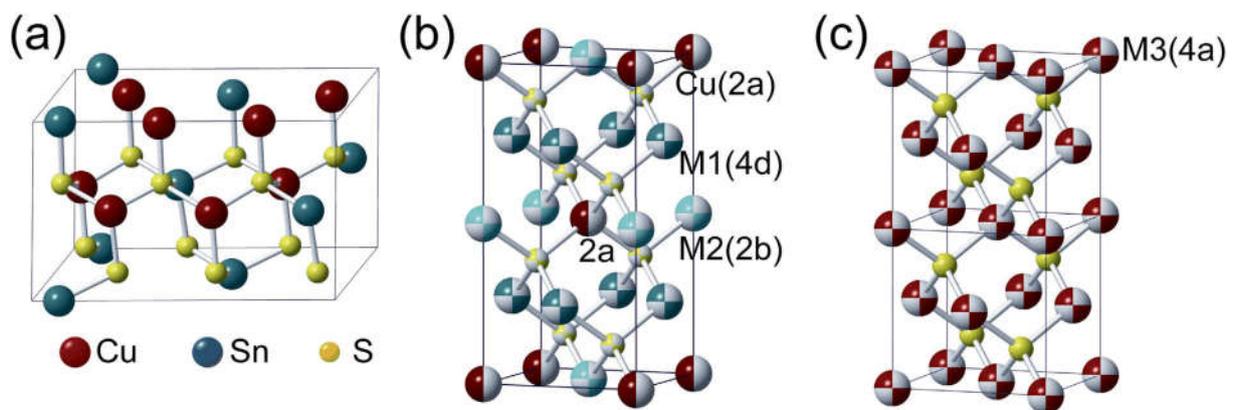


Figure III- 1. Illustration de (a) structures cristallines monocliniques, (b) tétragonales et (c) cubiques adoptées par CTS avec arrangement métallique différent.

Il se transforme en cube en fusion à $842 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$. Les formes multiples de CTS avaient une superstructure tridimensionnelle de dimensions cellulaires $a = 6,64 \text{ \AA}$, $B = 11,51 \text{ \AA}$, $C = 19,93 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109^\circ, 75$ et $= 90^\circ$ [28].

La CTS a été préparée avec une structure de tétraédrite par interaction directe à $700 \text{ }^\circ\text{C}$. La structure de la structure était symétrique et inférieure avec des groupes spatiaux avec la distribution d'un ordre d'atomes de Cu. Processus CTS à une voie du chemin de réaction solide à $600 \text{ }^\circ\text{C}$. La structure cristalline correspond à une CTS à sens unique.

