

الشعبية الديمقراطية الجزائرية الجمهورية
République algérienne démocratique et populaire
العلمي والبحث العالي التعليم وزارة
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
بوشعيب بلحاج تموشنت عين جامعة
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département Sciences de la Matière



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique des Matériaux
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE
Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux
Thème

**Ab-initio Investigation des Propriétés Physiques, Electroniques et
Optiques du Chalcogenide Ternaire Cu_2SnTe_3**

Présenté Par : Rhusmane Tchiwerene Mohamed

Devant le jury composé de :

Dr. Touia Amina	MCA	Université de Ain Temouchent (UBBAT)	Présidente de Jury
Dr. Fekih Zakia	MCB	Université de Ain Temouchent (UBBAT)	Examinatrice
Dr. Bendahah Abla MAA		Université de Ain Temouchent (UBBAT)	Examinatrice
Dr. Benyahia Karima	MCA	Université de Ain Temouchent (UBBAT)	Encadrante

Année Universitaire 2021/2022

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*A mon adorable mère **INADIATE SARKI** qui a donné tant d'amour et a veillé sur moi tout au long de mon existence. Que Dieu te procure santé, bonheur et longévité*

*A mon cher et bien aimé père **RHOUSMANE TCHIWEREN** qui m'a orienté, soutenu et encouragé. Puisse Dieu te donne santé, bonheur et longévité*

*A mes sœurs et meilleures amies **FATIMATA RHOUSMANE CHAICHITA RHOUSMANE TAMOUMOUNE RHOUSMANE** ainsi qu'à toute ma famille*

*A ma chère **ZARA ALI ABAKAR**
A mon frère et meilleur ami **KHALID JACQUE***

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 le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.*

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

*Je tiens à remercier également **Dr. Fekih Zakia** 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'univers

Table des Matières

Introduction generale	9
I Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	12
I.1 Introduction.....	13
I.2 Equation de Schrödinger :	13
I.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer	14
I.2.2 L'approximation de Hartree-Fock.....	15
I.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	16
I.3.1 Premier théorème	16
I.3.2 Deuxième théorème.....	17
I.4 Les équations de Kohn-Sham	18
I.5 Fonctionnelle d'échange-corrélation	19
I.5.1 Approximation de la Densité Locale.....	20
I.5.2 L'Approximation de la Densité Locale de Spin LSDA	21
I.5.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	22
I.6 Résolution des équations de Kohn et Sham.....	22
I.6.1 Le cycle auto-cohérent	23
I.7 Bibliographie.....	25
II CHAPITRE II : Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (FP-LAPW)	26
II.1 Introduction.....	27
II.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	28
II.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :	30
II.3.1 Les bases de (FP-LAPW) :	30
II.3.2 Les rôles des énergies de linéarisation (EI).....	31
II.3.3 Le principe de la méthode FP-LAPW	32
II.4 Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW	33
II.5 Développement en orbitales locales.....	33
II.5.1 La méthode LAPW+LO	33
II.5.2 La méthode APW+lo.....	34
II.6 Description et utilisations du code <i>WIEN2K</i>	35
II.6.1 Initialisation :	36

II.6.2	Calcul auto-cohérent :	37
II.6.3	Détermination des propriétés :	37
II.7	Références	39
III	CHAPITRE III : Généralités sur le Matériau	40
III.1	Introduction.....	41
III.2	La Structure de Cu_2SnTe_3	42
III.2.1	Système orthorhombique	43
III.3	Zone de Brillouin	44
III.3.1	Zone de Brillouin de type orthorhombique.....	45
III.4	Synthèse du matériau.....	46
III.4.1	Caractérisation	47
III.5	Les Applications du Matériau	48
III.6	Références.....	50
IV	CHAPITRE : IV Résultats et Discussions.....	51
IV.1	Introduction.....	52
IV.1.1	Détails de calcul :	53
IV.2	Propriétés Structurales du Matériau Cu_2SnTe_3 :	55
IV.3	Propriétés Electroniques du Matériau	58
IV.3.1	Densité d'états totale et densités d'états partielles de Cu_2GeTe_3 :	58
IV.3.2	La structure de bande :	62
IV.4	Propriétés Optiques du Matériau.....	66
IV.4.1	Les fonctions diélectriques	66
IV.4.2	Indice de Réfraction et indice d'extinction :	68
IV.4.1	L'Absorption :	69
IV.4.2	Spectroscopie de perte d'énergie électronique EELS :	70
IV.4.3	La Conductivité optique	71
IV.5	Références	72
	Conclusion générale	73

Liste des Figures

Figure II-1 Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	23
Figure II-1 Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	30
Figure II-2 Organigramme de la Méthode FP-LAPW (code WIEN2)	38
Figure III-1 Diagramme de cellule unitaire de Cu_2SnTe_3	43
Figure III-2 différents modes de système orthorhombique	44
Figure III-3 Construction de Wigner-Seitz à deux dimensions.	44
Figure III-4 La Zone de Brillouin de la Structure Orthorhombique.....	46
Figure III-5 Spectre EDX des nanocristaux de Cu_2SnTe_3	47
Figure III-6 L'image SEM du nanocristal Cu_2SnTe_3	48
Figure IV-1 Structure orthorhombique de Cu_2SnTe_3	54
Figure IV-2 la courbe de variation de l'énergie totale E en fonction du volume de réseau en utilisant l'approximation LDA.	56
Figure IV-3 la courbe de variation de l'énergie totale E en fonction du volume de réseau en utilisant l'approximation GGA.	56
Figure IV-4 Densité d'états Partielle PDOS (Cu-s,p)	59
Figure IV-5 Densité d'états Partielle PDOS (Cu-d)	59
Figure IV-6 Densité d'états Partielle PDOS (Sn-s,p).....	60
Figure IV-7 Densité d'états Partielle PDOS (Sn-d)	60
Figure IV-8 Densité d'états Partielle PDOS (Te-s,p).....	61
Figure IV-9 Densité d'états Partielle PDOS (Te-d)	61
Figure IV-10 Densité d'états totale de Cu, Sn, Te et la densité totale de Cu_2SnTe_3	62
Figure IV-11 Densité d'états Totale de Cu_2SnTe_3	62
Figure IV-12 Structure de bande de Cu_2SnTe_3 en utilisant l'approximation GGA.....	63
Figure IV-13 Structure de bande de Cu_2SnTe_3 en utilisant l'approximation LDA.....	64
Figure IV-14 Variation de la bande interdite d'énergie des QD Cu_2SnTe_3 [3].....	64
Figure IV-15 Variation de la bande interdite d'énergie de Cu_2SnTe_3 [3].....	65
Figure IV-16 Fonction diélectrique optique reel et imaginaire suivant l'axe xx.....	67
Figure IV-17 Fonction diélectrique optique reel et imaginaire suivant l'axe yy.....	67
Figure IV-18 Fonction diélectrique optique réel et imaginaire suivant l'axe zz	68
Figure IV-19 Indices de réfraction le long des axes xx,yy et zz.....	69
Figure IV-20 Indices d'extinction le long des axes xx,yy et zz.....	69
Figure IV-21 Le coefficient d'absorption suivant les axes x,y et z	70
Figure IV-22 Spectroscopie de perte d'énergie électronique EELS le long des axes xx,yy et zz.....	71

Figure IV-23 La Conductivité optique le long des axes x,y et z.....	72
---	----

Liste des Tableaux

Tableau IV-1 Les valeurs de RMTmin× Kmax, K-point, K-point (optique), RMT de Cu, Sn et Te.....	53
Tableau IV-2 Les paramètres des réseaux (a_0 , b_0 , c_0) en (a , u), le groupe d'espace et le Volume ($a.u$) ³ de la structure Orthorhombique de Cu ₂ SnTe ₃	57
Tableau IV-3 Famille des éléments et configurations électroniques	58
Tableau IV-4 Le groupe d'espace, l'énergie de gap et l'énergie de Fermi de la structure Orthorhombique de Cu ₂ SnTe ₃ en utilisant les approximations LDA et GGA.	63

Résumé /Abstract /الملخص

Résumé : Des calculs de premiers principes sont effectués pour obtenir les propriétés structurales et électroniques chalcogénure ternaire Cu_2SnTe_3 . Nous avons appliqué l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Les résultats des propriétés structurales et électroniques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Abstract: Des calculs de premiers principes sont effectués pour obtenir les propriétés structurales et électroniques de la chalcogénure ternaire Cu_2SnTe_3 . Nous avons appliqué l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total dans le cadre de la théorie de la fonction de densité (DFT) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Les résultats des propriétés structurelles et électroniques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

الخلاصة:

يتم إجراء حسابات المبادئ الأولى للحصول على الخصائص الهيكلية والإلكترونية لعقار الكالكوجينيد الثلاثي Cu_2SnTe_3 . طبقنا نهج الموجة الخطية المعززة الكلية المحتملة في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) لـ Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). نتائج الخواص الإنشائية والإلكترونية متوافقة بشكل جيد مع النتائج التجريبية.

Introduction Générale

Les composés ternaires appartenant à la famille $\text{Cu}_2\text{-Sn-VI}_3$ ($\text{VI} = \text{S, Se, Te}$) possèdent des propriétés semi-conductrices et propriétés optoélectroniques, principalement dans des applications comme dispositifs photovoltaïques et acoustiques-optiques dans le proche infrarouge. Ces matériaux appartiennent aux composés de structure normale (II-IV-VI_3) dérivés du binaire II-VI semi-conducteurs, et ont des points de fusion bas qui diminuent avec l'augmentation du numéro atomique des anions [1]. Concernant le matériau Cu_2SnTe_3 , sa structure cristalline n'a pas été entièrement établie. L'analyse de la structure cristalline du composé Cu_2SnTe_3 au moyen de la méthode de Rietveld utilisant des données de diffraction des rayons X sur poudre a montré les absences systématiques ($hkl : h+k+l = 2n$) indiquent un réseau centré sur le corps. Un examen détaillé du modèle a établi que ce matériau est isomorphe avec d'autres composés [2] [3], qui cristallisent dans une cellule orthorhombique, groupe d'espace $\text{Imm}2$ (N° 44).

Dans ce travail, nous allons nous intéresser aux propriétés structurales, électroniques et optiques du chalcogénure ternaire Cu_2SnTe_3 au moyen du code wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits : semi empiriques, de tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales, Dans d'autres on a besoin que de la structure cristalline c'est les méthodes ab initio.

L'outil de base qui sert de « guide » à la technologie des semi - conducteurs est actuellement la modélisation et la simulation numérique. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou « des expériences virtuelles » qui peuvent prévoir le comportement des matériaux là où l'expérience réelle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimal. Parmi ces méthodes ab-

INTRODUCTION GENERALE

initio qui ont été développées pour ce but, on cite la méthode des ondes planes augmentées (A.P.W), la méthode des ondes planes augmentée linéarisées a potentiel total (FP-LAPW), la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W), la méthode du pseudo potentiel (P.M). Dans ce travail nous allons utiliser la méthode linéaire des ondes planes augmentées a potentiel totale (Linearized Augmented Plane Waves ou *LAPW*) qui est l'une des méthodes les plus performantes. Elle est incorporée dans le code du WIEN2k qui est employé aujourd'hui dans le monde entier par plus de 500 groupes de chercheurs pour étudier les propriétés cristallines à l'échelle atomique. De nos jours, des calculs de ce genre peuvent être effectués sur des ordinateurs suffisamment puissants pour des systèmes contenant environ 100 atomes par cellule unitaire [4]. Ils sont basés sur la méthode du potentiel total à ondes planes augmentées (et linéaires) + la méthode d'orbitales locales (full-potential (linearised) augmented 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 de 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 chalcogénure ternaire Cu_2SnTe_3 se formant dans une structure cristalline orthorhombique, a été synthétisé par réaction des éléments constitutifs avant recuit et densification par Spark Plasma Sintering. Les analyses structurales et chimiques ont été étudiées en utilisant la diffraction des rayons X sur poudre et le raffinement de Rietveld. Les propriétés de transport à basse température sont rapportées et indiquent que cette phase cubique a une conduction métallique et possède des valeurs de conductivité thermique relativement élevées avec une contribution de réseau relativement importante. Les résultats présentés visent à étendre la recherche sur les chalcogénures ternaires afin de faire avancer l'étude fondamentale de ces matériaux car ils continuent d'être d'un intérêt fondamental pour les applications thermoélectriques [5].

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 a potentiel totale (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 des différentes structures du matériau.

