

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليدي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES

قسم علوم المادة

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Par :

ZIGHMI Mustapha

THEME

**Quelques apports de la modélisation ab-initio à la
compréhension des propriétés électroniques et optiques des
chalcogénures KGaQ_2 (Q=S, Se ou Te)**

Setenue publiquement le 01/10/2020 devant le jury composé de :

Mr. HALIT Mohamed

M.C.A

Président

Mr. MEBARKI Hanif

M.A.A

Examineur

Mr. MAABED Saïd

M.A.A

Promoteur

Année universitaire 2019-2020

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail.

*A mon père, qui a été mon ombre durant toutes les
années des études.*

*A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse,
Qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère.*

A mes frères cheikh

A toute la famille,

A mes sœurs, Mohammed, Mustapha, Rachid ,

A Drenfeshe Mustapha . Et tous mes amis.

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science.

Et à tous ceux qui ont utilisé la science pour le bien.

Et la prospérité de l'humanité.

Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience d'accomplir ce modeste travail

J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon encadreur de mémoire Monsieur MAABED Saïd, Maître Assistant-A à l'Université de Laghouat. Je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses qualités humaines et de sa constante disponibilité.

J'exprime mes sincères remerciements à HALIT

Mohamed, Maître de Conférences-A à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire et MEBARKI Hanifi, Maître assistant à l'université de Laghouat, pour avoir bien voulu considérer et examiner ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont également à Messieurs M. BOUCHENAFÀ et A. KHEMLOUL Fakhereddine pour toute leurs conseils, leurs aides techniques et leurs promptitudes à m'accorder tout l'espace que mes calculs m'amenaient à solliciter Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants et tout la famille du département.

Enfin, j'exprime toute ma gratitude à ceux qui, de près ou de loin, chacun à sa manière, ont contribué de mémoire.

Table des matières

Liste d'abréviations.....	VI
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux.....	VIII
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
<u>Chapitre I : Etude bibliographique</u>	
I.1 Introduction	5
I.2 Les chalcogénures ABQ ₂	5
I.2.1 Les métaux alcalins	5
I.2.2 Les métaux pauvres	5
I.2.3 Les non-métaux (les calogènes)	5
I.3 Historique	6
I.4 Structure cristallographique	6
I.5 Classification des composés du type A ^I -B ^{III} -C ₂ ^{VI} .	6
I.6 Description de la structure cristallographique	7
I.7 Applications des chalcogénures	8
Références	10
<u>Chapitre II : Le cadre théorique</u>	
II-1 Introduction	12
II-2 Equation de Schrödinger	12
II -3 Approximation de Born-Oppenheimer	13
II -4 Approximation de Hartree	14
II -5 Approximation Hartree-Fock (HF)	14
II -6 Théorie de la fonctionnelle de la densité	15
II -6.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	15
II -6.2 Les équations de Kohn-Sham	15

II -6.3 Le cycle SCF pour la résolution des équations de Kohn et Sham	18
II -6.4 Approximations pour le terme d'échange et de corrélation	18
II-6-4.1 Approximation de la densité locale (LDA)	18
II-6-4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	19
II-6-4.3 Les fonctionnelles hybrides	20
II-7 Implémentation pratique de la DFT	20
II-7.1 Les systèmes périodiques et le théorème de Bloch	20
II -7.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin	21
II -8 Méthodes de calculs	21
II -8.1 La base d'onde plane	21
II -8.2 L'énergie de coupure d'une base d'ondes planes	21
II -8.3 Les pseudo-potentiels	22
II -9 Code de calcul	22
II -10 Les propriétés physiques	23
II -10.1 Propriétés Electroniques	23
II -10.2 Les propriétés optiques	24
II -10.2.1 La fonction diélectrique	24
II -10.2.2 L'indice de réfraction	24
II -10.2.3 Le coefficient d'absorption	25
II-11 Conclusion	25
Références	26

Chapitre III : Résultats et discussion

III -1 Introduction	29
III-2 Détail de calcul	29
III-3 Étude de la convergence	29
III-3.1 Choix de la taille de la base des ondes planes	30
III-3.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB)	31
III-4 Propriétés structurales	32
III-5 Propriétés électroniques	34
III-5.1 Structure des bandes d'énergie	34
III-5.2 Densité d'état électronique	35
III-5.3 Analyse des populations de MULLIKEN	37
III-6 Propriétés optiques	38
III-6.1 Fonction diélectrique	38
III-6.2 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction	39
III-6.3 Le coefficient d'absorption	40
III-7 Conclusion	41
Références	42
Conclusion générale	43

Liste des abréviations

BFGS: Algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno.

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

DOS: Densité d'états (Density of states).

GGA: Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).

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

IZB: Zone irréductible de Brillouin.

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

PDOS: Densité d'états partielle (Partial density of states).

PP: Pseudo-potentiel (Pseudo-potential).

PW: Onde plane (Plane Wave).

P.W: Position de Wyckoff.

SCF: Cycle auto-cohérent (Self Consistent Field).

TB –LMTO: Tight-Binding –Linear Muffin-Tin Orbitals.

TDOS: Densité d'états totale (Total density of states).

US-PP: Pseudo-potentiels ultradoux (Ultrasoft pseudopotential).

ZB: Zone de Brillouin (Brillouin zone)

Liste des figures

Figure I.1 : La structure cristalline de type NaCl	6
<i>Figure I.2</i> : La classification cristallographique des composés du type $A^I B^{III} C_2^{VI}$	6
Figure I.3. Structure ABQ_2 de la phase Monoclinique avec $Z=16$.	8
Figure I.1 : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS en DFT	18
Figure II-2 : Illustration du potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-potentiel (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.	22
<i>Figure II.3</i> : Structure des bandes d'énergie: A-gap indirect et B-gap direct.	23
<i>Figure III.1:</i> L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de E_{Cut} pour les composés $KGaQ_2$ ($Q=S, Se$ ou Te).	30
Figure III.2 :L'étude de la convergence de l'énergie totale en fonction des N_{kpts} pour les composés $KGaQ_2$ ($Q=S, Se$ ou Te).	30
Figure III.3 : Première zone de Brillouin pour le réseau Monoclinique ($C 2/c$) et les points k de haute symétrie. (g_1, g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque).	35
Figure III.4 : Structure des bandes d'énergie du $KGaS_2$ et $KGaSe_2$ calculée par GGA_PBE	35
Figure III.5: La densité d'états électroniques totale et partielle des composés $KGaQ_2$ ($Q=S, Se$ ou Te).	37
Figure III.6 : Les spectres des parties imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident des composés $KGaQ_2$ ($Q=S, Se$ ou Te).	39
Figure III.7 : Les spectres d'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon incident pour des composés $KGaQ_2$ ($Q=S, Se$ ou Te).	39
<i>Figure III.8:</i> Les spectres de l'absorption optique en fonction de l'énergie du photon incident des composés $KGaQ_2$ ($Q=S, Se$ ou Te).	40

Liste des tableaux

Tableau I-1: Les paramètres de maille des KGaQ ₂ (Q= S, Se ou Te)	8
Tableau I-3: positions atomiques des KGaS ₂ , KGaSe ₂ et KGaTe ₂	8
Tableau III.1 : Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour KGaQ ₂ avec la variation relative de l'énergie.	31
Tableau III.2 : Convergence de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} pour KGaQ ₂ avec la variation relative de l'énergie.	31
Tableau III.3 : Les paramètres structuraux expérimentaux (Exp) et calculer (Cal): paramètres de maille (a, b et c), volume (V) et la densité (ρ) pour les composés KGaQ ₂ (S, Se ou Te)	33
Tableau III.4 Les coordonnées atomiques (x,y,z) expérimentaux (Exp) et calculés (Cal) pour les composés KGaQ ₂ (Q=S, Se ou Te), et position de Wyckoff (P.W).	33
Tableau III.5: Les gaps énergétiques direct (G- G) en eV de KGaQ ₂ (S, Se ou Te)	34

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux [1]. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En plus, la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques couches minces fabriquées par plusieurs techniques de croissance des couches cristallines.

Les premières méthodes «quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock [2]. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » [3] qui est basée sur les deux théorèmes de Hehonerberg et Kohn (1964) , où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes (OP ou PW) associée aux pseudo-potentiels (PP) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes[4].

Les composés complexes dans les systèmes $A^I B^{III} C^{VI}$ ($A^I = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu}$; $B^{III} = \text{Ga, In, Tl}$; and $C^{VI} = \text{S, Se, Te}$) sont des matériaux prometteurs dans plusieurs applications pratiques pour leur combinaison de propriétés remarquables. On les trouve ainsi, dans la technologie des semi-conducteurs, en électro-optiques, en optique non-linéaires. Certains chalcogénures sont aussi de bon matériaux pyroélectriques et piézoélectriques[5] .

Nous présentant ici les résultats d'une étude théorique basée sur la théorie fonctionnelle de moyennant l'approche des pseudo-potentiels associé aux ondes planes. L'objectif est d'explorer quelques propriétés physiques fondamentales des chalcogénures à base de galium KGaQ_2 ($\text{Q}=\text{S, Se et Te}$) dans l'espoir d'exploiter leur potentiel technologique et d'apporter des réponses

Introduction générale

aux questions liée aux mécanismes qui gouvernent leurs stabilité structurale et l'ensembles de leurs propriétés physiques à ce jour inexplorées.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous exposons des généralités sur Les composés ternaires de type chalcogénures, et les KGaS_2 , KGaSe_2 et KGaTe_2 . Le second chapitre est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi qu'aux équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, à savoir celle de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA).

Le dernier chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats de nos calculs relatifs aux propriétés structurales, électroniques et optiques. Ces résultats ont été obtenus en utilisant les méthodes décrites dans le deuxième chapitre. Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Introduction générale

Références

1. Brahmi, B., *Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc*. UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD–TLEMEN, 2013.
2. Fertig, H. and W. Kohn, *Symmetry of the atomic electron density in Hartree, Hartree-Fock, and density-functional theories*. Physical Review A, 2000. **62**(5): p. 052511.
3. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
4. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical review B, 1990. **41**(11): p. 7892.
5. Hoang, K. and S.D. Mahanti, *Atomic and electronic structures of IV-VI2 ternary chalcogenides*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2016. **1**(1): p. 51-56.

Chapitre I
Etude
bibliographique

I.1 Introduction

Les composés complexes dans les systèmes $A^I-B^{III}-C^{VI}$ ($A^I = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu}$; $B^{III} = \text{Ga, In, Tl}$; and $C^{VI} = \text{S, Se, Te}$)[1] sont des matériaux prometteurs dans plusieurs application pratique. Ce sont des candidats potentiels pour la technologie des semi-conducteurs, en optoélectronique et en optique non-linéaires. C'est aussi des matériaux pyroélectriques et piézoélectriques. En particulier, plusieurs de ces composés du type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ n'ont pas encore été synthétisés et étudiés et cela est lié, en grande partie, aux difficultés techniques de production de ces composés. L'analyse des ratios de rayons ioniques et les types de construction de cristal de ces composés, montre que la variation dans la structure cristalline des composés de type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ dans les systèmes $A^I B^{III} C^{VI}$ est directement liée au rapport des rayons ioniques du métal alcalin (A^I) à celui du chalcogènes (C^{VI}) [2].

I.2 Les chalcogénures ABQ_2

I.2.1 Les métaux alcalins

La première colonne dans le tableau périodique qui contient les éléments suivants : Li, Na, K, Rb et Cs. Leurs propriétés physiques et chimiques est dominées par le fait qu'ils perdent facilement leur unique électron de valence, il s'agit des métaux qui réagissent le plus violemment et ils s'oxydent facilement et n'existent pas dans la nature à l'état libre métallique. Certains alliages de Sodium (Na), de Potassium (K) sont liquides et utilisé comme réfrigérants dans les réacteur.

