

الجمهورية الجزائرية الشعبية الديمقراطية  
République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة بلحاج بوشعيب عين تموشنت  
Université Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent  
العلوم معهد والتكنولوجيا  
Faculté des Sciences et Technologie  
قسم علوم المادة  
Département des sciences de la matière



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** :

**Structure Electronique et Propriétés Optiques du Composé  
Chalcogenide Ternaire  $Cu_2GeS_3$  en utilisant des Calculs de  
Premiers Principes**

**Présentée Par** : BENYOUCHEF HADDOU MILOUD

Devant le jury composé de :

Présidente: Messaoudi Ilhem MCBU.B.B (Ain Temouchent)

Encadrante: Benyahia Karima MCAU.B.B (Ain Temouchent)

Examinatrice: Hamaida Kheira MCBU.B.B (Ain Temouchent)

Année universitaire 2021/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



# **REMERCIEMENTS**

*Avant tout, Je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a donné la force et la volonté de réaliser ce travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadrant de mémoire Dr. BENYAHIA karima. Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.*

*Je tiens également à remercier Dr. Messaoudi Illhem de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury de soutenance.*

*Je tiens à remercier également Mme Hamaida Kheira d'avoir bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail.*

*Je remercie également mes professeurs pour la qualité de l'enseignement qu'ils m'ont prodigué au cours des cinq années passées à l'université.*





# DÉDICACES

*Je dédie ce travail à toute ma famille ;*

*Mes chers parents,*

*Mon frère,*

*Et mes sœurs,*

*Et mes amis.*



## Résumé :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux comportent un grand nombre des domaines importants tel que l'étude des métaux, des semi-métaux, des demi-métaux et des semi-conducteurs. Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Dans ce travail, nous avons étudié les Structure Electroniques et Propriétés Optiques du Composé Chalcogenide Ternaire  $Cu_2 Ge S_3$  en utilisant des Calculs de Premier Principe

Nous avons appliqué l'approche de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe, implémenté dans le code wien2k.

Les résultats des propriétés structurales et électroniques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

## Abstract:

Condensed matter physics and materials science include many important areas such as the study of metals, semi-metals, half-metals and semiconductors. These materials play an increasingly important role in technological applications, and this role will only increase in many areas.

In this work, we studied the Electronic Structure and Optical Properties of the Ternary Chalcogenide Compound  $Cu_2 Ge S_3$  using First Principle Calculations

We applied the density functional theory (DFT) approach and its two approximations to the exchange and correlation energy: the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA). The basic formalism of DFT is based on the Hohenberg-Kohn theorem. This approach applies to any system with several interacting particles evolving in an external potential, implemented in the wien2k code.

The results of the structural and electronic properties are in good agreement with the experimental results.

## المخلص :

تشمل فيزياء المواد المكثفة وعلوم المواد العديدة من المجالات المهمة مثل دراسة المعادن وأشباه المعادن ونصف المعادن وأشباه الموصلات. تلعب هذه المواد دورًا متزايد الأهمية في التطبيقات التكنولوجية، وسيزداد هذا الدور فقط في العديد من المجالات باستخدام حسابات المبدأ الأول  $Cu_2 Ge S_3$  في هذا العمل، درسنا التركيب الإلكتروني والخصائص البصرية لمركب الكالوجينيد الثلاثي (GGA) وتقريب التدرج المعمم (LDA) وتقريبهما على طاقة التبادل والارتباط: تقريب الكثافة المحلية (DFT) طبقنا نهج نظرية الكثافة الوظيفية ينطبق هذا النهج على أي نظام به عدة جسيمات متفاعلة تتطور في إمكانات Hohenberg-Kohn على نظرية DFT تعتمد الشكلية الأساسية لـ خارجية،

ويتم تنفيذها في كود

نتائج الخواص الهيكلية والإلكترونية متوافقة بشكل جيد مع نتائج التجربة

## *Table des Matières*

➤ Introduction Générale	
➤ <b>Chapitre I: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</b>	
➤ I.1 : Introduction	1
➤ I.2 : L'équation de Schrödinger :	1
➤ I.3 : L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	2
➤ I.4 : Approximation de Hartree-Fock :	2
➤ I.5 : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	3
○ I.5.1 : L'approche de Thomas-Fermi Dirac	3
○ I.5.2 : Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	4
○ I.5.3 : Les équations de kohn-Sham .:	5
○ I.5.4 : L'approximation de la densité locale (LDA)	5
○ I.5.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	6
○ I.5.6 : Solution de l'équation de kohn-Sham :	6
➤ Références 20	8
➤ <b>CHAPITRE II : La méthode de calcul FP-LAPW</b>	
➤ II.1 : Introduction	10
➤ II.2 : Méthode des ondes planes augmentées (APW)	10
➤ II.3 : Méthode des ondes planes augmentées linéarités (LAPW)	13
➤ II.4 : Méthode des ondes planes augmentées linéarités à potentiel total (FP-LAPW)	13
○ II.4.1 : Les énergies de linéarisation	14
○ II.4.2 : Détermination des fonctions de base	14
○ II.4.3 : Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	15
• II.4.3.1 : LES FENÊTRES D'ÉNERGIE MULTIPLE	15
• II.4.3.2 : LE DÉVELOPPEMENT EN ORBITALES LOCALE	15
➤ II.5 : Le code de calcul Wien2k	16
➤ .Références	19
➤ <b>CHAPITRE II : généralité sur les matériaux Cu<sub>2</sub> Ge S<sub>3</sub></b>	
➤ III.1 : Introduction	21
➤ III.2 : La Famille et le Groupe du Matériau Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	21
➤ III.3 : La Structure de Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	22
○ II.3.1 La structure orthorhombique	23
➤ III.4 : La Les Applications du Matériau Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	24

➤ III.5 : Caractéristiques du Matériau $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$	25
➤ III.6 : La Zone de Brillouin	26
○ III.6.1 : La Structure Orthorhombique	26
➤ III.7 Synthèse et Caractérisation du Composé $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$	27
○ III.7.1 Synthèse	27
➤ Références	29
➤ <b>CHAPITRE IV : Propriétés Electriques et Optiques du Composé Ternaire <math>\text{Cu}_2\text{GeS}_3</math></b>	
➤ IV.1 : Introduction.	31
➤ IV.2 Détails de calcul	31
➤ IV.3 Propriétés	31
➤ IV.3.1: Propriété Structurales	31
➤ IV.3.2: Propriétés Electroniques	33
• IV.3.2.1: Densité d'état totale	34
• IV.3.2.2 : Densités d'états partielles	35
➤ IV.3.3 : <i>Structure de bandes</i>	37
➤ IV.3.4 Propriétés Optiques	38
• IV.3.4.1 Conductivité optique	38
• IV.3.4.2 Coefficient d'absorption $a(\omega)$ :	39
• IV.3.4.3 : Réflectivité optique $R(\omega)$	40
➤ IV.3.5: Fonction diélectrique	40
➤ IV.3.6 : L'indice de réfraction	42
➤ IV.3.7 Le Coefficient d'extinction	42
➤ IV.3.8 Perte d' Energie	43
➤ IV.4 : Conclusion	43
➤ Références	44
➤ CONCLUSION GÉNÉRALE	45

## *Liste des Tableaux*

- **Tableau**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.**1** : Les paramètres des réseaux ( $\mathbf{a}_0$ ,  $\mathbf{b}_0$ ,  $\mathbf{c}_0$ ) **en** ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{u}$ ), le groupe d'espace et le Volume (a.u)<sup>3</sup> de la structure Orthorhombique de Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>.....( page 33)
  
- **Tableau 2**: Le groupe d'espace, l'énergie de gap et l'énergie de Fermi de la structure Orthorhombique deCu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>.....( page33)

## *Table des Figures*

listes des figures	page
➤ Fig. : I.1: Diagramme de la Théorie de la Fonctionnelle de	7
➤ Fig. II : 1: Représentation schématique de potentiel de	10
➤ Fig II. 2 : Partition de l'espace par la méthode APW. A la base	11
➤ Fig. II. 3 : Représentation schématique des bases de la APW dans la région de la sphère Muffin-Tin et la région interstitielle	12
➤ Fig. II. 4 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur	13
➤ Fig II. 5: Organigramme des Programmes dans Wien2k.	18
➤ Fig III.1 : Structure cristalline de Cu <sub>2</sub> GeSe <sub>3</sub> en	23
➤ Fig III.2 La Zone de Brillouin de la Structure Orthorhombique	27
➤ Fig IV.1 le volume( $a.u$ ) <sup>3</sup> on fonction d energie (ev) on	32
➤ Fig IV.2 le volume( $a.u$ ) <sup>3</sup> on fonction d energie (ev) on	32
➤ Fig IV.3 Densité d'états totale et partielles	34
➤ Fig IV.4 Densité d'état totale	34
➤ Fig IV.5 Densités d'état partielles de l'atome Cu	35
➤ Fig IV.6 Densités d'état partielles de l'atome Ge	35
➤ Fig IV.7 Densités d'états partielles de l'atome S1	36
➤ Fig IV.8 Densités d'état partielles de l'atome S2	36
➤ Fig IV.9 : Structure de bande de Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub> en utilisant	37
➤ Fig IV.10 : Structure de bande de Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub> en utilisant	37
➤ Fig IV.11 La conductivité optique est dérivée à partir de la	39
➤ Fig IV.12 L absorption $a(\omega)$	40
➤ Fig IV.13. La partie réelle et imaginaire de la fonction (XX)	42
➤ Fig IV.14. La partie réelle et imaginaire de la fonction (YY)	42
➤ Fig IV.15. La partie réelle et imaginaire de la fonction(ZZ)	43
➤ Fig IV.16 L'Indice de réfraction	44
➤ Fig IV.17 Le coefficient d'extinction	44
➤ Fig IV.18 La Réflectivité	45
➤ Fig IV.19 Perte d'Énergie	45

# Introduction Générale

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans plusieurs domaines. En outre, la conception et la fabrication de nouveaux matériaux aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semi-conducteurs ....etc.) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne.

Dans notre recherche on va étudier la structure électronique et propriétés optiques du composé Chalcogenide Ternaire  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  en utilisant des calculs de premiers principes. Le composé ternaire  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  appartient à la famille des semi-conducteurs de type diamant de composition générale  $A^{I}_2-B^{IV}-C^{VI}_3$  où  $A^I=\text{Cu}$  ou  $\text{Ag}$ ,  $B^{IV}=\text{Ge}$  et  $C^{VI}=\text{S}$ ,  $\text{Se}$ . Ses propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermiques ainsi que ses applications dans les cellules solaires et les photovoltaïques pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique attirent les physiciens.

Dans ce travail nous allons utiliser la méthode linéaire des ondes planes augmentées (Linearized Augmented Plane Waves ou *LAPW*) qui est l'une des méthodes les plus performantes. Elle est incorporée dans le code du WIEN2k. Ces calculs sont basés sur la méthode du potentiel total à ondes planes augmentées (et linéaires) + la méthode d'orbitales locales (full-potentiels (linéarité) augmenté plane-waves + local orbitals method ou *FP-(L)APW + lo*), qui est parmi les techniques les plus précises pour des calculs de structure électronique. Dans la *DFT*, l'approximation de densité locale de spin (Local Spin Density Approximation ou *LSDA*) ou, plus récemment, l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou *GGA*) sont employées pour traiter les termes d'échange et de corrélation. WIEN2k effectue des calculs tout-électron et prend en considération les effets relativistes parmi d'autres.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres : Dans le premier chapitre, nous avons donné un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans le deuxième chapitre, une présentation sur le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Dans le troisième chapitre, on a exposé des généralités détaillées sur le matériau et le quatrième chapitre concerne les résultats trouvés sur les propriétés structurales et électroniques et optiques de la structure orthorhombique du matériau.

*CHAPITRE I :*

*THEORIE*

*DE*

*LA FONCTIONNELLE*

*DE DENSITE*

*DFT*

**I.1 Introduction :**

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le Système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

**I.2 L'équation de Schrödinger :**

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

$$H\Psi = E\Psi \tag{I.1}$$

Avec

**H** : l'opérateur Hamiltonien du cristal.

**Ψ** : fonction d'onde décrivant l'état du système.

**E** : L'énergie totale du système.

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \tag{I.2}$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétiques et potentielles.

**T<sub>e</sub>**: est l'énergie cinétique des électrons.

**T<sub>NN</sub>**: est l'énergie cinétique des noyaux.

**V<sub>ee</sub>**: est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

**V<sub>NN</sub>** : est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

**V<sub>eN</sub>**: est l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux.

Les formules utilisées sont exprimées en unités atomiques (u .a)

( $\hbar = e = m = \hbar\pi\epsilon_0 = 1$ ) ; on écrit ce Hamiltonien pour un système ayant N noyaux et n électrons

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{\nabla_k^2}{M_k} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_l^n \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} + \sum_i^N \sum_K^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \tag{I.3}$$

Ou

**m**: est la masse de l'électron.

**r<sub>ij</sub>**: est la distance entre l'électron i et l'électron j.

**M<sub>K</sub>**: est la masse du noyau.

**R<sub>KL</sub>**: est la distance entre le noyau k et le noyau l.

**Z<sub>K</sub>, Z<sub>L</sub>** : les nombres atomiques des noyaux k et l. La résolution exacte de l'équation de

Schrödinger (1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Dans tous les autres cas (systèmes poly-électriques), il faut recourir à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

**I.3 L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique) :**

Selon Born et Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Nous pouvons donc définir un niveau Hamiltonien, c'est celui des électrons He donné par :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \tag{I.4}$$

Alors :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_K^N \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iK}} \tag{I.5}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_K^N \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iK}} \right] \psi_e = E_e \psi_e \tag{I.6}$$

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.5) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système.

**I.4 Approximation de Hartree-Fock :**

Historiquement, la première solution approchée de l'équation (I.2) est obtenue par Hartree en 1928, en considérant que les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. A chaque électron correspond une orbital, et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi(r_i) = \Psi_1(r_1) \dots \Psi_N(r_N) \tag{I.7}$$

En 1930 Fock a montré que le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions éclectiques. Une des interactions ainsi manquantes est l'interaction d'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \tag{I.8}$$

Dans laquelle ont interverties les positions de a et de b.

Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater :



## CHAPITRE I: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

L'énergie cinétique du gaz homogène :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_F \quad (\text{I.12})$$

De (I.10) et (I.11), on obtient la densité d'énergie cinétique comme suit :

$$T = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{I.13})$$

L'énergie cinétique de Thomas-Fermi par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité  $\rho$  des électrons donnée comme suit :

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow TTF = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{I.14})$$

Donc l'énergie totale d'un système d'électrons :

$$E = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int (\rho(r)\rho(r') dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr') \quad (\text{I.15})$$

### I.5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [8] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit :

#### Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamentale  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  donnée. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électrique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale  $E$  d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamentale,  $\rho_0$ , comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = [\rho] + \int V_{ext} \rho(r) dr \quad (\text{I.16})$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{I.17})$$

$T$  et  $U$  sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas de potentiel extérieur. On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve

$$F[\rho] = \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[\rho] \quad (\text{I.18})$$

$[\rho]$ : représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique  $[\rho]$  et  $G[\rho]$  sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

**Théorème 02 :**

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$[\rho_0] = \text{Min}(\rho) \tag{I.19}$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie  $[\rho]$ , et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode vibrationnelle.