III.3. Structure monoclinique

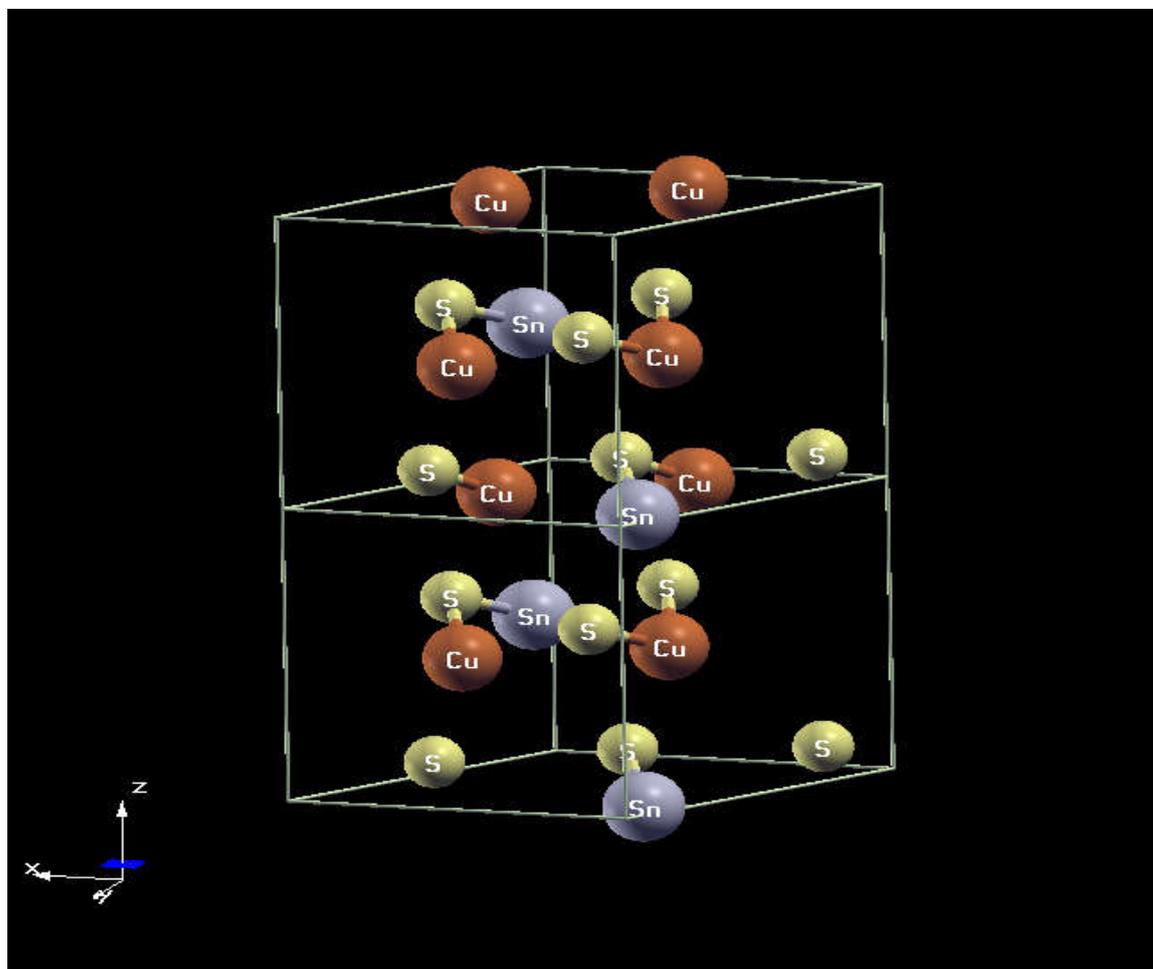


Figure III- 2 : structure monoclinique01 de Cu_2SnS_3

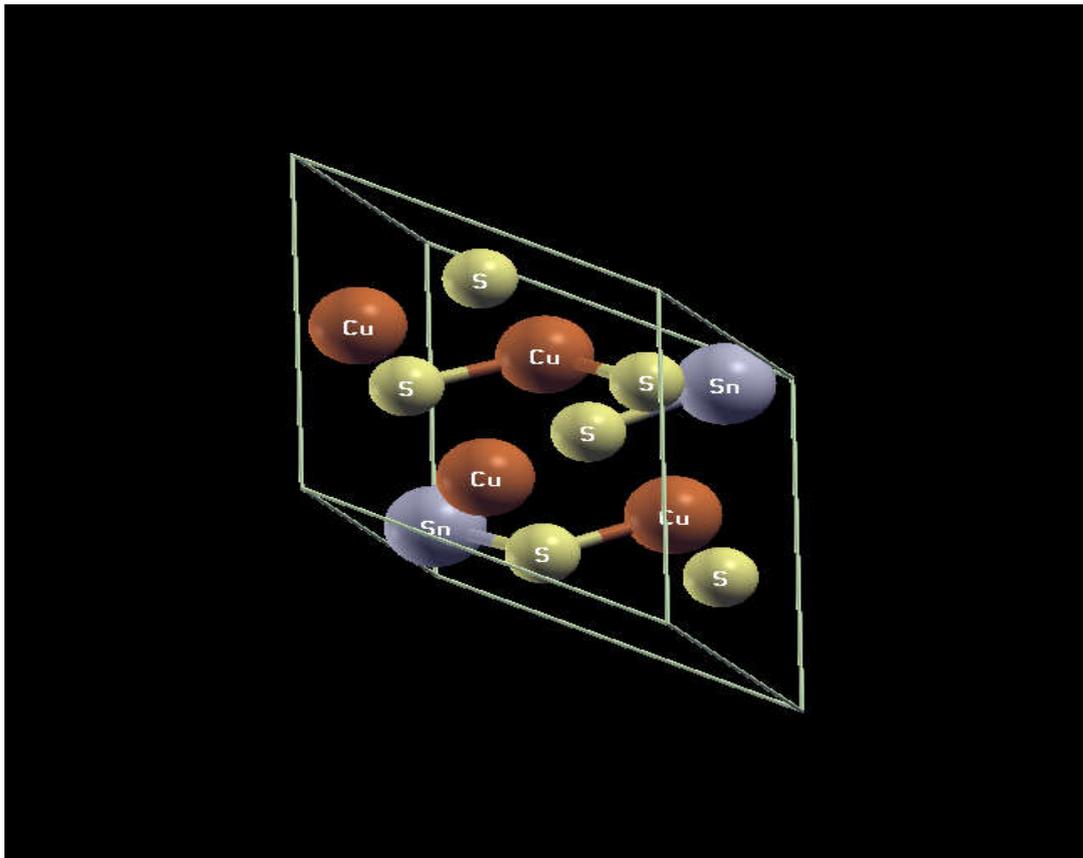


Figure III- 3 : structure monoclinique 02 de Cu_2SnS_3

III.4 Préparation et Structure

Les propriétés des matériaux semi-conducteurs, y compris les chalcogénures de cuivre, en particulier Cu_2SnS_3 (CTS) peuvent être ajustées en faisant varier la fraction de cations dans des matériaux à cations mélangés tels que le CTS. Deux méthodes alternatives sont disponibles pour la préparation de tels matériaux :

- (1) synthèse directe de matériaux ternaires utilisant simultanément plusieurs précurseurs de cations 1,2
- (2) synthèse à plusieurs étapes dans laquelle les NPs d'un matériau binaire sont d'abord préparées, puis un processus d'échange de cations est utilisé pour introduire le deuxième cation.³ Dans certains cas, les chalcogénures de cuivre ont été utilisés comme matrices pour l'échange complet de cations afin de produire un chalcogénure de métal totalement différent à

partir duquel tous les cations de cuivre ont été épuisés 4. La formation de phases secondaires due aux différences de réactivité des précurseurs. L'échange de cations peut le contourner en remplaçant progressivement les cations. Le taux de cations dans le produit peut également être facilement manipulé par la quantité de cations de substitution fournie. Cu_2SnS_3 cristallise dans trois polymorphes différents: cubique (F-43m), 5,6tétraonal (I-42m), 7,8 et monoclinique (C1c1) 8–11, en fonction de la température de synthèse à un degré plus élevé de symétrie de la cellule unitaire. La XRD distingue à peine ces polymorphes, alors que la spectroscopie Raman s'est révélée plus sensible pour la détermination de la phase de la composition du CTS.

Il a été démontré que le matériau CTS synthétisé à des températures inférieures à 500–550 C adopte une structure cristalline cubique ou tétraonale, tandis qu'à des températures plus élevées, une structure monoclinique est obtenue.5,8,12 . De plus, d'autres groupes ont principalement observé la phase monoclinique à 520–570 C, 10,13,14 mais cela a également été signalé à des températures plus basses 9, et la température exacte pourrait dépendre de l'état des précurseurs. Les absorbeurs monocliniques de CTS pour les cellules solaires doivent être élaborés avec une faible teneur en Cu afin d'éviter tout alliage avec du Cu_3SnS_4 , métallique. Parallèlement, la composition riche en Sn peut entraîner la formation de $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$. Des calculs théoriques de la densité théorique (DFT) ont prédit un début d'absorption optique triple pour le CTS monoclinique, 14,15 indiquant un éclatement de la bande de valence. Wild et al.10 ont calculé à partir des calculs DFT la valeur de la bandeinterdite théorique de 0,76 eV pour leCTS monoclinique et l'éclatement de la bande de valence au point C entre la plus haute et la deuxième bande de valence. Il n'y a pas de consensus sur la température de synthèse à laquelle les polymorphes sont formés ni sur leur bande interdite exacte. Les polymorphes rapportés de Cu_2SnS_3 sont cubiques, tétraonaux, monocliniques et tricliniques. Entre 300 et 450 ° C, une structure cristalline tétraonale est observée [16-20], tandis qu'au-dessus de 400 ° C, le composé est présent sous forme de polymorphe cubique et / ou monoclinique [16,20,22]. Entre 400 et 550 ° C, il existe une grande variation dans les énergies de bande interdite mesurées, variant entre 0,95 [23] et 1,11 [21] eV pour les structures cubiques / monocliniques. Les données rapportées au-dessus de 520 ° C montrent plus de consensus, la structure monoclinique ayant une bande interdite inférieure à 0,93 eV et une autre transition optique à 1,0 eV [24–26]. Ce polymorphe présente également l'efficacité de conversion d'énergie de cellule solaire la plus élevée pour une structure de cellules solaires standards [26].