I.2.2 Les métaux pauvres

Les métaux pauvres sont les éléments de la colonne III-A du tableau périodique comme l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium(In) et le bore (B). Pure, ce sont des bons conducteurs [3].

I.2.3 Les non-métaux (les calogènes)

Les chalogènes sont les éléments de la colonne VI-A du Tableau périodique. Il s'agit précisément de l'oxygène (O), du soufre (S), du sélénium (Se), du tellure (Te) et du polonium (Po) radioactif. Ce sont des mauvais conducteurs électriques et thermiques et ils sont non malléables.

I.3 Historique

Depuis longtemps, un intérêt particulier a été porté aux semi-conducteurs qui sont, à la base de nombreuses technologies de pointe en électronique, électronique quantique, aérospatiale et énergie solaire. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre plus d'importance. Les chalcogénures ternaires à base d'aluminium et de gallium KBQ_2 , (B=Al, Ga et Q= Se, Te), ont été étudiés pour la première fois par Schäfer [4]. Kim et Highbanks [5] ont synthétisé et déterminé leurs structures cristallines. La synthèse, la caractérisation par XRD et la mesure de la largeur de la bande interdite du gallium sélénide $KGaSe_2$ ont été rapportées par Feng et ses collaborateurs [6]. Récemment une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé $KAlQ_2$ (Q= Se et Te) a été également effectuée par Benmakhlouf et al [7].

Plusieurs de ces composés ternaires ABQ_2 n'ont pas été encore synthétisés et étudiés. Cela est typiquement lié, en grande partie, aux difficultés techniques de production de ces composés. De nombreuses propriétés fondamentales restent à déterminer avec précision.

I.4 Structure cristallographique

Les structures cristallines des composés du type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ peuvent être classées en trois types qui dérivent des structures typiques du ZnS, du NaCl et du TlSe [8]

Figure I.1 donnent la structure cristalline typique du NaCl et du ZnS.

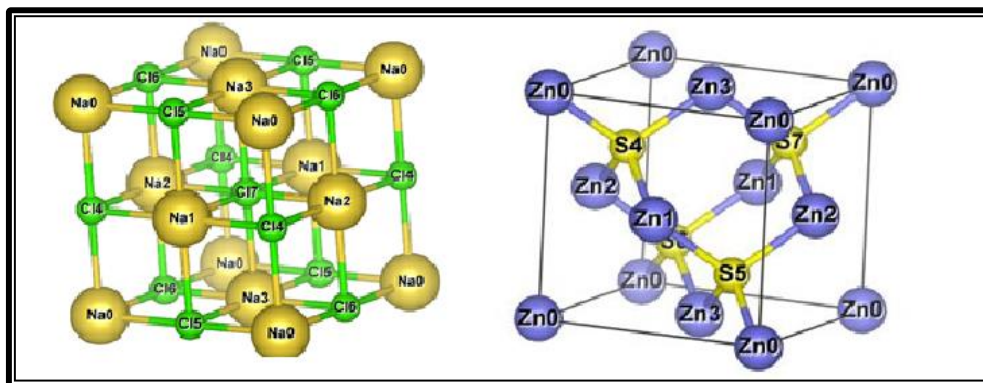
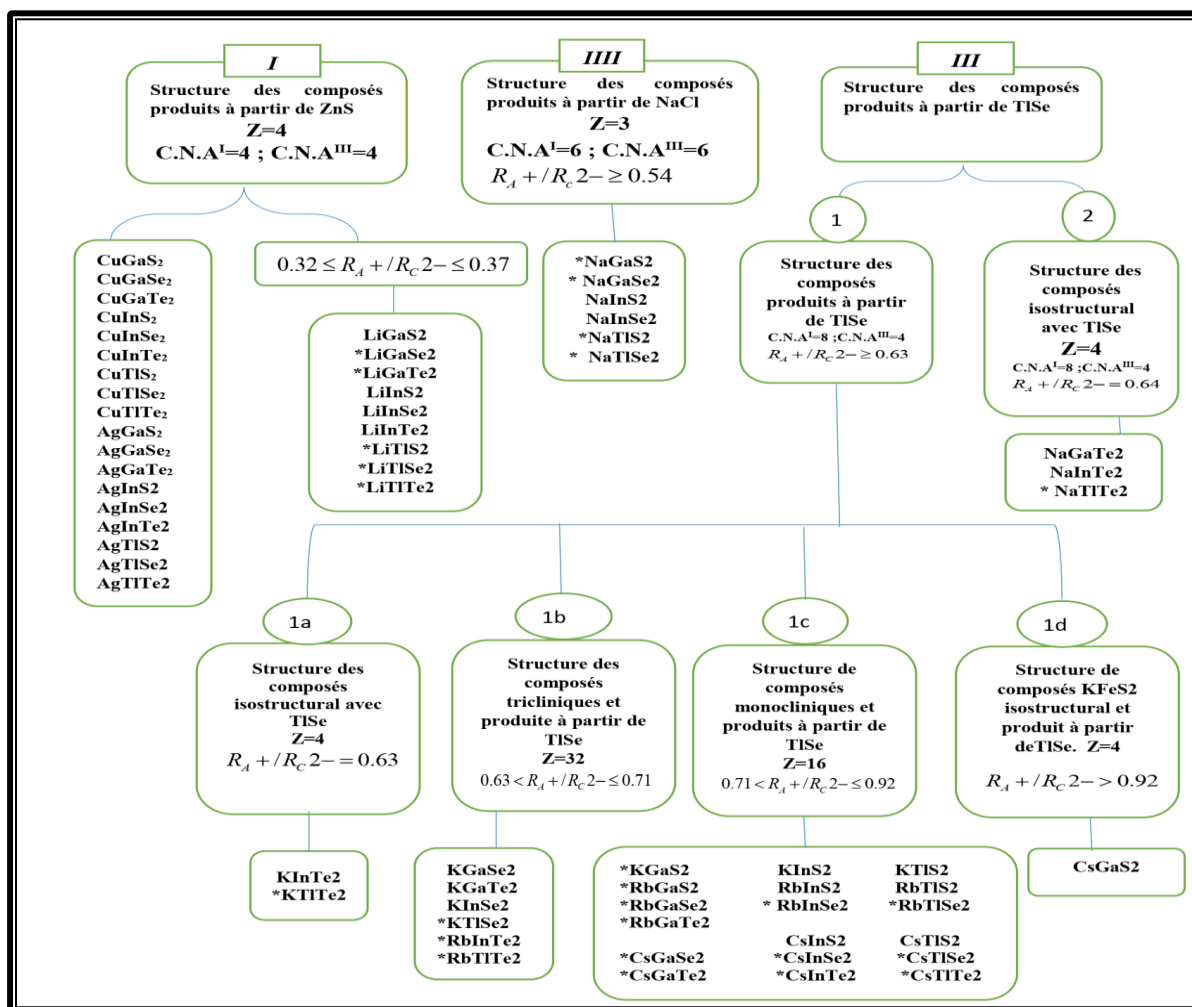


Figure I.1: La structure cristalline NaCl et ZnS

I.5 Classification cristallographique des composés du type $A^I B^{III} C_2^{VI}$

La classification cristallographique des composés du type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ est présentée dans le **Figure I.2** [8].

Figure I.2 : La classification cristallographique des composés du type $A^I B^{III} C_2^{VI}$



Z - Le nombre d'atomes par maille.

C.N. - Le numéro de coordination.

R_A et R_C : rayon ionique de l'atome A et de l'atome C

I.6 Description de la structure cristallographique

Les Calogène métallique $KGaQ_2$ ($Q = S, Se$ ou Te). Cristallisent dans la structure monocliniques (de groupe d'espace $C 2/c$, $N^\circ:15$), et la multiplicité de la maille est ($Z=16$ pour $KGaS_2$ et 32 pour $KGaSe_2, KGaTe_2$) L'unité asymétrique contient deux atomes de K cristallographiquement indépendants, deux atomes de Ga indépendantes et cinq atomes de ($Q = S, Se, Te$) indépendants. La structure est principalement caractérisée par des tétraèdres dont les sommets sont occupés par les atomes de (S, Se, Te). et le centre par l'atomes de Galume (Ga). Ces tétraèdres sont liés les uns aux autres par l'un de leurs sommets

La **Figure I.3** et les **Tableau I.2** donnent un aperçu sur la structure monocliniques et les paramètres structuraux des composés $KGaS_2$, $KGaSe_2$ et $KGaTe_2$ [6, 9].

Tableau I.1: Les paramètres de maille et positions atomiques du $KGaS_2$, $KGaSe_2$ et $KGaTe_2$

Paramètres de maille (Å)	System								
	$KGaS_2$			$KGaSe_2$			$KGaTe_2$		
a	10.42500			10.87800			11.76800		
b	10.44240			10.87200			11.77500		
c	14.79100			15.38000			16.50300		
$\alpha = \gamma$	90.0000			90.0000			90.0000		
β	100.1600			100.1800			100.3600		
positions atomiques	x	y	z	x	y	z	x	y	z
A1	0.46500	0.31200	0.10900	0.28400	0.06190	0.38710	0.28410	0.05980	0.38620
A2	0.28500	0.06300	0.39000	0.46450	0.31320	0.10870	0.46410	0.31590	0.10920
Ga1	0.10200	0.18900	0.16300	0.14540	0.43600	0.33740	0.14620	0.43720	0.33730
Ga2	0.14500	0.43600	0.33800	0.10170	0.18890	0.16230	0.60260	0.68790	0.16200
S1	0.00000	0.06000	0.25000	0.25910	0.31220	0.25000	0.04570	0.31270	0.43540
S2	0.00000	0.57000	0.25000	0.20430	0.06220	0.06740	0.24230	0.31280	0.24770
S3	0.19900	0.06200	0.07600	0.04620	0.31280	0.43490	0.20340	0.06240	0.06490
S4	0.25500	0.31000	0.25000	0.00000	0.57180	0.25000	0.00000	0.56600	0.25000
S5	0.04500	0.31300	0.43200	0.00000	0.05360	0.25000	0.50000	0.55940	0.25000

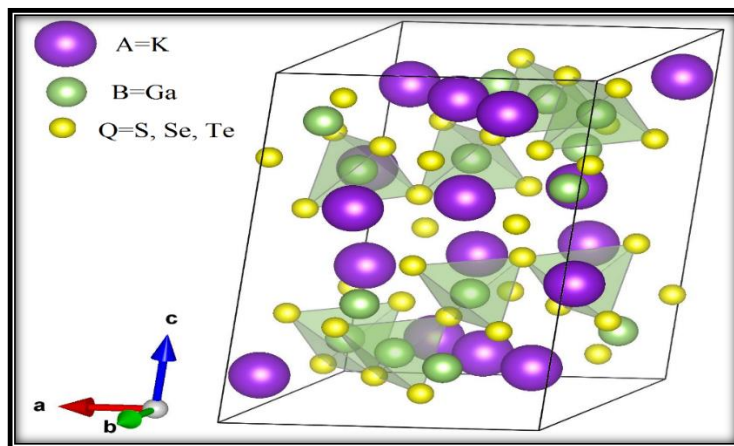


Figure I.3. Structure ABQ_2 de phase Monoclinique.