**I.5.3 Les équations de kohn-Sham :**

Kohn et Sham [9] ont écrit la densité électronique comme une somme de densité à une particule, et ils ont utilisé un principe vibrationnelle pour déterminer l'état fondamental du système. Ils ont montré que la vraie densité est donné par la solution auto-cohérente de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, encore appelée équation Kohn-Sham sont données par

$$[-\nabla^2 + VeN(\vec{r}) + VH(\vec{r}) + VXC(\vec{r})]\Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \tag{I.20}$$

Où la charge est donnée en sommant la densité de probabilité sur les orbitales occupées (on unité atomique u.a)

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occ} \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \tag{I.21}$$

Où  $\Psi(\vec{r})$  est la fonction d'onde à une particule l'énergie mono particule,  $VeN(\vec{r})$  le potentiel coulombienne du aux noyaux,  $VH(\vec{r})$  potentiel de Hartree et  $VXC(\vec{r})$  le potentiel d'échange-corrélation. Ces potentiels sont donnés par :

$$\begin{cases} VH(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\mathbf{r}' \\ Vxc(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ VeN(\vec{r}) = \sum_{Rt} \frac{Z_t}{|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}_t|} \end{cases} \tag{I.22}$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour  $E[\rho(r)]$  et pour cela, on obligé de passer par des approximations.

**I.5.4 L'approximation de la densité locale (LDA) :**

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation est celle de la densité locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électrique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En autre terme, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \tag{I.23}$$

$\epsilon_{xc}L[\rho(r)]$  Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

Généralement, la dépendance de potentiel d'échange et de corrélation est de la forme.

$$VX=CX\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (I.24)$$

### I.5.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d. d tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électrique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (GGA, Généralise Gradient Approximation) [10]. Ainsi la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électron.

Dans ce cas, la contribution de  $E[\rho(\vec{r})]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})]=\int(\vec{r})\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})].|\nabla\rho(\vec{r})|d^3\vec{r} \quad (I.25)$$

Où  $\epsilon[\rho(\vec{r})].|\nabla\rho(\vec{r})|$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

### I.5.6 Solution de l'équation de kohn-Sham

Les différentes méthodes de calcul de la structure de bande sont fondées sur la DFT et sont Classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de Kohn et Sham. Dans la méthode LAPW, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\Psi(\vec{r})=\sum C_{ia}\phi(\vec{r}) \quad (I.26)$$

Où  $\phi(\vec{r})$  sont les fonctions de base et  $C_{ia}$  les fonctions de développement. De La solution de l'équation de Kohn-Sham est obtenue pour les coefficients  $C_{ia}$  qui minimisent l'énergie. En Cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale :

$$(H-E_i0)i=0 \quad (I.27)$$

Où H est l'hamiltonien de Kohn-Sham et 0 la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge peut est avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (21).

$$\rho_{in}^{i+1}=(1-\alpha)\rho_{in}^i+\rho_{out}^i \quad (I.28)$$

i : représente la iémeinteraction et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut-être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée

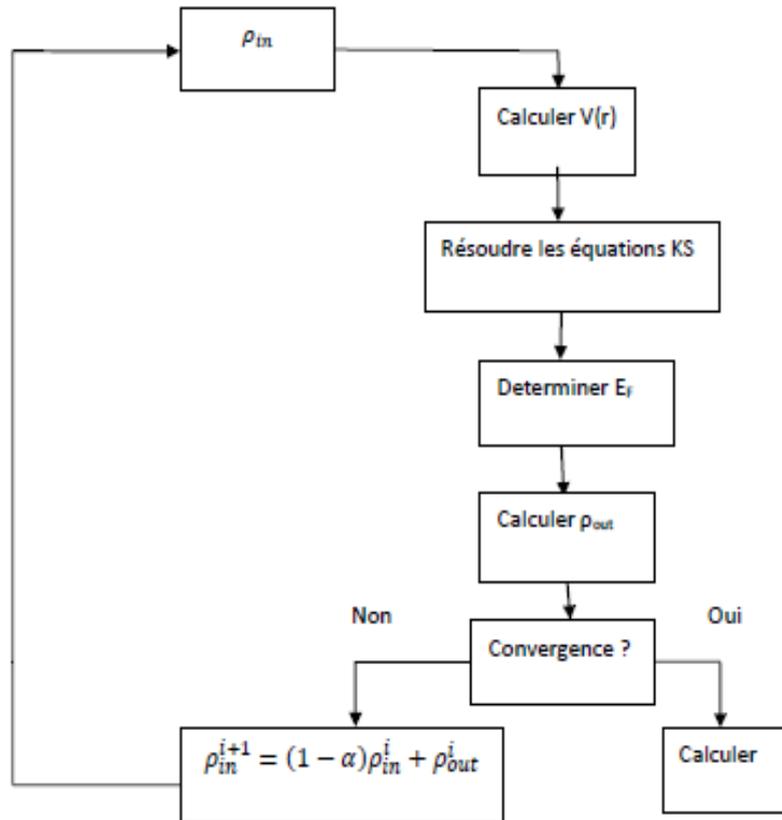


Figure I.1: Diagramme de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).

### Références :

- [1] P. Hohenberge, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864(1969).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, ann. Phys. 87. 457(1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89(1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795(1930).
- [5] A. Szabo, N. S, McGraw-Hill, new York (1989).
- [6] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542(1927).
- [7] E. Z. Fermi, Phys. 48, 73(1928).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864(1964).
- [9] W. Kohn and L. J. ShaM Phys. Rev 140 (4A) 1133(1965).
- [10] J.A White and D.M. Bird. Pys. Rev. B. 50(70):4957, Aug 1994.

*CHAPITRE II :*

*La méthode*

*De*

*Calcul FP-LAPW*

## II. La méthode de calcul FP-LAPW

### II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Par conséquent, trouver une base raisonnable pour décrire les fonctions d'onde de Kohn et Sham est la principale difficulté rencontrée lorsqu'on veut appliquer cette théorie aux calculs de structures électroniques dans les solides [1].

En théorie, par conséquent, les ondes planes deviennent naturellement une base pour les fonctions d'onde dans le solide. Cependant, ils peuvent s'avérer insuffisants pour décrire les informations contenues dans la région proche des noyaux (par exemple, les excitations des états du cœur). Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour résoudre ce problème [2], en allant de la méthode LMTO (méthode des orbitales muffin-tin) et la méthode FP-LAPW (méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total). Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la représentation du potentiel et des orbitales moléculaires électroniques de Kohn-Sham. Les méthodes alinéarisées mises au point par Andersen [3]: Ondes planes augmentées alinéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» alinéarisées (LMTO) permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

Ce chapitre est consacré à la présentation des principes fondamentaux de la méthode. Le principe que nous avons utilisé pour réaliser le présent travail. Cette méthode est la méthode des ondes planes augmentées alinéarisées à potentiel total (FP-LAPW: *Full-potential linearized augmented plane waves*) implémentée dans le code WIEN2k [4].

### II.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Les fonctions d'onde planes augmentées (APW: *Augmented Plane Wave*) ont été proposées en 1937 par Slater [5] comme base pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron. L'idée qui a mené à la base APW est que loin des noyaux, les électrons sont plus ou moins « libres » et qu'à proximité des noyaux, les électrons se comportent comme s'ils étaient dans un atome libre. Il est connu que les électrons libres se décrivent par des ondes planes et

les électrons de l'atome libre se décrivent par des fonctions atomiques. Par conséquent, la maille unitaire est donc divisée en deux régions (Figure II.1), quelle que soit :

1- Sphères appelées « Muffin-Tin » qui ne se chevauchent pas les uns les autres et qui sont centrés sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$ .

2- Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure II.2), dans lesquelles deux catégories appropriées de fonctions bases sont utilisées :

\*Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères

Atomiques « Muffin-tin » (région I).

\*Des ondes planes pour la région interstitielle (région II), soit :

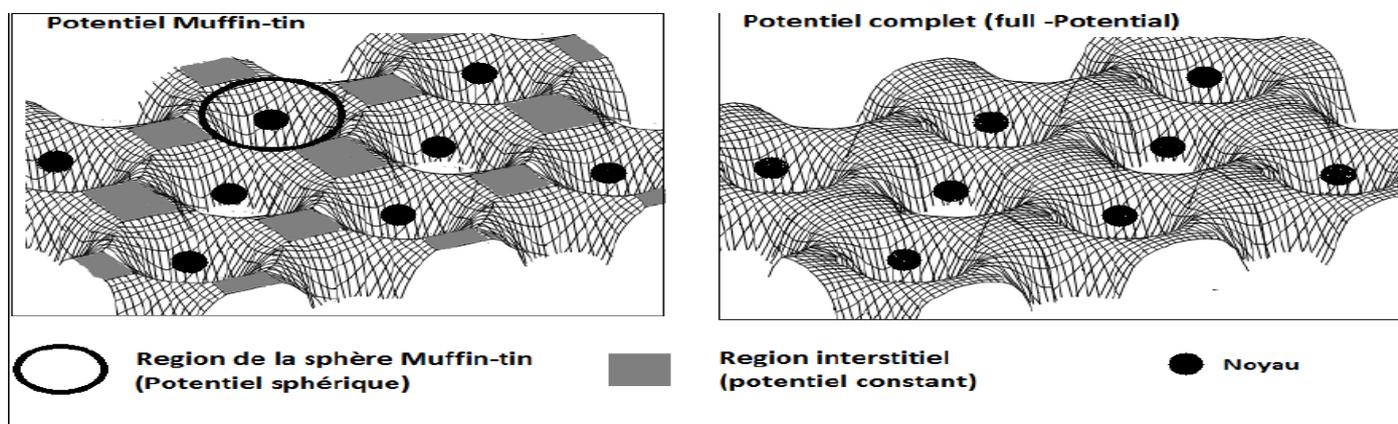
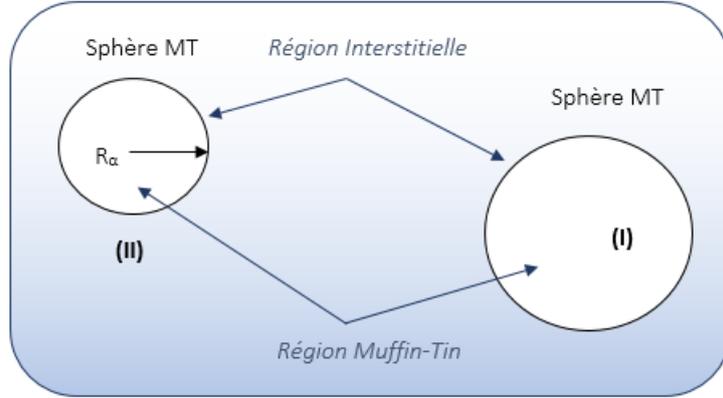


Fig II. 1: Représentation schématique de potentiel de l'approximation Muffin-Tin (à gauche) et le potentiel complet (full potentiel, FP) (à droite)[6].



**Fig II. 2: Partition de l'espace par la méthode APW. A la base de ces données, la fonction d'onde  $\Psi$  s'écrit donc comme suit :**

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

Où: le volume de la cellule.

et : les coefficients du développement en ondes planes et en harmoniques sphériques.

$\mathbf{K}$  : le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (BIZ).

$\mathbf{G}$  : le vecteur de réseau réciproque.

La fonction est une solution ordinaire de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale, elle s'écrit sous la forme suivante :

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

Avec  $V$  est le potentiel Muffin-Tin et est l'énergie de linéarisation [7]. Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [53] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

Où sont des solutions radiales pour les énergies.

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.3) et en l'intégrant par parties. Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en précisant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger

lorsque le potentiel est constant. En ce qui concerne les fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

La fonction d'onde est continue à la limite entre la sphère muffin-tin et la région interstitielle (condition de la continuité de la fonction d'onde) et pour assurer la continuité, les coefficients doivent être développés en fonction des coefficients des ondes planes existantes dans les régions interstitielles [9, 10] , après les calculs on trouvera alors :

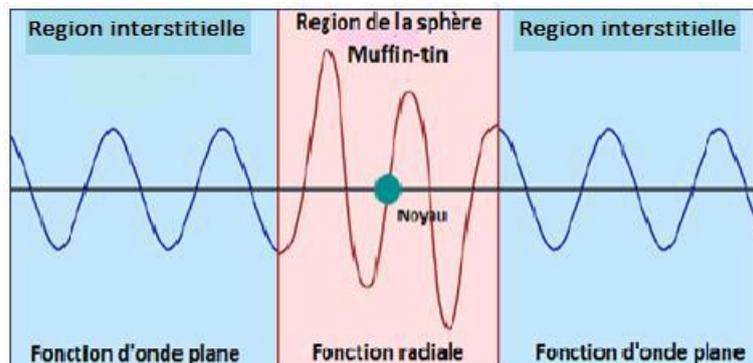
$$A_{lm} = \frac{4\pi l^2}{\Omega^2 u_1(R_\alpha)} C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^* \quad (\text{II-4})$$

Où est la fonction de Bessel donnée par :

$$J_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad (\text{II-5})$$

Et  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Donc les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de sphère et se comportent comme des fonctions radiales (Figure II.3).



**Fig II. 3: Représentation schématique des bases de la APW dans la région de la sphère Muffin-Tin et la région interstitielle [11].**

La fonction qui apparaît au l'équation(II.3) dans le dénominateur est présente quelques difficultés liées à cette méthode. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles disparaît à la limite de la sphère, d'où les coefficients divergent. Ce problème est difficile numériquement, on appelle cela le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus pénibles lorsque les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW Pour résoudre ce problème, notamment celles proposées par Keeling [12] et Andersen[3].

### **II.3 Méthode des ondes planes augmentées alinéatisées (LAPW)**

## CHAPITRE II : La méthode de calcul FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées alinéatisées LAPW est une modification pour résoudre le problème de calculer la fonction, de ce fait dans cette méthode les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leur dérivée par rapport à l'énergie [1]. Alors les fonctions sont déterminées comme dans la méthode APW, et la fonction doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-6})$$

Ces fonctions radiales  $U_1$  et  $U_2$  assurent à la surface de la sphère Muffin-Tin, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'ondes sont définies comme des ondes planes augmentées linéairement (LAPW) s'écrivent :

$$\Psi = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum \mathbf{G}_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_\alpha \\ \sum \text{Im}\{\mathbf{A}_{lm} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{lm} \dot{\mathbf{U}}_l(\mathbf{r})\} Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-7})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $U_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$

La méthode des ondes planes augmentées alinéatisées est plus pratique que la méthode des ondes planes augmentées à cause de leurs avantages. Si on veut faire une comparaison entre ces deux méthodes on trouve que l'énergie des bandes au point  $k$  dans la méthode LAPW est obtenue avec une diagonale unique alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande, de ce fait le temps de calcul est réduit. Ainsi, Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découlement des ondes planes avec les fonctions radiales. Et comme dernier point la convergence est devenue plus rapide dans LAPW par rapport à l'autre méthode.