III.5 Détail de Calcul:

A partir du formalisme méthode d'ondes planes (PW) et pseudo potentiel implémentée dans le code Quantum Express [1], les effets d'échange et de corrélation (XC) sont traités par l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGa) [2], Un soin particulier a été pris pour parvenir à une convergence d'énergie le 1×10^{-6} eV le long de tous nos calculs et un cutoff des ondes planes utilisées égal a 30. et d'énergie de coupure de 120 Ry. L'auto-cohérence est obtenue en utilisant k-points dans la zone de Brillouin (IBZ). L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé avec une grille de $6 \times 6 \times 6$ points k gamma centrée suivant la méthode de Monkhorst et Pack [3] et pour les propriétés électroniques, on a utilisé un échantillonnage de K points plus dense.

Dans notre travail, on utilise la méthode des ondes planes et le pseudo potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT), ils sont supposés être de forme symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α , ils présentent un caractère lisses entre les atomes (constant). A l'intérieur de la sphère MT : les fonctions d'ondes considérées sont des solutions radiales de l'équation de Schrödinger, mais dans la région interstitielle les fonctions d'ondes considérées, sont des ondes planes dont la densité totale est faible. Alors, on distingue deux régions. Le but de cette séparation est d'étudier l'évolution du potentiel effectif généré par les électrons de valence : Dans la région interstitielle, on utilise les ondes planes pour identifier les états de valence. Mais à l'intérieur du cœur, la densité électronique est trop élevée par rapport à un faible volume. Les oscillations des fonctions d'ondes provoquent de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale.

III.6 Propriétés Structurales de Cu_2SnS_3 :

Notre optimisation structurale nécessite la détermination de l'état fondamental, le procédé d'itération est rejeté jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge. les paramètres du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale du volume par l'équation. Cependant, la détermination de ces propriétés, tel que le paramètre du réseau d'équilibre théorique, le module de compression, et sa dérivée, est faite par une extrapolation

de l'énergie obtenue $E_{tot}(V)$ par l'équation empirique de Murnaghan [4] donnée par la formule suivante :

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} - 1 \right] + cst \quad (III.2)$$

où B et B' dénotent le module de compression et sa dérivée, respectivement. V_0 est le volume de l'état fondamental. Le volume d'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (III.3)$$

Le module de compressibilité B est déterminé par la courbure de cette courbe :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III.4)$$

et la dérivée du coefficient de compression B' est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (III.5)$$

IV.3.1 Structure Monoclinique :

La figure III-5 montre la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Cu₂SnS₃, l'énergie totale en fonction du rapport b/a et du rapport c/a. a partir desquelles on peut obtenir les grandeurs à l'équilibre ($V_0, a_0, b_0, et c_0$) calculées par la méthode des ondes planes PW et le pseudo potentiel et qui sont résumées dans le tableau III.1 ci dessous

Tableau III-1: Les paramètres des réseaux(A°), le groupe d'espace et la température de la structure Monoclinique de Cu₂SnS₃.

Structure	Space Group	$a_0 (A^\circ)$	b_0	c_0	Température
Monoclinic	(C1c1) 26-28,29	6.653, 27	11.532, 25	6.656 ; 26	520-570 C, 27, 30,31
Other calc		6.693, 32	6.694, 32	6.723, 32	
Monoclinic		6.641	6.708	6.763	
Comput					

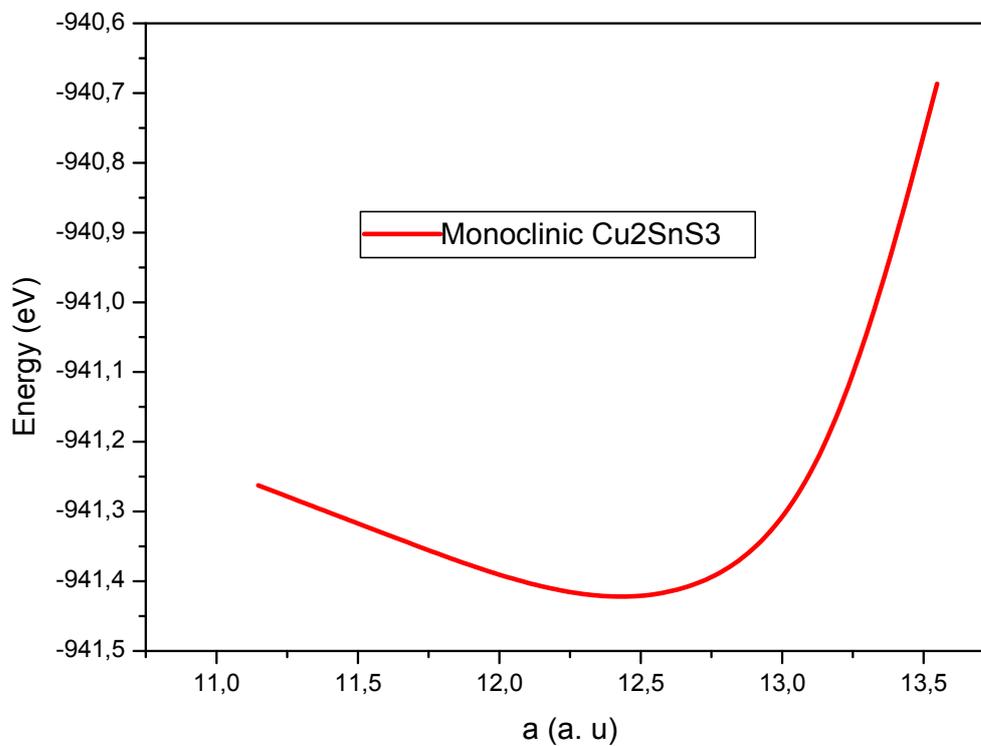


Figure III-3 la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau a pour la structure monoclinique de Cu_2SnS_3