I.7 Application de matériaux des chalcogénures

Les composés ternaires chalcogénures ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs riches structures chimiques [10] et propriétés physico-chimiques admirables et très variées qui leurs permettent d'occuper une grande importance grâce à leurs applications dans divers domaines technologique. Dans ce cadre, les composés ternaires avec la formule générale $A^I B^{III} C_2^{VI}$ ($A = Li, Na$; $B = Al, Ga, In$; $Q = S, Se, Te$), sont définis, généralement, comme des semi-conducteurs avec un gap variant entre 0,9 eV et 4 eV [11, 12]. Ils ont montré un large

éventail d'applications dans différents dispositifs optoélectroniques et notamment dans le domaine de la photovoltaïque et des diodes électroluminescentes (LED). Ces matériaux sont également utilisées à grande échelle comme des matériaux pour l'optiques non linéaire (ONL) [13]

Références

1. Hoang, K. and S.D. Mahanti, *Atomic and electronic structures of IV-VI₂ ternary chalcogenides*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2016. **1**(1): p. 51-56.
2. Uruno, A., A. Usui, and M. Kobayashi, *Structural and optical properties of AgAlTe₂ layers grown on sapphire substrates by closed space sublimation method*. Journal of Applied Physics, 2014. **116**(18): p. 183504.
3. Pankove, J., *Optical processes on semiconductors Dover publication*. Inc. New york, 1971.
4. Weis, J., H. Schäfer, and G. Schön, *New ternary element (I)/element (III)-tellurides and selenides*. Z. Naturforsch., B, 1976. **31**(10): p. 1336-1340.
5. Kim, J. and T. Hughbanks, *Synthesis and structures of ternary chalcogenides of aluminum and gallium with stacking faults: KM₂Q₂ (M= Al, Ga; Q= Se, Te)*. Journal of Solid State Chemistry, 2000. **149**(2): p. 242-251.
6. Feng, K., et al., *Synthesis, structure, physical properties, and electronic structure of KGaSe₂*. Solid state sciences, 2012. **14**(8): p. 1152-1156.
7. Benmakhlouf, A., et al., *Structural, elastic, electronic and optical properties of KAlQ₂ (Q= Se, Te): A DFT study*. Solid State Sciences, 2015. **48**: p. 72-81.
8. KISH, Z.Z., *FORMATION, CRYSTALLOGRAPHIC CLASSIFICATION AND PROPERTIES OF COMPOUNDS IN Ai-Biii-Cvi SYSTEMS*.
9. Delgado, G., et al., *Growth and crystal structure of the layered compound TlGaSe₂*. Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography, 2007. **42**(7): p. 663-666.
10. Huang, F.Q., et al., *Preparation, structures, and band gaps of RbInS₂ and RbInSe₂*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(6): p. 2128-2132.
11. Cui, Y., et al., *Defects in 6LiInSe₂ neutron detector investigated by photo-induced current transient spectroscopy and photoluminescence*. Applied Physics Letters, 2013. **103**(9): p. 092104.
12. Ma, T., et al., *Preparation and optical properties of LiInSe₂ crystals*. Journal of Crystal Growth, 2016. **448**: p. 122-127.
13. Rincón, C., et al., *Raman spectra of the chalcopyrite compound CuGaTe₂*. Materials Letters, 1999. **38**(4): p. 305-307.

Chapitre II

Le cadre théorique

II-1 Introduction

Au début du XXIème siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules, telles que les électrons, les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique. Or, la compréhension des différentes propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, il faut donc faire recours à diverses approximations[1]

II-2 Equation de Schrödinger

Par définition, un corps cristallin est un ensemble de noyaux et d'électrons en interactions. En 1926, le physicien Erwin Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par :

$$H\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (II. 1)$$

ψ C'est la fonction d'onde du système

E C'est l'énergie du système

\vec{R}_I représente l'ensemble des coordonnées des noyaux

\vec{r}_i représente l'ensemble des coordonnées des électrons

Où H est l'hamiltonien du système donné par la relation suivante

$$H = T_N + T_e + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} \quad (II. 2)$$

$$T_e = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad : \text{ L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_N = -\sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad : \text{ L'énergie cinétique des noyaux}$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{ L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

$$V_{NN} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad : \text{ L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux}$$

$$V_{Ne} = -\sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad : \text{ L'énergie potentielle d'attraction noyaux -électrons}$$

e : la charge de l'électron.

M : Masse du noyau.

m: Masse de l'électron

Z_i, Z_j : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (L) respectivement.

∇_i est Laplacien de $I^{\text{ème}}$ particule (électron ou noyau), définit de la manière suivante :

$$\vec{\nabla}_i = \vec{u}_x \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \vec{u}_y \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \vec{u}_z \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

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

$$H\psi = \left[-\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] \psi \quad (\text{II.3})$$

II-3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est la première approximation utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes contenant plusieurs électrons.

Selon Born et Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois), les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement des noyaux peut être négligé et leur énergie cinétique devient alors nul. De ce fait, l'énergie potentielle de l'interaction noyau-noyau devient constante [3]. L'équation (I.5) devient :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{II.5})$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite sous la forme suivante :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (\text{II.6})$$

L'énergie de Born-Oppenheimer pour l'état fondamentale serait alors égale à la somme de deux termes :

$$E_{tot} = E_e + E_{noy} \quad (\text{II.7})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, elle consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet pas de

solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires.

II-4 Approximation de Hartree

Dans l'approximation de Hartree [4], on considère les électrons comme indépendants, et chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, désignant par Ω l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde mono-électroniques, de sorte que [4]

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{II.8})$$

on construit les équations multiples à un système d'équation d'un seul électron :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \varphi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \varphi_r(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \varphi_r(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron et le second représente le potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree), le troisième terme est le potentiel créé par les noyaux.

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé.

II-5 Approximation Hartree-Fock (HF)

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree.

Pour corriger ce défaut, Fock , a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [5]

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_n) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(\vec{r}_1) & \varphi_n(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.10})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est la constante de normalisation.

II-6 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la DFT permet de reformuler le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions en utilisant la densité électronique comme une fonction de base. Cette théorie est la conséquence de deux théorèmes développés par Hohenberg et Kohn [6] en 1964 qui ont rendus possible de déterminer les propriétés d'un système à l'aide de sa densité électronique comme variable de base. Puis, en 1965 Kohn et Sham [7] qui ont fait de la DFT en un outil pratique en chimie quantique.

II-6.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8]. Ces théorèmes sont applicables pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe.

Théorème 1 : Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe (\vec{r}) est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Théorème 2 : L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique $[\rho]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental ($\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

II-6.2 Les équations de Kohn-Sham

C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver l'énergie de l'état fondamental à partir de sa densité électronique [9]. L'idée de Kohn-Sham est de remplacer le système réel de particules en interactions par un système fictif de N électrons non interagissant, de même densité électronique que le système réel en interaction.

L'expression de l'énergie d'un système contenant N électrons interagissant entre eux prend la forme suivante :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (II.11)$$

L'hamiltonien correspondant est désigné par hamiltonien de Kohn et Sham et s'écrit :

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II.12})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction, V_H désigne l'énergie potentielle de Hartree, V_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation.

$V_{ext}(\rho)$ Décrit l'interaction électrons-noyaux et noyaux-noyaux

La densité exacte de l'état fondamental d'un système à N électrons est :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r})^* \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.13})$$

Où $\varphi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde d'une seule particule qui décrit mathématiquement des quasi particules et non les fonctions d'ondes des électrons, et qui est la solution de l'équation de Kohn et Sham à une particule :

$$H_{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (\text{II.14})$$

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{II.15})$$

Où V_{eff} représente le potentiel effectif dans lequel baignent les électrons et a pour expression :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

et où la densité des N fonctions d'onde mono électroniques qui est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.17})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(\vec{r})$ est obtenu par la dérivation de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité $\rho(\vec{r})$:

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.18})$$

Dans la mesure où ces équations sont découplées les unes des autres, mais quelles dépendent d'un potentiel effectif qui lui-même dépend des solutions de ces équations, on arrive à un problème dit auto cohérent ou self consistent. La résolution du système d'équation de Kohn et Sham se fait par itération. Il reste toutefois à donner une écriture explicite pour le terme d'énergie d'échange et de corrélation.

II-6.2.1 Le cycle SCF pour la 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 :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

Où les $\varphi_j(r)$ 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 se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent, nous résumons ce cycle par les étapes suivantes :

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
2. Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

La figure la **Figure II.1** donne une illustration sur la méthode adoptée pour la résolution du problème auto cohérent de Kohn et Sham.

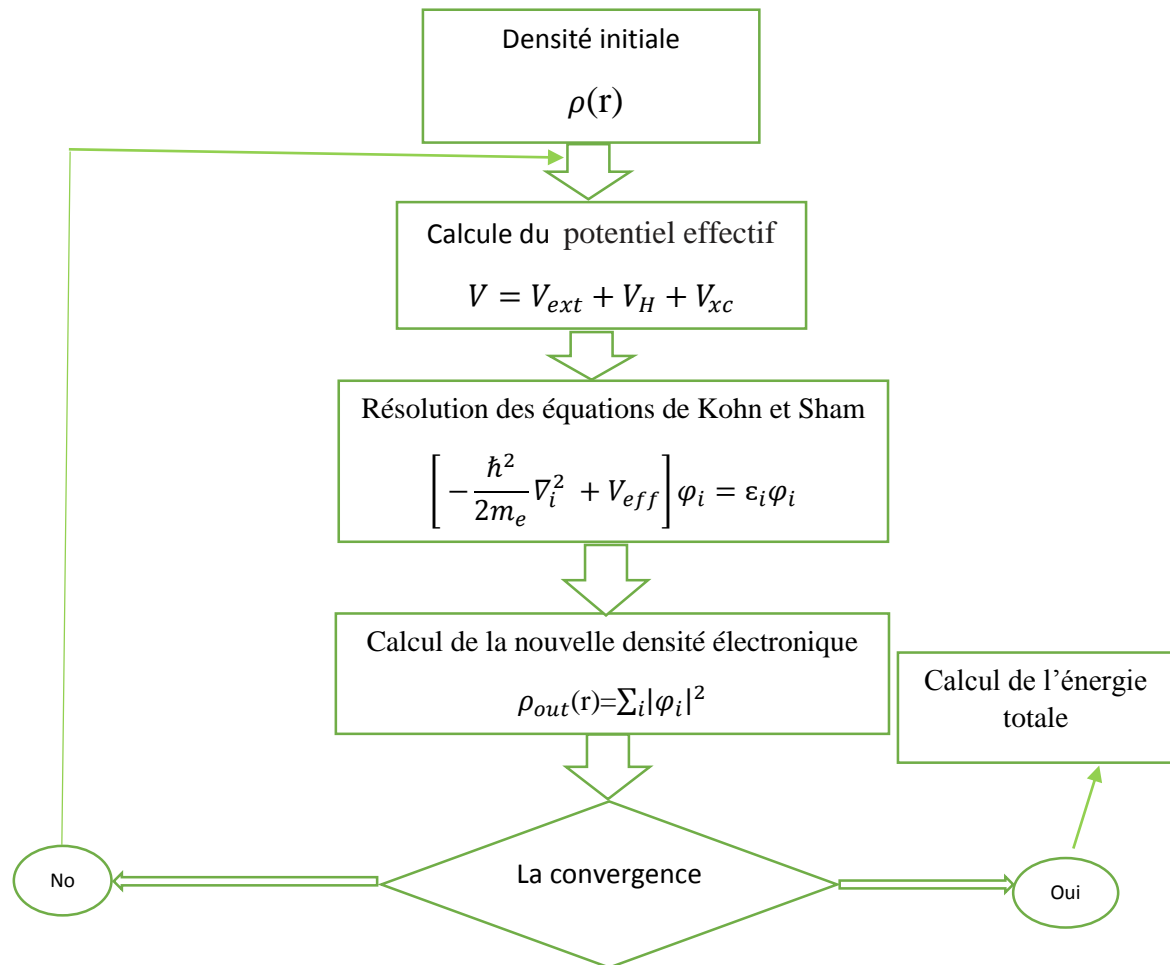


Figure II.1: Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT

II-6-3 Approximations pour le terme d'échange et de corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation exacte étant inconnue, la précision des résultats obtenus en résolvant les équations Kohn-Sham dépend de l'approximation utilisée pour construire $E_{xc}(\vec{r})$

II-6-3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation), proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965), consiste à supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale [10]. On considère que le système se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$. La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation est donc l'intégrale simple d'une fonction de la densité en tout point de l'espace :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho) d\vec{r} \quad (\text{II.20})$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$. Explicitement, elle peut être séparée en une énergie d'échange, ε_x^{hom} et une énergie de corrélation

$$\varepsilon_c^{hom} = \varepsilon_{xc}^{hom} + \varepsilon_x^{hom} \quad (\text{II.21})$$

Une approximation locale telle que la LDA donne de bons résultats surtout dans les métaux simples pour lesquels la densité électronique varie lentement. Les propriétés fondamentales prédites par la LDA, notamment l'énergie total du système étudié, s'accordent alors assez bien aux résultats expérimentaux.