### II.4 Méthode des ondes planes augmentées alinéatisées à potentiel total (FP-LAPW)

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [14] a été additionnée à la méthode de LAPW afin de pouvoir traiter absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi, La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin MT développe le potentiel sous la forme suivante [13]:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-8})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-9})$$

## CHAPITRE II : La méthode de calcul FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées alinéatisées à potentiel total (FP-LAPW : *Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*) [15], aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel de Kohn-Sham Il est développé en séries de Fourier dans les régions interstitielles et possède une dépendance angulaire à l'intérieur de chaque sphère atomique par l'intervention d'harmoniques sphériques du réseau, ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential LAPW* ».

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode (APW). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II-10})$$

Où  $O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode (FP-LAPW) assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $O((E - E_l)^4)$  [16]. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie  $E_l$  par un seul calcul. Dans le cas l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

### II.4.1 Les énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitaux différents. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### II.4.2 Détermination des fonctions de base :

La méthode (FP-LAPW) utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères Muffin-Tin et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie  $E_l$  et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

1-La détermination des fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$

2- La détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

### II.4.3 Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

L'énergie de linéarisation  $E_l$  est d'une grande importance dans la méthode (FP - LAPW). Puisque, au voisinage de  $E_l$ , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable [48]. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : L'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

#### II.4.3.1 Les fenêtres d'énergie multiple :

Cette technique est plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [17, 18]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (II.4). Dans cette technique une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble  $E_l$  de est choisi

pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants, mais toujours avec le même potentiel.

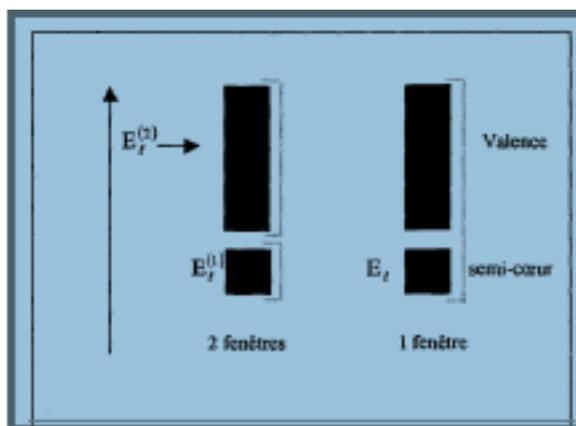


Fig II. 4: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

#### II.4.3.2 Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur.

Plusieurs propositions ont été faites par Takeda[19] , Smrcka[20], Petru [21] et Schanghnessy [66]. Récemment Singh[23] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales

Correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\varphi_{lm} = [A_{lm} U_l(r, E_{i,l}) + B_{lm} U_l(r, E_{i,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{i,l})] Y_{lm}(r) \quad (\text{II-11})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$ , et  $B_{lm}$  précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

### II.5 Le code de calcul Wien2k :

Le code WIEN2k [24] est un ensemble de programmes informatiques écrit en langage fortran, et développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [25] de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne en Autriche. Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k.

Le code wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Il comporte plusieurs programmes indépendants (Figure II.5) séparés et liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents [26].

Pour commencer, vous devez créer des fichiers d'entrée. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée principale qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre d'atomes atomiques de chaque atome et le groupe d'espace.

Après avoir généré ce fichier, plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) (self-consistent filed).

La procédure de calcul dans le code WIEN2k se fait en trois étapes :

#### **1. Initialisation :**

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul, à savoir les paramètres de coupures,  $Rmt$ ,  $kmax$ ,  $Gmax$  et  $Imax$ , le rayon de la sphère muffin-Tin  $Rmt$ , l'énergie de linéarisation  $E_l$  et le nombre de k points dans la première zone de Brillouin  $N_{kpt}$  ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul, notamment dans la précision et le temps de calcul.

**$Rmt * kmax$**  Est le paramètre de coupure des fonctions d'onde planes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entrent dans le développement des fonctions d'onde de Kohn-Sham sur les ondes planes dans la région interstitielle, donc il limite la taille de la matrice de l'hamiltonien.

**$Gmax$** : Est le paramètre de coupure dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

**$Imax$**  Est le paramètre qui limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-Tin.

**$Rmt$** : Est le rayon de la sphère muffin-Tin.

**$N_{kpt}$** : Est le nombre de points dans la zone de Brillouin.

**$E_l$** : Est l'énergie de linéarisation.

Pour initialiser les calculs, il est nécessaire d'exécuter les commandes suivantes [27] :

**NN** : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**SGROUP** : calcule les points de symétrie et le groupe d'espace de la structure introduite.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**INSTGEN LAPW** : permet de définir la polarisation du spin de chaque atome. Ceci est très important pour les calculs en spins polarisés et en particulier pour les cas antiferromagnétiques ; ou il est demandé d'inverser le spin des atomes AFM et/ou de fixer le spin des atomes non-magnétique.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états de valence ou du coeur avec ou sans orbitales locales.

**KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

### **2. Calcul auto-cohérent (Self-Consistent) :**

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence. Les sous programmes utilisés sont :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcul les états du coeur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

### **3. Calcul des propriétés :**

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) peuvent être alors déterminées.

L'utilisation des différents programmes est présentée dans la figure II.5 suivante :

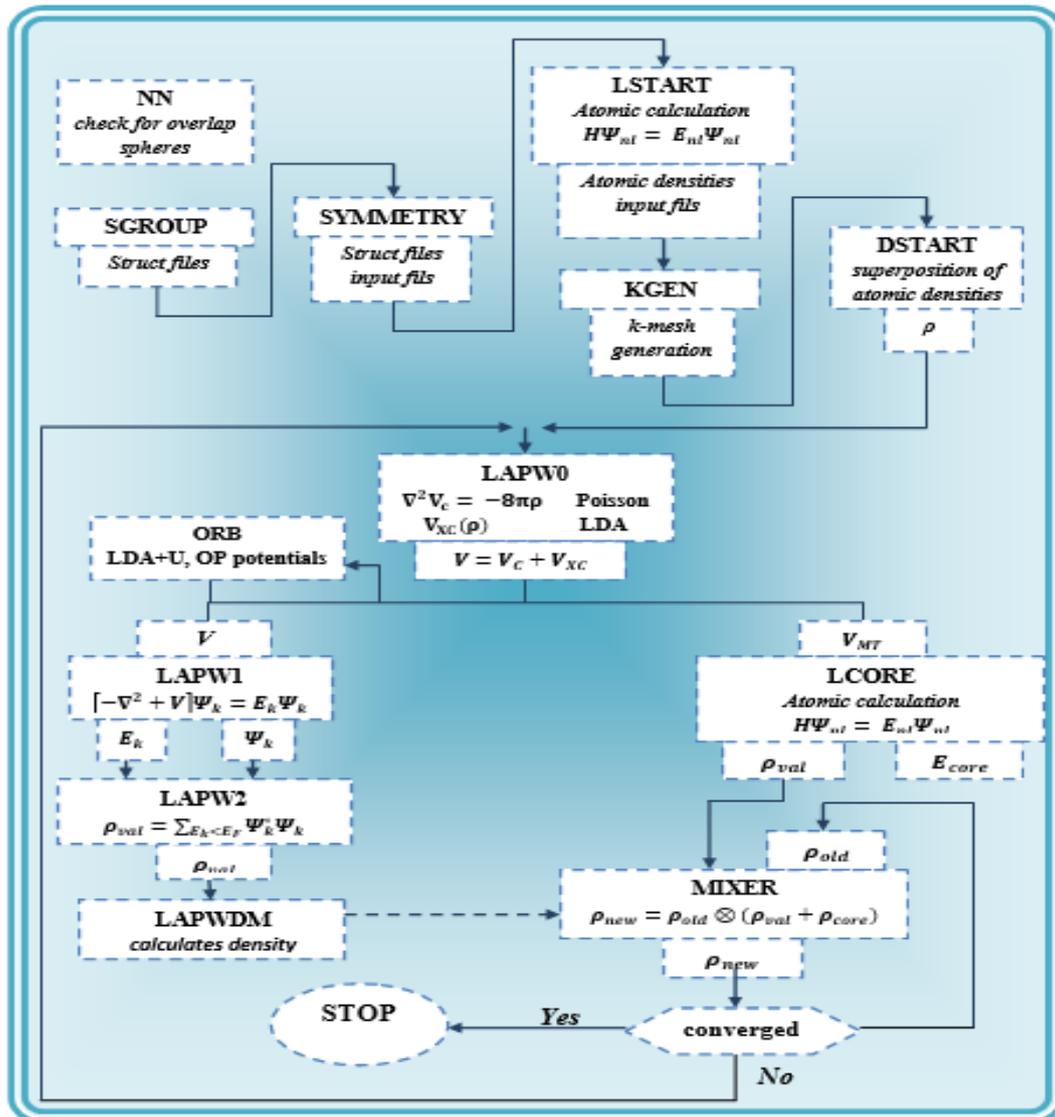


Fig II. 5: Organigramme des Programmes dans Wien2k.

### Références

- [ 1]. Hadri, M.B., et al., *Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition*.
- [2]. Singh, D., *Pseudopotentials and the LAPW Method*, 1994, Kluwer, Boston.
- [3]. Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. Physical Review B, 1975. **12**(8): p. 3060.
- [4]. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [5]. Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. Physical Review, 1937. **51**(10): p. 846.
- [6]. K.Louzazna, *Méthode des orbitales muffin-tin linéarisées dans la représentation des liaisons fortes (tb-lmto)*.
- [7]. Benguerine, K., *Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques du ZnMnS et ZnMnSe*, Université Djillali-Liabes de Sidi-Belabbes 2008.
- [8]. Dreizler, R., *J. da Providencia, Density Functional Methods in*, 1985, Physics.
- [9]. El Haj Hassan, F., *Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre*, 2000. p. 1 vol. (145 f.).
- [10]. AYAT, Z. and A. BOUKRAA, *Calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2k*.
- [11]. Röhr, C., *Bandstrukturen III: Berechnung mit FP-LAPW DFT-Methoden*.
- [12]. Yagoubi, M.B., et al., *Etude et Caractérisation des Composés Binaires, Ternaires et Quaternaires à base de Zinc et de Gallium*.
- [13]. Koelling, D. and G. Arbman, *Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1975. **5**(11): p. 2041.
- [14]. Wimmer, E., et al., *Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O 2 molecule*. Physical Review B, 1981. **24**(2): p. 864.
- [15]. Hamann, D., *Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials*. Physical review letters, 1979. **42**(10): p. 662.
- [16]. Chahra, S., *Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages Pb (CaxS, Pb (CaxSe et Pb (CaxTe*, 2010, BADJI MOKHTAR UNIVERSITY.
- [17]. Goedecker, S. and K. Maschke, *Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials*. Physical Review B, 1990. **42**(14): p. 8858.
- [18]. Mattheiss, L. and D. Hamann, *Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W*. Physical Review B, 1986. **33**(2): p. 823.
- [19]. Takeda, T. and J. Kubler, *Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1979. **9**(4): p. 661.
- [20]. Smrčka, L., *Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions*. Czechoslovak Journal of Physics B, 1984. **34**(7): p. 694-704.
- [21]. Petrů, J. and L. Smrčka, *Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations*. Czechoslovak Journal of Physics B, 1985. **35**(1): p. 62-71.
- [22]. Shaughnessy, D., G. Evans, and M. Darby, *An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1987. **17**(8): p. 1671.
- [23]. Singh, D., *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*. Physical Review B, 1991. **43**(8): p. 6388.
- [24]. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [25]. Blaha, P., et al., *Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems*. Computer physics communications, 1990. **59**(2): p. 399-415.
- [26]. Tayeb, L., *Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite AMnO3 (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem* 2014.
- [27]. Blaha, P., et al., *An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties: Wien2k User's Guide (Wien: Technische Universität Wien)*. 2013.
- [28]. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Physique des solides*, ed. F. Biet2002, Les Ulis: #0,

*Chapitre III :*

*Généralités*

*Sur*

*Le Matériau  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$*

### III.1 : Introduction

Le potentiel de contrôle de la composition et de la phase cristalline à l'échelle du nanomètre permet la production de matériaux nanocristallins avec des fonctionnalités améliorées et de nouvelles applications. Dans le présent travail, nous détaillons une nouvelle voie de synthèse colloïdale pour préparer des nanoparticules du semi-conducteur ternaire Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> (CGS) avec un contrôle à l'échelle nanométrique de leurs phases cristallines. Nous démontrons également l'effet structural sur les propriétés thermoélectriques des nanomatériaux CGS préparés de bas en haut. En ajustant soigneusement les températures de nucléation et de croissance, des nanoparticules de CGS orthorhombiques pures avec un ordre cationique ou des nanoparticules de CGS polytypiques avec des positions cationiques désordonnées peuvent être produites. Dans ce deuxième type de nanoparticules, une haute densité de macles peut être créée pour changer périodiquement l'empilement du plan atomique, formant une phase hexagonale wurtzite CGS. Le rendement élevé des voies de synthèse rapportées ici permet la production de nanoparticules de CGS monophasées et multi phases à l'échelle du gramme, ce qui permet de caractériser les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. Des conductivités thermiques réduites et une augmentation connexe de 2,5 fois du facteur de mérite thermoélectrique pour les nanomatériaux multi phases par rapport au CGS en phase pure sont systématiquement obtenues. Ces résultats sont discutés en termes de densité et d'efficacité des centres de diffusion de phonons dans les deux types de matériaux.[1]

Une étude combinée des données de diffraction des rayons X et de la diffusion micro-Raman de Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> est présentée. D'après l'analyse des données de rayons X, il est confirmé que ce composé cristallise dans une cellule orthorhombique, groupe d'espace. A partir des spectres Raman, les modes optiques sont identifiés et leurs éventuelles affectations de symétrie sont suggérées. Les pics à 212, 266 et 300 cm<sup>-1</sup>, provisoirement attribués aux modes B<sub>2</sub>, concordent bien avec ceux rapportés à partir de la réflectivité infrarouge. Le pic le plus fort à 189 cm<sup>-1</sup> qui n'est actif que Raman est affecté à l'un des deux modes A<sub>2</sub>. Les raies à 135, 235 et 254 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux modes A<sub>1</sub> ou B<sub>1</sub>. La bande de fréquence des phonons la plus élevée, observée à 385 cm<sup>-1</sup>, comprend probablement le mode A<sub>2</sub> restant et une harmonique de la raie forte à 189 cm<sup>-1</sup>