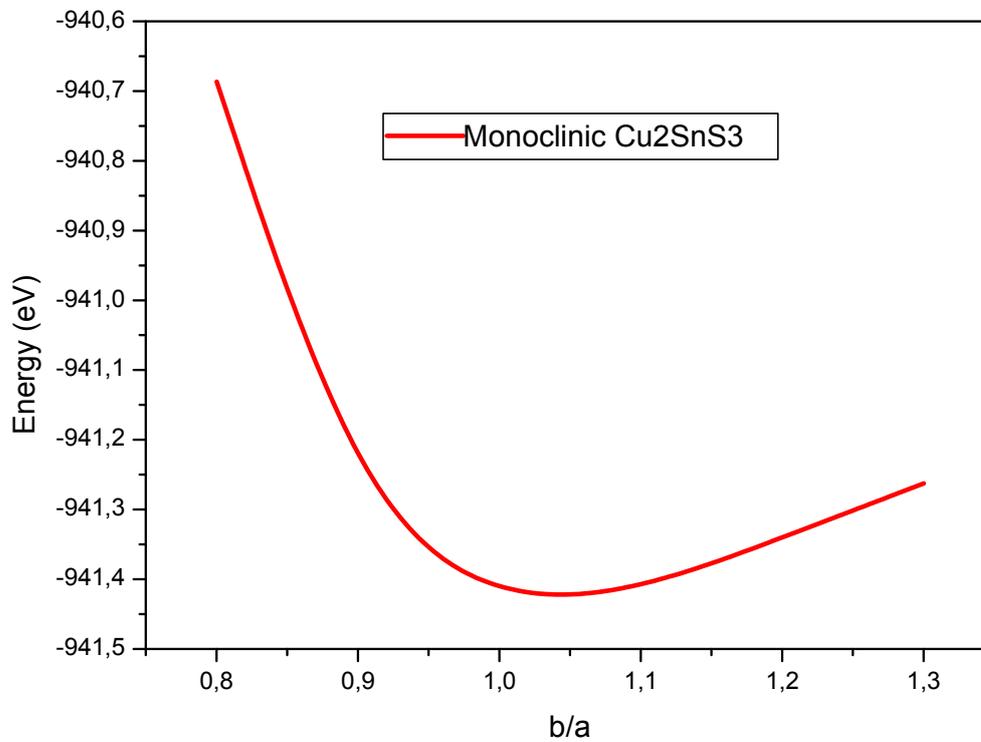


Figure III-4 la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du rapport des paramètres du réseau b/a pour la structure monoclinique de Cu_2SnS_3

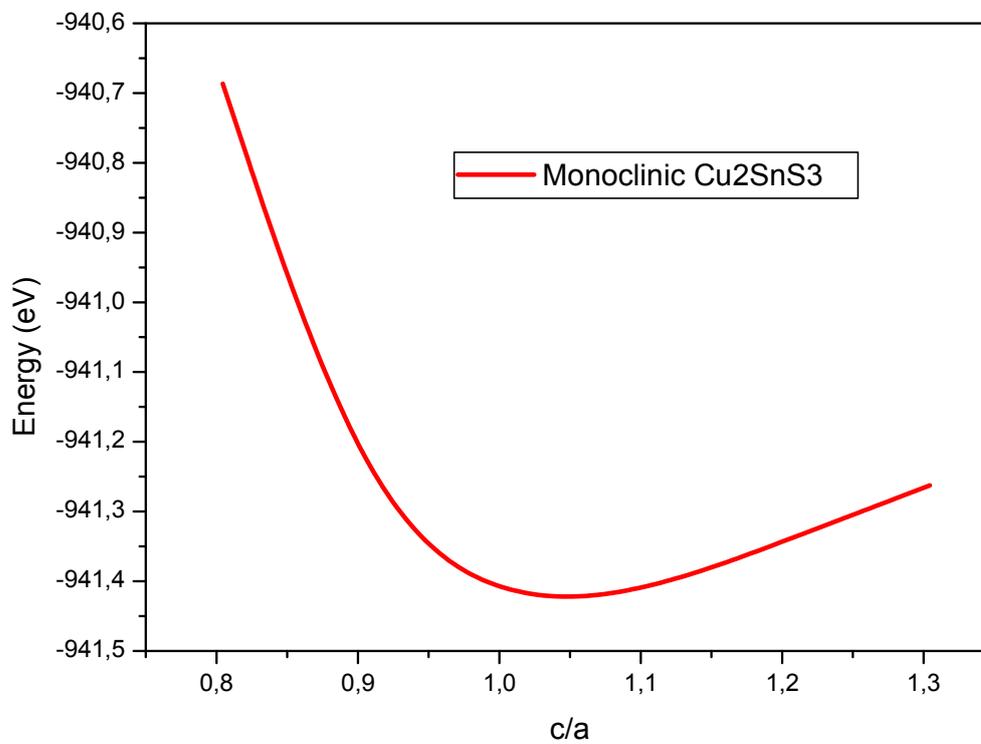


Figure III-5 la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du rapport des paramètres du réseau c/a pour la structure monoclinique de Cu_2SnS_3