Références

- [1] « ARNAUD, P. Chimie physique (premier cycle) 5e édition Paris Dunod. 2001..».
- [2] «C. G. Van de Walle (Ed.), Physica. B 185 (1993) 118.».
- [3] «S. Kasap, P. Capper (Eds.), (2007).».
- [4] «Delgado, G. E., Mora, A. J., Marcano, G., & Rincón, C. (2008). 43(4), 433-4».
- [5] «Alzahrani, N., Hobbis, D., & Nolas, G. S. (2020). Journal of Solid State Chemistry, 290, 121566.».

I Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

1.1 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. 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. [1]

1.2 Equation 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 :

$$E\Psi = H\Psi \quad (1.1)$$

Avec

H : l'opérateur Hamiltonien du cristal.

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

E : L'énergie totale du système.

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \quad (1.2)$$

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

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

T_{NN} : est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} : est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

V_{NN} : est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

V_{eN} : est l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux.

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

($\hbar^2 = e^2 = m = \hbar\pi\epsilon_0 = 1$) ; on écrit ce Hamiltonien pour un système ayant N noyaux et n électrons

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_K^N \sum \frac{\nabla_K^2}{M_K} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_K^N \sum_L^N \frac{Z_K Z_L e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{KL}} + \sum_i^N \sum_K^N \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (1.3)$$

Où

m : la masse de l'électron.

r_{ij} : la distance entre l'électron i et l'électron j.

M_K : la masse du noyau.

R_{kl} : la distance entre le noyau k et le noyau l.

Z_k, Z_l : les nombres atomiques des noyaux k et l.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes hydrogénéoïdes. Dans tous les autres cas (systèmes poly-électriques), il faut recourir à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer. [1]

1.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau, avec une vue de simplifier l'équation de **Schrödinger (I.1)**. **Born et Oppenheimer** propose une approche **qui** sert à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, à cause de l'importante différence de masse entre les deux types de particules (noyaux et électrons). Tant que, les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement et sont considérés comme immobiles.

Grâce à cette approximation les noyaux sont fixes, de ce fait, l'énergie cinétique des noyaux disparaît ($T_n=0$) et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante ($V_{n-n}=Cste$).

Alors à partir de la relation (I.2) On définit le nouveau Hamiltonien nommé L'Hamiltonien électronique, comme suit :

$$\hat{H}_{el} = T_e + V_{e-n} + V_{ee} \quad (1.4)$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.5)$$

Donc, l'équation de **Schrödinger** se résumera à :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (1.6)$$

Cette double simplification de **Born-Oppenheimer** permet de réduire de manière significative le degré de complexité à la résolution de l'équation de **Schrödinger** (1.1) où le problème de résolution se réduit à celui du comportement des électrons, de sorte que ψ dépend seulement et explicitement des coordonnées spatiales des électrons (mono-électronique pour T_e , V_{e-n} et bi-électronique pour V_{e-e}). Malheureusement, la résolution analytique de cette équation (qui porte le nouveau nom équation électronique) reste encore trop complexe même par voie numérique, en raison du troisième terme qui décrivant l'ensemble des électrons en interaction mutuelle. Ce qui fait, le passage au deuxième niveau d'approximation est obligatoire pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation électronique pour les matériaux réels. Ces approximations ont localité généralement :

- Soit sur les fonctions d'ondes : la méthode d'**Hartree-Fock**, cette dernière fonctionne bien pour les molécules et les atomes, mais elle est moins précise pour l'état solide
- Soit sur l'**Hamiltonien** : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans lequel elle est bien adaptée pour le cas des solides. [2]

1.2.2 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer montre que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire l'équation stationnaire de Schrödinger (1.6)

En remplaçant l'hamiltonien H_e par son expression, la relation (1.6) devient :

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{i,j} + \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (1.7)$$

Cette dernière équation peut être résolue pour une seule particule. Les interactions n'existantes pas entre les électrons ($U_{ij}=0$), on peut décomposer, dans ces conditions,

l'équation (I.7) en un système de plusieurs équations. Cependant, il faut trouver un moyen mathématique qui permette de tenir compte des interactions électroniques tout en conservant le système d'électrons indépendant. Dans ce but, Hartree a introduit un champ extérieur dont lequel chaque électron peut se mouvoir indépendamment des autres.

Ainsi, l'hamiltonien peut être mis sous la forme suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \quad (I.8)$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron (i) vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(r_i) + \Omega_i(r_i) \quad (I.9)$$

$\Omega_i(r_i)$ représente l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons et $V(r_i)$ représente l'énergie potentielle de cet électron dans le champ moyen produit par tous les noyaux du cristal.

Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interactions des électrons, la forme de la fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons.

Par conséquent, l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons [3] :

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \prod_i^n \psi_i(r_i) \quad (I.10)$$

$$E_e = \sum_i^n E_i \quad (I.11)$$

1.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

1.3.1 Premier théorème

Ce théorème est à la base de la DFT et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental. [4]

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe une

Correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_{fond} . [5]

$$E = E_{\rho_{fond}} = F_{HK_{fond}} + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (I.12)$$

Avec $F_{HK_{fond}} = T[\rho] + V[\rho]$ (I.13)

Où : $F_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

I.3.2 Deuxième théorème

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$

$$E_{\rho_{fond}}(r) = MinE_{\rho} \quad (I.14)$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre Hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai ψ_t . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnelle dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{test} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad (I.15)$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(r)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant ? [6]

1.4 Les équations de Kohn-Sham

Kohn et **Sham** ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont identifié l'énergie de l'état fondamental et la densité de la fonctionnelle $E_{XC}[\rho]$ avec l'utilisation du principe variationnels. La forme de l'énergie fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit comme suit :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (I.16)$$

Avec :

T_0 : Représente l'énergie cinétique du système sans interaction.

V_H : le terme de **Hartree** (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons)

V_{XC} : Représente le terme qui comprend les effets de l'échange et de corrélation.

V_{ext} : Représente l'interaction coulombien des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Les états des électrons libres sont déterminés par le terme de **Hartree** et de l'énergie cinétique.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \int \frac{d^3 r_j}{[r_i r_j]} \rho(r_j) + V_{ext}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (I.17)$$

L'énergie d'échange et corrélation $V_{XC}[\rho]$ représente la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant et la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de **Hartree**.

La forme de l'équation de **Schrödinger** est comme suit :

Ou La fonctionnelle dérivée représente le potentiel d'échange et corrélation, il écrit sous la forme suivante :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (I.18)$$

La somme sur l'ensemble des orbitales occupées représente la densité de l'état fondamental, elle est donnée comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\psi(r)|^2 \quad (I.19)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I .18), appelés équations 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 formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

La résolution des équations de **Kohn et Sham** constitue la base des calculs **DFT**, ce pendant la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation du système réel $[\rho]$ est inconnu.

Cependant, quelques approximations ont été proposées. [7]

1.5 Fonctionnelle d'échange-corrélation

L'étude d'un solide peut être ramenée à la résolution d'équation de **Kohn et Sham**. Ce schéma idéal souffre toutefois d'un défaut majeur : on ne connaît pas la fonctionnelle d'échange-corrélation. Il est donc nécessaire d'en faire des approximations.

I.5.1 Approximation de la Densité Locale

En tout premier lieu vient l'approximation de la densité locale ou LDA. L'idée est de négliger l'impact des variations locales de la densité électronique sur l'énergie d'échange et corrélation. La contribution de la fonctionnelle d'énergie d'échange corrélation à l'énergie totale de système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion de gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. [8]

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I.20)$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange corrélation par électron dans un gaz d'électron homogène de densité électronique ρ . Cette quantité peut être séparée en contributions d'échange et de corrélation.

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})] \quad (I.21)$$

La partie échange est connue analytiquement et provient de la fonctionnelle formulée par **Dirac**.

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.22)$$

La partie corrélation $\varepsilon_C[\rho(\vec{r})]$ quant à elle, ne peut pas exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par **Wigner, Vosko-Wilk-Nussair, Perdew-Zunger** à l'aide de calculs **Monté Carlo** quantiques variationnels (**Variational Quantum Monté- Carlo VQMC**) effectué par **Ceperley et Alder**

L'approximation de la densité locale **LDA** ignore complètement les corrections d'échange – corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène. Cependant, la **LDA** est notamment efficace et son application aux atomes molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

I.5.2 L'Approximation de la Densité Locale de Spin LSDA

Khon et **Sham** ont utilisé LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à LSDA, pour tenir en compte l'énergie d'échange et corrélation. Il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle pour les deux densités de spin : haut et bas à savoir ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} qui désignent respectivement les densités d'électrons associés aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow). L'équation (I.23) se met sous cette forme [9] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.23)$$

Avec : $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$

Où $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de **Hartree-Fock**. [3]

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bons résultats pour décrire les propriétés structurales, c.-à-d. qu'elle permet de déterminer les variations d'énergie avec la structure cristalline bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité de solides et de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compressibilité isotrope. Mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes. [9]

1.5.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Un développement ultérieur dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $\nabla\rho$

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho] d^3\vec{r} \quad (1.22)$$

Il existe de nombreuses paramétrisations de la fonctionnelle ε_{XC}^{GGA} celles les plus utilisées sont les fonctionnelles proposées par Becke en 1988, Perdew et Wang en 1992 ou encore Perdew-Burke-Ernzerhof en 1996. [8]

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N.

1.6 Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de **Kohn** et **Sham** nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de **Kohn-Sham** (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (1.23)$$

Où les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de **Kohn** et **Sham** se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de **KS** pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

I.6.1 Le cycle auto-cohérent

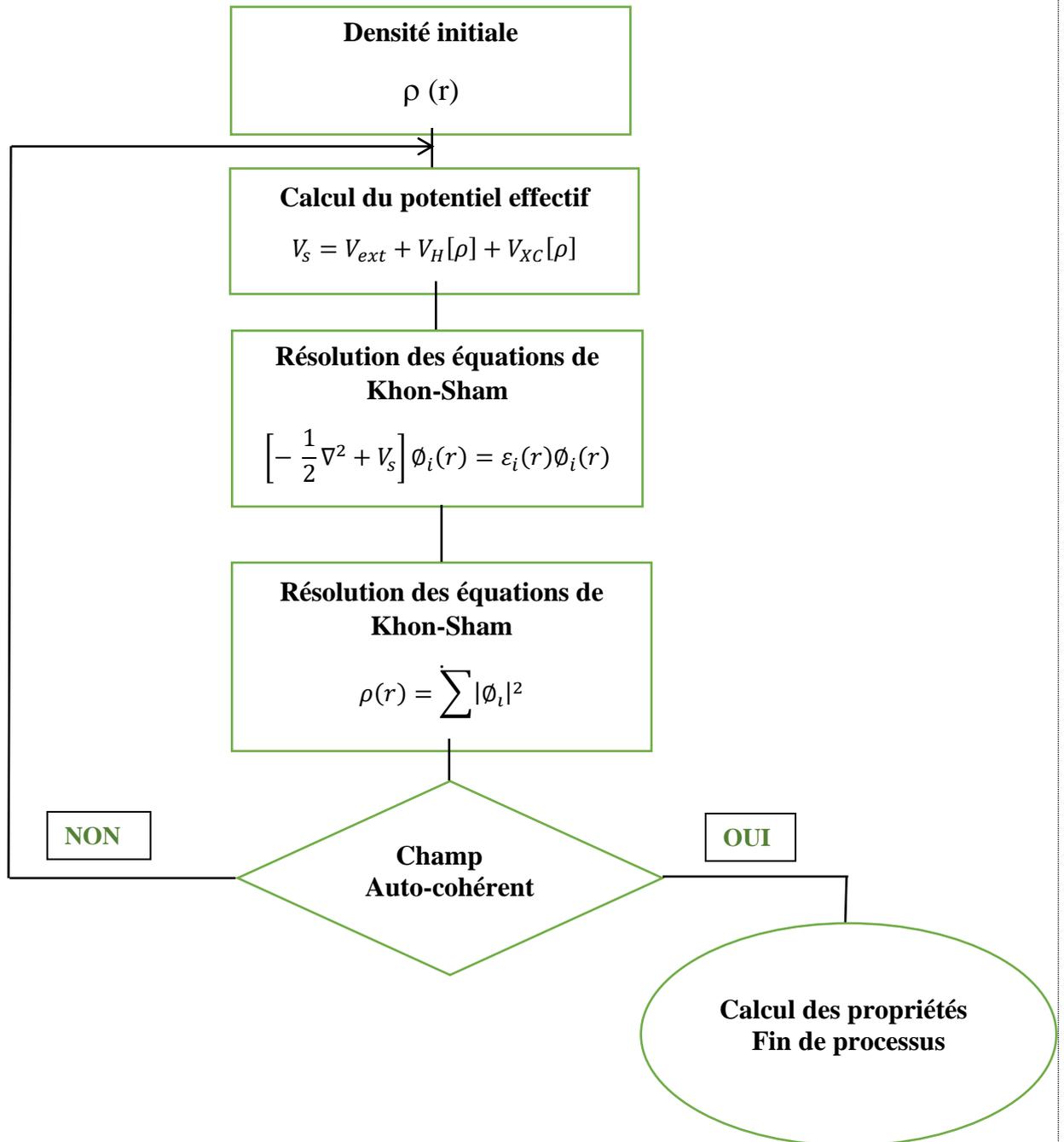


Figure I-1 Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent, nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir la figure I.1)

I.7 Bibliographie

- [1] «M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.».
- [2] «M. E. Lines and A. M. Glass. Clarendon Press edition, Oxford (1977).».
- [3] «M. Bornet, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik, Vol. 389 (1927) 457.».
- [4] «P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864(1964).».
- [5] «P. Hohenberg and W. Kohn , Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [6] «S. Y. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B 46 (1992) 12181.».
- [7] «J. P. Perdew, Phys. Rev. B 33, (1986) 8822.».
- [8] «S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair , Can. J. Phys. (1980) 58.».
- [9] «S.H.Vosko.L.Wilk, M.Nussair. J.Phys.58(8):1200-1211.1980.».
- [10] «J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B 45, (1992) 13244.».
- [11] «R. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohn, Phys. Rev. B 34 (1986) 1017.».