### III.2 : La Famille et le Groupe du Matériau Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>

Le composé ternaire **Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>** appartient à la famille des semi-conducteurs de type diamant de composition générale  $A^{I}_2-B^{IV}-C^{VI}_3$  où  $A^I=Cu$  ou  $Ag$ ,  $B^{IV}=Ge$  ou  $Sn$ , et  $C^{VI}=S$ ,  $Se$  ou  $Te$ . C'est l'une des deux familles possibles des dérivés triplement normaux du  $A^{II}B^{VI}$  composés binaires. Ces matériaux ont récemment fait l'objet d'une attention considérable pour les applications acousto-optiques en raison de leurs faibles bandes interdites, de leurs points de fusion bas, de leurs poids atomiques moyens élevés et de leurs indices de réfraction élevés. Certaines études sur les monocristaux et les nano cristaux de ces matériaux ont été rapportées. Parmi eux, **Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>** présente un intérêt considérable. Cependant, très peu de travaux sur ses propriétés physiques apparaissent dans la littérature. Ce n'est que récemment que l'analyse de la dépendance à la température de ses propriétés électriques et optiques a été rapportée

Les vibrations du réseau dans  $Cu_2GeS_3$  ont été étudiées par des spectres de réflectivité infrarouge (IR). A partir de l'analyse de ces spectres, les paramètres de quatre modes vibrationnels ont été déterminés. Cependant, l'étude de la diffusion Raman qui pourrait donner des informations plus complètes sur les modes vibrationnels de  $Cu_2GeS_3$  n'est pas apparue dans la littérature. Par conséquent, la dynamique du réseau de ce composé reste

### CHAPITRE III : Généralités sur les Matériaux $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$

---

incertaine. De plus, différents types de structure cristalline pour  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  ont été rapportés par plusieurs auteurs. Une analyse antérieure de poudre aux rayons X par Rivet [9] et Hann] a indiqué qu'elle cristallise dans des structures de chalcopyrite cubiques et tétraogonales, respectivement, tandis que Parthé et Garin sur la base d'une analyse monocristalline, ont trouvé  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  comme étant orthorhombique. Plus récemment, il a été suggéré que ce composé cristallise dans une structure triclinique. Pour ces raisons, dans la présente communication, une étude combinée des données de diffraction des rayons X et de la diffusion micro-Raman de ce composé est présentée. A partir de l'analyse des données expérimentales de poudre de rayons X, la structure cristalline est obtenue et affinée. A partir des spectres Raman, les affectations de symétrie possibles des modes vibrationnels de réseau observés sont suggérées. [10]

### III.3 : La Structure de $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$

#### La structure orthorhombique

Les matériaux semi-conducteurs sont exclusivement des solides cristallins. Leurs propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermiques sont donc liées à la géométrie particulière qui représente l'arrangement des atomes au sein du matériau.

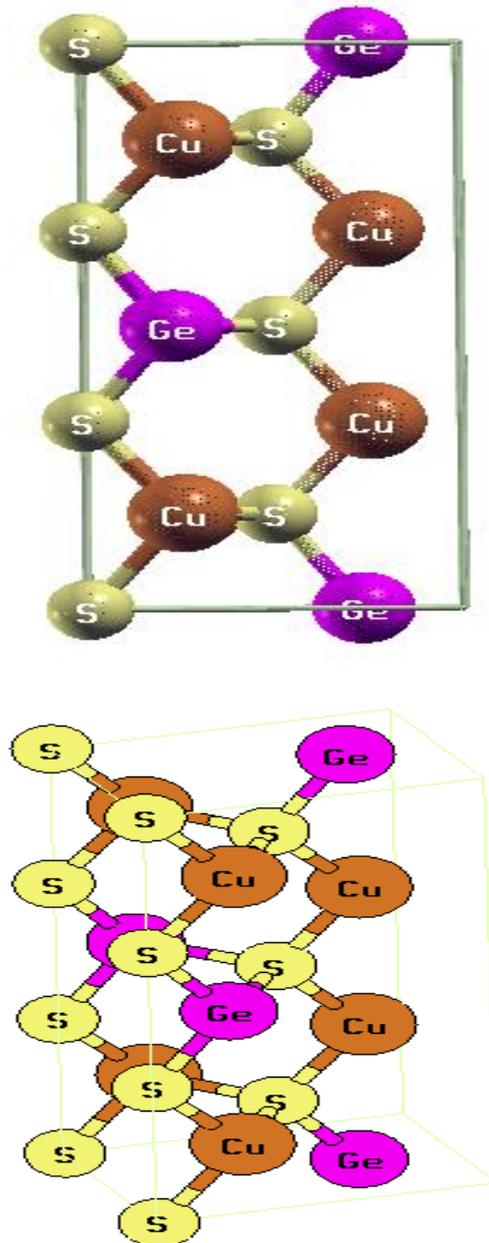


Fig. III.1: Structure cristalline de  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  en orthorhombique cellule.

### III.4 : Les Applications du Matériau Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>

Les matériaux ternaires et multicouches de type halogénure de semi-conducteur attirent actuellement l'attention des chercheurs en raison de leurs excellentes applications [2-3] comme

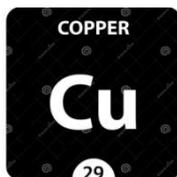
- :générateur d'électricité
- dispositifs photovoltaïques
- électrodes des batteries en lithium,
- guides d'ondes en couches minces
- diode électroluminescentes
- potentielles dans les domaines de l'électronique
- l'optoélectronique
- hétérojonction laser
- matériau thermoélectrique
- cellules solaires en couches minces.
- proches infrarouges
- thermoélectriques
- dispositifs acousto-optiques

### III.5: Caractéristiques du Matériau Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>

1. Le CGS est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite directe
2. dans l'IR ( $E_g = 0,78$  eV).<sup>8,9</sup> Il présente une faible température de fusion (770°C),
3. une densité relativement faible ( $\rho = 5,6$  g cm<sup>-3</sup>),<sup>10</sup>
4. un indice de diffraction élevé ( $n \approx 3,2$ ).
5. indice de diffraction élevé,  $n \sim 3,2, 8, 9, 11$
6. Différentes structures cristallines ont été décrites pour ce composé : cubique (zinc-blende-like),<sup>12</sup> chalcopyrite tétragonale,<sup>13-15</sup> et orthorhombique avec le groupe spatial Imm2.<sup>16,17</sup>
7. Le CGS a un coefficient de dilatation thermique de  $8,4 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>,
8. une capacité thermique d'environ 0,34 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> et une conductivité thermique relativement faible de 2,4 % et une conductivité thermique relativement faible de 2,4 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> à 300 K.<sup>11,18</sup>

\*Cu : cuivre

Le cuivre est l'élément chimique de numéro atomique 29, de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal.



**Symbole** : cu

**Masse atomique** : 63,546 u

**Point de fusion** : 1 085 °C

**Densité** : 8,96 g/cm<sup>3</sup>

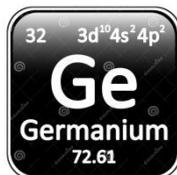
**Numéro CAS** : 7440-50-8

**Configuration électronique** : [Ar] 3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>

**Numéro atomique** : 29

\*Ge : germanium

Le germanium est l'élément chimique de numéro atomique 32, de symbole Ge. Il appartient au groupe 14 du tableau périodique. Ce métalloïde est semi-conducteur et cristallise avec la même structure que le diamant, tout comme le silicium. Il possède cinq isotopes naturels, dont le <sup>76</sup>Ge, qui est faiblement radioactif.



**Symbole** : Ge

**Configuration électronique** : [Ar] 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>2</sup>

**Numéro CAS** : 7440-56-4

**Numéro atomique** : 32

**Masse atomique** : 72,64 u

**Point de fusion** : 938,2 °C

**Date de découverte** : 1886

\*S : sulfure

Sulfur est un médicament qui permet de traiter les infections virales (l'herpès, la rougeole, la varicelle), les infections bactériennes (la coqueluche, l'impétigo, l'orgelet, la furonculose) et les infections parasitaires telles que la gale.



**Symbole** : S

**Masse atomique** : 32,065 u

**Numéro CAS** : 7704-34-9

**Numéro atomique** : 16

**Configuration électronique** : [Ne] 3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>

**Électronégativité** : 2,58

### III.6 : La Zone de Brillouin

Dans la maille primitive de l'espace réciproque périodique, les vecteurs d'onde  $k$  décrivent les états propres possibles. La limite de cette maille est représentée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs  $G$ . A l'intérieure de cette zone les bandes sont continues, la diffraction de Bragg s'effectue à chaque point de  $k$ , pour cela les limites sont importantes.

Pour calculer l'énergie totale et la densité de charge ainsi que d'autres propriétés etc...., il faut intégrer sur les points  $k$  dans la zone de Brillouin. Pour calculer la valeur moyenne d'une fonction  $f_i(k)$ :

$$\vec{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(k) \rightarrow \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d} \int f_i(k) dk(r) \quad (\text{III-1})$$

$\Omega_{cell}$ : représente le volume de la maille primitive dans l'espace réel.

$\frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d}$ : représente le volume de la zone de Brillouin.

$i$ : Représente l'indice de bande.

### La Structure Orthorhombique:

L'intersection des axes de symétrie avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie de bande. On les note généralement de la manière suivante [8] comme le montre la Fig. III. 4:

- Le point  $\Gamma$  a les coordonnées (0, 0,0).
- Le point R a les coordonnées (1/2,1/2,1/2).
- Le Point S a les coordonnées (1/2,1/2,0).
- Le point T a les coordonnées (0,1/2,1/2).
- Le point U a les coordonnées (1/2,0,1/2).
- Le point X a les coordonnées (1/2,0,0).
- Le point Y a les coordonnées (0,1/2,0).
- Le point Z a les coordonnées (0,0,1/2).

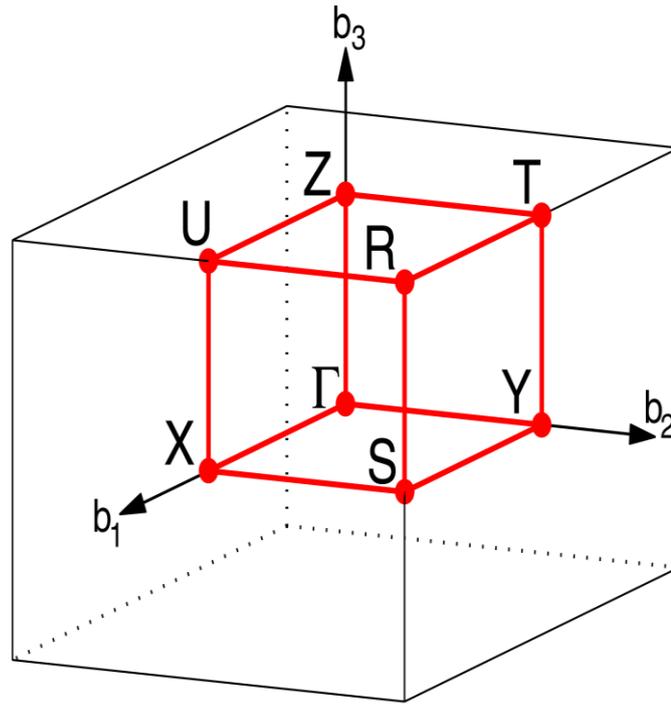


Fig III.2 La Zone de Brillouin de la Structure Orthorhombique

### III.7 Synthèse et Caractérisation du Composé Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>

#### III.7.1 Synthèse :

Des composés Cu<sub>2-x</sub>GeS<sub>3</sub> (x=0, 0,05, 0,1, 0,2) ont été synthétisés par réaction à l'état solide de Cu (5N), Ge (5N), S (5N). Les éléments ont été pesés dans un rapport stœchiométrique et placés dans un tube de quartz, qui a ensuite été scellé sous un vide poussé de 10<sup>-5</sup> mbar. Le tube a été chauffé à 1173 K à une vitesse de 5 K/min. et maintenu pendant 12 heures, puis le four a été refroidi à la température ambiante. Les lingots préparés ont été broyés en poudre et chargés dans une matrice en graphite, et frittés à 873 K avec une pression d'environ 45 MPa et un temps de maintien de 4 minutes par un système de frittage par plasma d'étincelles (SPS-625). Les densités finales du produit, obtenues par la méthode d'Archimède, étaient supérieures à 98% de la valeur théorique.

Des mesures de la conductivité électrique à haute température ( $\sigma$ ) et du coefficient Seebeck (S) ont été réalisées sur des plaques de 8×2×2 pouces. ont été effectuées sur des échantillons de 8×2×2 cm<sup>3</sup> de 300 K à 800 K avec un appareil commercial (LSR-3) sous la protection d'une atmosphère d'hélium. La diffusivité thermique (D) a été obtenue par la méthode du laser flash

### CHAPITRE III : Généralités sur les Matériaux Cu<sub>2</sub> Ge S<sub>3</sub>

---

(LFA 457, Netzsch) de la température ambiante à 800 K, et convertie en conductivité thermique ( $\kappa$ ) en utilisant  $\kappa = \rho \times C_p \times D$ , où  $\rho$  est la densité de l'échantillon,  $C_p$  est la chaleur spécifique, pour laquelle les valeurs liées à la température de 0,35 Jg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> à 0,38 Jg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> ont été obtenues par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). calorimétrie à balayage différentiel (DSC.404 F3 ; Netzsch). La  $C_p$  à température ambiante est très proche de la valeur théorique (0.33Jg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) selon la loi de Dulong-Petit [11] et de la valeur expérimentale (0.34Jg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) [10]. Les échantillons ont été maintenus sous atmosphère d'argon pour éviter l'oxydation à température élevée pendant la mesure. Les erreurs dans les mesures de la conductivité électrique, du coefficient Seebeck, de la conductivité thermique,  $zT$ , étaient d'environ 2,5 %, 5%, 5%, 7% et 20% respectivement. Les diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre (XRD) ont été collectés à l'aide d'un appareil PANalytical X'Pert avec une radiation Cu K $\alpha$ . Les affinements de Rietveld ont été effectués par Fullprof, avec des facteurs de fiabilité relativement élevés (probablement causés par une grande quantité de défauts liés aux déficiences en S). grande quantité de défauts liés aux déficiences en Se, aux déficiences en Cu, au désordre sur les sites cationiques, et aussi au saut de l'étape de recuit). l'omission de l'étape de recuit) de  $R_p=1.3$  et  $R_{wp}=11.0$  La composition actuelle des échantillons a été obtenue par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP, Thermo Scientific Icap 6300DUO). La densité de porteurs a été mesurée dans un système de Hall fait maison avec un champ magnétique de  $\pm 1$ T. La mobilité ( $\mu_H$ ) de Hall ( $\mu_H$ ) a été calculée selon l'équation  $\sigma = nH q \mu_H$ , où  $nH$  est la concentration de porteurs de Hall et  $q$  est la charge électronique unitaire. et  $q$  est la charge électronique unitaire.[9]