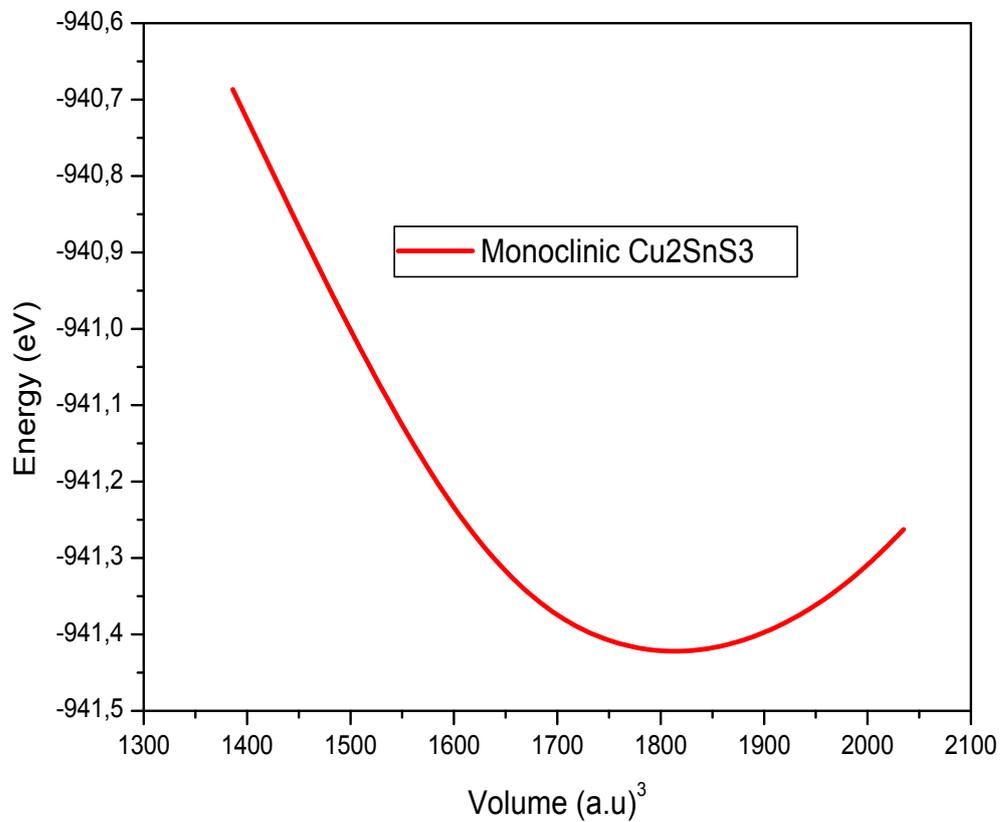
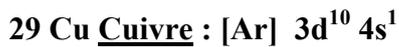


Figure III-6 la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume du réseau c/a pour la structure monoclinique de Cu_2SnS_3

III.3 Propriétés électroniques:

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments d'un matériaux. ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

La configuration électronique de Cu_2SnS_3 :



La bande de valence est caractérisée par les états s par contre la bande de conduction est caractérisée par les états p et d

3.1 Densité d'états totale et densités d'états partielles de Cu_2SnS_3 :

Pour savoir la nature des liaisons chimique dans le matériaux Cu_2SnS_3 et les transitions électroniques qui peut avoir lieu nous avons calculé La densité d'état totale du matériaux Cu_2SnS_3

La variation de la densité totale par rapport a l'énergie indique que le matériaux à un caractère semi conducteur à cause de l'énergie de gap qui se trouve dans la zone de gamma est de 0,21eV[33].

Pour comprendre en détail la densité totale nous avons calculé les densités d'états partielles PDOS de chaque élément constituant le matériaux Cu_2SnS_3 . La densité d'état totale du matériau Cu_2SnS_3 est donnée dans la figure III-5 et les densités d'états partielles sont données dans les figures III-6, IV-7, III-8, III-9, III-10, II-11. elles sont caractérisées par :

La variation de la densité totale par rapport a l'énergie indique que le matériau à un caractère semi conducteur à cause de l'énergie de gap évalué a 0.88 qui se trouve dans la zone de Gamma.

Les chalcogenides possèdent d'excellentes propriétés de transport électrique en raison de leur dimensionnement en 3 dimensions, en particulier CTS, c'est un réseau conducteur d'orbitales hybrides 3d (Cu) -3p (S) et orbitales S-S 3p dans la bande de valence supérieure, qui est en faveur de la performance TE de type p en raison de sa grande densité d'états (DOS) . En conséquence, les matériaux CTS peuvent être un matériau potentiel de phonon-verre-électron-cristal qui est une caractéristique importante de bons TE. Maintenant, Cependant, peu de choses ont été rapportées, en particulier sur CTS en tant que candidat TE.

Dans la bande de valence nous avons une forte contribution dans les états Cu_d et des orbitales S_p du soufre et forte dans la bande de conduction.

Nous avons trouvé une forte contribution des états Cu_d dans la bande de conduction et une faible contribution dans les états Cu_s dans la bande de conduction.

Nous avons une moyenne contribution des états Sn_p dans la bande de valence et la bande de conduction et qui est forte dans les états de cœur.

Les propriétés des états s,p de S sont les même pour les trois atomes, elles sont caractérisées par une très forte contribution des états S_p dans la bande de valence.

Tableau II-2 ; L'énergie de gap du matériau Cu_2SnS_3

	Energie de gap (Eg)	Ref
CuSnS3	0.94 eV	[34]
Na_xCuSnS_3	1.55 eV	[35]
Cu ₃ SnS ₄	1.6 eV	[36]
	0.80 eV	Our Calc
	0.83 eV 37	Other Calc
	0.84 eV 38	
	0.87 eV 39	

CuSnS₃ à un gap indirect ou bien un multiple transition optique , avec 2 transition qu'on peut les voir à 0,9 eV et 1,1 eV [40] , et pour les haut énergies la différence et bien claire , ou les transitions vue entre 1,5 eV et 2,0 eV [41]