La LDA a été étendue afin de pouvoir traiter les systèmes à spin polarisé, il s'agit de l'approximation de la densité Local à Spin polarisé (Local Spin polarized Density Approximation, LSDA)

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d\vec{r} \quad (\text{II.22})$$

II-6-3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Les résultats provenant d'un calcul LDA sont généralement satisfaisants, mais dans l'approximation du gradient généralisé (Generalized gradient approximation), on considère que les fonctions d'échange-corrélation dépendent non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Avec cette approximation les résultats sont meilleurs qu'avec la LDA, notamment la surestimation des énergies de liaisons chimique est fortement réduite, et donc d'améliorer les résultats sur les énergies totales. Elle a aussi tendance à mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité. L'énergie d'échange –corrélation en GGA s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

Il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [10, 11]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [12] dont la construction est transparente et libre de paramètres ajustables.

II-6-3.3 Les fonctionnelles hybrides

Il s'agit d'une nouvelle génération de fonctionnelles qui a été récemment élaborée. Dans ces modèles, la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation fait appel à la fois à des termes issus des méthodes Hartree-Fock et à d'autres issus du formalisme de la DFT (LDA ou GGA). Selon la proportion de termes HF/DFT utilisés pour générer une fonctionnelle, celle-ci sera plus ou moins adaptée au calcul d'une propriété précise [13]

En 1993, Becke suggérait de prendre en compte une fraction d'échange exacte Hartree Fock dans l'expression de $E_{xc}(n)$ [14]. Heyd, Scuseria et Ernzerhof [15] améliorent le terme d'échange de HF, la fonction hybride HSE est basée sur la fonction hybride d'échange et de corrélation de PBE et PBE0 développée par Ernzerhof et Adamo. Les fonctionnelles PBE0 et HSE03 permettent un meilleur calcul des propriétés structurales, alors que HSE06 donne des résultats électroniques plus précis que ceux obtenus avec la fonctionnelle GGA-PBE

II-7- Implémentation pratique de la DFT

II-7.1 Les systèmes périodiques et le théorème de Bloch

Théorème de Bloch est une conséquence de la périodicité du potentiel cristallin, il illustre l'invariance du système par symétrie de translation. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une fonction périodique, u_{jk} propre au réseau, et d'une onde plane, qui traduit la translation de réseau :

$$\Psi_j^K(\vec{r}) = U_j^K(\vec{r})e^{i(\vec{k}\vec{r})} \quad (\text{II.24})$$

$$U_j^K(\vec{r}) = \sum_G \tilde{U}(\vec{G})e^{i(\vec{G}\vec{r})} \quad (\text{II.25})$$

Les vecteurs \vec{G} et \vec{k} sont définis dans l'espace réciproque au sein de la première zone de Brillouin. Le vecteur d'onde \vec{k} est un nombre quantique, propre aux orbitales de Bloch. La résolution des équations de Kohn et Sham au sein d'un système périodique se fait nécessairement pour un nombre fini de points k obtenu par un échantillonnage représentatif et convenable de la ZB qui permet de reproduire fidèlement sa symétrie.

II-7.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin

L'échantillonnage de la première zone de Brillouin de point k pour calculer les sommes (intégrales) sur cette zone, comme par exemple quand on veut obtenir la densité en sommant les modules carrés des orbitales de Kohn-Sham sur les k - points et les bandes occupées. Plus on a un grand nombre de k -point on gagne plus de précision mais le calcul est très long et ça nécessite du matériel informatique plus puissante performant.

II-8 Méthodes de calculs

II-8.1 La base d'onde plane

Les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham sont développées sur une base constituée d'un ensemble de fonctions appelées ondes planes. Telles est le cas de la méthode des ondes planes orthogonalités et celle des ondes planes augmentées à potentiel complet ou bien encore, la méthode des ondes planes à pseudo-potentiel.

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont souvent adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch. La décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes $\rho(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\varphi_j^k(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_G C_j^k(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.26})$$

II-8.2 L'énergie de coupure d'une base d'ondes planes

Représente un critère d'arrêt permettant de limiter le nombre fonctions de base dans un développement en série de fourrier d'une fonction. C'est un paramètre crucial qui permet de minimiser l'erreur du calcul et les ressources informatiques qui lui seront attribuée. L'ensemble d'ondes planes est limité à une sphère dont le rayon dans l'espace réciproque est déterminé en termes d'énergie de coupure, E_{cut} tel que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G| < E_{cut} \quad (\text{II.27})$$

II-8.3 Les pseudo-potentiels

L'approximation du pseudo-potential présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence, permettant ainsi un gain important dans les ressources informatiques nécessaire aux calculs [16]. Cette approche est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. En effet dans un atome, les électrons du cœur (en grand nombre) sont eux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à l'environnement proche de l'atome.

La méthode des pseudo-potential exploite ceci en retirant les électrons du cœur du calcul et remplaçant ceux-ci et le fort potentiel des noyaux par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau et les électrons du cœur. C'est ce potentiel effectif qui est appelé pseudo-potential, voir **Figure II.2**:

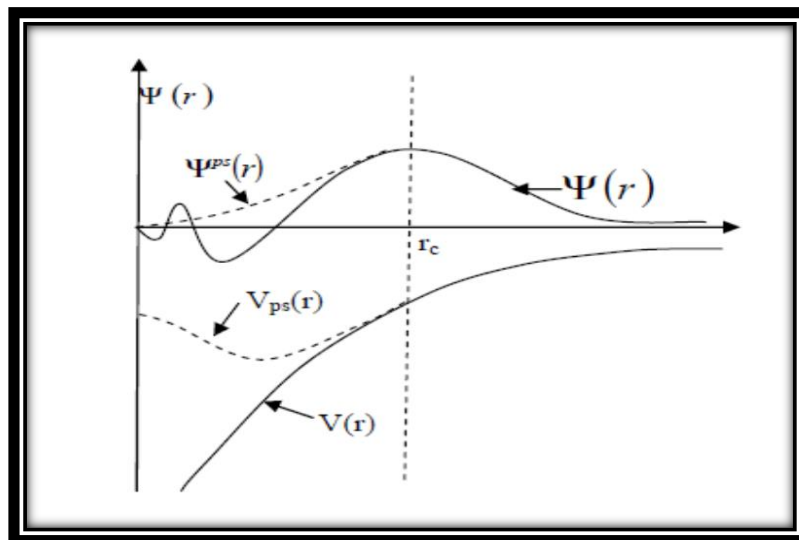


Figure II.2 : Illustration qui schématise le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes [17]

II -9 Code de calcul :

CASTEP de l'anglais « Cambridge Serial Total Enery Package Software » [16] est un logiciel initialement développé par le professeur M. C Payne [18]. Il a été réécrit en fortran 90 par les membres du groupe de développement du CASTEP et commercialisé par Biovia. Ce package est basé sur les lois de la mécanique quantique et utilise la théorie de la fonctionnelle

de densité pour résoudre le problème à N corps dans le cas d'un système soumis aux conditions aux limites périodiques. Il est ainsi possible de calculer les propriétés structurale, électronique, élastique et optique d'un solide cristallin. CASTEP permet aussi d'effectuer des calculs basés sur la dynamique moléculaire. Avec CASTEP, il est possible d'optimiser la géométrie d'une structure pour obtenir une structure ou un polymorphe stable. Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de la maille sont ajustés de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum. La méthode du pseudo-potential et d'ondes planes (PP-PW) est utilisée pour la résolution de l'équation Kohn-Sham, en utilisant plusieurs approximations au terme d'échange corrélation (HF, LDA, GGA ou bien les fonctionnelles hybrides).

II -10 Les propriétés physiques

II -10.1 Propriétés Electroniques

Selon les propriétés électroniques des semi-conducteurs, le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence entre le minimum absolu de la bande de conduction (BC) et le maximum absolu de la bande de valence (BV) **Figure (II.3)**. Dans les semi-conducteurs à gap indirect, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de haute symétrie de la zone de Brillouin (BZ). Dans les semi-conducteurs à gap direct ces extrema sont situés au même point de haute symétrie.

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

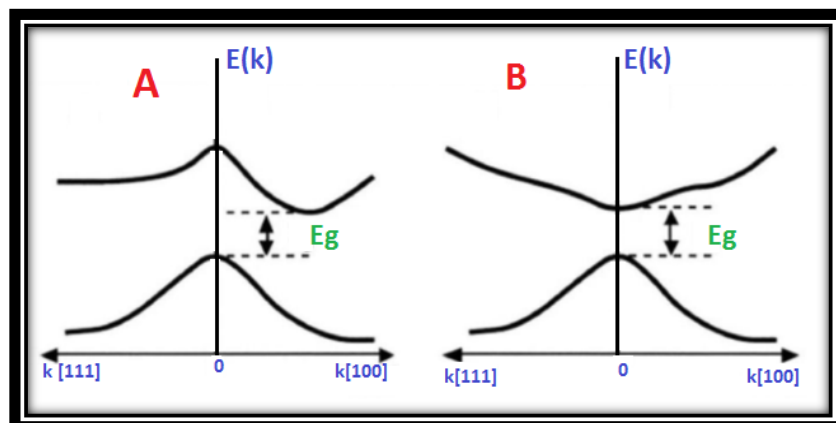


Figure II.3 : Structure de bande d'énergie (A)-gap indirect et (B)-gap direct.

II-10.2 Les propriétés optiques

L'optique est le domaine de la physique qui décrit les phénomènes lumineux. Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière. L'étude des propriétés optiques des solides (par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission) s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

II -10.2.1 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique d'un matériau $\varepsilon(\omega)$ décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par l'ampleur des transitions électroniques possibles entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par[19] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{II.28})$$

II -10.2.2 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide c à la vitesse de la lumière dans le matériau v selon :

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{II.29})$$

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

$$N = n - iK \quad (\text{II.30})$$

La partie imaginaire de N , à savoir k , est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes[20]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{II.31})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{II.32})$$

II -10.2.3 Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation suivante [21] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{II.32})$$

Où λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

II-11 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principes généraux de la théorie de la Fonctionnelle de la densité. D'autre part, nous avons mis en évidence les simplifications requises pour pouvoir appliquer cette théorie. Nous avons commencé par l'approximation de Born Oppenheimer, de Hartree et de Hartree_Fock pour résoudre l'équation de Schrödinger. Par la suite nous avons présenté les points fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité et les équations de Kohn et Sham. Cette théorie exacte pour l'état fondamentale mais pour la rendre tractable, des approximations doivent être introduites pour le terme d'échange corrélation. Parmi ces approximations nous -nous nous sommes intéressée aux plus simples et accessibles et aux plus performantes comme les fonctionnelles hybrides qui améliore la description des systèmes étudiés dans certains cas. Finalement nous avons présenté un aperçu général sur les propriétés physiques abordées dans ce travail.