#### Références :

- [1] Crystallographic Control at the Nanoscale To Enhance Functionality: Polytypic  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  Nanoparticles as Thermoelectric Materials
- [2] P. Jackson; D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, Progress in Photovoltaics, Pages 894-897, (2011).
- [3] S. Ahmed, K. B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L. T. Romankiw, H. Deligianni, Advanced Energy Materials. Pages 253-259, (2012)
- [4] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé and A. F. d. Cunha, A study of ternary  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors. Journal of Physics D: Applied Physics, Volume : 43, Page 215403, (2010).
- [5] B. Qu, H. Li, M. Zhang, L. Mei, L. Chen, Y. Wang, Q. Li and T. Wang, Nanoscale, Volume : 3 Issue 10, 2011, Pages 4389-4393, (2011).
- [6] B. Qu, M. Zhang, D. Lei, Y. Zeng, Y. Chen, L. Chen, Q. Li, Y. Wang and T. Wang, J Nanoscale, Volume 3 Issue 9, Pages 3646-3651, (2011)
- [7] E. J. Skoug, J. D. Cain and D. T. Morelli, Journal of Alloys and Compounds Volume : 506, Issue 1, Pages 18-21, (2010).
- [8] L. K. Samanta, Phys. Status Solidi, (a) 100, Pages K93-K97, (1987).
- [9] G. H. Liu, K. X. Chen, J. T. Li, Y. Y. Li, M. Zhou, L. F. Li, Combustion synthesis of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  thermoelectric materials, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 1407-1415.
- [10] J. Y. Cho, X. Shi, J. R. Salvador, G. P. Meisner, J. Yang, H. Wang, A. A. Wereszczak, X. Zhou, C. Uher, Thermoelectric properties and investigations of low thermal conductivity in Ga-doped  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , Phys. Rev. B 84 (2011) 085207-085215.
- [11] H. Z. Shao, X. J. Tan, T. Q. Hu, G. Q. Liu, J. Jiang, H. C. Jiang, First-principles study on the lattice dynamics and thermodynamic properties of  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , Euro. Phys. Lett. 109 (2015) 47004.

*CHAPITRE IV :*

*Résultats*

*Et*

*Discussions*

### IV.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau le module de compressibilité ...), propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale), les propriétés optiques telles que (l'absorption, la transmission, la réflexion, l'indice de réfraction ...) des matériaux chalcopyrites **cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>** par simulation numérique. On utilise le code (**Wien2k**) basé sur la méthode des ondes planes augmentées alignées (FP-LAPW). Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de la densité locale ou (**LDA**)

### IV.2 : Détails de calcul :

Les cristaux utilisés dans la présente étude ont été obtenus à partir de la masse fondue comme décrit ailleurs [1]. La composition chimique moyenne de la partie centrale du lingot, à partir de laquelle les cristaux utilisés dans cette étude ont été coupés, a donné des pourcentages atomiques de rapport Cu:Ge:S de 32,1:16,7:51,2, proches de la valeur idéale 2:1 :3. L'erreur dans l'analyse sans standard était d'environ 4 %. Les données de diffraction des rayons X sur poudre ont été recueillies à température ambiante, en  $\theta/\theta$  mode réflexion à l'aide d'un diffractomètre Siemens

Le diffractogramme de rayons X de Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> montre une seule phase. Toutes les réflexions mesurées ont été complètement indexées dans une cellule orthorhombique en utilisant un programme classique [2]. Un examen détaillé du motif confirme que ce matériau cristallise dans une cellule orthorhombique, groupe d'espace *imm2* (C<sub>2v</sub>20) comme l'a rapporté Parthe [3]. L'affinement de la structure cristalline de Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> a été réalisé en utilisant la méthode de Rietveld telle qu'implémentée dans le programme Full prof [4]. Pour le raffinement, initial

La première étape dans ce calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres d'entrée. La densité de charge et le potentiel ont été développés sur les harmoniques sphériques multipliés par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-Tin. Avec un cut off (rayon de coupure) jusqu'à  $L_{\max} = 6$  et en ondes planes dans la région interstitielle  $G_{\max} = 14$ . Pour chaque calcul, nous précisons les paramètres importants suivants :

- ✓ Les rayons des sphères Muffin-Tin (RMT), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr) ou en Angstrom (Å).
- ✓ Le paramètre de coupure  $RK_{\max} = R_{MT}^{min} \times K_{\max} = 8$ , avec  $R_{MT}^{min}$  est le rayon moyen des sphères muffin-tin et  $K_{\max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres d'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été augmentées dans les ondes planes avec une coupure  $K_{\max} = 8/R_{MT}^{min}$ .

Le nombre de points **k** (optimisation des paramètres structuraux) considéré dans la zone irréductible de Brillouin (IZB). Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente en utilisant l'approximation GGA pour le potentiel d'échange-corrélation.

**IV.3 Propriétés**

**IV.3.1: Propriétés Structurales :**

Les alliages Heusler, avec la formule stœchiométriques X<sub>2</sub>YZ, cristallisent dans deux types de structures.

Le module de compressibilité à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie en fonction de volume sur l'équation de Birtch-Murnaghan donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (IV.1)$$

où

$E(V)$  représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule  $V$ , et  $V_0$  le volume de la cellule unité à une pression nulle,  $B_0$  et  $B'$  sont le module de compressibilité et sa dérivée, respectivement.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E(V)$ , et le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée sont déterminés par :

$$B_0 = V \left( \frac{d^2 E}{dV^2} \right)_{V=V_0} \quad (IV.2)$$

$$B' = V \left( \frac{dB_0}{dV} \right)_{P=0} \quad (IV.3)$$

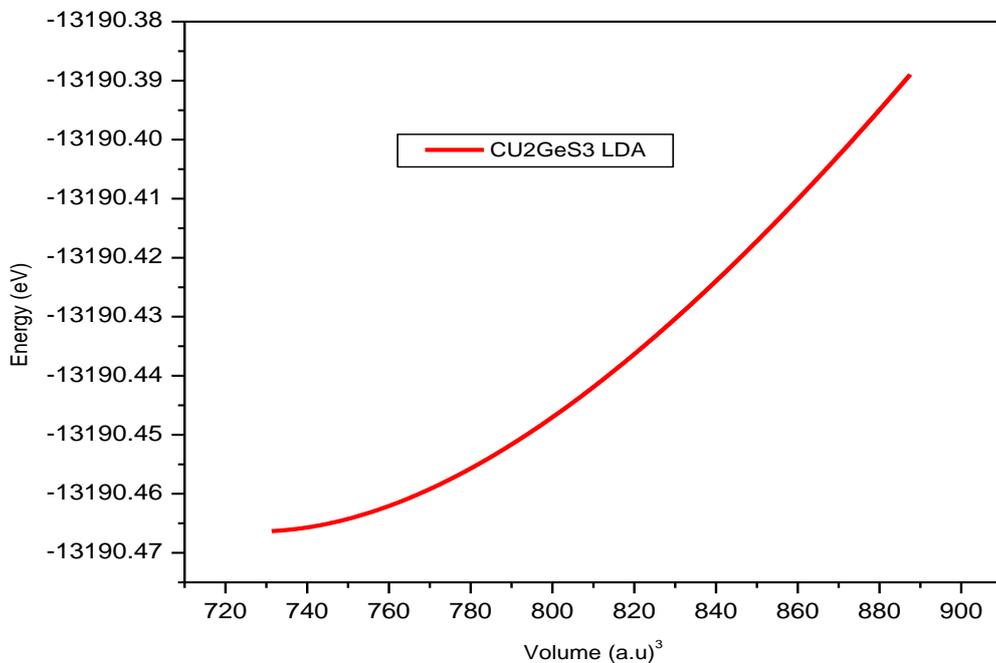


Fig IV.1 le volume( $a. u$ )<sup>3</sup> on fonction d energie (ev) en utilisant LDA

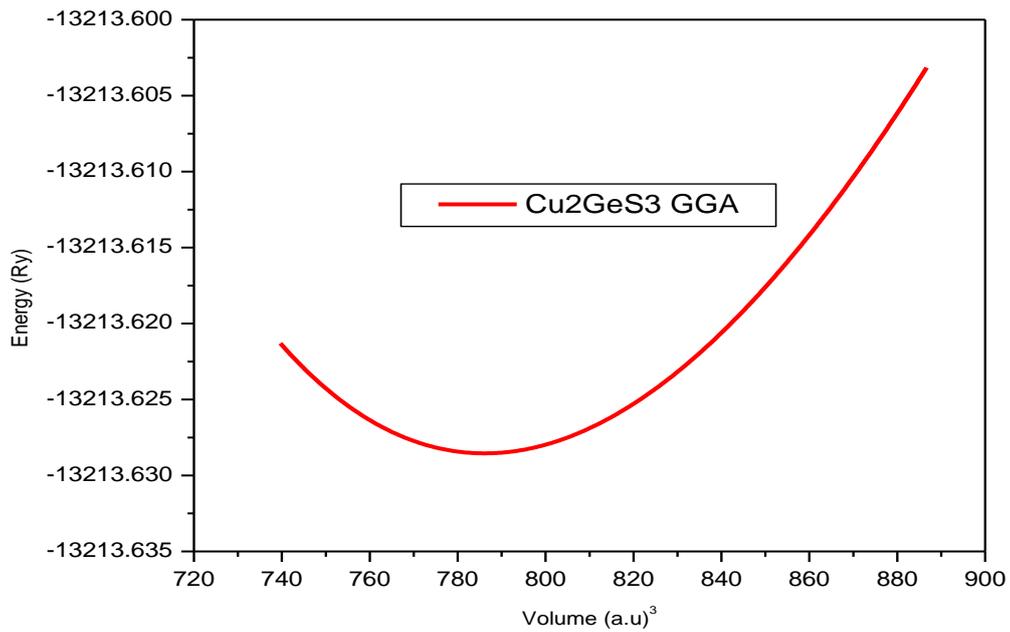


Fig IV.2 le volume(a. u)<sup>3</sup> on fonction d energie (ev) on utilisant GGA

		A (a.u)	B (a.u)	C (a.u)	B(GPa)	BP	V (a.u) <sup>3</sup>	E0
Our Calc Murnaghan	LDA	5.6236	16.6177	7.7830	94.7143	5.0776	727.3396	-13190.466384
	GGA	5.7893	17.1164	8.0189	70.2089	3.8387	786.1143	-13213.628544
Our Calc Birch- Murnaghan	LDA	5.6224	16.6142	7.7814	92.4177	4.4850	726.8664	-13190.466428
	GGA	5.7893	17.1163	8.0188	70.1921	70.1921	786.1472	-13213.628543
Exp		/	/	/	/	/	/	/
Other		7.1871 <sup>1</sup>	21.2456 <sup>2</sup>	9.9551 <sup>1</sup>	/	/	/	/

Tableau 1 : Les paramètres des réseaux ( $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ) en (a. u), le groupe d'espace et le Volume (a.u)<sup>3</sup> de la structure Orthorhombique de Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>.

## CHAPITRE IV : Propriétés Electroniques et Optiques du Composé Ternaire Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>

### IV.3.2: Propriétés Electroniques

Le niveau de Fermi est caractérisé par un petit gap de valeur : 0.0313 eV et 0.0301 eV, en utilisant les approximations LDA et GGA, respectivement, ce qui donne un caractère semi-conducteur au matériau Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> dans la structure orthorhombique. Les résultats sont confirmés par les densités d'état totales et partielles ainsi que par la structure de bande.

La bande de valence est dominée par une forte hybridation des états Cu-d et des états Ge-p. cependant avec une très faible contribution des états Ge-d et des états S-p, la bande de conduction est caractérisée par une forte contribution des états S-s et S-p. Par contre la contribution des états S, p et du cuivre est très faible dans la bande de conduction.

Structure	E <sub>g</sub> (Ry)	E <sub>f</sub> (Ry)	Références
Orthorhombique  Imm2	0.0301 <sup>gga</sup>	0.37762 <sup>gga</sup>	Our Cal
	0.0313 <sup>lda</sup>	0.34929 <sup>lda</sup>	Our Cal

**Tableau Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.2: Le groupe d'espace, l'énergie de gap et l'énergie de Fermi de la structure Orthorhombique de Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>.**

#### IV.3.2.1:Densité d'état totale

Les courbes de densités d'états électroniques (**DOS** Densité Of States) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des **DOS**, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi.