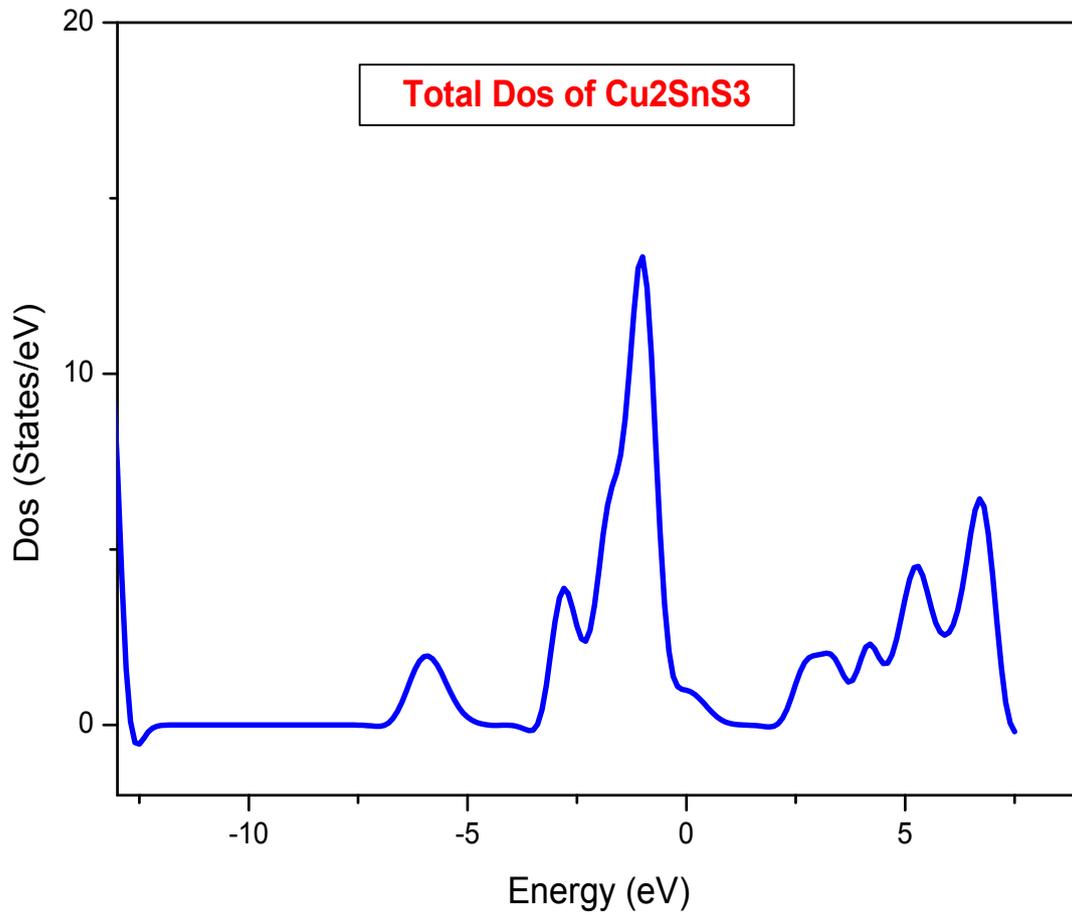


Figure III-7 : Densité d'états totale de Cu₂SnS₃

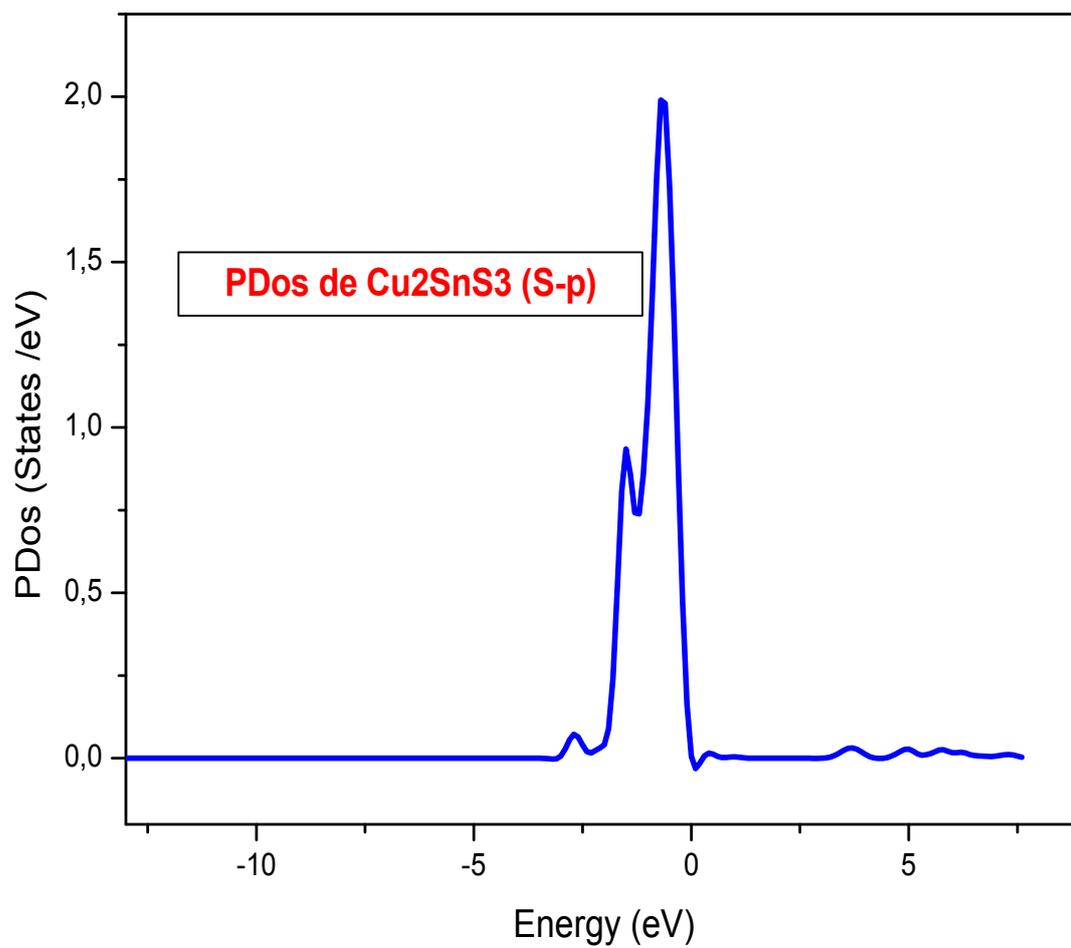


Figure III-8 : Densité d'états Partielle PDOS (S-p) de Cu₂SnS₃

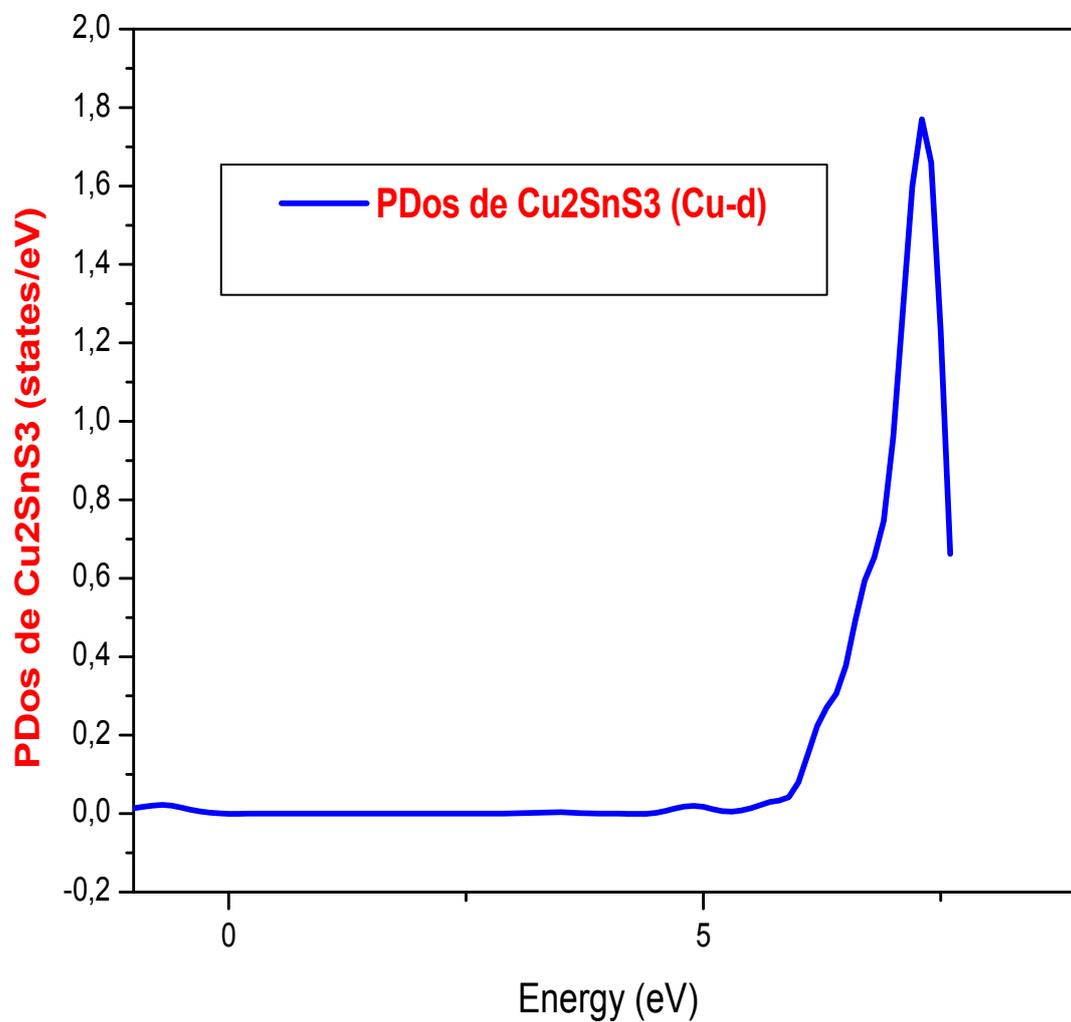