II CHAPITRE II : Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW)

II.1 Introduction

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales.

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater [2], donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

II.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (figure. II.1): région de cœur et région interstitielle, La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (II.1)$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante :

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

Où E_l : est l'énergie de linéarisation

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par **l'équation (II-2)** sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère [2] comme le montre l'équation suivante :

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

U_1 , U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions

radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsqu'elle est une valeur propre. [3]

Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (II.4)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} , sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie EL sont appelés les coefficients variationnels de la méthode **APW**. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (**APWs**).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(R)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_l(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote. Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [4] et Andersen [1].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

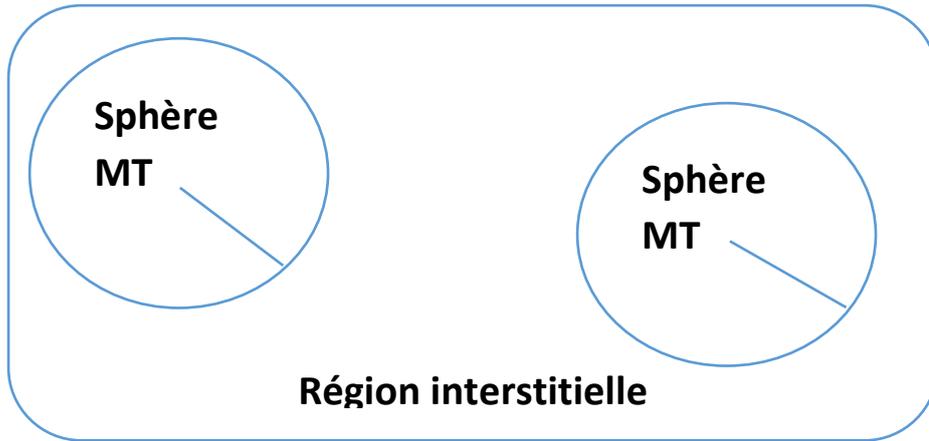


Figure II-1 Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

II.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

II.3.1 Les bases de (FP-LAPW) :

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_r(r) = rU_l(r) \quad (II.5)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (II.6)$$

Où :

A_l : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_l : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l .

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 de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (II.7)$$

Avec $0((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise. La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $0((E - E_l)^2)$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $0((E - E_l)^4)$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique aux deux parties.

Takeda et **Kubet** de [5] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{l_i} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour N=2 et E_{l_1} proche de E_{l_2} , tandis que pour N>2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. **Singh** [6] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.3.2 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Dans ce cas il faut choisir un paramètre E_l près du centre de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres. La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides. Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l . Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-

LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

II.3.3 Le principe de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [7] combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge.

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge.

Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tins, i.e. le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [8]. Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui se développe sous la forme suivante :

$$v(r) = \begin{cases} \sum_{lm} v_{lm}(r) y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \sum_k v_k(r) e^{ikr} & r > r_0 \end{cases} \quad (II.8)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \sum_k \rho_k(r) e^{ikr} & r > r_0 \end{cases} \quad (II.9)$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

II.4 Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

On peut les résumer en quelques points

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c.-à-d. suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales ;
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variationnel.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

II.5 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation [9]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [6] et les métaux de transition [10].

C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.5.1 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule

fenêtre d'énergie. **Singh** [11] a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'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 :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_{l,1} + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (II.8)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.5.2 La méthode APW+lo

Sjösted, Nordström et Singh [12] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « *APW+lo* » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « *APW+lo* » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants:

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_{lm}(r)) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (II.9)$$

➤ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (II.10)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW.

II.6 Description et utilisations du code **WIEN2K**

WIEN2K est un code de calcul développé par **Blaha, Schwartz et Luiz** [13] de l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990, il a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Les versions lancées plus tard sont nommées selon l'année de leurs parutions (*WIEN93, WIEN95 et WIEN97...etc*). Ce code de simulation est un programme informatique écrit en langage fortran et fonctionne sous un système d'exploitation **UNIX**, il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) et la méthode (**FP-LAPW**). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents et pour chaque calcul nous précisons les procédures importantes et qui sont les suivantes : **WIEN2K** est un code de calcul développé par **Blaha, Schwartz et Luiz** de l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990, il a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Les versions lancées plus tard sont nommées selon l'année de leurs parutions (*WIEN93, WIEN95 et WIEN97...etc*). Ce code de simulation est un programme informatique écrit en langage fortran et fonctionne sous un système d'exploitation **UNIX**, il est basé sur la

théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) et la méthode (**FP-LAPW**). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents et pour chaque calcul nous précisons les procédures importantes.

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles [14]:

- Les bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi,
- La densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X,
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure,
- Les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins,
- La polarisation des spins (structures ferro, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite,
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X,
- Les propriétés optiques.

II.6.1 Initialisation :

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génère [15]:

- **NN** : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
- **SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEM** : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.
- **DSART** : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.6.2 Calcul auto-cohérent :

Quand les étapes d'initialisation sont terminées, les processus de cycle SCF « Self Consistent Field » est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne « *run-lapw* », et pour les systèmes à spin polarisé la commande utilisée est « *runsp-lapw* ». Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes [16]:

- **LAPW0** : calcule le potentiel comme la somme du potentiel de coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation VXC et où la densité d'électrons totale comme input.
- **ORB**: Ce programme est à exécuter seulement à DFT+U (GGA+U ou LSDA+U), il calcule le potentiel dépendant des orbitales.
- **LAPW1**: Calcule les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et trouve par diagonalisation les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2**: Il détermine le niveau de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées de densité d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- **LCORE**: Calcule les états de cœur à l'intérieur des sphères M, en ne gardant que la partie sphérique du potentiel.
- **MIXER**: Calcule la nouvelle densité électronique en mélangeant les densités d'électrons pour l'itération suivante.

II.6.3 Détermination des propriétés :

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

II.7 Références

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975)..
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)..
- [3] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)..
- [4] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975)..
- [5] «T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).».
- [6] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991)..
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev.B 136 : 864,.
- [8] S.Blugel et G.Bihlmayer,(John von Neumann Institute for Computing, 2006).
- [9] O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, 1975..
- [10] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991)..
- [11] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388..
- [12] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15..
- [13] P. Blaha et al. WIEN97, Technical University. Vienna, (1997)..
- [14] Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. and Trickey S. B., Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990)..
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K 9 (2017)..
- [16] ABBOUD nour elhayet et BOBBOU ibtisseem mémoire master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2019)..

III CHAPITRE III : Généralités sur le Matériau

III.1 Introduction

Les chalcogénures binaires, ternaires et quaternaires jouent un rôle important en raison de leurs excellentes performances pour leurs applications dans divers domaines. Il existe de nombreux cristaux de chalcogénure binaires et ternaires qui peuvent être facilement dopés par des éléments de type n ou des éléments de type p pour augmenter la conductivité dans les applications thermoélectriques. Le terme « chalcogénure » vient du mot grec « chalcos ». Les chalcogénures sont des matériaux contenant principalement un ou deux éléments chalcogènes (par exemple, S, Se ou Te) et un ou plusieurs ions métalliques des éléments des groupes IVA et VA. Les chalcogénures sont des matériaux liés par covalence et peuvent être amorphes ou cristallins avec une bande interdite allant généralement de 0,0 à 3,5 eV. Ils sont transparents dans le domaine infrarouge, très différents des verres inorganiques traditionnels tels que la silice ou les silicates, qui sont opaques dans le même domaine [1].

Les composés ternaires appartenant à la famille $\text{Cu}_2\text{-Sn-VI}_3$ (VI = S, Se, Te) possèdent des propriétés semi-conductrices et propriétés optoélectroniques, principalement dans des applications comme dispositifs photovoltaïques et acoustiques-optiques dans le proche infrarouge. Ces matériaux appartiennent aux composés de structure normale (II-IV-VI₃) dérivés du binaire II-VI semi-conducteurs, et ont des points de fusion bas qui diminuent avec l'augmentation du numéro atomique d'anions. [2]

III.2 La Structure de Cu₂SnTe₃

Le composé ternaire Cu₂SnTe₃ appartient au quaternaire diamant semi-conducteur à composition universelle A^I₂B^{IV}C^{VI}₃ où

A^I = Cu, B^{IV} = Sn, C^{VI} = S, Se ou Te ; donc

A : est un élément du groupe 11, tel que le cuivre (Cu),

B : un est élément de groupe 14 tel que l'étain (Sn),

C : est un élément du groupe 16 tel que le Tellure (Te).

Les composants ont une configuration électronique suivante :

- Cu : 3d¹⁰ 4s¹
- Sn : 4d¹⁰ 5s² 5p²
- Te : 4d¹⁰ 5s² 5p⁴

Une recherche dans la base de données ICDD-PDF en utilisant le logiciel disponible avec le diffractomètre a été réalisé, et une phase connue présente en petite quantité ont été facilement identifiés : **SnTe**. Des pics supplémentaires de très faible intensité, a suggéré une cellule de symétrie inférieure à la cellule cubique rapportée pour **Palatnik** et al. Les pics correspondant à la phase d'intérêt, Cu₂SnTe₃, ont été complètement indexés dans une cellule orthorhombique à l'aide du programme DICVOL04. Les absences systématiques (hkl : h+k+l = 2n) indiquent un réseau centré sur le corps. Un examen détaillé du modèle a établi que ce matériau est isomorphe avec les composés Cu₃GeSe₃ et Cu₂GeTe₃, qui cristallisent dans une cellule orthorhombique, groupe d'espace Imm2 (N° 44). Cette cellule est liée à la cellule cubique rapportée par **Palatnik** et al. de la manière suivante [2] :

$$a_{ort} = 3\sqrt{2}/2a_{cub}, b_{ort} = \sqrt{2}/2a_{cub}, c_{ort} = a_{cub}, v_{ort} = 3/2v_{cub}$$

L'ensemble des données de diffraction de poudre de Cu₂SnTe₃ a été examiné au moyen du programme NBS * AIDS avec les résultats suivants : paramètres de cellule unitaire :

$$a = 12.838(1)\text{Å}, b = 4.271(1)\text{Å}, c = 6.044(1)\text{Å}$$

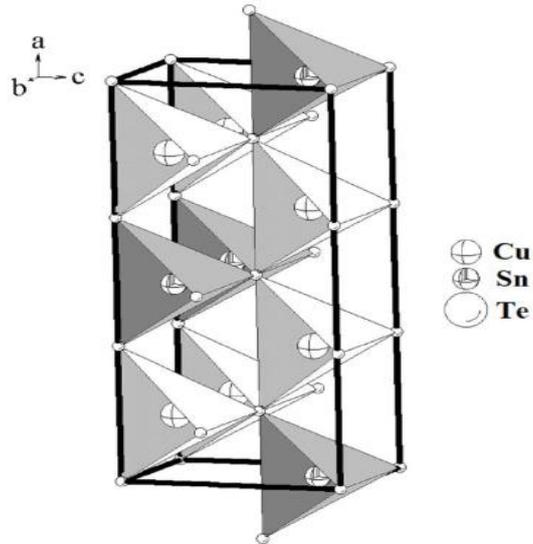


Figure III-1 Diagramme de cellule unitaire de Cu_2SnTe_3

III.2.1 Système orthorhombique

Il existe 4 modes possibles **P, C, I, F** tel montrer par la figure III.2.