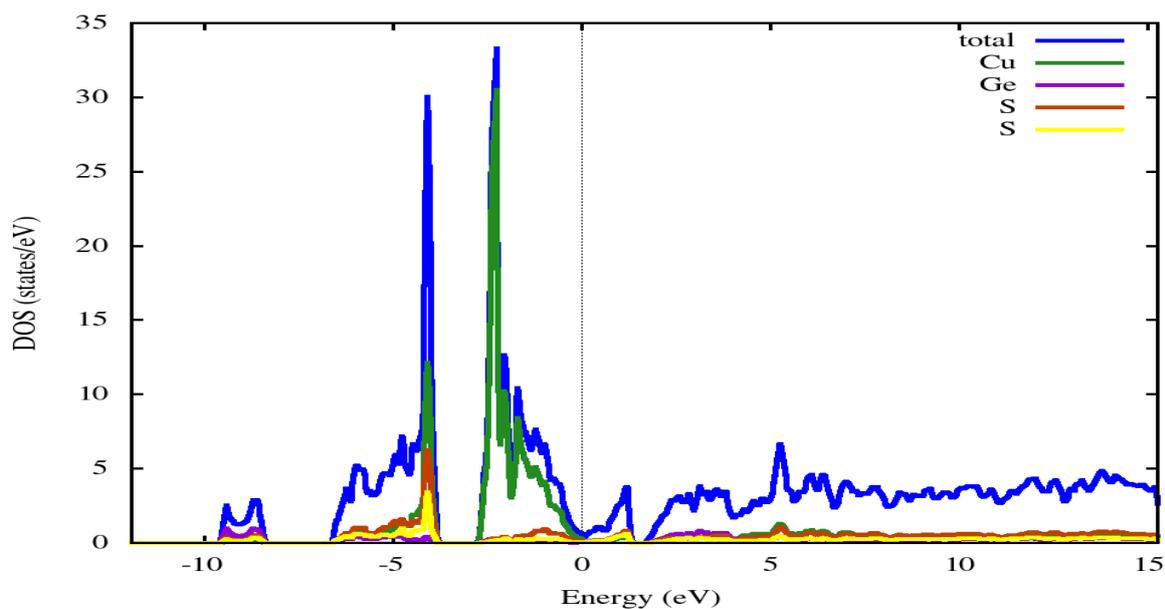


Fig IV.3 Densité d'état totale et partielles

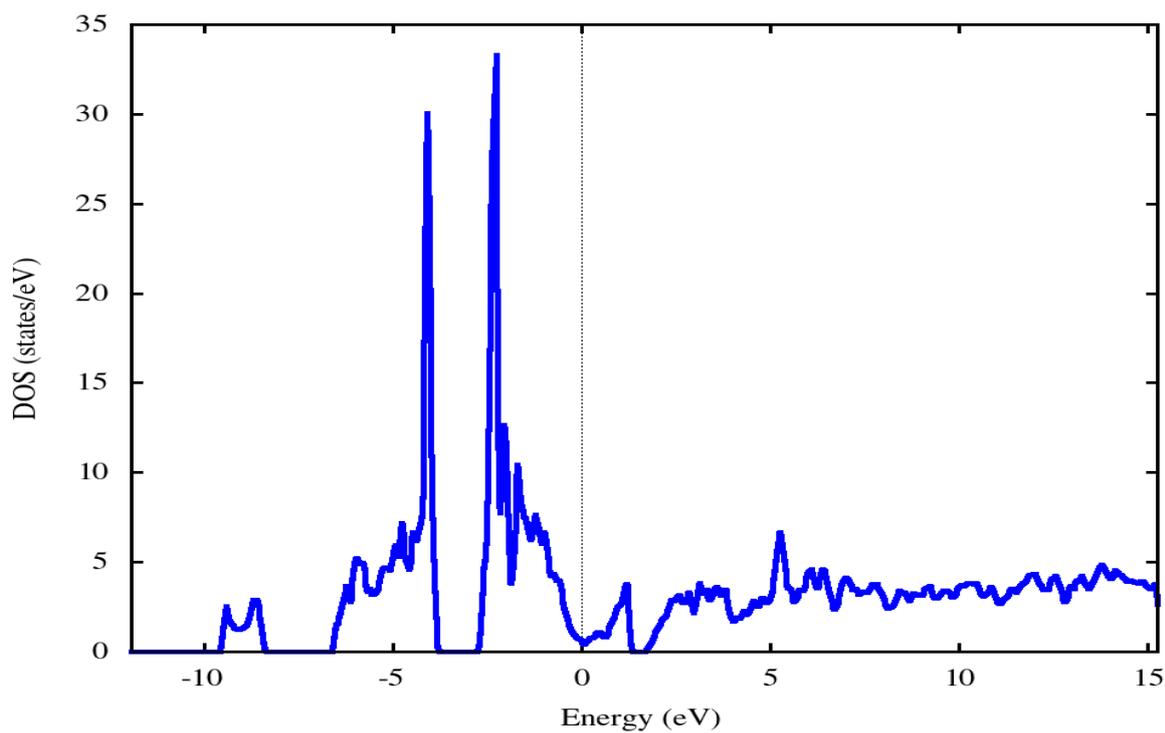


Fig IV.4 Densité d'état totale

IV.3.2.2 : Densités d'état partielles

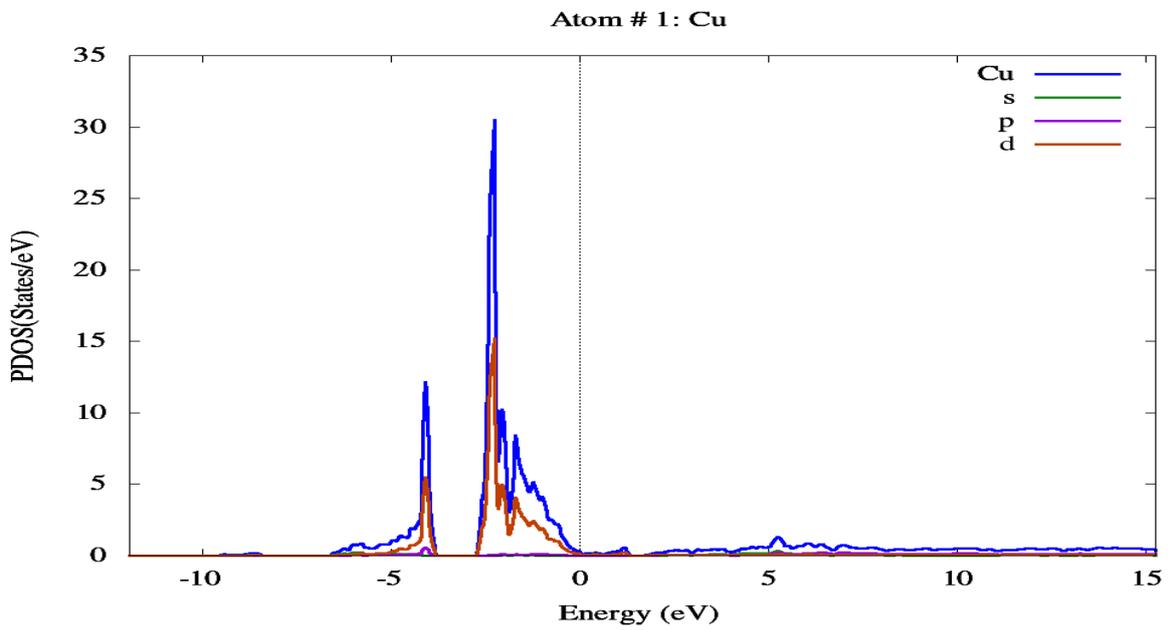


Fig. IV.5 Densités d'état partielles de l'atome Cu

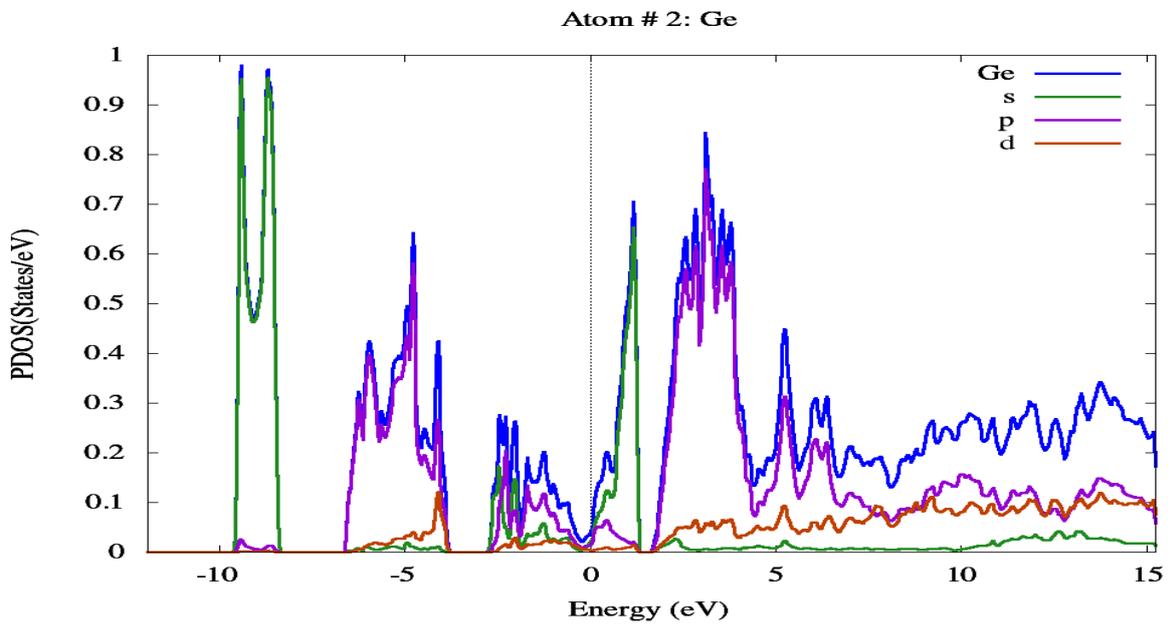


Fig. IV.6 Densités d'état partielles de l'atome Ge

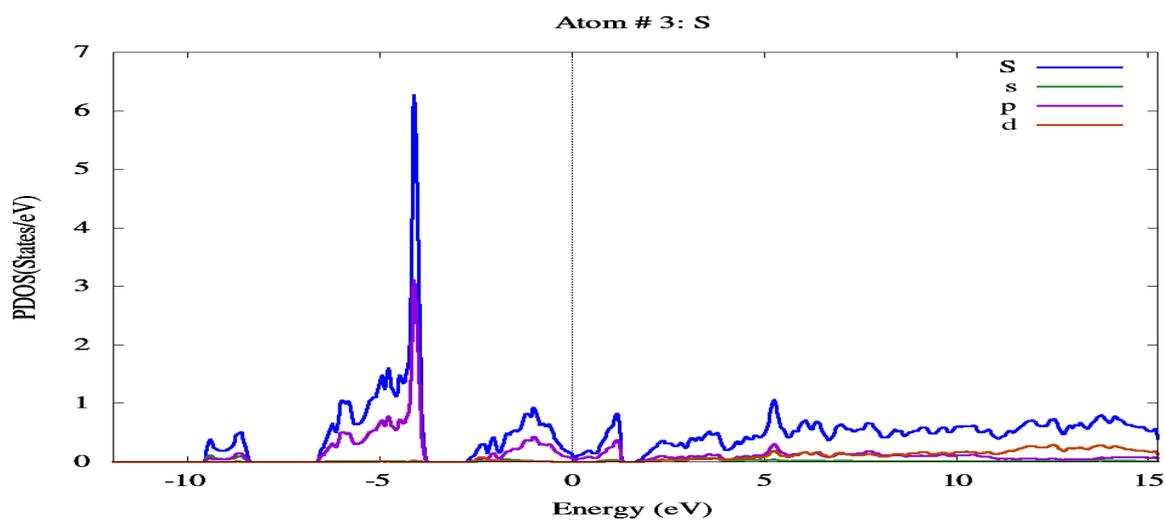


Fig. IV.7 Densités d'état partielles de l'atome S1

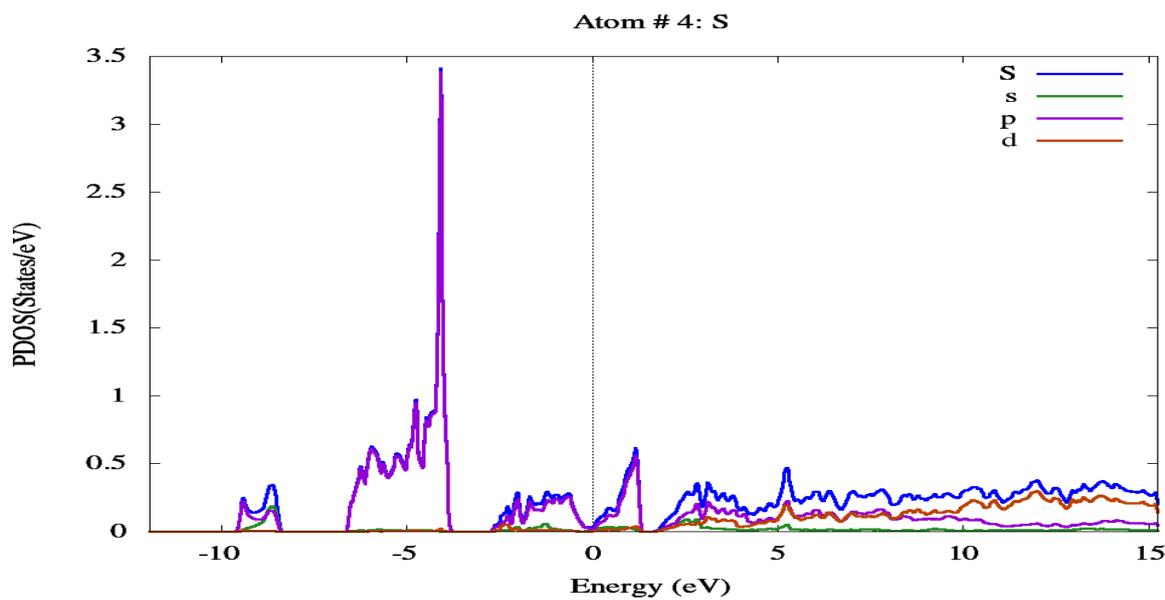


Fig. IV.8 Densités d'état partielles de l'atome S2

### IV.3.3 : Structure de bandes :

La structure de bande électronique de Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> a été calculée. La structure de bande calculée pour Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub> à l'équilibre est illustrée à la figure 1. Les profils de bande sont presque similaires pour tous les semi-conducteurs de type diamant quaternaire, avec quelques différences infimes

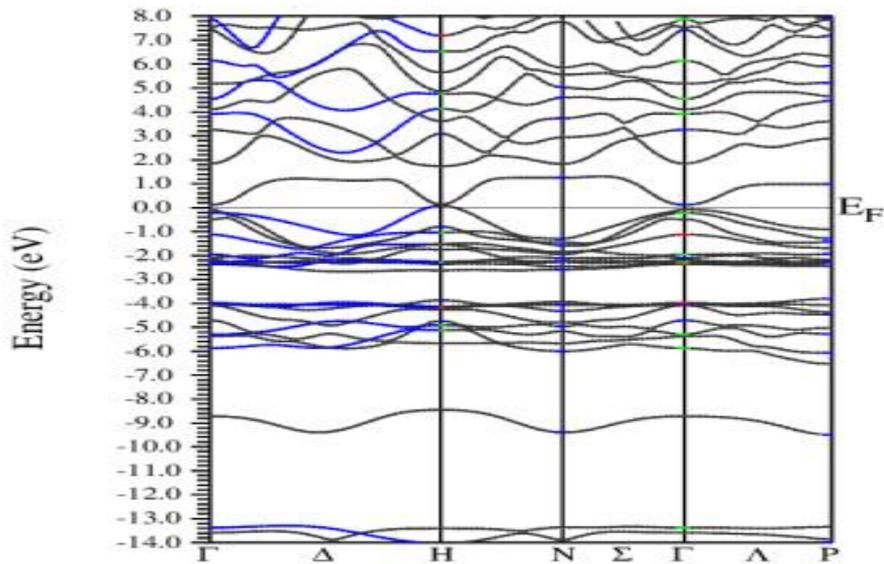


Fig. IV.9 : Structure de bande de Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> en utilisant l'approximation GGA