Figure III-9 : Densité d'états Partielle PDOS (Cu-d) de Cu₂SnS₃

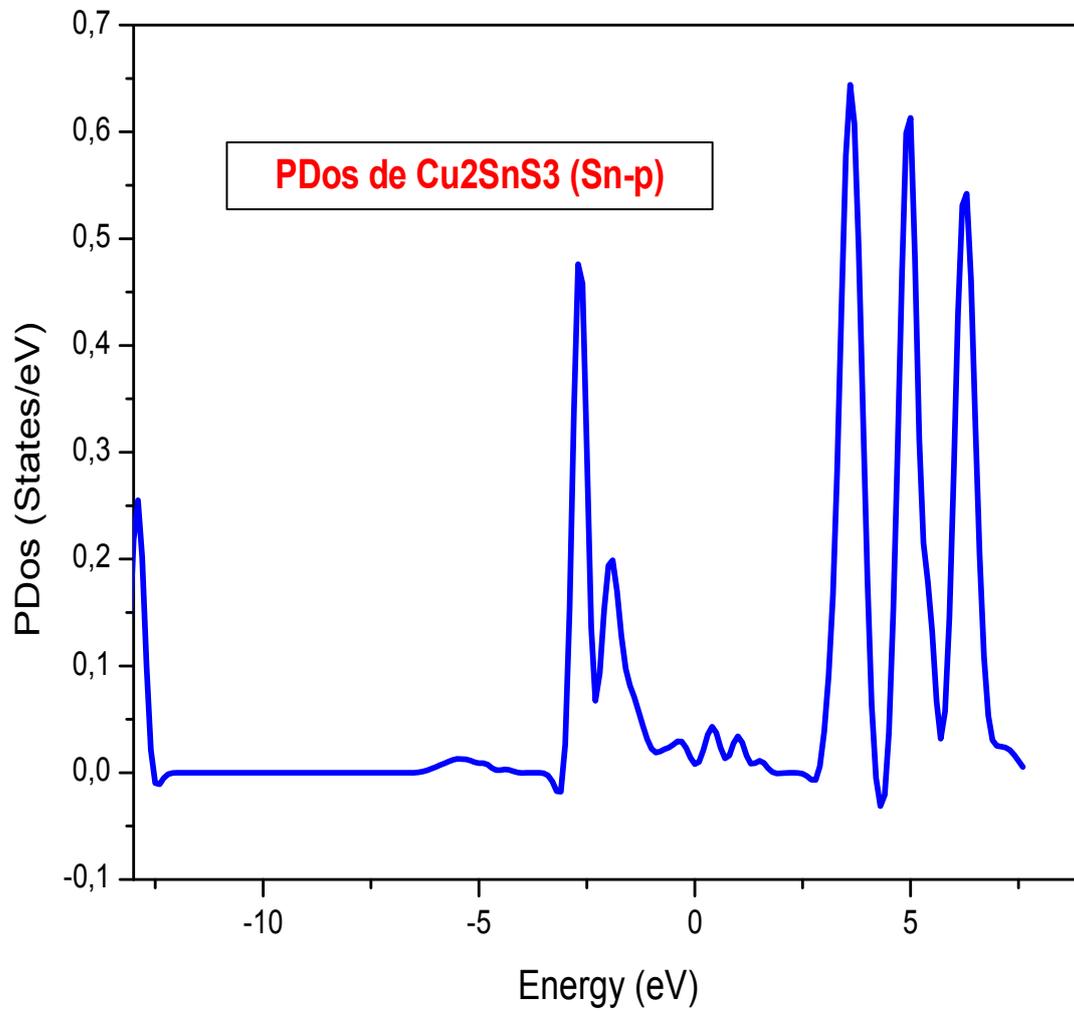


Figure III-10 : Densité d'états Partielle PDOS (Sn-p) de Cu₂SnS₃

3-2. Structure de Bande de Cu₂SnS₃ :

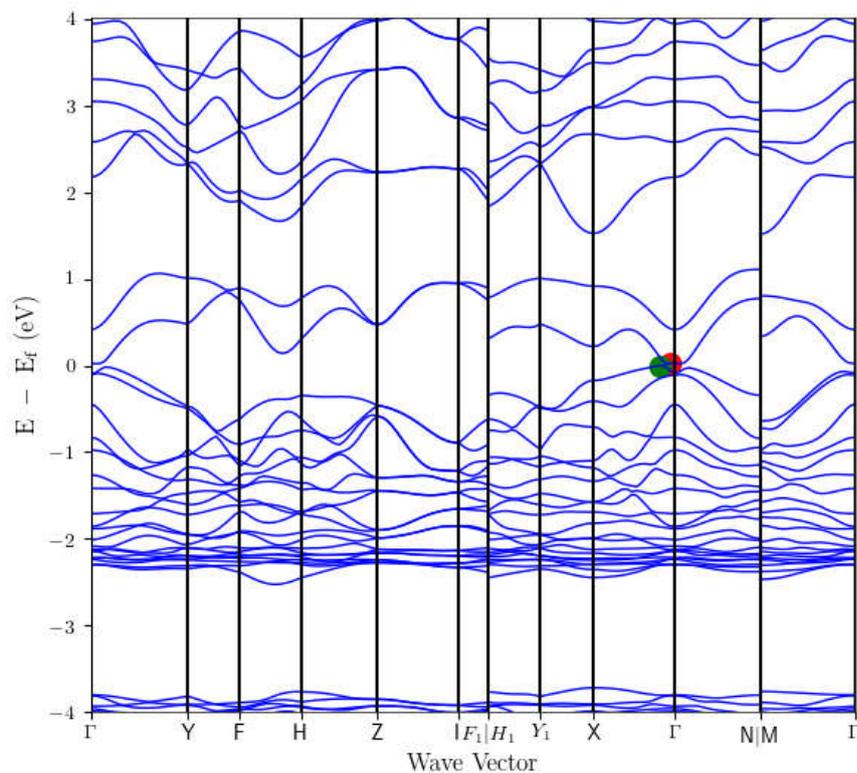


Figure III-11 : Structure de Bande de Cu₂SnS₃

Chapitre IV Résultats et Discussions

References :

- [1] 1. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J.Phys.:Condens.Matter*, 21, 395502 (2009)
- [2] Jones R O and Gunnarsson O 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 689
- [3] H.J. Monkhorst, D.J. Parck, “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B.***13** (1976), 5188-5192.
- [4] F.D. Murnaghan, *Proc.Natl.Acad.Sci.USA* 30, 244 (1944).
26. P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, and A. F. da Cunha, *J. Alloys Compd.* 509, 7600 (2011).
5. H. Guan, H. Shen, C. Gao, and X. He, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24, 1490 (2013).
6. R. Bodeux, J. Leguay, and S. Delbos, *Thin Solid Films* 582, 229 (2015).
7. M. Bouaziz, J. Ouerfelli, S. K. Srivastava, J. C. Berne`de, and M. Amlouk, *Vacuum* 85, 783 (2011).
8. L. L. Baranowski, P. Zawadzki, S. Lany, E. S. Toberer, and A. Zakutayev, *Semicond. Sci. Technol.* 31, 123004 (2016).
9. N. Aihara, K. Tanaka, H. Uchiki, A. Kanai, and H. Araki, *Appl. Phys. Lett.* 107, 032101 (2015).
8. N. Aihara, Y. Matsumoto, and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 108, 92107 (2016)
10. Jessica de Wild a,n, Erika V.C. Robert a, Brahime El Adib b, Daniel Abou-Ras c, Phillip J. Dale, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 157 (2016) 259–265
11. J. de Wild, E. Kalesaki, L. Wirtz, and P. J. Dale, [Phys. Status Solidi RRL](#) 11, 1600410 (2017).
12. D. M. Berg, R. Djemour, L. G€ utay, S. Siebentritt, P. J. Dale, X. Fontane,V. Izquierdo-Roca, and A. Perez-Rodriguez, [Appl. Phys. Lett.](#) 100,192103 (2012).
13. A. Crovetto, R. Chen, R. B. Ettliger, A. C. Cazzaniga, J. Schou, C. Persson, and O. Hansen, [Sol. Energy Mater. Sol. Cells](#) 154, 121 (2016).
14. Y. T. Zhai, S. Chen, J. H. Yang, H. J. Xiang, X. G. Gong, A. Walsh, J. Kang, and S. H. Wei, [Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.](#) 84, 075213 (2011).
15. P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, and A. F. da Cunha, [Phys. Status Solidi C](#) 7, 901 (2010).

Chapitre IV Résultats et Discussions

16. W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301465 (2014).
17. S. Fiechter, M. Martinez, G. Schmidt, W. Henrion, and Y. Tamm, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1859 (2003).
18. M. Nakashima, J. Fujimoto, T. Yamaguchi, and M. Izaki, *Appl. Phys. Express* **8**, 042303 (2015).
19. Qing Chen, Tsuyoshi Maeda, and Takahiro Wada* ;*Japanese Journal of Applied Physics* **57**, 08RC20 (2018) <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.08RC20>

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de Cu_2SnS_3 . La structure monoclinique a été explorée en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et paramétrées avec la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) pour calculer l'énergie de corrélation d'échange en utilisant la méthode des ondes planes et le pseudo potentiel implémentée dans le code Quantum Espresso.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales de la structure monoclinique à l'équilibre ou nous avons déterminé les paramètres du réseaux (a, b, et c) et le volume en utilisant l'approximation GGA. Les résultats obtenus s'accordent bien avec ceux déterminés expérimentalement et théoriquement en utilisant d'autres méthodes et codes. la confrontation de nos résultats avec ceux de l'expérience confirme le comportement général connu pour cette approximation.

La densité d'états totale de Cu_2SnS_3 a révélé le caractère semi conducteur de ce matériau. Et son gap direct estimé a 0.88 eV

Les densités d'états partielles dans les différentes espèces atomiques du matériau Cu_2SnS_3 montrent que la bande de valence est caractérisée par une présence forte des états Cu_d et S_p ainsi qu'une forte hybridation des orbitales S-S p par contre dans la bande de conduction est caractérisée par les états Sn_p et aussi par les autres états Cu_s et S_s .

On a trouvé que les résultats fournis par la structure de bande et la densité sont en bon accord avec les études théoriques et expérimentales.