Pour les réseaux orthorhombiques, la maille est définie par [3] :

$$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = \pi/2 \quad (\text{III .1})$$

$$a^* = 1/a, b^* = 1/b, c^* = 1/c, \quad \alpha^* = \beta^* = \gamma^* = \pi/2 \quad (\text{III .2})$$

Le calcul est ici immédiat et donne :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{III .3})$$

Le volume de la maille orthorhombique est : $v = a \cdot b \cdot c$ (III .4)

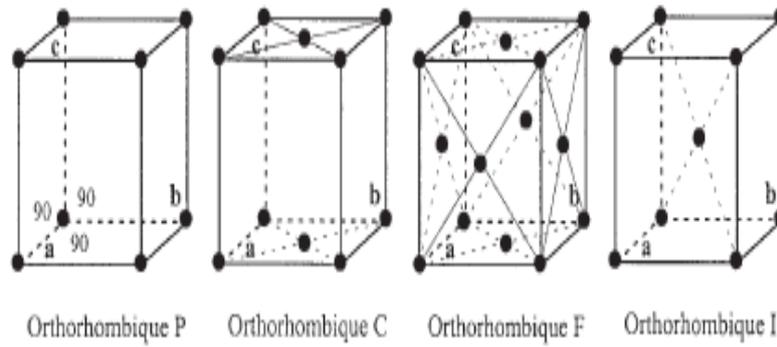


Figure III-2 différents modes de système orthorhombique

III.3 Zone de Brillouin

La cellule de Wigner-Seitz est la première maille primitive dans le réseau direct qui pave tout l'espace. Pour la construire, on part d'un point du réseau [4, 5] et on joint ce point à ses plus proches voisins par un segment; les plans médiateurs de ces segments définissent un polyèdre qui est appelé cellule de Wigner-Seitz. A deux dimensions, la cellule de Wigner-Seitz est un polygone, un carré pour le réseau carré, un hexagone pour le réseau triangulaire (figure III.3).

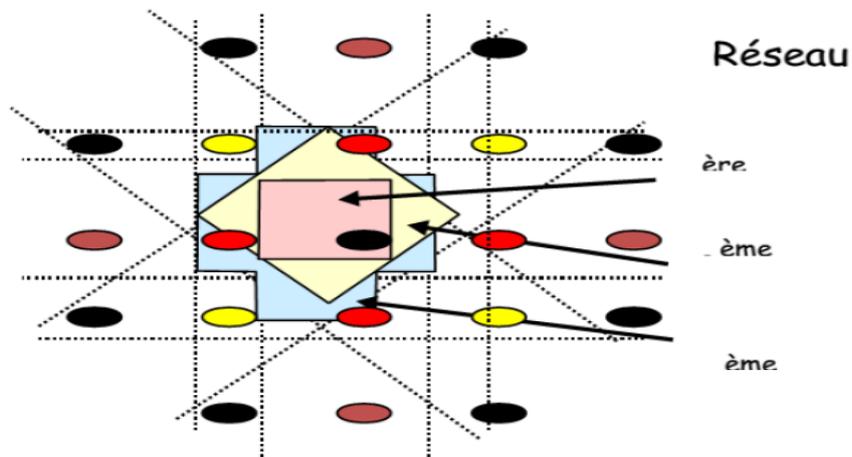


Figure III-3 Construction de Wigner-Seitz à deux dimensions.

La première zone de Brillouin, par définition est la maille équivalente de la maille W-S dans le réseau réciproque. La particularité de cette maille primitive est le fait qu'elle soit délimitée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs G . Tous les états propres possibles

sont caractérisés par un vecteur d'onde k dans cette maille primitive de l'espace réciproque. À l'intérieur de cette zone, les bandes sont continues tandis que ses limites sont de grande importance car chaque point représente un vecteur k où se produisent les diffractions de Bragg. Afin d'obtenir les propriétés telles que l'énergie totale, la densité de charge, etc., il est impératif d'intégrer sur les points k dans la zone de Brillouin. Pour une fonction $f_i(k)$ où i définit l'indice de bande, la valeur moyenne est :

$$f_i = \frac{1}{N_i} \sum_k f_i(k) = \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^2} \int f_i(k) dk \quad (III .5)$$

Avec Ω_{cell} est le volume de la maille primitive dans l'espace réel $\frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^2}$ le volume de la zone de Brillouin. Dans le cas des semi-conducteurs, ces sommes sont déterminées grâce à un échantillonnage des points k . Ainsi, il est possible de transformer l'intégration en une sommation sur l'échantillon choisi. De nombreuses procédures d'élection existent pour ces points, on citera à titre d'exemple **Baldereschi** [6] et **Chadi et Kohen** [7].

III.3.1 Zone de Brillouin de type 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 Γ a les coordonnées $(0, 0, 0)$.
- Le point R a les coordonnées $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
- Le Point S a les coordonnées $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.
- Le point T a les coordonnées $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
- Le point U a les coordonnées $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$.
- Le point X a les coordonnées $(\frac{1}{2}, 0, 0)$.
- Le point Y a les coordonnées $(0, \frac{1}{2}, 0)$.

- Le point Z a les coordonnées $(0,0,\frac{1}{2})$.

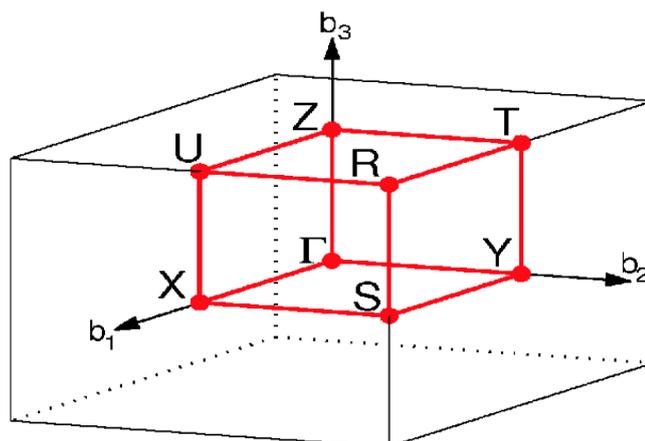


Figure III-4 La Zone de Brillouin de la Structure Orthorhombique.

III.4 Synthèse du matériau

L'échantillon a été préparé par la technique verticale de Bridgman-Stockbarger. Quantités stoechiométriques de **Cu**, **Sn** et **Te** ont été scellées dans des ampoules de quartz sous vide. Les ampoules ont été placées dans une zone multiple verticale fourneau. Initialement, ils ont été chauffés de la température ambiante à **1150°C** à une vitesse de **40 K/heure**. Le fondu Le mélange a été maintenu à cette température pendant **24 heures**. Afin d'assurer le mélange homogène, l'ampoule a été agitée périodiquement. Il a ensuite été refroidi à une vitesse de **10 K/heure** jusqu'à **800°C**, puis à **1 K/heure** jusqu'à **640°C**. La vitesse de refroidissement de 640 à 500°C était de 5 K/heure. Les lingots ont été recuits à cette température pendant **120 heures**. Le four a ensuite été éteint et le lingot a été refroidi à température ambiante. L'analyse chimique de l'échantillon a été réalisée avec un microscope électronique à balayage Hitachi **S-2500** (SEM) équipé d'un accessoire Kevex **EDX**. Trois régions différentes du lingot ont été scannées et les pourcentages atomiques moyens : **Cu** (33,86%), **Sn** (16,71%), **Te** (49,43%), ont donné un rapport atomique proche de la valeur idéale 2 :1 :3. Pour l'analyse aux rayons X, une petite quantité de l'échantillon a été broyée mécaniquement dans un mortier d'agate et pilon puis tamisé à **106 µm** pour obtenir une granulométrie homogène. La poudre fine résultante a été montée sur un support à fond zéro recouvert d'une fine couche de vaseline. Les données de diffraction des rayons X sur poudre ont été recueillies à **298 K**, en réflexion θ/θ à l'aide d'un diffractomètre Siemens **D5005** équipé d'un appareil à rayons X tube

(rayonnement $\text{CuK}\alpha$: $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$; 30kV , 15mA) et un monochromateur graphite à faisceau diffracté. [2]

III.4.1 Caractérisation

Les diagrammes de diffraction des rayons X (**XRD**) (**figure III.5**) ont été recueillis à l'aide d'un panalytical Diffractomètre X'pert (rayonnement $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). La microstructure des échantillons a été étudiée à l'aide d'un champ d'émission microscopie électronique à balayage (MEB, JSM-7800F, JEOL) et transmission Une étude en microscopie électronique (**MET**) a été réalisée à l'aide d'un JEOL Microscope 2100F (**figure III.6**). Le coefficient Seebeck et la conductivité électrique de granulés frittés ont été mesurés simultanément à l'aide d'un ZEM-3 instrument de 300 K à 823 K. La conductivité thermique (κ) a été calculée en utilisant $\kappa = \rho DCp$, où la diffusivité thermique (D) était mesurée à l'aide d'un instrument Netzsch LFA-467, et la densité de l'échantillon (ρ) a été mesuré à l'aide de la méthode d'Archimède. Valeur Dulong-Petit a été utilisé comme capacité thermique spécifique (Cp) et la concentration en porteurs a été obtenu en utilisant un système Hall fait maison. Les erreurs de notre électricité et la mesure du transport thermique sont estimées à 5% et 10%, respectivement, ce qui donne lieu à une erreur totale de 15 % sur zT. [9]

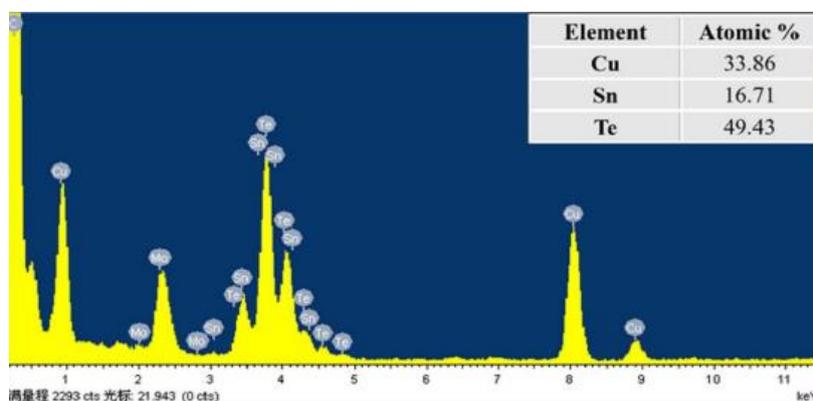
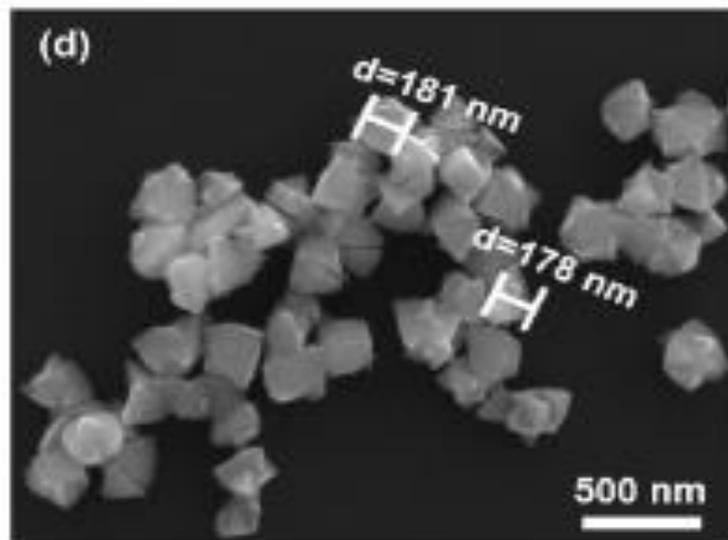


Figure III-5 Spectre EDX des nanocristaux de Cu_2SnTe_3

Figure III-6 L'image SEM du nanocrystal Cu_2SnTe_3 .

III.5 Les Applications du Matériau

Dans le domaine de la recherche en science des matériaux, de nombreux efforts ont été consacrés à ceux liés à la conversion de l'énergie, principalement axés sur la conversion de l'énergie solaire en d'autres formes d'énergie telles que les matériaux biréfringents électriques, thermiques, chimiques et IR. Les matériaux qui peuvent effectuer une conversion d'énergie dans la gamme de rayonnement infrarouge moyen et lointain (IR) sont particulièrement intéressants. Ces matériaux peuvent être utilisés dans une variété d'applications civiles et militaires telles que les capteurs infrarouges, les communications optiques, la technologie d'imagerie et la télédétection, la surveillance atmosphérique, le guidage radar et laser, les modulateurs de fréquence laser, et la visualisation médicale. Les matériaux avec des écarts d'énergie étroits et contenant des éléments lourds, qui peuvent être plus efficaces dans la conversion thermoélectrique, sont activement étudiés [1].

Les matériaux ternaires et multicouches de type chalcogénure de semi-conducteur attirent actuellement l'attention des chercheurs en raison de leurs excellentes applications [10, 11]:

- **Propriétés Thermoélectriques et Optiques** : Les matériaux thermoélectriques sont des composés capables de convertir un gradient de température en une différence de potentiel électrique (c'est l'effet Seebeck qui permet la génération d'électricité) et inversement (c'est l'effet Peltier, qui permet la réfrigération). Dans le contexte énergétique actuel où la déperdition de chaleur dans les activités humaines (industrie,

secteur automobile...) est responsable d'un gâchis énergétique considérable (plusieurs dizaines de pourcent selon les secteurs), le développement de matériaux thermoélectriques apparaît comme une solution intéressante. Outre la récupération de chaleur, l'application des matériaux thermoélectriques dans le domaine de la réfrigération dont la démocratisation mondiale ne fait que progresser, permettrait la fabrication de dispositifs silencieux et dépourvus de gaz polluants.

- **Matériaux Optiques Non Linéaires : L'optique Non Linéaire (ONL):** concerne les phénomènes liés à la modification des propriétés optiques d'un matériau soumis à un rayonnement de forte intensité L'ONL reste aujourd'hui un domaine actif et vivant. Le champ de ses applications est aussi large que la diversité de ses phénomènes et ses répercussions sont aussi grandes en recherche fondamentale que dans le monde industriel. Par ailleurs, l'ONL concerne un large domaine d'applications dans les matériaux pour le traitement tout optique du signal. Aujourd'hui, on trouve, sur le marché, des commutateurs, des modulateurs, des amplificateurs optiques ou électro-optiques dont les principes reposent sur l'utilisation des phénomènes ONL.
- **Propriétés Thermoélectrique et Cellule photovoltaïque :** L'énergie solaire photovoltaïque est une source d'énergie propre qui permet la conversion directe du rayonnement solaire en électricité par effet photovoltaïque. Le système ainsi étudié est appelé dispositif hybride photovoltaïque-thermoélectrique, combinant simultanément l'effet photovoltaïque et l'effet Peltier.

Ces composés ternaires ont été largement étudiés principalement parce qu'ils ont des applications potentielles telles que les dispositifs proches infrarouges du photovoltaïque [12], Batteries Li-ion [13, 14], thermoélectriques [15], et dans les dispositifs acousto-optiques [16].

III.6 Références

- O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975)..
- J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)..
- J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)..
- D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975)..
- «T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).».
- D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991)..
- P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev.B 136 : 864,.
- S.Blugel et G.Bihlmayer,(John von Neumann Institute for Computing, 2006).
- O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, 1975..
- D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991)..
- D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388..
- E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15..
- P. Blaha et al. WIEN97, Technical University. Vienna, (1997)..
- Blaha P., Schwarz K.,Sorintin P. and Trickey S. B., Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990)..
- P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K 9 (2017)..
- ABBOUD nour elhayet et BOBBOU ibtissem mémoire master,Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem,(2019)..

IV CHAPITRE : IV Résultats et Discussions

IV.1 Introduction

Ce chapitre traite les différents résultats obtenus, concernant les propriétés structurales électroniques et optiques du semi-conducteur **Cu₂SnTe₃**. A cet effet, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Nous avons vu précédemment des études sur les propriétés structurales qui ont été étudiées par **Delgado et al.** Par **Villarreal** et par **Rivet** et les propriétés électriques et optiques de ce composé ont été étudiées par **Fernández**. D'autres part, d'autres propriétés ne sont pas été encore étudiées tels que les propriétés thermodynamiques, et les propriétés électronique ...etc.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques, et optiques du matériau **Cu₂SnTe₃**.

IV.1.1 Détails de calcul :

La première étape dans ce calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres d'entre. 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 cutoff (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 suivantes :

- ✓ 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. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau (IV.1).

Tableau IV-1 Les valeurs de $R_{MT}^{min} \times K_{\max}$, K-point, K-point (optique), RMT de Cu, Sn et Te

Composé	$R_{MT}^{min} \times K_{\max}$	K-point	R _{MT} de Cu	R _{MT} de Sn	R _{MT} de Te
Cu ₂ SnTe ₃	8	1000	2.3500	2.4300	2.3500

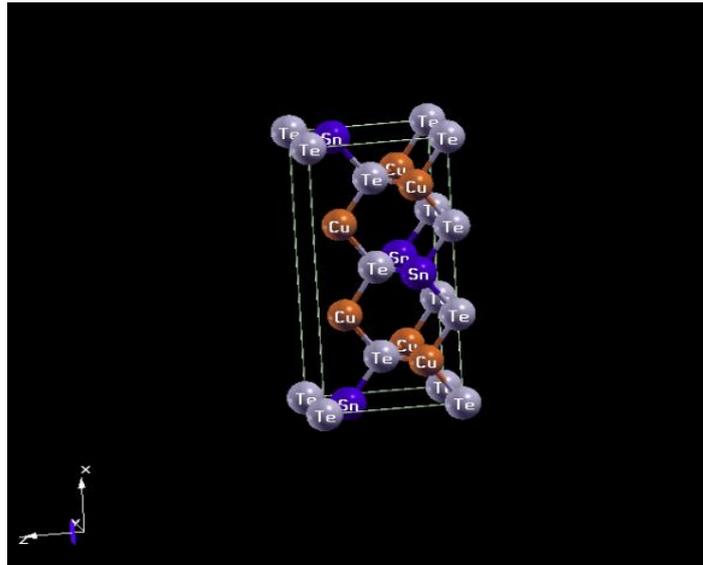


Figure IV-1 Structure orthorhombique de Cu₂SnTe₃

IV.2 Propriétés Structurales du Matériau Cu₂SnTe₃ :

L'optimisation structurale nécessite la détermination de l'état fondamental, le procédé d'itérations 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 en fonction du volume par l'équation (IV. 1). Cependant, la détermination de ces propriétés, tel que le paramètre du réseau d'équilibre, 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 [1] donnée par la formule suivante :

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

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 $E_{tot}(V)$:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B'} \right)^{-1/B'} \quad (IV .2)$$

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

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV .3)$$

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

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (IV .4)$$

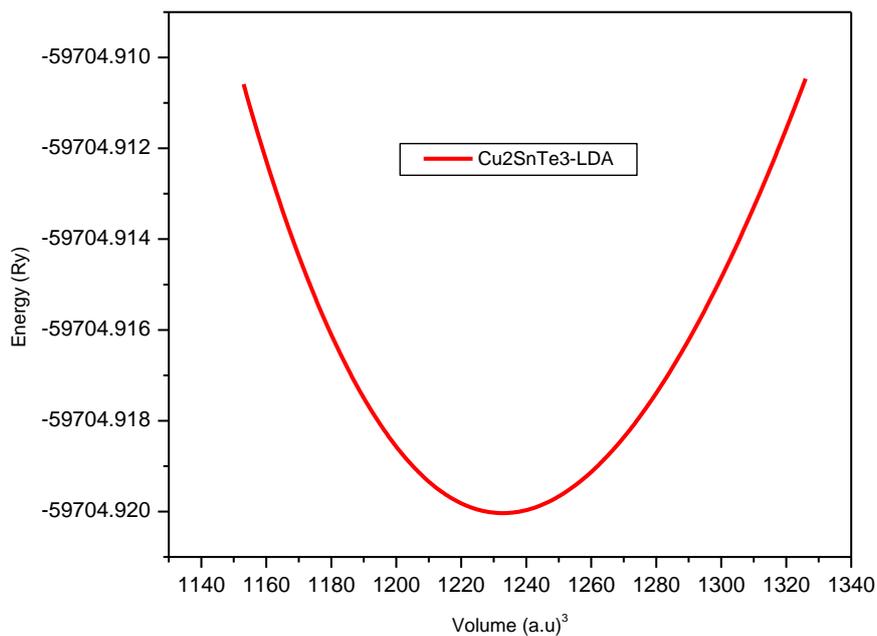


Figure IV-2 la courbe de variation de l'énergie totale E en fonction du volume de réseau en utilisant l'approximation LDA.

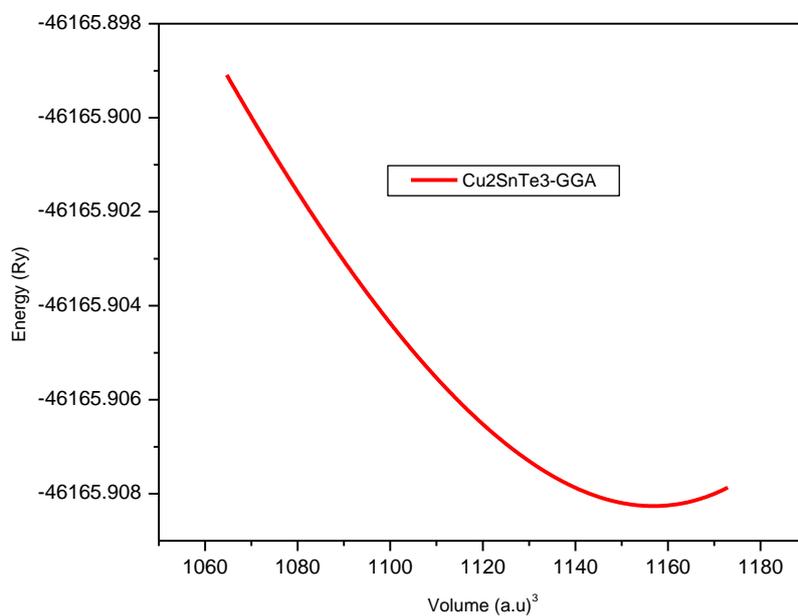


Figure IV-3 la courbe de variation de l'énergie totale E en fonction du volume de réseau en utilisant l'approximation GGA.

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi que sa dérivé, et l'énergie totale du composé **Cu₂SnTe₃**, sont rassemblés dans le tableau (IV.2).

Tableau IV-2 Les paramètres des réseaux (*a*0, *b*0, *c*0) en (a. u), le groupe d'espace et le Volume (a.u)³ de la structure Orthorhombique de Cu₂SnTe₃.

	a (a.u)	b (a.u)	c (a.u)	B(GPa)	BP	V (a.u)³	E0
Our Calc Murnaghan	20.994	8.012	10.950	46.5221 ^{lda}	5.3836 ^{lda}	1232.8017 ^{lda}	-59704.920034 ^{lda}
	21.224	8.163	10.990	49.2349 ^{gga}	12.7520 ^{gga}	1156.8781 ^{gga}	-46165.908261 ^{gga}
Our Calc Birch-Murnaghan	20.981	8.001	10.930	46.6257 ^{lda}	5.3777 ^{lda}	1232.7969 ^{lda}	-59704.920036 ^{lda}
	21.223	8.163	10.989	49.2886 ^{gga}	8.5084 ^{gga}	1156.1466 ^{gga}	-46165.908254 ^{gga}
Exp	24.268 ¹	8.073 ¹	11.425 ¹	/	/	/	/
Other	24.751 ²	8.336 ²	11.425 ²	/	/	/	/

IV.3 Propriétés Electroniques du Matériau

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 matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

Tableau IV-3 Famille des éléments et configurations électroniques

Elément chimique	Famille d'élément	Configuration électronique
Cuivre (Cu)	Métaux de transition	$3d^{10} 4s^1$
Etain (Sn)	Métaux pauvre	$4d^{10} 5s^2 5p^2$
Tellure (Te)	Metalloïde	$4d^{10} 5s^2 5p^4$

IV.3.1 Densité d'états totale et densités d'états partielles de Cu_2GeTe_3 :

Pour savoir la nature des liaisons chimique dans le matériau **Cu_2SnTe_3** et les transitions électroniques qui peut avoir lieu nous avons calculé La densité d'état totale du matériau **Cu_2SnTe_3**

Pour comprendre en détail la densité totale nous avons calculé les densités d'états partielles PDOS de chaque élément constituant le matériau **Cu_2SnTe_3** .

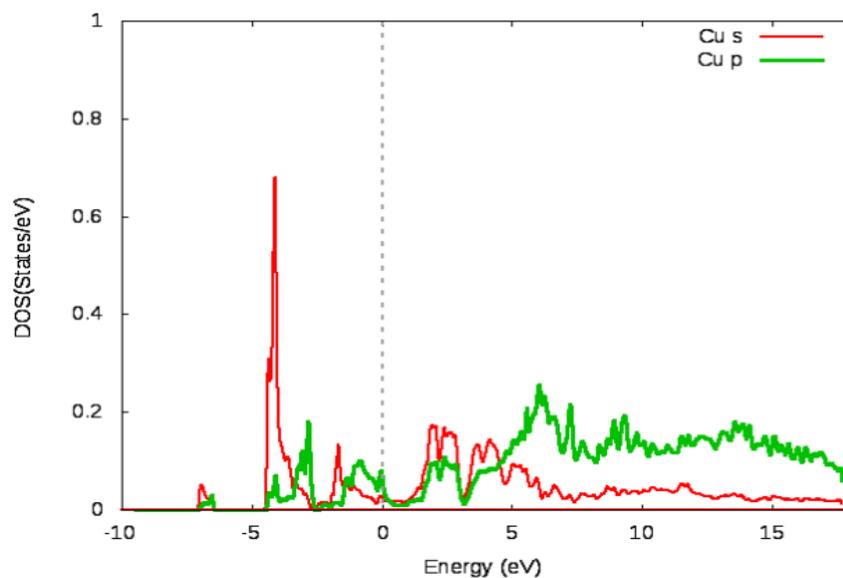


Figure IV-4 Densité d'états Partielle PDOS (Cu-s,p)

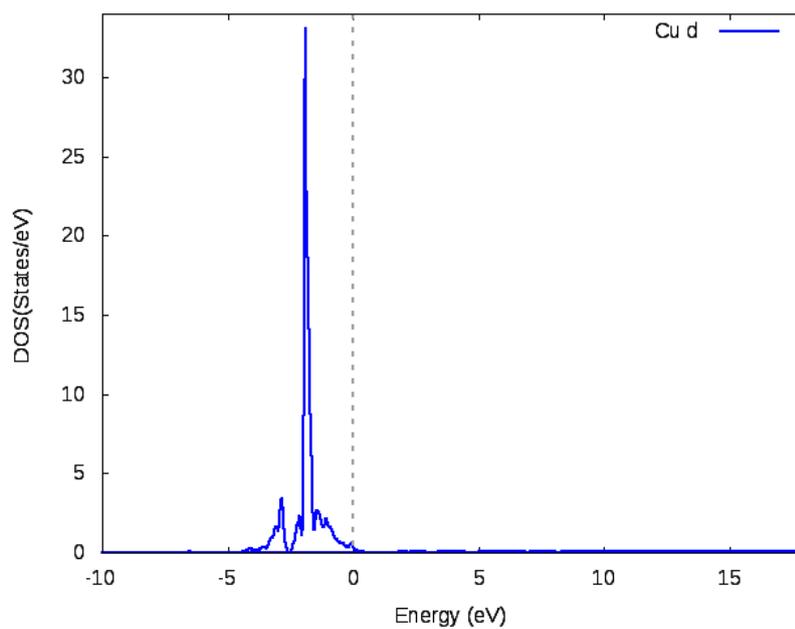


Figure IV-5 Densité d'états Partielle PDOS (Cu-d)

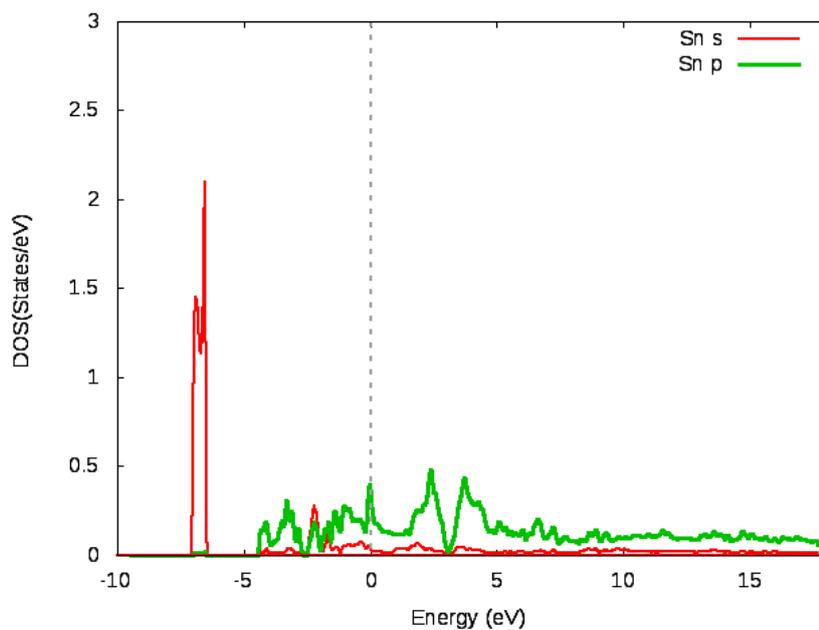


Figure IV-6 Densité d'états Partielle PDOS (Sn-s,p)

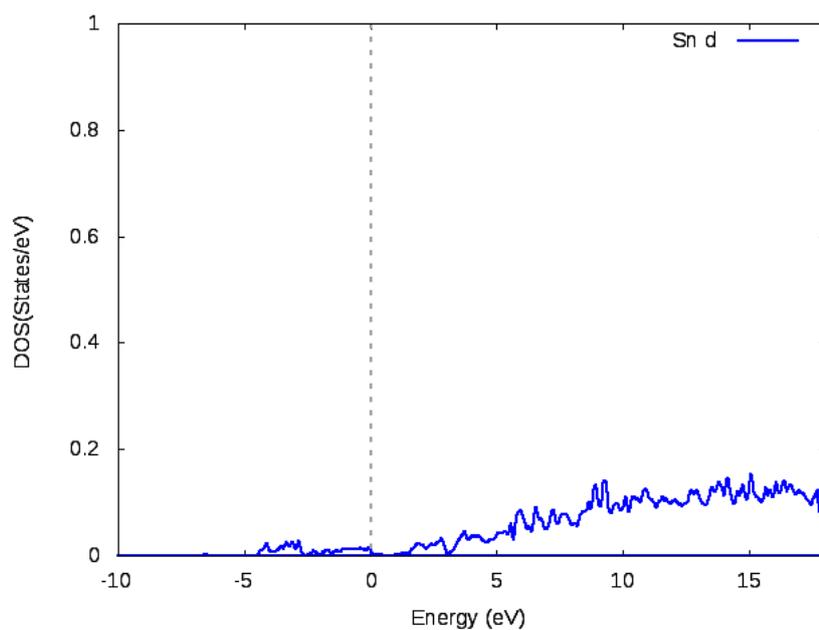


Figure IV-7 Densité d'états Partielle PDOS (Sn-d)

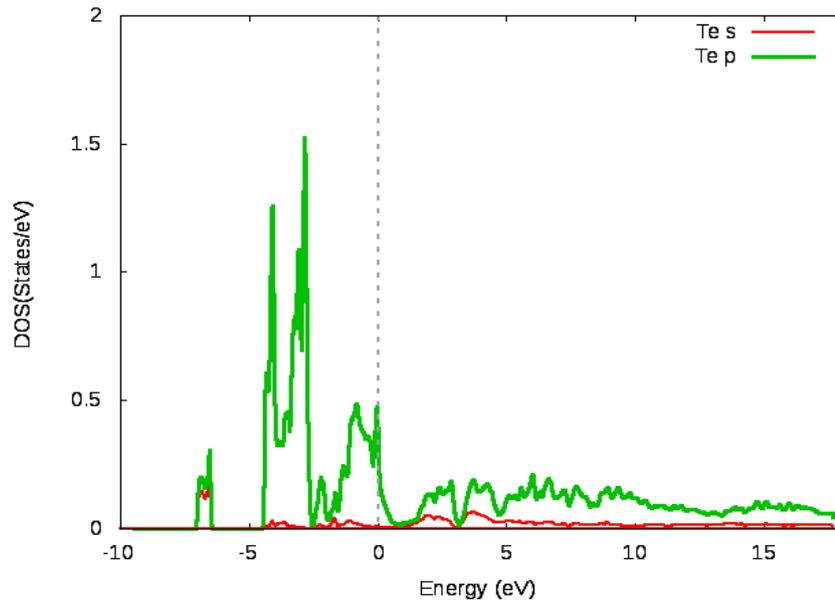


Figure IV-8 Densité d'états Partielle PDOS (Te-s,p)

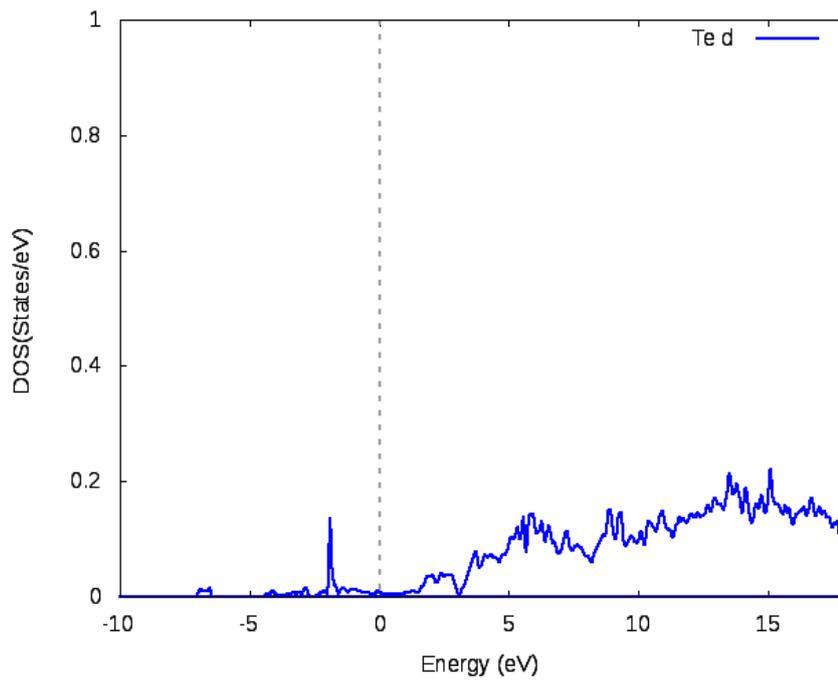


Figure IV-9 Densité d'états Partielle PDOS (Te-d)

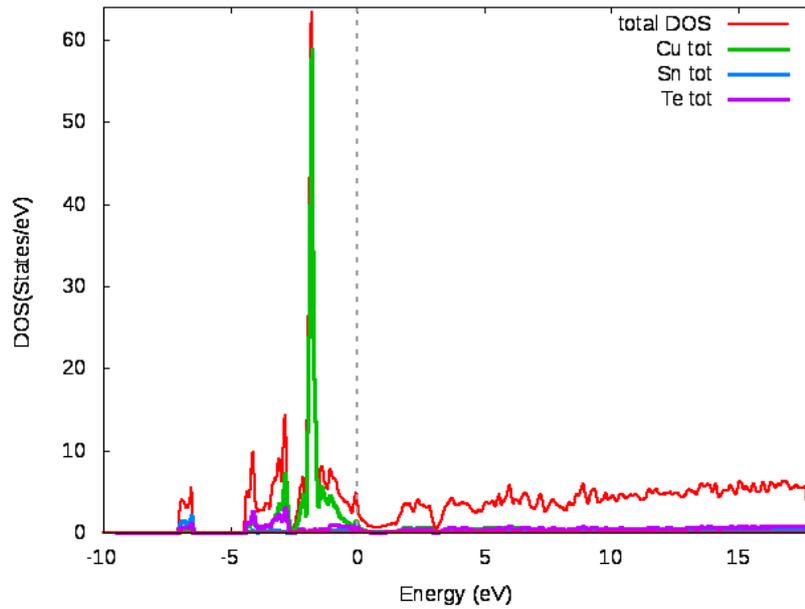


Figure IV-10 Densité d'états totale de Cu, Sn, Te et la densité totale de Cu₂SnTe₃

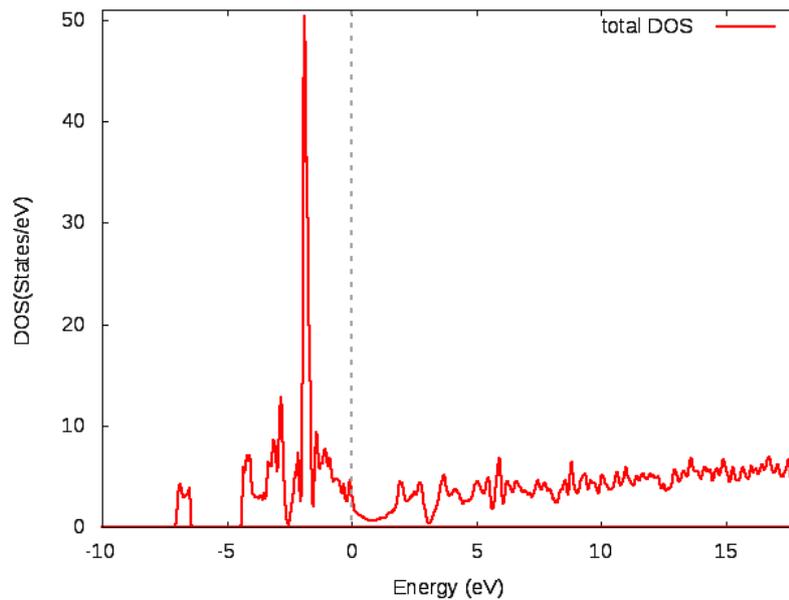


Figure IV-11 Densité d'états Totale de Cu₂SnTe₃

IV.3.2 La structure de bande :

La structure électronique des matériaux est cruciale pour la compréhension fondamentale de leurs propriétés physiques. Les résultats calculés pour les structures de bande sont présentés sur la figure **IV.13**.

Le tableau **IV:4** montre la comparaison entre les bandes interdites directes calculées (E_g) avec d'autres valeurs théoriques.

Tableau IV-4 Le groupe d'espace, l'énergie de gap et l'énergie de Fermi de la structure Orthorhombique de Cu₂SnTe₃ en utilisant les approximations LDA et GGA.

Structure	E _g (eV)	E _F (Ry)	Références
Orthorhombique Lmm2(N°44)	0.0641 ^{gga}	0.17545 ^{gga}	Our Calc
	0.0407 ^{lda}	0.30750 ^{lda}	Our Calc
	0.091 [4]	/	Other calc (VASP)

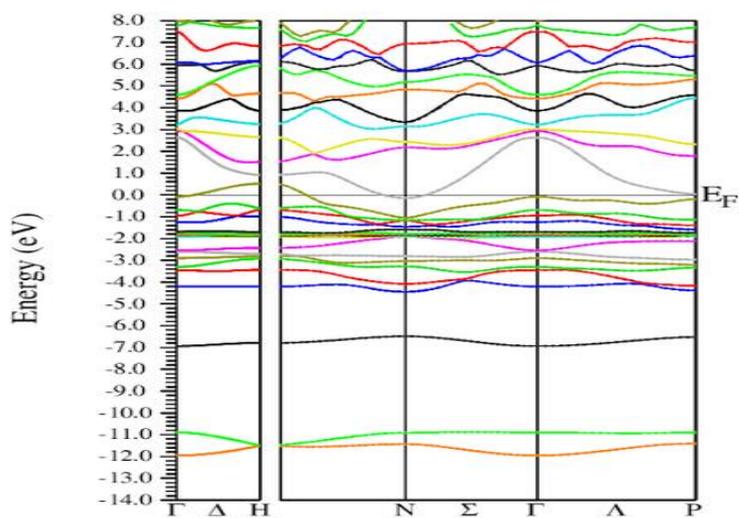


Figure IV-12 Structure de bande de Cu₂SnTe₃ en utilisant l'approximation GGA

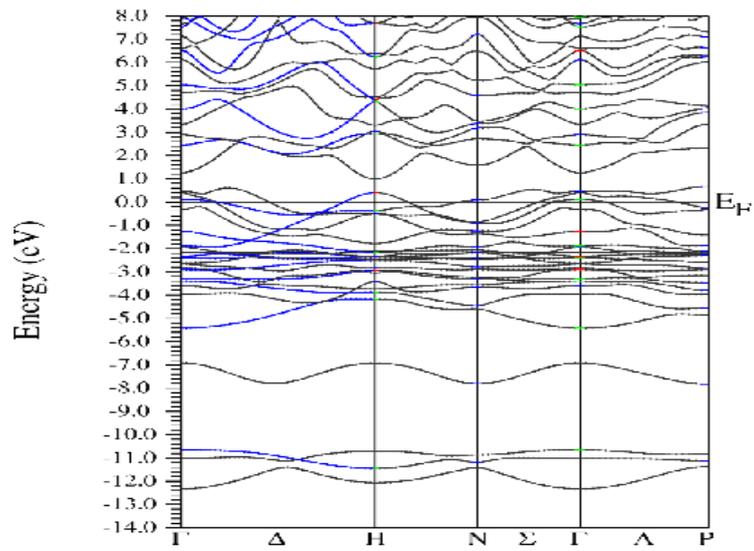


Figure IV-13 Structure de bande de Cu₂SnTe₃ en utilisant l'approximation LDA

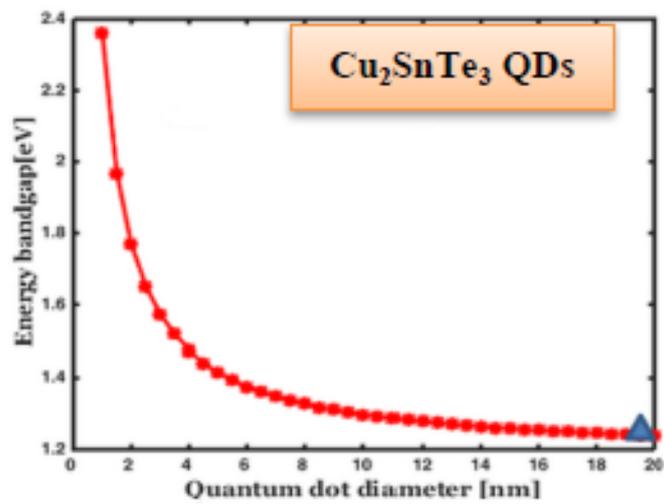


Figure IV-14 Variation de la bande interdite d'énergie des QD Cu₂SnTe₃ [3]

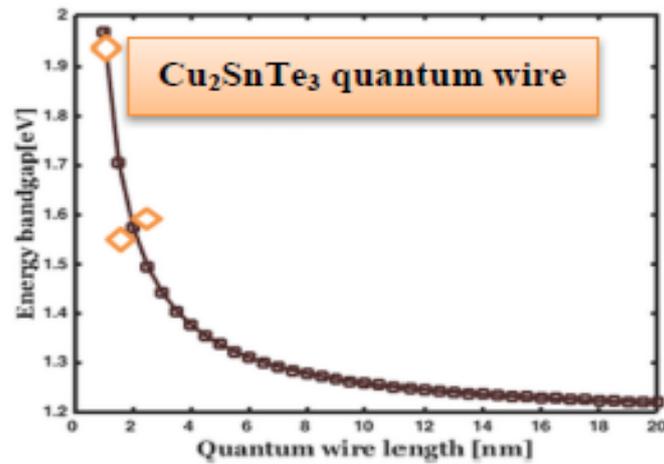


Figure IV-15 Variation de la bande interdite d'énergie de Cu_2SnTe_3 [3]

Les Fig. IV.4 & IV.5 montrent une lente diminution de la bande interdite d'énergie avec une augmentation de la taille du nanomatériau semi-conducteur Cu_2SnTe_3

Le niveau de Fermi est caractérisé par un petit gap de valeur : 0.0407 eV et 0.0641eV en utilisant les approximations LDA et GGA, respectivement, ce qui donne un caractère semi-conducteur au matériau Cu_2SnTe_3 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 Sn-p. cependant avec une très faible contribution des états Sn-d et des états Te-p, la bande de conduction est caractérisée par une forte hybridation des états Cu-p-s et Sn-p-s et Te-p-s. Par contre la contribution des états Cu-d trop faible dans a bande de conduction.

IV.4 Propriétés Optiques du Matériau

IV.4.1 Les fonctions diélectriques

L'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique noté $\varepsilon(\omega)$, qui peut être décomposée en partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ [5] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV .5})$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique s'écrit sous la forme [6]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} [\langle \psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{r} | \psi_k^v \rangle]^2 \delta(E_k^c + E_k^v + \hbar\omega) \quad (\text{IV .6})$$

Où e est la charge de l'électron et ω est la fréquence des photons incidents, Ω 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, ψ_k^c et ψ_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 [7, 8]:

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

Où P implique la valeur principale de l'intégrale.

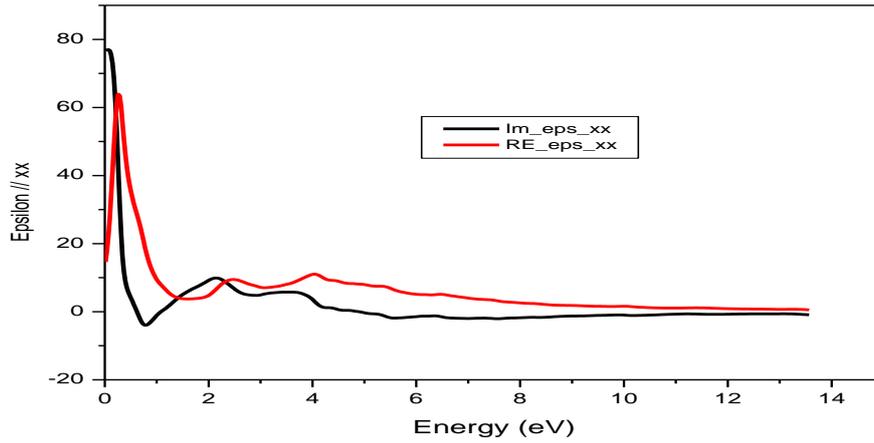


Figure IV-16 Fonction diélectrique optique reel et imaginaire suivant l'axe xx

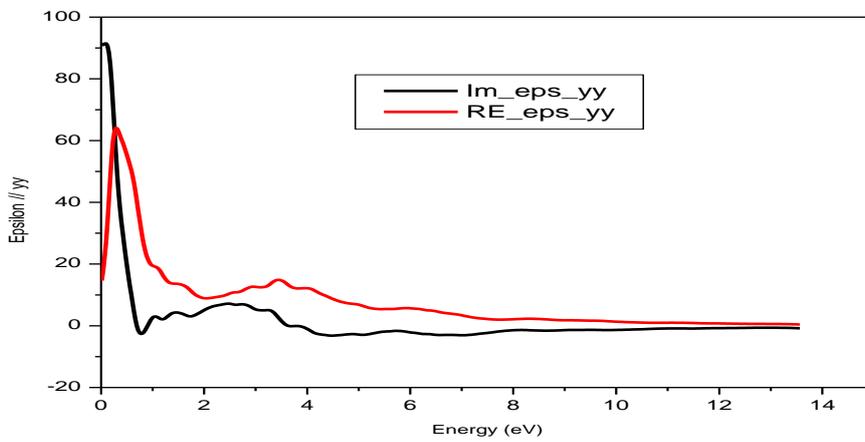


Figure IV-17 Fonction diélectrique optique reel et imaginaire suivant l'axe yy

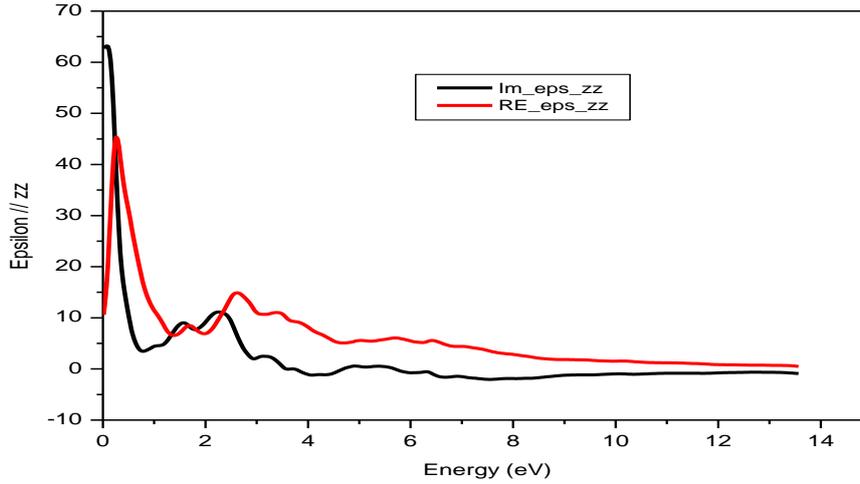


Figure IV-18 Fonction diélectrique optique réel et imaginaire suivant l'axe zz

Dans les Figures (IV. 16), (IV.17), (IV.18) nous présentons les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie suivant les trois directions (xx), (yy) et (zz). La quantité mesurable la plus importante de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, est sa valeur limite par rapport à la fréquence zéro $\epsilon_1(0)$, qui est la constante diélectrique statique et qui dépend fortement de la valeur du gap E_g liée à l'indice de réfraction n .

IV.4.2 Indice de Réfraction et indice d'extinction :

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 :

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

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

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (IV .9)$$

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 :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{IV .10})$$

Les Figures IV.15 et IV.16 représentent l'indice de réfraction $n(\omega)$ et l'indice d'extinction $k(\omega)$ le long des axes ox , oy et oz pour le matériau **Cu₂SnTe₃**

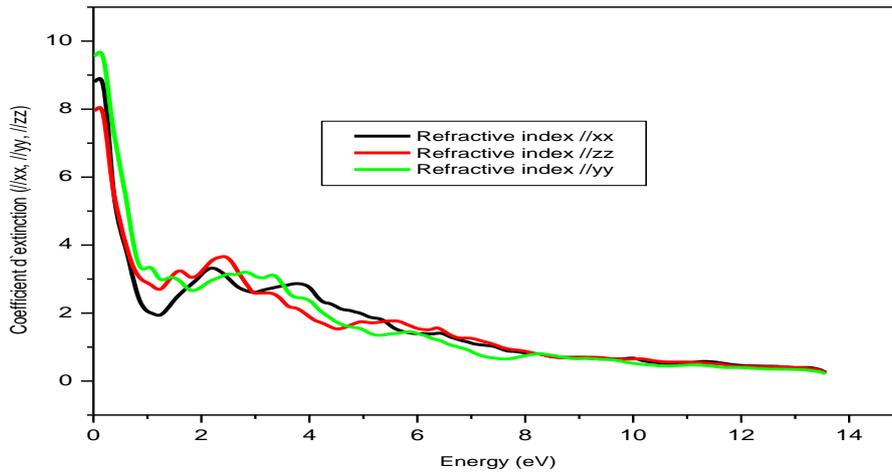


Figure IV-19 Indices de réfraction le long des axes xx,yy et zz

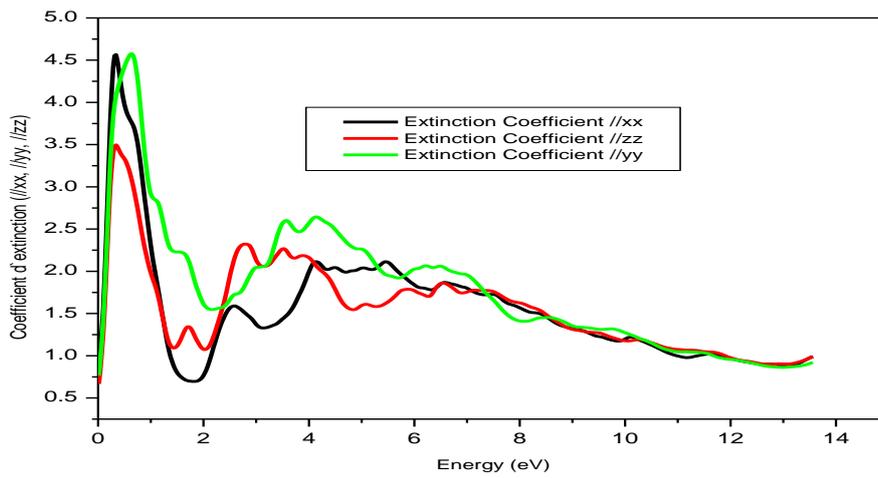


Figure IV-20 Indices d'extinction le long des axes xx,yy et zz

IV.4.1 L'Absorption :

Le coefficient d'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 :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega k(\omega) \quad (IV .11)$$

Les spectres du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ calculés et indiqués dans la figure IV.17

La figure IV.17 montre qu'il y a une forte absorption entre 1.898 eV et 14 eV

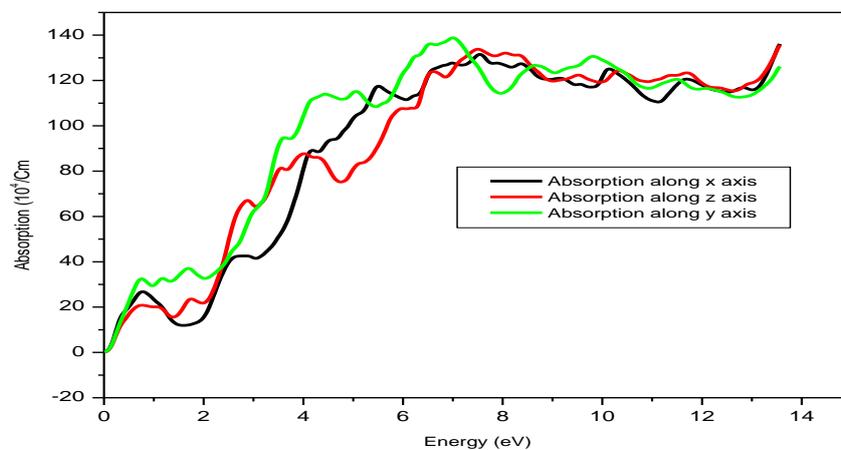


Figure IV-21 Le coefficient d'absorption suivant les axes x,y et z

IV.4.2 Spectroscopie de perte d'énergie électronique EELS :

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) est basée sur la diffusion inélastique des électrons traversant un milieu. Les électrons incidents peuvent exciter les électrons du milieu traversé, soit de manière collective, soit de manière individuelle. Le spectre de perte d'énergie des électrons incidents nous renseigne sur la structure électronique du milieu traversé et donné par l'équation suivante :

$$\Delta E_{loss} = - \int F_{ind} \cdot dr \quad (IV .12)$$

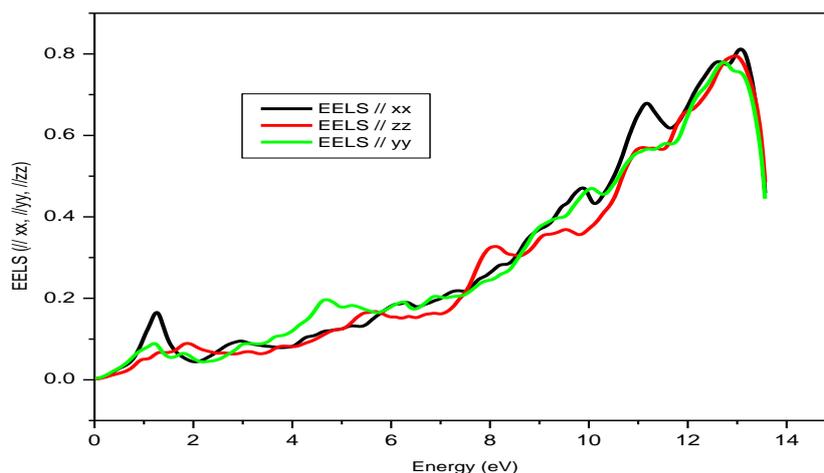


Figure IV-22 Spectroscopie de perte d'énergie électronique EELS le long des axes xx,yy et zz

IV.4.3 La Conductivité optique

La conductivité optique est dérivée à partir de la fonction diélectrique. Elle est donnée par l'équation suivante [11] :

$$\kappa(\omega) = -(i\omega / 4\pi)\varepsilon(\omega) \quad (\text{IV} .13)$$

La Figure **IV.19** représente les spectres de conductivité optique $\kappa(\omega)$

Plusieurs pics critiques sont présentés dans la courbe caractéristique $\kappa(\omega)$ (Voir Figure **IV.19**), qui varient en conformité avec la bande interdite d'énergie et correspondent aux excitations Plasmon en vrac provoquées par les électrons qui passent de la valence à la bande de conduction.

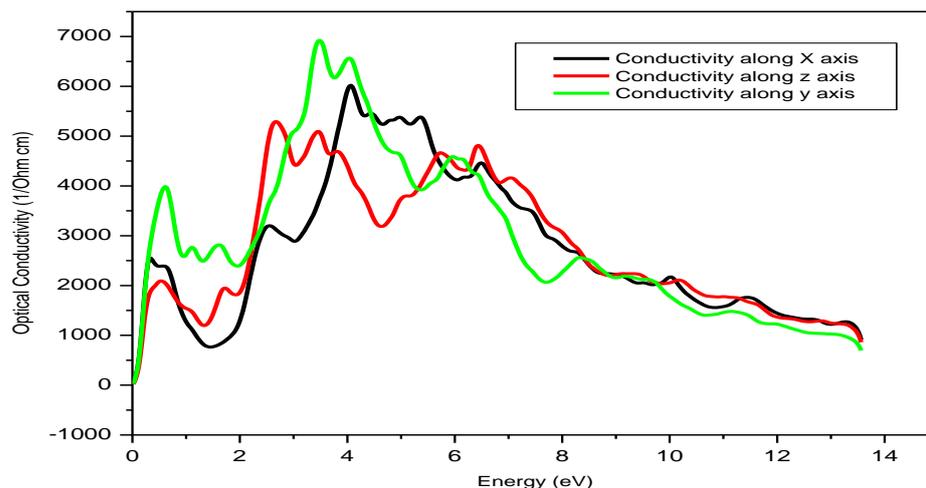


Figure IV-23 La Conductivité optique le long des axes x,y et z

Le matériau **Cu₂SnTe₃** possède des propriétés optiques très importantes, spécialement les spectres de l'absorption et de la conductivité dans l'intervalle d'énergie compris entre 4eV-14eV. 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.5 Références

- [1] «F.D. Murnaghan, Proc.Natl.Acad.Sci.USA 30, 244 (1944).».

- [2] DELGADO, G. E., MORA, A. J., MARCANO, G., et al. Crystal structure refinement of the ternary compound Cu₂SnTe₃ by X-ray powder diffraction. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 2008, vol. 43, no 4, p. 43.
- [3] «AHAMEDA, MI, AHAMEDB, M., SIVARANJANIC, A., et al. *Lettres de chalcogénure*, 2021, vol. 18, n° 5, p. 245-253.».
- [4] «Hasan, Sahib et al. Université du Missouri-Kansas City, p 51. 2021.».
- [5] «« Zuppiroli, L. and M.-N. Bussac (2009). *Traité de la lumière*, PPUR presses polytechniques».».
- [6] «Segall, M., P. J. Lindan, et al. (2002). *Journal of Physics: Condensed Matter* 14(11): 2717».
- [7] «Kramers, H. (1927). "Atti Congr. Intern. Fisici, Como." *Como* 2: 545».
- [8] «Patterson, J. D. and B. C. Bailey (2007). *Partie 10 Optical Properties of Solids*, Springer Science & Business Media».
- [9] XIONG, Qihong, XIE, Dandan, WANG, Huan, et al. 2021, vol. 422, p. 129985..
- [10] «YIN, Deqiang, DUN, Chaochao, ZHANG, Huisheng, et al. *Petit*, 2021, vol. 17, n° 11, p. 2006729.».
- [11] ALZHRANI, Noha, HOBBS, Dean, et NOLAS, George S. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, vol. 290, p. 121566..

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques du matériau chalcogénure ternaire Cu_2SnTe_3 . La structure orthorhombique a été explorée en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien_2K. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales de la structure orthorhombique à l'équilibre ou nous avons déterminé les paramètres des 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 autres méthodes et codes. La confrontation de nos résultats avec ceux de l'expérience confirme le comportement général connu pour cette approximation.

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

Le niveau de Fermi est caractérisé par un petit gap de valeur : 0.0407 eV et 0.0641eV en utilisant les approximations LDA et GGA, respectivement, ce qui donne un caractère semi-conducteur au matériau Cu_2SnTe_3 dans la structure orthorhombique. On a trouvé que les résultats fournis par la structure de bande et la densité sont en bon accord avec les études théoriques.

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**.