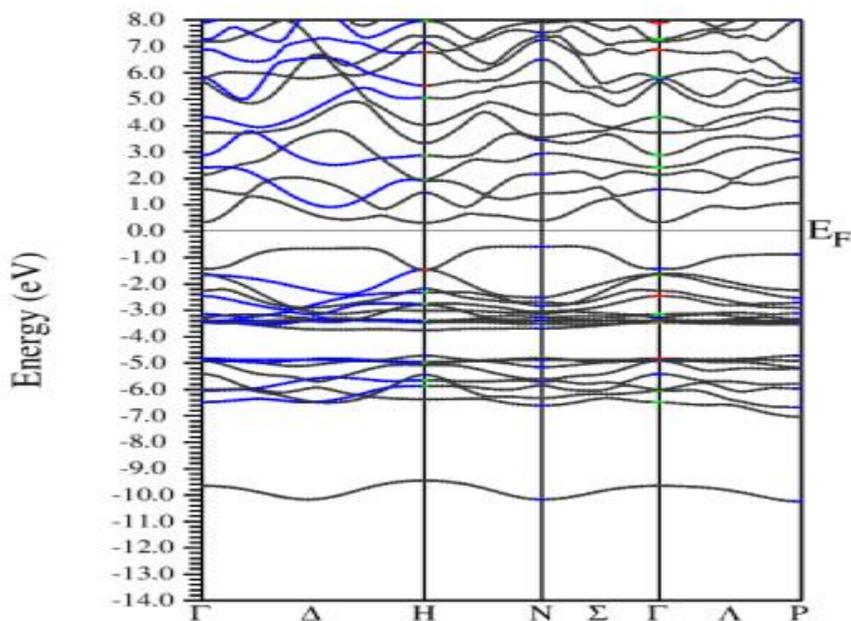


Fig. IV.10 : Structure de bande de Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> en utilisant l'approximation LDA

## CHAPITRE IV : Propriétés Electroniques et Optiques du Composé Ternaire Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>

---

La structure de bande confirme l'écart d'énergie direct entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction au point  $\Gamma$ . C'est la performance régulière liée à l'augmentation des paramètres de réseau, qui a également été trouvée pour d'autres composés II-VI. La bande interdite calculée est non sous-estimée contrairement aux résultats expérimentaux, du fait de la forme simple de GGA, qui ne peut pas rendre compte de la quasi énergie propre des particules. Les structures électroniques précisent que Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> est un semi-conducteur avec une bande interdite directe de 0.0313 eV et 0.0301 eV, en utilisant les approximations LDA et GGA. De plus, d'autres expériences et théories montrent que ce matériau possède une bande interdite directe [5]. On note qu'il y a une hybridation assez forte entre les orbitales Ge3d et Se3s, qui appartient au GeSe<sub>3</sub>. Les fonctions diélectriques complexes sont calculées, qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles. De l'absorption optique mesures [6] l'écart de température de la bande interdite  $E_g$  de Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> a montré une transition directe bande à température ambiante.

Le niveau de Fermi est caractérisé par un petit gap de valeur : 0.0313 eV et 0.0301 eV en utilisant les approximations LDA et GGA, respectivement, ce qui donne un caractère semi-conducteur au matériau Cu<sub>2</sub>SnTe<sub>3</sub> dans la structure orthorhombique. Les résultats sont confirmés par les densités d'état totales et partielles ainsi que par la structure de bande.

La bande de valence est dominée par une forte contribution des états Cu-d et des états Ge-p. cependant avec une très faible contribution des états Ge-d et des états S-p, la bande de conduction est caractérisée par une forte hybridation des états Ge-p-s et une faible contribution des états Ge-d et des états S-p. Par contre la contribution des états Cu-d et Cu-p est trop faible dans la bande de conduction.

### IV.3.4 Propriétés Optiques

Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> possède des propriétés optiques très importantes, spécialement les spectres de l'absorption et de la conductivité dans l'intervalle d'énergie compris entre 4eV-12eV. Le maximum d'absorption est obtenu entre 8-9 eV, Ce qui montre que ce matériau est un bon absorbeur dans le domaine du visible et surtout dans le domaine de l'ultraviolet. Ces résultats sont confirmés par le spectre de la perte d'énergie EELS

#### IV.3.4.1 Conductivité optique

La conductivité optique est dérivée à partir de la fonction diélectrique. Elle est donné par l'équation suivante

$$\kappa(\omega) = -(i\omega/4\pi)\epsilon(\omega) \quad (\text{IV.1})$$

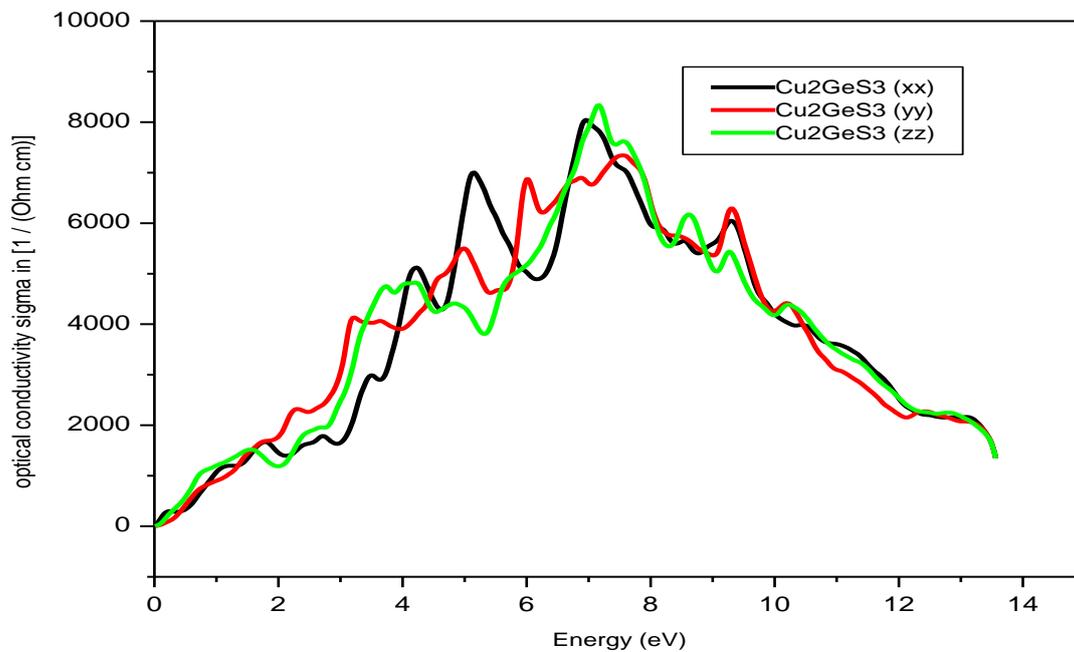


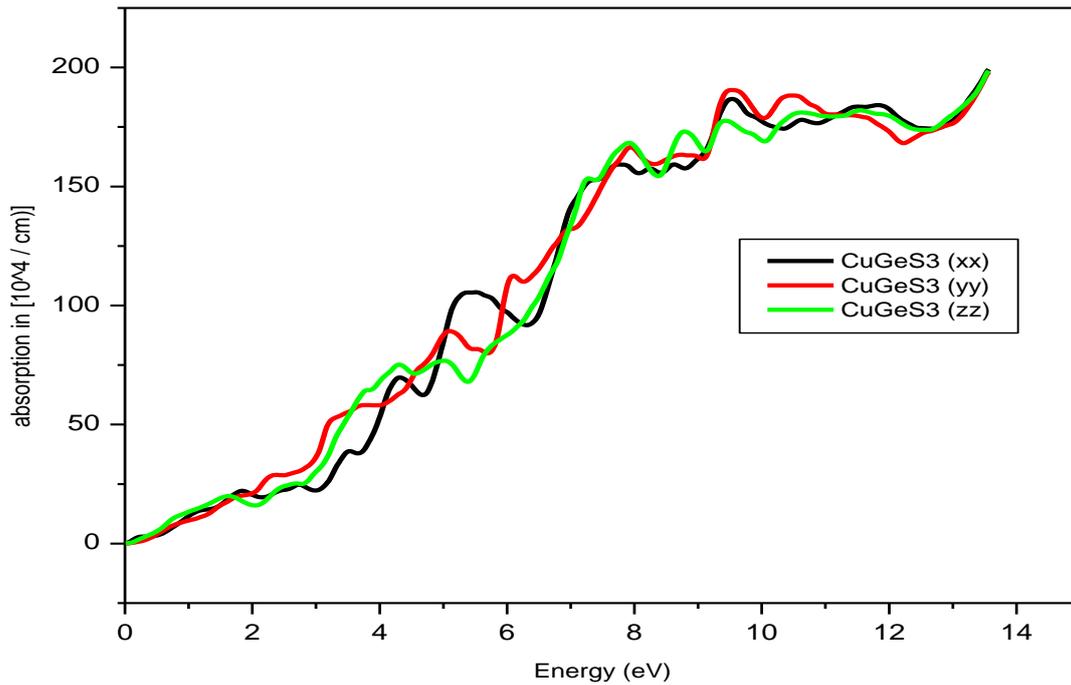
Fig. IV.11 La conductivité optique est dérivée à partir de la fonction diélectrique

**IV.3.4.2d'absorption  $a(\omega)$  :**

L'absorption inter bandes  $a(\omega)$  caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par la relation suivante:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega k(\omega) \quad (IV.2)$$

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (IV.3)$$



**Fig IV.12 L absorption  $a(\omega)$**

**IV.3.4.3 : Réflectivité optique  $R(\omega)$**

La réflectivité est un paramètre très important donnant la partie de l'énergie réfléchie à l'interface du solide. Si l'on suppose l'orientation de la surface cristalline parallèle à l'axe optique, la réflectivité  $R(\omega)$  découle directement de la formule de Fresnel :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (IV.4)$$

**IV.3.5: Fonction diélectrique**

L'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique noté  $\epsilon(\omega)$ , qui peut être décomposée en partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  [9] à souvent

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \tag{IV.5}$$

La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique s'écrit sous la forme : [10]

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{r} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) \tag{IV.6}$$

Où  $e$  est la charge de l'électron et  $\omega$  est la fréquence des photons incidents,  $\Omega$  est le volume du cristal et  $\vec{r}$  est le vecteur de position,  $\vec{u}$  est le vecteur unitaire définissant la polarisation de l'onde électromagnétique incidente,  $\psi_k^c$  et  $\psi_k^v$  sont les fonctions d'onde de la bande de conduction (CB) et de la bande de valence (VB), respectivement. La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique est calculée à partir de la partie imaginaire en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [11-13] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{IV.7}$$

Où  $P$  implique la valeur principale de l'intégrale.

Pour les matériaux étudiés, la fonction diélectrique est résolue en deux composantes,  $\epsilon_{\mathbf{x}}(\omega)$  qui est représenté par les spectres de polarisation ordinaire le long de direction  $\mathbf{x}$  ( $E \perp c$  - axe) et  $\epsilon_{\mathbf{z}}(\omega)$  correspondant à la polarisation extraordinaire le long de la direction de  $\mathbf{z}$  ( $E // c$  - axe) [14].

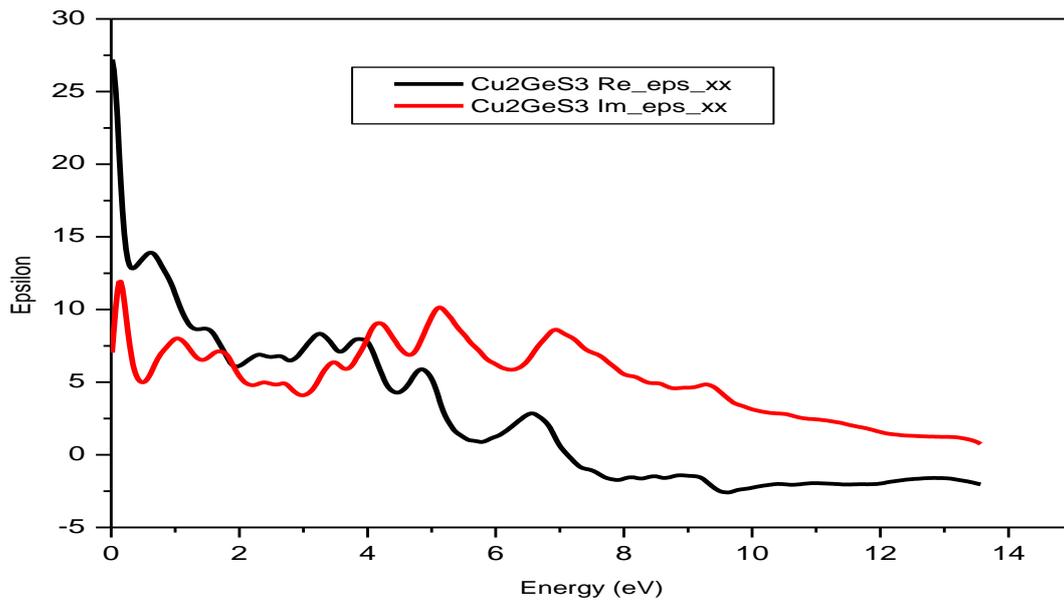


Fig. IV.13. La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique le long de l'axe xx

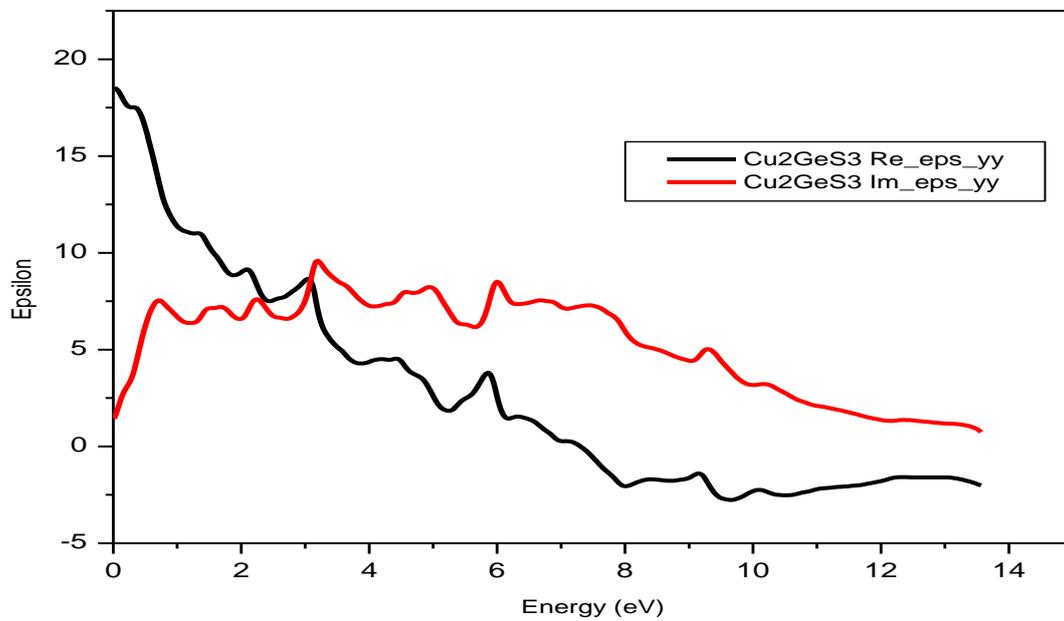


Fig. IV.14 La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique le long de l'axe yy