Références

1. Metropolis, N., et al., *Equation of state calculations by fast computing machines*. The journal of chemical physics, 1953. **21**(6): p. 1087-1092.
2. Bethe, H.A., *J. Robert Oppenheimer, 1904-1967*. 1968, The Royal Society London.
3. Kaminský, J. and F. Jensen, *Force field modeling of amino acid conformational energies*. Journal of chemical theory and computation, 2007. **3**(5): p. 1774-1788.
4. Kittel, C., *Introduction à la physique de l'état solide: maîtrise de physique*. 1972.
5. Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. Physical Review B, 1975. **12**(8): p. 3060.
6. Wolf, S., et al., *Spintronics: a spin-based electronics vision for the future*. science, 2001. **294**(5546): p. 1488-1495.
7. Jin, Y., et al., *Effect of Fe substitution on the structural, magnetic and electron-transport properties of half-metallic Co₂TiSi*. AIP Advances, 2017. **7**(5): p. 055812.
8. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Density functional theory (DFT)*. Phys. Rev, 1964. **136**: p. B864.
9. Kohn, W. and L. Sham, *Phys. Rev. 140, A1133*. 1965.
10. Sham, L. and W. Kohn, *One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas*. Physical Review, 1966. **145**(2): p. 561.
11. Perdew, J.P., *Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward*. Physica B: Condensed Matter, 1991. **172**(1-2): p. 1-6.
12. Perdew, J.P., *k. Burke, m. ernzerhof*. Phys. Rev. Lett, 1996. **77**: p. 3865.
13. Perdew, J., E. McMullen, and A. Zunger, *Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: a simple analytic model and a challenge*. Physical Review A, 1981. **23**(6): p. 2785.
14. Carmona-Espíndola, J., et al., *Generalized gradient approximation exchange energy functional with correct asymptotic behavior of the corresponding potential*. The Journal of chemical physics, 2015. **142**(5): p. 054105.
15. Guechi, A., et al., *Pressure effect on the structural, elastic, electronic and optical properties of the Zintl phase KAsSn, first principles study*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **623**: p. 219-228.
16. Bensaada, I. and A. Abdellaoui, *Calcul ab initio des propriétés physico-chimiques de matériaux ternaires-CuAlTe₂*. 2019, Université de Blida 1.

17. Laasonen, K., et al., *Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials*. Physical Review B, 1993. **47**(16): p. 10142.
18. Wu, Z.-j., et al., *Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N₂ and Ir N₃ from first principles*. Physical Review B, 2007. **76**(5): p. 054115.
19. Hosseini, S., T. Movlaroooy, and A. Kompany, *First-principles study of the optical properties of PbTiO₃*. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 2005. **46**(4): p. 463-469.
20. Saha, S., T. Sinha, and A. Mookerjee, *Structural and optical properties of paraelectric SrTiO₃*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000. **12**(14): p. 3325.
21. Goubin, F., *Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération*. 2003, Université de Nantes.

Chapitre III

Résultats et discussion

III -1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons et nous discutons les résultats de nos calculs sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des Chalcogénures KGaQ₂ (Q= S, Se ou Te). Les calculs ont été effectués en utilisant le code CASTEP[1] basé sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif est de contribuer à la compréhension des mécanismes qui gouvernent la stabilité structurale de ces Chalcogénures à base de galium et de construire une base de connaissances fiable sur leurs propriétés par une approche théorique pertinente et adéquate.

III-2 Détail de calcul

Nos calculs DFT sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où la fonctionnelle d'énergie d'échange- corrélation est traitée avec l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) [2] implémentée dans le code CASTEP [1]. Comme nous l'avons déjà évoquée dans le chapitre précédent, CASTEP tire profit de la technique du pseudo-potentielle couplée à la méthode de la base des ondes planes (PW-PP) et cela afin de résoudre les équations de Kohn et Sham. Afin de réduire la taille de la base des ondes planes sur laquelle sont développées les mono-orbitales de Kohn et Sham, nous avons utilisé des pseudo-potentiels ultra doux de type Vanderbilt [3]. Cela nous évite les fortes oscillations de ces orbitales dans la région du cœur.

Le code CASTEP est capable de faire une prédiction sur la structure électronique et les propriétés physiques à l'état fondamental aussi bien pour les métaux que pour les isolants et les semi-conducteurs. CASTEP calcule les forces qui agissent sur les atomes et l'effort sur la maille. Les forces peuvent être minimisées pour trouver la géométrie de l'équilibre pour une configuration atomique dans la limite des conditions périodiques de Born Von Karman. Les états de valence considérés au cours de nos calculs pour les atomes constituant les matériaux étudiés sont donnés comme suit. K ; $3S^2 3p^6 4S^1$. Ga ; $3d^{10} 4s^2 4P^1$. S ; $3s^2 3p^4$.

Se ; $3d^{10} 4s^2 4p^4$. Te ; $4d^{10} 5s^2 5p^4$

III.3 Étude de la convergence

Avant de calculer les propriétés physiques du système dans son état fondamental, il faut optimiser la géométrie qui correspond à l'équilibre du système avec un bon choix des paramètres de convergence. Ainsi, la taille de la base des ondes planes sur laquelle sont

développés les pseudo fonction d'onde de Kohn et Sham (l'énergie de coupure E_{cut}) et l'échantillonnage de la première zone de Brillouin (le nombre de point k) son optimisés.

III.3.1 Choix de la taille de la base des ondes planes

Les orbitales de Kohn-Sham sont décomposées sur une base d'onde plane. Toutefois, cette décomposition n'est exacte qu'à condition que cette base soit infinie. Ceci est pratiquement impossible. Par conséquent, ces bases sont souvent tronquées par la valeur de l'énergie cinétique de l'onde plane dont la fréquence est la plus élevée. Cette énergie est appelée énergie de coupure et c'est elle qui détermine la taille de la base sur laquelle sont développées les mono orbitales de Kohn-Sham. On peut considérer que la taille de base est suffisante lorsque l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure atteint un plateau. On dit alors que l'énergie totale est convergée.

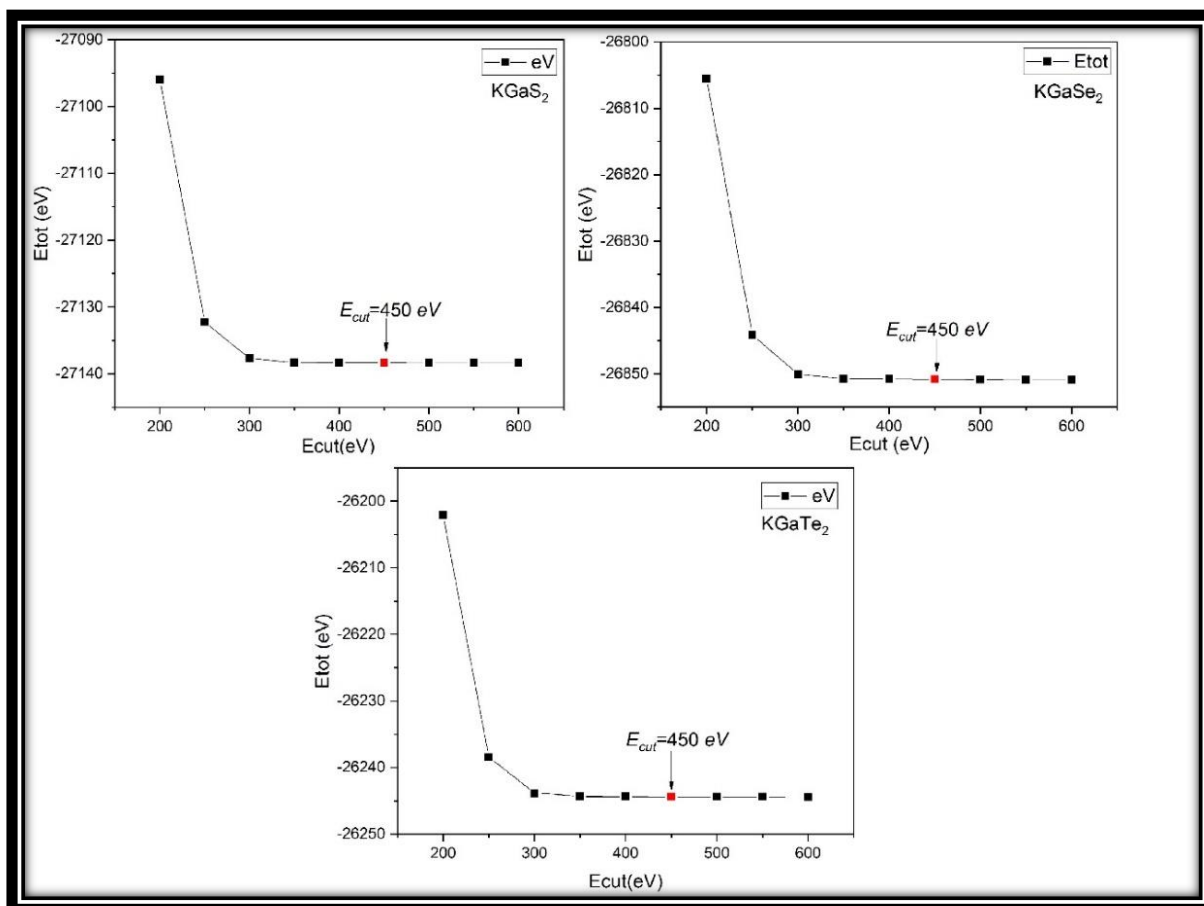


Figure III. 1: Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour les composés $KGaQ_2$ ($Q= S, Se$ ou Te).

Pour les composés $KGaQ_2$ ($Q= S, Se$ ou Te), l'énergie totale convergée est obtenue pour une énergie de coupure de 450 eV. Les résultats de l'étude de convergence de l'énergie totale

en fonction de E_{cut} pour les Chalcogénures a base de galium considérés dans cette étude sont représentés dans la **Figure III.1**

Tableau III.1 : Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour $KGaS_2$ avec la variation relative de l'énergie

E_{cut} (eV)	Energie totale (eV)	$\Delta E_{Tot}/E_{Tot}$
200	-27095,96042	-0,00156
250	-27132,27562	-2,25656E-4
300	-27137,70851	-2,54639E-5
350	-27138,30173	-3,6049E-6
400	-27138,34209	-2,11749E-6
450	-27138,36806	-1,1607E-6
500	-27138,38621	-4,92073E-7
550	-27138,39284	-2,4777E-7
600	-27138,39956	0

III-3.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB)

Afin d'obtenir les propriétés telles que l'énergie totale, la densité de charge, etc., il est impérieux d'intégrer sur les points k dans la zone de Brillouin. Le calcul est nécessairement effectué sur un ensemble fini de points k pertinents pour présenter correctement les états fictifs dans l'espace réciproque. Avec le code CASTEP, l'intégration sur la première ZB est approchée par une somme discrète (finie) sur un ensemble spécial de points k en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack [4].

Après la détermination de l'énergie de coupure, on fixe ce paramètre à sa valeur optimale et on fait varier le nombre de points k . Pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale. On dit que l'énergie totale est convergée par rapport au nombre de points k lorsque l'énergie totale atteint un plateau.

Pour les deux matériaux considérés dans cette étude, l'énergie totale convergée est obtenue pour une grille d'échantillonnage de $5 \times 5 \times 3$, soit 24 points k dans la zone irréductible de Brillouin. Cela donne une variation relative de l'énergie totale de l'ordre de 10^{-9} .

Tableau III.2 : Convergence de l'énergie totale en fonction de $nkpt$ pour $KGaS_2$ avec la variation relative de l'énergie.

E_{Cut} (eV)	Energie totale (eV)	$\Delta E_{Tot}/E_{Tot}$
2x2x1	-27138,39956	1,05658E-5
3x3x1	-27138,09134	-7,91568E-7
4x4x2	-27138,11261	-7,75109E-9
5x5x2	-27138,11262	-7,50015E-9
5x5x3	-27138,11282	0

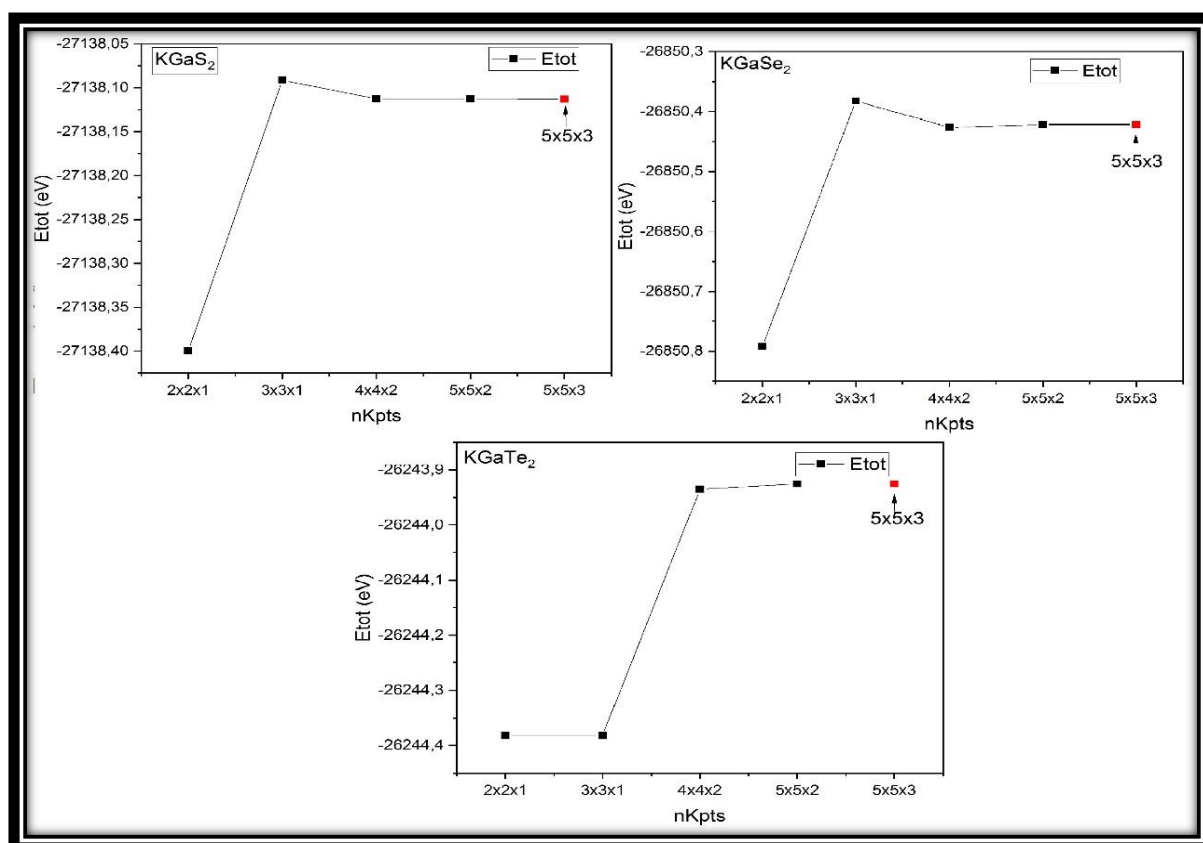


Figure III.2 : convergence de l'énergie totale en fonction de $nKpts$ pour $KGaQ_2$ ($Q = S, Se$ ou Te)

III-4 Propriétés structurales

Pour déterminer les différentes propriétés de l'état fondamental, il est important tout d'abord de procéder à l'optimisation de la géométrie d'équilibre du système étudié. Cette étape nous permet d'obtenir une structure relaxée et plus stable (état d'équilibre pour le système) qui correspond à une énergie totale minimale. Cela consiste à annuler les forces d'Hellmann Feynman [5, 6] qui s'exercent sur les atomes du solide. Dans cette étude, la structure des composés $KGaQ_2$ ($Q = S, Se$ ou Te) est optimisée en variant l'ensemble des paramètres de maille a, b, c et l'angle β ainsi que les coordonnées des positions atomiques (x, y, z), tout en

respectant la symétrie du système. Dans CASTEP, cette optimisation est réalisée par l'algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [7].

Les résultats obtenus (paramètres structuraux, positions atomiques, volumes et densité) des trois matériaux, sont présentés dans les *Tableaux III.3 et III.4*

Nos résultats sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature [8-10] et cela témoigne en faveur de la validité de la méthodologie de calcul adoptée dans cette étude et donne plus de crédibilité aux résultats obtenus sur les propriétés optiques et électroniques qui feront l'objet des sections qui feront la suite de ce travail.

Tableau III.3: Les paramètres structuraux expérimental (Exp) et calculer (Cal): paramètres de maille (a, b et c), volume (V) et la densité (ρ) pour les composés KGaQ₂ (Q= S, Se ou Te)

Systeme	KGaS ₂		KGaSe ₂		KGaTe ₂		
Le nom chimique	sulfure de Gallium de potassium		sélénium de Gallium et de potassium		tellure de Gallium et de potassium		
groupe d'espace, Z	C 2/c (NO.15).16		C 2/c (NO.15).32		C 2/c (NO.15).32		
Symétrie	Monoclinique		Monoclinique		Monoclinique		
	Cal	Exp[8]	Cal	Exp[10]	Cal	Exp[10]	
Unit cell Parameters (Å)	a=	10.56680	10.42500	10.99240	10.87800	11.96370	11.76800
	b=	10.57140	10.44240	10.98600	10.87200	11.96430	11.77500
	c=	14.90520	14.79100	15.49090	15.38000	16.81060	16.50300
	β =	100.23°	100.16°	100.1461°	100.1800°	100.27°	100.36°
	a/c=	0.70893	0,70482	0.70960	0,70728	0.71167	0,71308
	b/c=	0.70924	0,70599	0,70919	0,70689	0.71171	0,71350
Cell volume (Å ³)	V	1638.529	1584.928	1841.465	1790.2905	2367.6359	2249.509
Density (g/cm ³)	ρ	2,80442	2,89930	3,84871	3,95872	4,08503	4,29954

Tableau III.4 Les coordonnées atomiques (x,y,z) expérimental (Exp) et calculer (Cal) pour les composés KGaQ₂ (Q= S, Se ou Te)

Atome	X		Y		Z		P.W
	Cal	Exp [8]	Cal	Exp [10]	Cal	Exp [10]	
K K1	0.46433	0.46500	0.31251	0.31200	0.11026	0.10900	8f
K K2	0.28474	0.28500	0.06180	0.06300	0.38835	0.39000	8f
Ga Ga1	0.10172	0.10200	0.18926	0.18900	0.16289	0.16300	8f
Ga Ga2	0.14510	0.14500	0.43596	0.43600	0.33746	0.33800	8f
S S3	0.20530	0.19900	0.06295	0.06200	0.07063	0.07600	8f
S S4	0.25529	0.25500	0.31238	0.31000	0.25049	0.25000	8f
S S5	0.04508	0.04500	0.31287	0.31300	0.43290	0.43200	8f
S S1	0.00000	0.00000	0.05739	0.06000	0.25000	0.25000	4e
S S2	0.00000	0.00000	0.56762	0.57000	0.25000	0.25000	4e
K K1	0.28531	0.28400	0.06133	0.06190	0.38558	0.38710	8f
K K2	0.46633	0.46450	0.31561	0.31320	0.10851	0.10870	8f
Ga Ga1	0.14460	0.14540	0.43697	0.43600	0.33735	0.33740	8f
Ga Ga2	0.10224	0.10170	0.19011	0.18890	0.16274	0.16230	8f
Se Se1	0.25871	0.25910	0.31335	0.31220	0.25055	0.25000	8f
Se Se2	0.20389	0.20430	0.06202	0.06220	0.06817	0.06740	8f
Se Se3	0.04347	0.04620	0.31544	0.31280	0.43500	0.43490	8f
Se Se4	0.00000	0.00000	0.57277	0.57180	0.25000	0.25000	4e
Se Se5	0.00000	0.00000	0.05549	0.05360	0.25000	0.25000	4e
K K1	0.28041	0.28410	0.06480	0.05980	0.38007	0.38620	8f
K K	0.46738	0.46410	0.31435	0.31590	0.10738	0.10920	8f
Ga Ga3	0.14707	0.14620	0.43580	0.43720	0.10738	0.33730	8f
Ga Ga4	0.60050	0.60260	0.68749	0.68790	0.16128	0.16200	8f
Te Te5	0.05047	0.04570	0.31104	0.31270	0.43619	0.43540	8f
Te Te6	0.26150	0.24230	0.31190	0.31280	0.24733	0.24770	8f
Te Te7	0.20136	0.20340	0.05926	0.06240	0.06465	0.06490	8f
Te Te8	0.00000	0.00000	0.57430	0.56600	0.25000	0.25000	4e
Te Te9	0.50000	0.50000	0.54985	0.55940	0.25000	0.25000	4e

III-5 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent de préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur) et de connaître la nature des liaisons entre les atomes qui le constituent et par la suite, identifier les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physiques. Ces propriétés comprennent la structure des bandes électroniques, la densité d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS), ainsi que la distribution des charges électroniques de valence. Dans ce travail, l'étude des propriétés électroniques a été réalisée en utilisant l'approximation GGA-PBE avec une grille d'échantillonnage plus dense de points k ($10 \times 10 \times 5$) ce qui correspond à 140 points dans la zone irréductible de Brillouin pour une séparation de 0.0228 \AA^{-1} suivant les axes du réseau réciproque.

III-5.1 Structure des bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions entre les points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

La **Figure III.3** illustre la zone de Brillouin de la maille élémentaire des chalcogénures $KGaQ_2$ ($Q = S, Se$ ou Te) avec les principaux points de haute symétrie. Tandis que la **Fig.III.4** schématise les diagrammes des bandes d'énergie selon les directions qui relient ces points.

Sur la **Figure III.4** on constate qu'il y'a une grande ressemblance entre la structure électroniques des matériaux considérés dans cette étude. Le niveau de Fermi E_F est représenté par la ligne horizontale de couleur rouge pour $E = 0 \text{ eV}$ qui est pris comme référence des énergies. La bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une bande interdite étroite (la bande de valence en dessous du niveau de Fermi E_F et la bande de conduction au-dessus de E_F), le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au même point G, Les valeurs du gap calculées sont présenté dans le tableau III.5

Tableau III.5: Les gaps énergétiques direct (G- G) en eV de $KGaQ_2(S, Se$ ou $Te)$

	<u>Energie de gap eV</u>	
	Cal	Exp[8]
$KGaS_2$	2.606	--
$KGaSe_2$	1.805	1.77
$KGaTe_2$	1.237	--

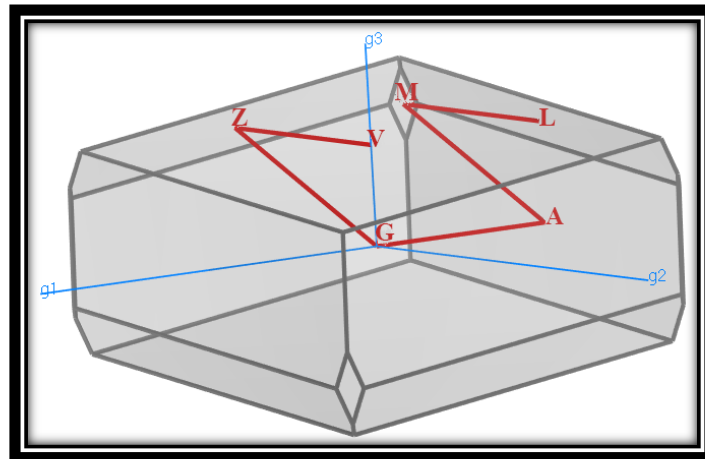


Figure III.3 : Première zone de Brillouin pour le réseau Monoclinique ($C 2/c$) et les points k de haute symétrie : $L(-1/2,0,1/2)$, $M(-1/2,1/2,1/2)$, $A(-1/2,0,0)$, $G(0,0,0)$, $Z(0,-1/2,1/2)$ et $V(0,0,0.5)$. ($g1$, $g2$ et $g3$ sont les vecteurs du réseau réciproque).

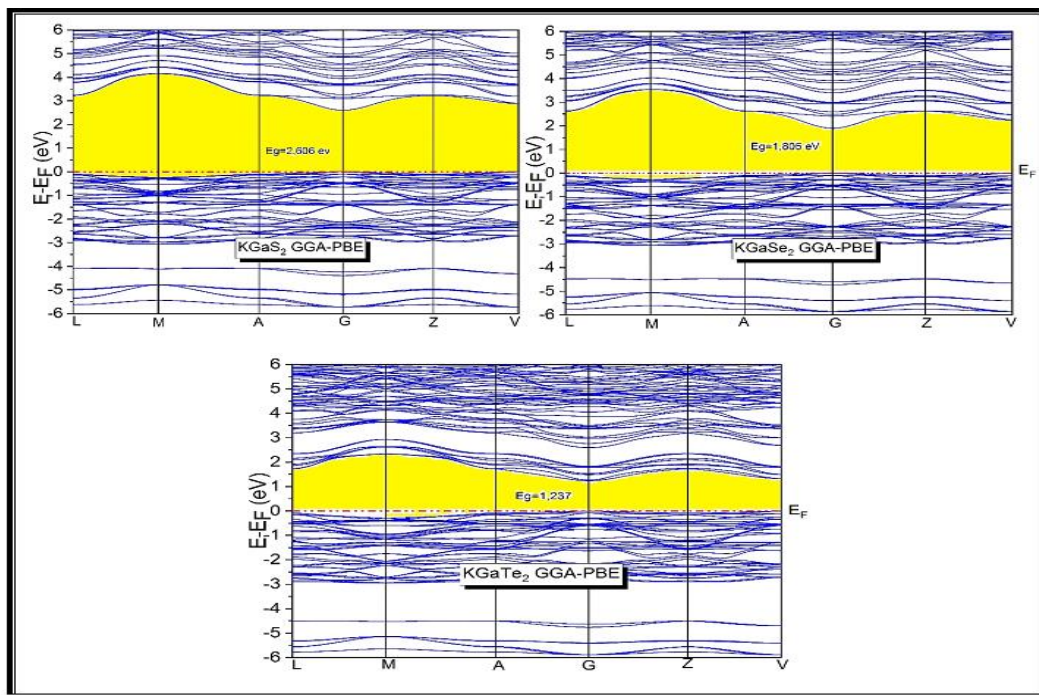


Figure III.4: Structure des bandes d'énergie du $KGaQ_2$ ($Q = S, Se$ ou Te) calculée par GGA_PBE .

Pour avoir une idée sur le caractère des bandes observées, on complète cette étude par une analyse des courbes des densités d'états électroniques correspondantes.

III.5.2 Densité d'état électronique

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure des bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états. On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

Les densités d'états partielles PDOS et totales TDOS pour $KGaS_2$, $KGaSe_2$ et $KGaTe_2$ projetées entre -16 et 12 eV sont représentés sur la **Figure III.5** (le niveau de Fermi est pris comme référence des énergies). Les bandes de valences des Chalcogénures étudiées peuvent être classées en cinq groupes comme suite :

- ❖ La première région de valence V_1 est localisée à environ $[-(-3.18 \text{ eV}, 0 \text{ eV})]$. Cette région est composée entièrement des états p de S, (Se ou Te), avec une faible contribution des états s du galium. On constate dans cette région qu'il existe une hybridation assez importante entre les états p du Ga avec celles du S, Se ou Te, pouvant être à l'origine d'une interaction covalente entre les populations des orbitales p de ces atomes.
- ❖ La deuxième région de valence V_2 est localisée à environ $[-5.84 \text{ eV}, -3.99 \text{ eV}]$. Cette région est composée d'une mixture d'états s du galium Ga et des états p de S (Se ou Te). L'hybridation de type $s-p$ entre les états du galium et les états des atomes Chalcogénures est en faveur d'une liaison covalente entre ces atomes ce qui peut être à l'origine des de l'arrangement tétraédriques caractéristiques des atomes chalcogènes autour des atomes de galium Ga.
- ❖ La troisième région de valence V_3 est localisée à environ $[-12.84 \text{ eV}, -10.45 \text{ eV}]$. Cette région est composée entièrement des états s de S (Se ou Te).
- ❖ La quatrième région V_4 que l'on peut clairement identifier surtout dans le cas du $KGaTe_2$, s'intercale aux deux structure V_3 et V_5 et elle est dominée par les états p du potassium K.
- ❖ La cinquième région V_5 située tout loin du niveau de Fermi est constituée des états d localisées du galium Ga.

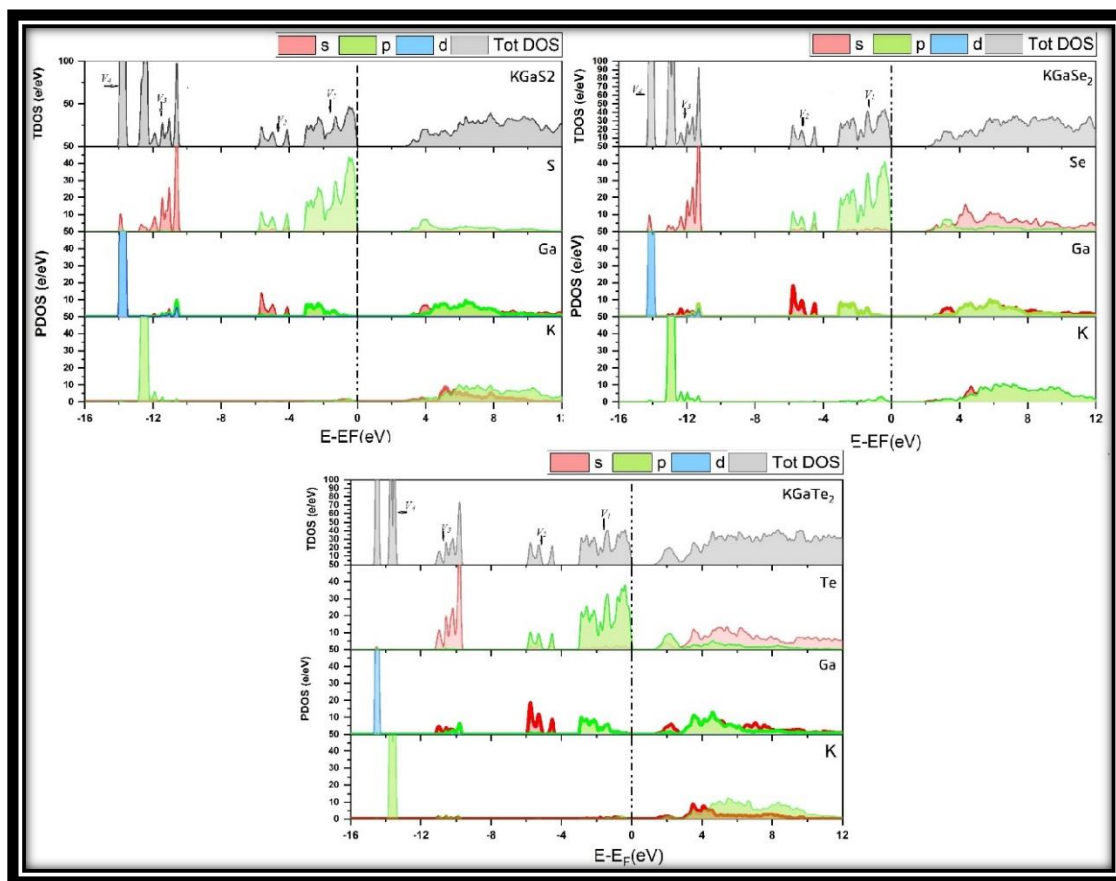


Figure III.5: La densité d'états électroniques totale et partielle de composé KGaTe_2 . ($Q=\text{S, Se Te}$).

III-5.3 Analyse des populations de Mulliken

L'analyse des populations de Mulliken est l'analyse de la distribution de charge en terme de population des orbitales moléculaires. Elle permet de calculer les charges des atomes, les populations des orbitales atomiques et le recouvrement orbitélaire. Par exemple elle permet de calculer le nombre d'électrons associés à une liaison A-B et d'en déduire la nature de cette liaison. Les résultats d'une tel analyse sont rapportés dans le **Tableau III.6**.

Les données montrent que pour tous les matériaux étudiés, les interactions entre les populations électroniques des liaisons interatomiques ont un caractère ionique dominant. Il est cependant important de constater que la liaison Ga-S dans le KGaS_2 est d'un caractère covalent fiable.

Tableau III.6 : Population de Mulliken de quelques liaisons interatomiques dans les composés ternaires $KGaQ_2$ ($Q=S, Se$ ou Te)

$KGaQ_2$	Liaison	Population	Longueur(Å)
KGaS ₂	K-Ga	-0.57	3.81247
	K-S	0.19	3.77190
	Ga-S	0.62	2.29761
KGaSe ₂	K-Ga	0.04	3.91448
	K-Se	-0.33	3.28936
	Ga-Se	0.33	2.41090
KGaTe ₂	K-Ga	-	> 4.000
	K-Te	-0.16	3.54126
	Ga-Te	0.07	2.64981

III-6 Propriétés optiques

L'optique est le domaine de la physique qui décrit les phénomènes lumineux. Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière. Dans la physique de l'état solide, l'étude des propriétés optiques s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

III-6.1 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est une entité mathématique qui décrit la réponse optique d'un matériau. Elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle met en contribution une partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et une autre imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$. La **Figures III.6** donne l'évolution des parties réelle et imaginaire pour les composés $KGaS_2$, $kGaSe_2$ et $kGaTe_2$ dans la gamme d'énergie [0 eV -30 eV] pour les trois polarisations parallèles aux axes [100],[010] et [001]. On observe que la réponse optique pour un rayonnement polarisé parallèlement à la direction [001] diffère sensiblement de celle obtenue pour une polarisation parelle aux directions [100] et [010]. Cela indique clairement que les chalcogènes étudiés sont optiquement anisotrope et que les deux directions [100] et [010] sont optiquement équivalentes.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est liée au coefficient d'absorption. Il est donc possible d'expliquer les pics observés dans $\varepsilon_2(\omega)$ à partir des spectres DOS calculés, Les pics le plus intenses calculées 7.58 pour $KGaS_2$, 8.20 pour $KGaSe_2$ et 10.89 pour $KGaTe_2$ correspondent respectivement à des énergies de 4.19 eV, 3.19 eV et 1.78 eV suivant la direction cristallographique [100] et 8.01 (à 4.29 eV), 8.20 (à 3.19 eV) et 10.24 (à 2.20 eV) suivant la

direction cristallographique [001]. Ces derniers sont dus à des transitions entre les états occupés de la bande de valence (BV) aux états inoccupés de la bande de conduction (BC). La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est un paramètre important. La valeur calculée est 4.64 , 5.72 et 7.73 suivant la direction [100] et 4.41 , 5.40 et 6.86 suivant la direction [001]

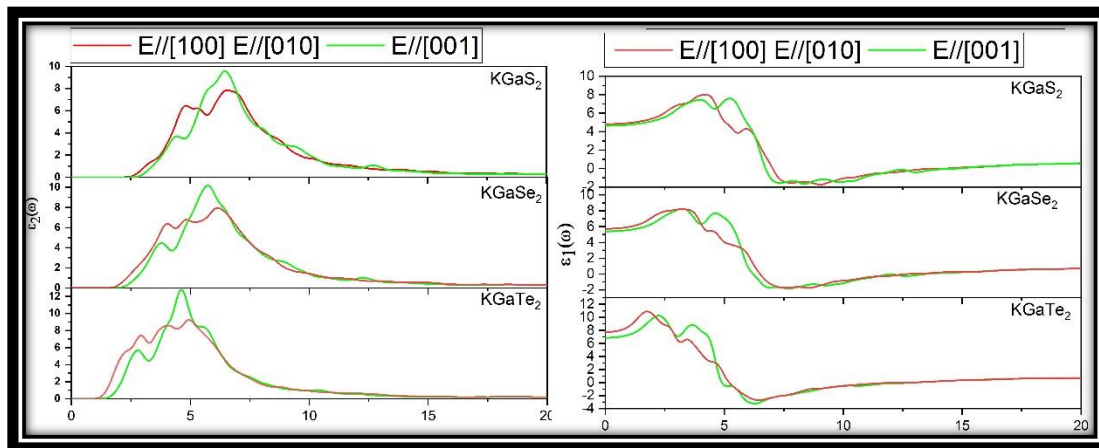


Figure III.6 : Les spectres des parties imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident des composés KGaQ_2 ($Q=S, \text{Se}$ ou Te)

III-6.2 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe. Cette quantité peut être obtenue facilement car on connaît les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Le spectre de la partie réelle (ω) de l'indice de réfraction est schématisé sur la **Figure III.7**. L'indice de réfraction est relativement élevé dans l'infrarouge, le visible et dans l'UV proche. Il augmente avec l'augmentation de l'énergie pour atteindre sa valeur maximale de 2.92 et 2.94 et 3.33 suivant les directions de propagations [100] et 2.92 et 2.93 et 3.24 suivant les directions de propagations [001] dans la région de l'UV proche, puis il diminue avec l'augmentation de l'énergie du rayonnement incident pour atteindre ces valeurs minimales dans l'UV lointain.

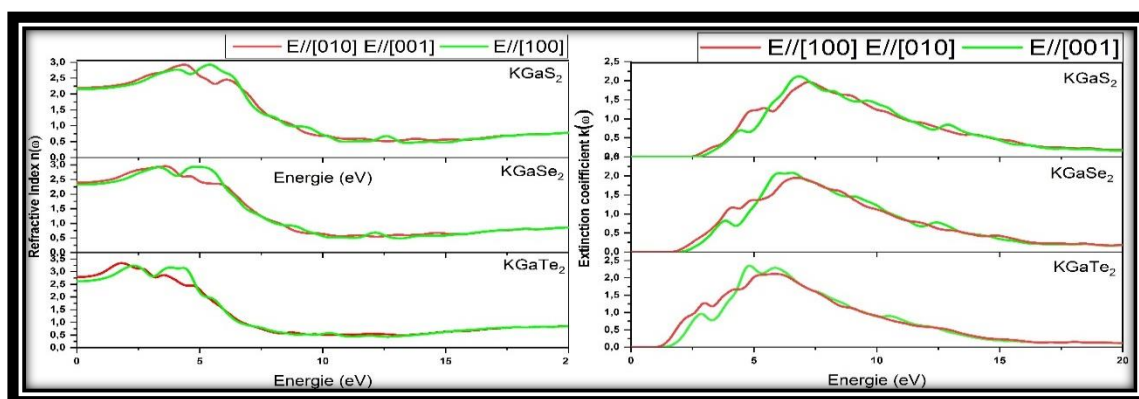


Figure III.7 : Les spectres d'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon incident pour des composés KGaS_2 , KGaSe_2 et KGaTe_2 .

Le coefficient d'extinction k décrit l'atténuation du rayonnement électromagnétique lorsqu'il traverse un milieu matériel. Le spectre d'absorption est représenté dans la **Figure III.7**. Aux faibles énergies qui correspondent à l'infrarouge et aux faibles fréquences du spectre visible, on observe aucune atténuation du rayonnement incident. Le coefficient d'extinction augmente assez rapidement avec l'augmentation de l'énergie dans le visible pour atteindre un maximum à la limite inférieure du rayonnement ultraviolet. Au-delà de cette limite, K diminue lentement pour devenir à nouveau très faible aux hautes énergies qui correspondent à l'UV lointain.

III.5.3 Le coefficient d'absorption

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption α . Le spectre d'absorption est représenté dans la **Figure III.8**. La valeur du seuil d'absorption correspond à une énergie d'environ de 2.07 eV, 1.49 eV, 1.05 eV, pour les trois composés KGaS_2 , KGaSe_2 et KGaTe_2 respectivement. α augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de $2.35 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $2.19 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $2.09 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ce qui correspond à une énergie de 7 eV, 8.47 eV, 6.34 eV suivant la direction $[100]$ et $2.32 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $2.22 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $2.20 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ce qui correspond à une énergie de 8.97 eV, 6.71 eV, 6.09 eV suivant la direction $[100]$ pour les trois composés KGaS_2 , KGaSe_2 et KGaTe_2 respectivement. On note que ces composés sont caractérisés par un grand coefficient d'absorption dans le domaine d'ultra-violet.

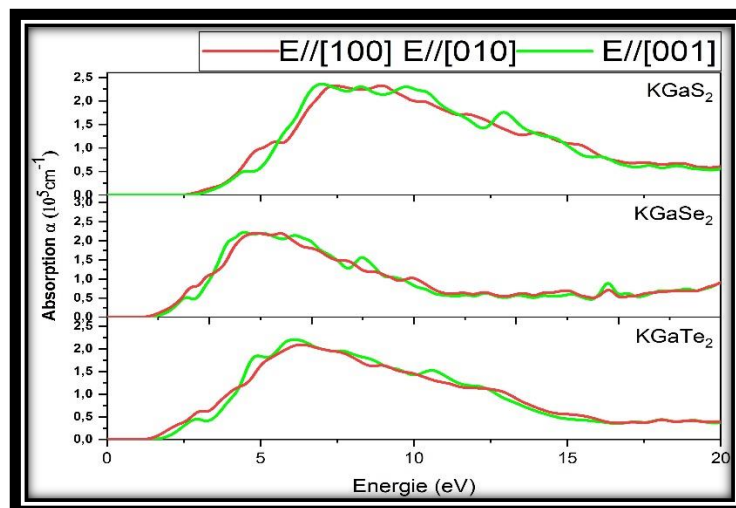


Figure III.8: Les spectres de l'absorption optique en fonction de l'énergie du photon incident des composés KGaQ_2 ($Q = \text{S, Se ou Te}$).

Conclusion

Dans ce chapitre les propriétés structurales, électroniques et optiques de trois chalcogénures à base de gallium KGaS_2 , KGaSe_2 et KGaTe_2 ont été explorés. Les résultats de nos calculs DFT moyennant l'approche des pseudo-potentiels et la méthode des ondes planes avec l'approximation GGA-PBE pour le traitement de l'échange corrélation sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature. Les diagrammes des bandes d'énergie indiquent que les matériaux étudiés sont tous des semi-conducteurs à gaps directs modérés. L'analyse des populations de Mulliken montre qu'à l'exception de la liaison Ga-S dans le KGaS_2 , le caractère ionique domine les interactions entre les populations atomiques dans ces matériaux. La réponse optique a été calculée pour un large domaine spectral allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Les résultats obtenus indiquent que les matériaux considérés sont susceptibles d'absorber efficacement le rayonnement ultraviolet.

Références

1. Segall, M., et al., *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*. Journal of physics: condensed matter, 2002. **14**(11): p. 2717.
2. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
3. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical review B, 1990. **41**(11): p. 7892.
4. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical review B, 1976. **13**(12): p. 5188.
5. Feynman, R.P., *Forces in molecules*. Physical review, 1939. **56**(4): p. 340.
6. Hellmann, H., *Einführung in Quantumchemie (Franz Deuticke, Leipzig) 285 Feynman RP 1939 Phys. Rep*, 1937. **56**: p. 340.
7. ZENASNI, M., *Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des solutions solides $Pb_{1-x}CexY$ ($Y= S, Se, Te$)*. 2018.
8. Feng, K., et al., *Synthesis, structure, physical properties, and electronic structure of $KGaSe_2$* . Solid State Sciences, 2012. **14**(8): p. 1152-1156.
9. NIST, *Inorganic Crystal Structure Database Icsd*. Karlsruhe. 2013, Karlsruhe: FIZ.
10. Kim, J. and T. Hughbanks, *Synthesis and structures of ternary chalcogenides of aluminum and gallium with stacking faults: KMQ_2 ($M= Al, Ga; Q= Se, Te$)*. Journal of Solid State Chemistry, 2000. **149**(2): p. 242-251.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à la compréhension des propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcogéneures ternaires KGaS₂, KGaSe₂ et KGaTe₂. L'approche théorique adoptée est basée sur la théorie fonctionnelle de la densité et la méthode des ondes planes et des pseudopotentiels implémentés dans le code CASTEP. L'énergie d'échange corrélation est traitée dans l'approximation du gradient généralisé par la fonctionnelle PBE. L'interaction électron-ions est rapprochée par un pseudopotentiels ultra doux de type Vanderbilt. La convergence des propriétés est assurée par un choix adéquat et systématique des paramètres du calcul. La taille de la base des ondes planes est limitée par une énergie de coupure de 450 eV et la finesse de l'échantillonnage de la zone de Brillouin par une grille de 5x5x3 ce qui correspond à 24 point dans la zone irréductible.

Les propriétés structurales ont été déterminées dans un processus itératif de minimisation de l'énergie totale par relaxation des position atomiques et optimisation des paramètres de maille. Les résultats trouvés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

Les courbes des densités d'états électroniques et les diagrammes des structures des bandes montrent que les composés étudiés sont des semi-conducteurs à gaps directes modérés.

Plusieurs grandeurs optiques ont été calculées dans un large domaine spectrale allant de l'infrarouge aux UV lointains. Les résultats obtenus montrent que les chalcogéneures étudiés possèdent une absorption élevée dans le domaine des UV.

À la fin on espère que le travail réalisé dans ce mémoire de master marquera le début d'une série d'études expérimentales permettant d'ouvrir de nouvelles perspectives dans l'exploration du potentiel technologique de ces calogènes.

ملخص

باستعمال برنامج (CASTEP) الذي يستخدم طريقة أشباه الكمونات (PP) والأمواج المستوية (PW) والتي تركز على نظرية دالية الكثافة (DFT) ، قمنا بحساب الخصائص البنيوية والالكترونية و الضوئية لمركبات الكالوجين KGaTe₂ و KGaSe₂، KGaS₂ و لقد استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لحساب كمون التبادل والترابط لحساب الخصائص الإلكترونية (عصابات الطاقة وكثافة الحالات) و الضوئية (معامل العزل، قرائن الانكسار ومعامل الامتصاص). بينت النتائج ان المركبات المدروسة اشباه نواقل بفجوات طاقة مباشرة وان لها قدرة فائقة في امتصاص الأشعة فوق بنفسجية. **الكلمات المفتاحية:** كالوجينير ، الخصائص الالكترونية ، دالية الكثافة ، الخصائص الضوئية، الأمواج المستوية.

Résumé

En utilisant le programme (CASTEP) qui utilise la méthode des pseudo-potentiels et qui est basé sur la théorie fonctionnelle de densité (DFT). Nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés (KGaS₂, KGaSe₂ et KGaTe₂) en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA) pour calculer le potentiel d'échange et corrélation. Cette étude montre clairement que ces chalcogénures sont des semi-conducteurs à gap directe et qu'il sont principalement caractérisés par une forte absorption du rayonnement ultraviolet.

Mots clés : *chalcogénures, propriétés électroniques, DFT, propriétés optiques. ondes planes*

Abstract

Using the CASTEP package which uses the pseudo potential method, in the framework of the density functional theory (DFT), we have calculated the structural, electronic and optical properties of the KGaQ₂ (Q=S, Se and Te) chalcogénure. We have used the generalized gradient approximation (GGA) to calculate the exchange and correlation potential. The obtained results clearly show that the considered compounds are direct moderate band semiconductors, which are manly characterised by a high optical absorption in a wide UV energy range

Keywords: *Chalcogenurs, electronic properties, DFT, optical properties, plane waves*