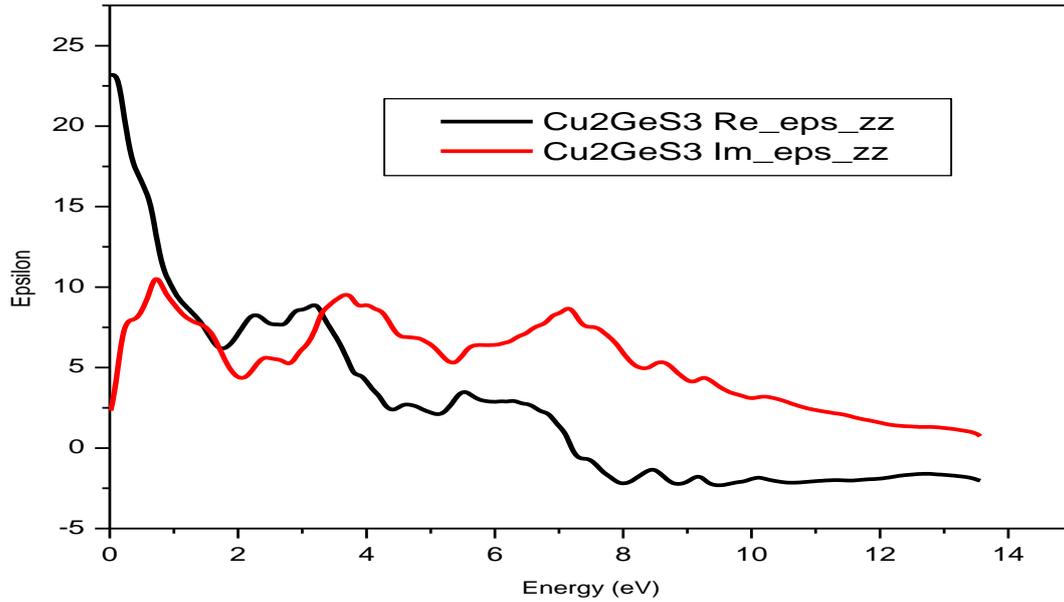


Fig. IV.15 La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique le long de l'axe zz

### IV.3.6 : L'indice de réfraction

L'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique ou de manière équivalente, l'indice complexe qui est donnée par l'expression suivante :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV.8})$$

Le coefficient d'extinction  $\mathbf{k}(\omega)$  caractérise l'intensité de l'interaction dans un phénomène rediffusion.

Les quantités  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  peuvent être liées à l'indice de réfraction  $n(\omega)$  mesuré à une fréquence au-dessus des fréquences vibratoires du réseau.

L'indice de réfraction ordinaire ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ) et extraordinaire ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ) sont déterminés à partir de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique comme suit :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{IV.9})$$

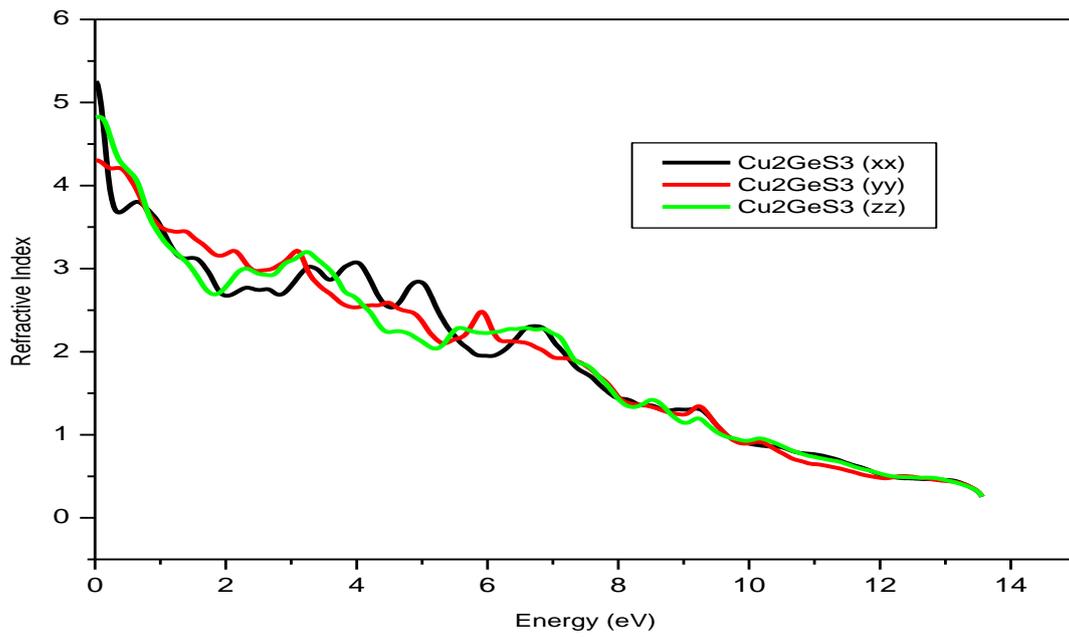


Fig. IV.16 L indice de réfraction

IV.3.7 : Le coefficient d'extinction :

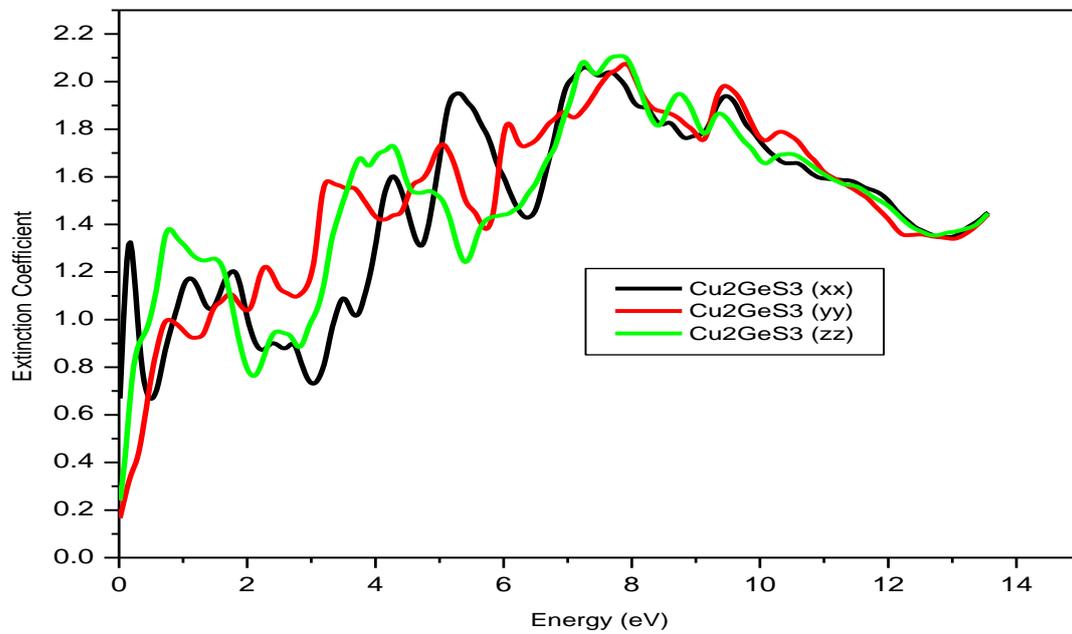


Fig. IV.17Le coefficient d'extinction

IV 3.8 : La réflectivité

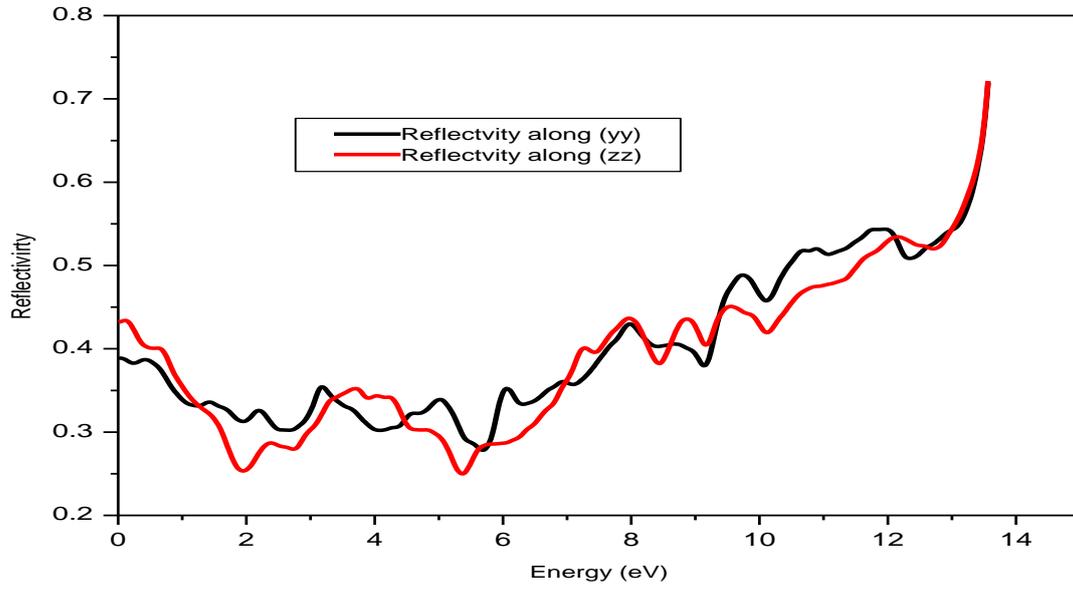


Fig IV.18 Perte d' Energie

IV 3.9 : Perte d'Énergie

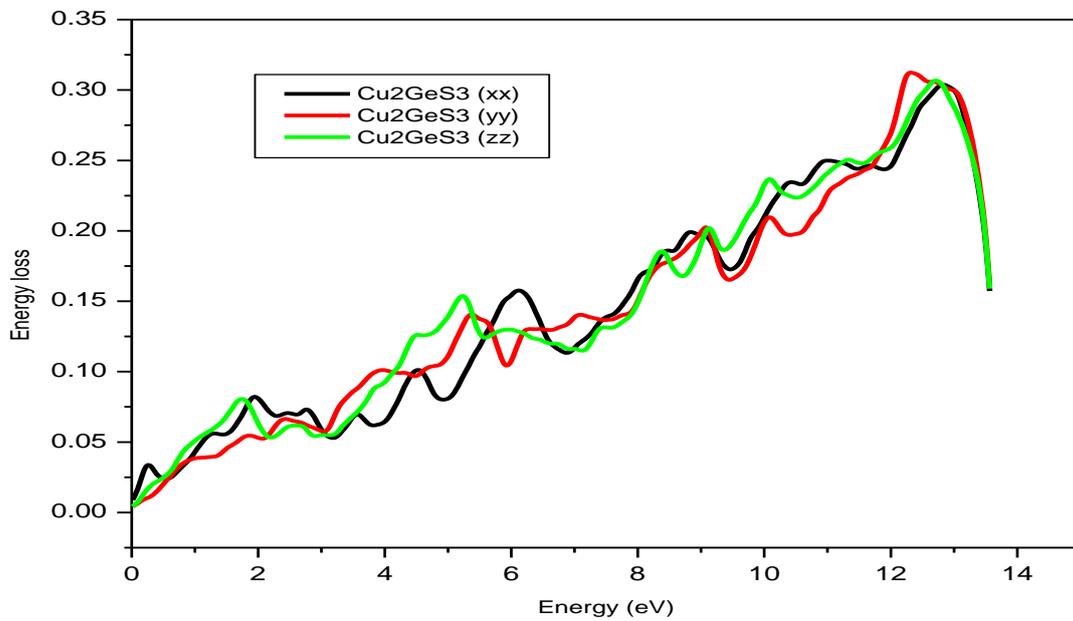


Fig. IV.19 Perte d' Energie

### **IV.4 : Conclusion**

Dans le ce travail, nous sommes intéressés à l'étude de certaines propriétés physiques de ces matériaux chalcopyrites. En particulier dans le domaine optoélectronique et en cas particulier ses utilisations comme une couches absorbante dans des applications des cellules solaires photovoltaïques.

Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> possède des propriétés optiques très importantes, spécialement les spectres de l'absorption et de la conductivité dans l'intervalle d'énergie compris entre 4eV-12eV. Le maximum d'absorption est obtenu entre 8-9 eV, Ce qui montre que ce matériau est un bon absorbeur dans le domaine du visible et surtout dans le domaine de l'ultraviolet. Ces résultats sont confirmés par le spectre de la perte d'énergie EELS

### Références :

- [1] C.Z. Wu *et al.* Appl. Phys. Lett.(2007)
- [2.3.4]G. Marcano *et al.*J. Appl. Phys. (2000)
- [5] Bimal Kumar Sarkar, Ajay Singh Verma, P.S. Deviprasad (2011), Temperature induced band gap shrinkage in Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>: Role of electron–phonon interaction, Physica B, 406, 2847 – 2850, DOI: 10.1016/j.physb.2011.04.045.
- [6] G. Marcano, L. Nieves (2000), Temperature dependence of the fundamental absorption edge in Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>, J. Appl. Phys., 87, 1284 – 1286, DOI: 10.1063/1.372010.
- [7]Zuppiroli, L. and M.-N. Bussac (2009). Traité de la lumière, PPUR presses polytechniques.
- [8]Segall, M., P. J. Lindan, et al. (2002). "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code." Journal of Physics: Condensed Matter 14(11): 2717.
- [9]Kramers, H. (1927). "Atti Congr. Intern. Fisici, Como." Como 2: 545
- [10] ] Onodera, K., K. Nishimura, et al. (1993). "High microwave and ultra-low noise performance of fully ion-implanted GaAs MESFETs with Au/WSiN T-shaped gate." IEEE Transactions on Electron Devices 40(1): 18-24.
- [11] [terson, J. D. and B. C. Bailey (2007). Solid-state physics: introduction to the theory,Partie 10 Optical Properties of Solids ,Springer Science & Business Media.
- [12]Chahed Abbes, (2006). "Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des semiconducteurs chalcopyrites AgXY<sub>2</sub> (X=Al, Ga, In et Y=S, Se, Te) ", thèse de doctorat d'état en physique, université de Sidi Bel Abbes

# CONCLUSION

## GÉNÉRALE

- Dans ce travail nous avons utilisé les Calculs de Premiers Principes de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k, pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optique des composés  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ . Les calculs ont été réalisés en utilisant l'approximation du gradient généralisé LDA et GGA
- Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales du  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ . On a ainsi déterminé le paramètre de réseau et le module de compressibilité B en utilisant l'approximation GGA.
- Les résultats des propriétés structurales ont démontré le caractère décomposé  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$
- Les propriétés électroniques telles que la densité d'états montrent clairement le caractère semi-conducteur  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  vu l'existence d'un pseudo-gap au niveau de Fermi.
- Parmi les grandeurs déterminées figurent la densité d'états totale et partielle des composés  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ . Ces courbes ont donné une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales