

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par : KHECHAIMIA Bochra

**Etude de premiers principes des systèmes
à base des éléments du premier groupe**

Sous la Direction de : Dr KALARASSE Lamia

Juin 2018

DÉDICACE

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire " Ya Kayoum".

Je dédie ce modeste travail à ma mère, qui a oeuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

À mon père, Allah yechafih, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

À mon seul frère Farid.

À mes adorables soeurs : Nadia, souad, Karima, Naima et Abla.

À les belles petits enfants : Nidal, kossai, chahd, Abde Errahman et Adam, que dieu les gardes et les protèges.

À mes jolies amies dans tout ma vie : Fatoma, Nassoumi, Ikram, Amouna, Mira, sara, Bouthaina, sarita, Amina.

REMERCIEMENTS

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Ce travail de recherche a été réalisé aux laboratoires (LPG) du département de physique de l'Université de Guelma, sous la direction de Dr Kalarasse Lamia, à l'Université de Guelma. Je tiens à lui remercier vivement, je lui rends un grand hommage pour les encouragements, les conseils et l'aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie particulièrement le Professeur Boufelfel Ahmed Directeur de Recherche au Laboratoire (LPG) à l'université 8 mai 1945 Guelma, et je tient également à remercier le Professeur Bennecer Badis qui m'ont accueilli au sein de leur laboratoire, pour les moyens informatiques importants dont il m'ont permis de bénéficier et pour leur aide.

Je remercie tous ceux et toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin dans ce travail et spécialement la doctorante Guechi Nassima.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés à base de Lithium Li_3Sb et Li_3Bi , en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisés, avec un potentiel complet (FP-LAPW) dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La fonctionnelle d'échange et de corrélation est traité dans l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA). Les résultats obtenus pour les propriétés structurales sont en accord avec les résultats théoriques et expérimentales disponibles. Les bandes d'énergie montrent que nos matériaux sont des semi-conducteurs avec un gap d'énergie indirect. Nous avons calculé aussi les propriétés optiques telles que les spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et le coefficient d'absorption.

ABSTRACT

In this work we performed ab-initio calculations of the structural, electronic and optical properties of Lithium based compounds Li_3Sb et Li_3Bi using the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT). The exchange and correlation potential is treated by the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (WC-GGA).

The results obtained for the structural properties are in good agreement with the theoretical and experimental results available. The energy bands show that our materials are indirect gap energy semiconductors. We have also calculated the optical properties such as the imaginary part of the dielectric function spectra and the absorption coefficient.

RÉSUMÉ EN ARAB

ملخص :

في هذه الرسالة قمنا بدراسة الخواص البنيوية و الألكترونية و الضوئية للمركبات Li_3Sb ، Li_3Bi ، باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً ($FP - LAPW$) في اطار النظرية الذالية للكثافة (DFT) . استخدمنا أيضاً التقريب الكثافة المحلية (LDA) و التقريب التدرج المعمم (GGA) . النتائج المتحصل عليها بالنسبة للخصاص البنيوية متوافقة مع النتائج التجريبية و النظرية الأخرى. عضابات الطاقة تبرهن أن لهذه المركبات Li_3Sb ، Li_3Bi فجوة طاقة غير مباشرة ($\Gamma - X$) . و قمنا كذلك بحساب الخصائص الضوئية مثل معامل الامتصاص و الجزء الخيالي للذالة $diélectrique$.

TABLE DES MATIÈRES

1	Introduction	1
2	Les propriétés physiques des solides semi-conducteur	4
2.1	Les propriétés structurales	4
2.1.1	La structure cristalline	4
2.1.2	Le réseaux de Bravais	4
2.1.3	Le réseau réciproque	5
2.1.4	La zone de Brillouin	5
2.2	Les propriétés électroniques	6
2.2.1	La structure de bandes d'énergie	6
2.2.2	Le gap direct et le gap indirect	7
2.2.3	La densité d'états	8
2.2.4	La densité de charge	8
2.3	Les propriétés optiques	12
2.3.1	La réflexion des ondes planes	12
2.3.2	La fonction diélectrique	12
2.3.3	L'absorption	14
3	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	16
3.1	Introduction	16
3.2	L'équation de Schrödinger	16

TABLE DES MATIÈRES

3.3	L'approximation de Born- Oppenheimer	18
3.4	L'approximation de Hartree	18
3.5	L'approximation de Hartree - Fock	19
3.6	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	20
3.6.1	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	21
3.6.2	Les équations de Kohn- Sham	22
3.6.3	Les approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation	23
3.6.4	L'approximation de la densité locale (LDA)	23
3.6.5	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	24
3.6.6	La procédure de résolution des équations de Kohn- Sham	24
3.7	La méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées FP-LAPW	26
3.7.1	Introduction	26
3.7.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	27
3.7.3	Le principe de la méthode FP-LAPW	30
3.7.4	Le rôle des énergies de linéarisation E_l	31
3.7.5	Le code Wien2k	32
4	Résultats et discussions	36
4.1	Les détails de calculs	36
4.2	La Structure cristallographique	37
4.3	Le test de convergence	38
4.3.1	Le test de convergence du nombre de points (nkpt)	38
4.3.2	Le test de convergence du $R_{MT} \cdot K_{max}$	38
4.4	Propriétés structurales	43
4.5	Les propriétés électroniques	48
4.5.1	Les Structures de bandes d'énergie	48
4.5.2	Les densités d'états	52
4.5.3	Les densités de charge	55
4.6	Les propriétés optiques	58
4.6.1	La fonction diélectrique et les transitions interbandes	58

TABLE DES MATIÈRES

4.6.2	Le coefficient d'absorption	65
5	Conclusion	70

TABLE DES FIGURES

2.1	La maille de Wigner-Seitz d'un réseau de Bravais bidimensionnel. . .	6
2.2	Les bandes de valence, les bandes de conduction, la bande interdite et le niveau de Fermi.	10
2.3	La structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct. .	11
2.4	Le processus d'absorption.	15
3.1	Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonction- nelle de la densité.	26
3.2	Le schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères ato- miques et en région interstitielle.	34
3.3	L'organigramme des programmes du code Wien2k.	35
4.1	La structure cristalline du composé Li_3Bi	37
4.2	La variation de l'énergie totale de Li_3Sb en fonction du nombre de points (nkpt).	39
4.3	La variation de l'énergie totale de Li_3Bi en fonction du nombre de point (nkpt).	40
4.4	La variation de l'énergie totale de Li_3Sb en fonction du $R_{MT}.K_{max}$. .	41
4.5	La variation de l'énergie totale de Li_3Bi en fonction du $R_{MT}.K_{max}$. .	42
4.6	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour Li_3Sb	44

TABLE DES FIGURES

4.7	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour Li_3Bi	47
4.8	La première zone de brillouin.	49
4.9	La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) de Li_3Sb pour (LDA) et (GGA).	50
4.10	La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) de Li_3Bi pour (LDA) et (GGA).	51
4.11	Les densités d'états partielles de Li_3Sb en utilisant (LDA) et (GGA).	53
4.12	Les densités d'états partielles de Li_3Bi en utilisant (LDA) et (GGA).	54
4.13	Les contours de la charge sur le plan (110) de nos matériaux en utilisant (GGA).	56
4.14	Les profils de la charge de valence selon la direction $\langle 111 \rangle$ du Li_3Sb et Li_3Bi en utilisant et (GGA).	57
4.15	La partie imaginaire de la fonction diélectrique avec la contribution de 3 premières paires (valence-conduction) pour Li_3Sb	59
4.16	La partie imaginaire de la fonction diélectrique avec la contribution de 3 premières paires (valence-conduction) pour Li_3Bi	60
4.17	Le coefficient d'absorption α pour Li_3Sb en utilisant (LDA) et (GGA).	66
4.18	Le coefficient d'absorption α pour Li_3Bi en utilisant (LDA) et (GGA).	67

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines.

Le développement des matériaux semi-conducteurs débutes du 20^{eme} siècle et occupent maintenant une place importante dans l'économie mondiale. Ils forment la base de la plupart des dispositifs électroniques et optoélectroniques modernes pour le traitement de l'information et de la communication, plusieurs types de dispositifs à semi-conducteurs; dans les ordinateurs, les disques optiques numériques (CD, DVD), communication infrastructure (laser et photodétecteurs), les écrans plasma (LCD et LED), les cellules photovoltaïques (cellules solaires) et les diodes électroluminescentes et etc.... Leur importance est née avec la découverte en 1948 du transistor [1]. Ce potentiel d'applications donne l'avantage d'explorer les différentes propriétés physiques des semi-conducteurs.

Divers paramètres influent sur le comportement des propriétés physiques des matériaux, en particulier la structure cristallographique, les contraintes et la température. La compréhension de ces propriétés dépend du milieu où se déplacent les électrons, de la disposition des atomes dans le cristal et de la structure énergétique correspondante à ce milieu.

Les semi-conducteurs de la famille I-V, sont récemment intensivement étudiés et ils sont devenu le sujet de plusieurs recherches expérimentales et théoriques.

son qu'ils sont largement utilisés pour la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectroniques comme les photodétecteurs et les émetteurs [2-4].

Sur le plan théorique, les structures de bandes des alcalins et bialcalins ont été calculée par la méthode de pseudo-potential et pseudo-potential empirique [5].

Christensen a utilisé la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO) dans l'approximation des sphères atomiques (LMTO-ASA) pour étudier la stabilité de la phase structurale d'une série des composés intermétalliques, y compris les antimonides alcalins [6].

Après ça, Zunger et Wei [7] ont étudié les propriétés électroniques par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), et ils ont aussi montrée que les composés M_3Sb (M=Li, K, Cs) sont similaires aux composés Cs_2KSb , CsK_2Sb à pression ambiante et sous l'effet de la pression hydrostatique. En plus, ils ont discuté la structure de bandes électroniques en terme de volume, la répulsion de p-d et s et les effets électrostatiques.

Ettema et De Groot ont étudié les propriétés électroniques des alcalins et bialcalins par l'utilisation de la méthode des ondes sphériques localisées (LSW) [8-10] et par la méthode (FP-LAPW) [10].

Les propriétés électroniques et optiques pour Cs_3Sb , Cs_2KSb , CsK_2Sb et K_3Sb à pression ambiante et sous l'effet de la pression hydrostatique ont été étudié par L.Kalarasse et al [11,12].

Les alliages à base de Lithium attirent beaucoup plus l'attention en conjonction avec la recherche croissante de matériaux avec de meilleures performances à utiliser comme électrodes dans les batteries à base des ions de lithium [13].

Le composé Li_3Sb est formé au cours du processus d'insertion de Lithium dans des cellules ayant des composés à base de Sb comme électrodes négatives [14].

Il a été montré par Zhou et al [13] que les produits oxydés de Li_3Sb et Li_3Bi peuvent servir de matériaux composites. Malgré leur importance technologique, ils sont moins étudiés par rapport aux autres composés pnictogènes alcalins, quelques travaux sur leurs propriétés sont retrouvés dans la littérature [7, 15, 16].

Récemment, L.Kalarasse et al [17] ont étudié les propriétés électroniques et élastiques pour les composés Li_3Sb , Li_3Bi , Li_3NaSb et Li_2NaBi .

Notre travail est une contribution à la détermination théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques des deux composés semi-conducteurs de la famille alcalin-pnictogène à base de Lithium (Li_3Sb , Li_3Bi) à pression ambiante.

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisés, avec un potentiel complet (FP-LAPW) [18] qui est une méthode ab-initio, qui reposent entièrement sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density functional theory) [19], implémentée dans le code Wien2K [20]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation est traitée dans l'approximation de la densité locale (LDA) [21] et l'approximation du gradient généralisé proposée par Wu-Cohen (2006)(WC-GGA) [22].

Ce mémoire est divisé en trois chapitres en plus d'une introduction. Le premier chapitre présente des généralités sur les différentes propriétés des semi-conducteurs. Le deuxième chapitre traite les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et présente la méthode ab-initio (FP-LAPW). Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans ce mémoire, ainsi que le code Wien2k. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion.

CHAPITRE 1

LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MATÉRIAUX

1.1 Les propriétés structurales

1.1.1 La structure cristalline

La structure cristalline donne l'arrangement des atomes dans un cristal. Ces atomes se répètent périodiquement dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment par la suite la structure cristalline. Elle est décrite par les paramètres de maille de cristal, son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille.

La structure cristalline n'est formée que lorsque l'on attache la même base d'atomes (motif) à chaque noeud du réseau [23].

$$\text{Structure cristalline} = \text{Réseau} + \text{Motif}$$

1.1.2 Le réseaux de Bravais

Le réseau de Bravais est une construction purement géométrique de la structure périodique sous-jacente, sans considérer la nature des unités (des atomes uniques, des molécules, des ions...etc) [24].

À trois dimensions, un réseau de Bravais représente l'ensemble des noeuds dont le vecteur position est de la forme :

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1.1)$$

où les n_i sont des entiers et les \vec{a}_i des vecteurs linéairement indépendants.

La distinction des réseaux de Bravais repose sur leur propriétés de symétries.

1.1.3 Le réseau réciproque

Soit un réseau de Bravais (RB) défini par $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ et une onde plane $e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r})}$, tel que \vec{k} est arbitraire .

L'ensemble de tout les vecteurs d'onde \vec{k} donnant une onde plane de périodicité égale à celle d'un réseau de Bravais donné est appelé réseau de Bravais réciproque [23] :

On a :

$$e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r})} \Rightarrow e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r})} = 1, \forall \vec{R} \in RB \quad (1.2)$$

Alors le réseau réciproque peut être engendré par les trois vecteurs primitifs :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \quad (1.3)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \quad (1.4)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)} \quad (1.5)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker :

$$\begin{cases} \delta_{ij} = 0, & i \neq j \\ \delta_{ij} = 1, & i = j \end{cases} \quad (1.6)$$

1.1.4 La zone de Brillouin

La notion de zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle essentiel.

La 1^{ere} zone de Brillouin est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque, c'est-à-dire qu'elle est formée de l'ensemble des points qui sont plus proches d'un point G_0 du réseau réciproque (généralement $G_0 = (0; 0; 0)$) que de n'importe quel autre point G . On peut la construire en traçant les plans bissecteurs des vecteurs joignant G_0 à un point G quelconque du réseau réciproque [25].

La maille de Winger-Seitz est une maille élémentaire (c'est à dire le plus petit volume du réseau cristallin qui contient toute l'information).

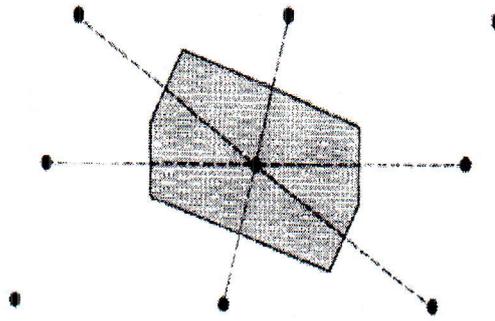


FIGURE 1.1: La maille de Wigner-Seitz d'un réseau de Bravais bidimensionnel.

1.2 Les propriétés électroniques

1.2.1 La structure de bandes d'énergie

Dans un atome un électron est soumis à un potentiel coulombien créé par le noyau et le nuage électronique qui est constitué par les autres électrons. Il ne peut pas occuper que des états quantiques bien définis et distincts les uns des autres. Ces états sont caractérisés par des niveaux d'énergie bien définis auxquels sont associées des fonctions d'ondes.

Chaque système quantique est caractérisé par des fonctions d'ondes ψ qui sont les solutions de l'équation des Schrödinger [24] :

$$\frac{2m}{\hbar}(E - V)\psi = 0 \quad (1.7)$$

→ Dans le cas de l'atome isolé la solution de l'équation de Schrödinger n'existe que pour des valeurs discrètes d'énergie E_1, E_2, \dots, E_n . Dans un solide cristallin les noyaux sont disposés en réseaux réguliers, les orbitales sont remplacées par des ondes de Bloch et les couches sont remplacées par des bandes d'énergie permises séparées par d'autres bandes interdites. Une bande permise comporte un nombre considérable de niveaux d'énergie comparable au nombre d'atomes dans le cristal, les niveaux d'énergie des électrons de valence et le niveau d'énergie d'ionisation génèrent ainsi deux bandes d'énergies permises particulièrement intéressantes, la bande de valence et la bande de conduction, séparés par une bande dépourvue de niveaux permis, nommée bande interdite. La particularité de ces bandes permises tient au fait que les électrons peuvent circuler librement dans toute la maille cristalline.

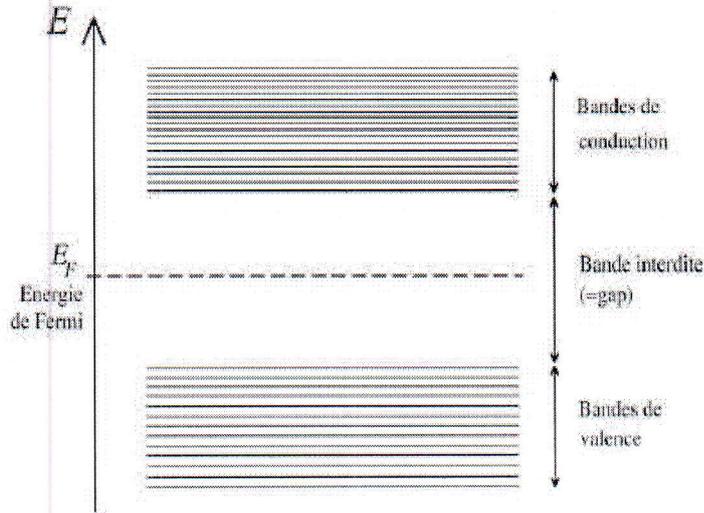


FIGURE 1.2: Les bandes de valence, les bandes de conduction, la bande interdite et le niveau de Fermi.

1.2.2 Le gap direct et le gap indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} : on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect. [24]

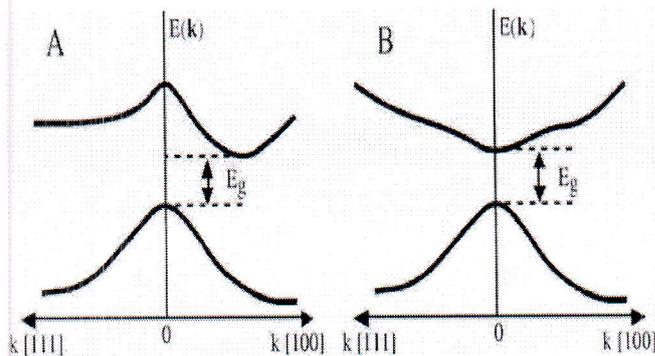


FIGURE 1.3: La structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct.

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.

En effet, lors de la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

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.

1.2.3 La densité d'états

En physique du solide, la densité d'états électroniques (en anglais Density of States) est une grandeur importante pour connaître la distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction.

La densité d'états électroniques quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Plus précisément, on définit la densité d'états $\rho(E)$ par le fait que $\rho(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié. [24]

La densité d'états totale d'un solide est directement liée à sa structure de bande du solide. Elle est définie par [24] :

$$\rho(E) = \sum_n \int_{ZB} \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - E_n(k)) \quad (1.8)$$

L'entier n est un indice discret, appelé indice de bande, et k est une variable continue de l'espace des k (espace réciproque), limitée à la première zone de Brillouin.

1.2.4 La densité de charge

On définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge (e) dans une certaine région de l'espace [24] :

$$\rho(r) = e |\psi(r)|^2 \quad (1.9)$$

On obtient la densité de charge électronique totale dans le cristal en sommant sur tous les états électronique k occupés de toutes les n bandes du cristal [24] :

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\psi_{nk}(r)|^2 \quad (1.10)$$

1.3 Les propriétés optiques

1.3.1 La réflexion des ondes planes

Si une onde plane se propage entre deux milieux avec des constantes diélectriques différentes, elle sera divisée en deux, une onde réfléchie et une onde réfractée. L'indice de réfraction complexe N est donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (1.11)$$

$n(\omega)$:étant l'indice de réfraction réelle. $k(\omega)$:est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion s'écrit :

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (1.12)$$

Pour $k = 0$, n est réel, le coefficient de réflexion devient :

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (1.13)$$

La mesure de la réflexion de la lumière fournit l'information la plus complète sur les systèmes électroniques [26].

1.3.2 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique dans le cas d'un semi-conducteur et précisément sa partie imaginaire, décrit le processus de la conduction électronique par l'excitation d'un électron de l'état occupé dans la bande de valence vers un état inoccupé dans la bande de conduction grâce à l'énergie d'un photon qui doit être comparable à l'énergie de gap, ce processus est appelé la transition interbande.

La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de

calculer différentes fonctions optiques telles que la réflectivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption et permet donc de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau. La fonction diélectrique complexe peut être exprimée comme suit [26] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.14)$$

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire ε_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [27, 28] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i | \mathbf{M} | j \rangle|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (1.15)$$

où

Les $\langle i | \mathbf{M} | j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initial et final respectivement.

f_i est la fonction de distribution de Fermi du i^{eme} état.

E_i est l'énergie de l'électron du i^{eme} état.

Le produit $|\langle i | \mathbf{M} | j \rangle|^2 f_i (1 - f_j) = \mathbf{P}_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction.

La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $:\delta(\mathbf{E}_f - \mathbf{E}_i - \hbar\omega)$.

Les parties réelle et imaginaire ne sont pas indépendantes, elles sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig [26] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (1.16)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (1.17)$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande

comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence de champ magnétique.

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique ε se réduit à un scalaire, la réponse du système à une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe : $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$.

Ces deux grandeurs sont liées par la relation : $\varepsilon = N^2$

avec :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (1.18)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (1.19)$$

Si ε est réelle et positive ($k=0$), l'onde se propage sans amortissement. Si ε est réelle et négative ($n=0$), l'onde est réfléchi. Enfin, si ε est complexe, l'intensité de l'absorption et celle de la réflexion dépendent des valeurs de ε_1 et ε_2 (ou n et k).

Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes [26] :

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.20)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.21)$$

1.3.3 L'absorption

L'absorption optique dans les semi-conducteurs est expliquée par un échange d'énergie des photons incidents vers les électrons de la bande de valence, provoquant leur excitation vers les niveaux d'énergie de la bande de conduction [26].

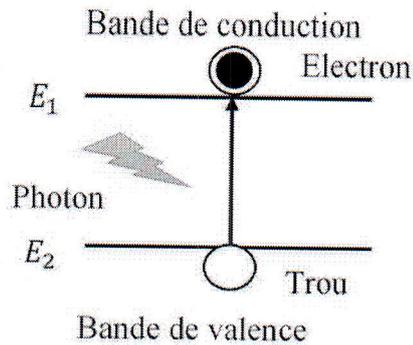


FIGURE 1.4: Le processus d'absorption.

Le coefficient d'absorption α correspond à l'énergie absorbée par unité de temps, de volume. Il est défini par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (1.22)$$

Où λ est la longueur d'onde dans le vide. Ainsi, plus le coefficient d'extinction d'un matériau est élevé plus le matériau est absorbant.

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est relié à la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ par la relation :

$$\alpha(\omega) = 2\omega \left\{ \frac{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.23)$$

CHAPITRE 2

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

2.1 Introduction

La description quantique et la détermination des propriétés physiques d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites.

2.2 L'équation de Schrödinger

Tout solide se compose d'un très grand nombre de particules en interaction, les électrons et les noyaux. L'état stationnaire de ces particules est décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

où H est l'Hamiltonien de ce système, E est l'énergie totale du système et ψ est la fonction d'onde.

Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_k^N \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (2.2)$$

Où

m : est la masse de l'électron.

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

M : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l .

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

D'une façon condensée, H s'écrit.

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (2.3)$$

Où

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} : est l'énergie d'interaction électron-électron.

V_{eN} : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

V_{NN} : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Par la suite, les unités utilisées seront les unités atomiques, et l'unité de longueur est le Bohr :

$$a_0 = 0.5292 \text{ \AA}, m_e = 1, e = 1, \hbar = 1 \text{ et } 4\pi \epsilon_0 = 1$$

Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de plusieurs particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

2.3 L'approximation de Born- Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer ou adiabatique [29] est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. Le mouvement des noyaux est par conséquent beaucoup plus lent que celui des électrons, et pour ces derniers les noyaux peuvent être considérés comme fixes ou ils sont aux repos. En effet, si les noyaux sont aux repos, leur énergie cinétique s'annule ($T_N = 0$), et l'énergie potentielle d'interaction des noyaux V_{NN} devient une certaine constante.

L'hamiltonien du système réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc :

$$H_e = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (2.4)$$

alors

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux 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 à cause des interactions électrons-électrons (le nombre des variables reste très grand). Ces simplifications ne suffisent pas donc pour résoudre le problème, donc on recourt à d'autres approximations complémentaires.

2.4 L'approximation de Hartree

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right\} \psi(r_i) = \varepsilon_i \psi_i(r_i) \quad (2.6)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique, le deuxième terme $V_{eff}(r_i)$ est un potentiel effectif qui représente l'interaction du i^{eme} électron avec les noyaux

noté V_{ext} , et l'interaction moyenne avec les autres électrons noté V_H , et $\psi_i(r_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique.

Ce potentiel effectif s'écrit :

$$V_{eff} = V_{ext} + V_H(r) \quad (2.7)$$

Ou

$$V_{ext} = - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad (2.8)$$

Et

$$V_H = \sum_j \int |\psi_j(r)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3r_j \quad (2.9)$$

Le potentiel de Hartree est exprimé en fonction des fonctions mono-électroniques $\psi_i(r)$, d'où l'appellation approximation du champ auto cohérent.

Le modèle de Hartree [30] consiste à chercher une fonction d'onde qui est le produit de fonctions d'ondes d'une particule à variables séparables.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(\vec{r}_N). \quad (2.10)$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse des électrons libres sans tenir compte de l'interaction électron-spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- L'énergie coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas vérifié.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock [31] a proposé comment respecter le principe d'exclusion de Pauli.

2.5 L'approximation de Hartree - Fock

La résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Hartree-Fock [32] tient compte de l'effet du spin électronique «principe d'exclusion de Pauli». Fock exprima la fonction d'onde multiélectronique antisymétrique ψ

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.11)$$

comme un déterminant de Slater [32] construit à partir de N fonctions d'ondes mono-électroniques.

$$\psi(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

où N et $\psi_i(r_i)$ sont le nombre des électrons et la fonction d'onde mono-électronique dépendante des coordonnées spatiales r_i et du spin électronique, tel que la fonction d'onde électronique (2.12) vérifie le principe de Pauli. Le déterminant de Slater nous permet d'exprimer ψ , et l'énergie sera :

$$E = \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff} \right] \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \frac{1}{r_{ij}} \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_i \quad (2.13)$$

On remarque que la première intégrale correspond au terme de Hartree et la seconde est liée à l'échange qui n'apparaît pas dans l'équation de Hartree.

L'approximation de Hartree-Fock réduit le problème de N corps à un seul corps où chaque électron est soumis à un potentiel effectif généré par les autres électrons, donc la résolution de l'Hamiltonien mono-électronique se fait de façon auto cohérente.

2.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Pour résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. Il existe une théorie plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique. Cette méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas [33] et Fermi [34] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut

fut corrigé par Dirac [35], qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique.

2.6.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn (1964) [19]. Les deux théorèmes sont comme suit :

Théorème 01 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ donné.

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (2.14)$$

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Où

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.16)$$

T_e et V_{ee} sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction des électrons qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. Soulignons que la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

Théorème 02 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = Min E[\rho] \quad (2.17)$$

2.6.2 Les équations de Kohn- Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) [36] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(\mathbf{r})$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} .

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3(\vec{r}) \quad (2.18)$$

où

$T[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction.

$V_H(\vec{r})$: désigne le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.19)$$

$V_{XC}[\rho(\vec{r})]$: est le terme qui comprend les effets de l'échange et corrélation.

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.20)$$

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Donc les équations de Kohn-Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.21)$$

où chaque électron subit à l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.22)$$

L'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde ψ_i obtenue :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.23)$$

Ces trois équations interdépendantes (2.21, 2.22, 2.23) doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. Jusqu'ici la (DFT) est une méthode exacte, mais pour que les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_{XC}[\rho]$ et pour cela, on est obligé de passer par d'autres approximations.

2.6.3 Les approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation

Comme il est décrit au dessus, la (DFT) est au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mise à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la (DFT) reste inapplicable car la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ reste inconnue. Seul la fonctionnelle du système d'un gaz uniforme d'électrons était bien connue. Il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

2.6.4 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) (local density approximation), introduite par Kohn et Sham [37] repose sur la formulation d'un gaz homogène électronique en interaction, est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron de Thomas et Fermi. Elle constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et corrélation. Elle énonce que la densité électronique d'un gaz d'électrons inhomogène est localement identique à celle d'un gaz uniforme (homogène) d'électrons de même densité. La fonctionnelle $E_{XC}[\rho]$ est décrite comme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.24)$$

où $\varepsilon_{XC}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène. Elle peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_X[\rho]$ et de

corrélation $\varepsilon_C[\rho]$:

$$\varepsilon_{XC}[\rho] = \varepsilon_X[\rho] + \varepsilon_C[\rho]$$

En conclusion, (LDA) fournit une description assez précise des propriétés structurales, élastiques et vibrationnelles des systèmes homogènes et présente un mauvais ordre énergétique des systèmes non homogènes.

2.6.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) consiste à la dépendance du terme d'échange et de corrélation avec le gradient de la densité. Cette approximation proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof [38] est une alternance qui tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique et par conséquent, améliore les résultats de la (LDA). L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.25)$$

$\nabla\rho(\vec{r})$: exprimé le gradient de la densité électronique.

L'utilisation d'une fonctionnelle de type (GGA) permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la (LDA).

2.6.6 La procédure de résolution des équations de Kohn-Sham

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

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij}\varphi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.26)$$

avec $\varphi_j(\vec{k}, \vec{r})$: Les fonctions de base.

C_{ij} : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations Kohn-Sham reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet

de simplifier les calculs. Cette résolution est celle de Broyden (1965) [39] se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (2.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} correspondant à la superposition des densités atomiques du système :

$$\rho_{in} = \rho_{systeme} = \sum_{atome} \rho^{atome} \quad (2.27)$$

pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varphi \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (2.28)$$

Où H représente l'hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Puis calculé la matrice de Kohn Sham et déterminé l'énergie de Fermi, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion on obtient les orbitales de Kohn-Sham. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire et testée suivant certaines conditions de convergence.

On s'arrête dès que cette densité satisfait aux conditions de convergence ; sinon on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i. \quad (2.29)$$

i : représente la i^{eme} itération.

L'indice "in" indique une donnée entrante.

L'indice "out" indique une donnée résultante.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

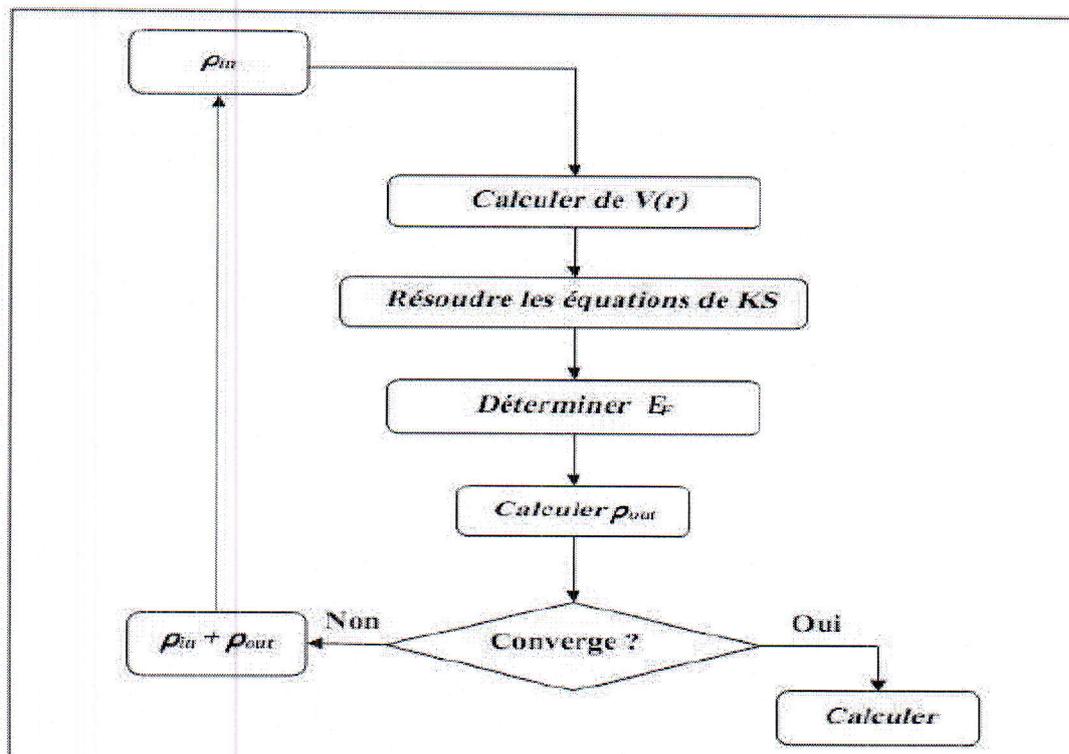


FIGURE 2.1: Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.

2.7 La méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées FP-LAPW

2.7.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes linéarisées mises au point par Anderson [18] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales "muffin-tin" linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater [40](1937-

1964). Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (APW) et ces motivations dans la méthode (LAPW).

2.7.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode (APW) (Augmented Plane Wave) [40] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unitaire sera divisée en deux types de régions :

- La première région est prise près du noyau atomique (région de coeur), où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères "Muffin-Tin" (MT) de rayon r_0 , le potentiel est à symétrie sphérique à l'intérieur de ces sphères [$U(r) = U(|r|)$] et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales "solution de l'équation de Schrödinger".
- La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant à l'extérieur des sphères de (MT) [$U(r) = U_0$] et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (Figure 2.2).

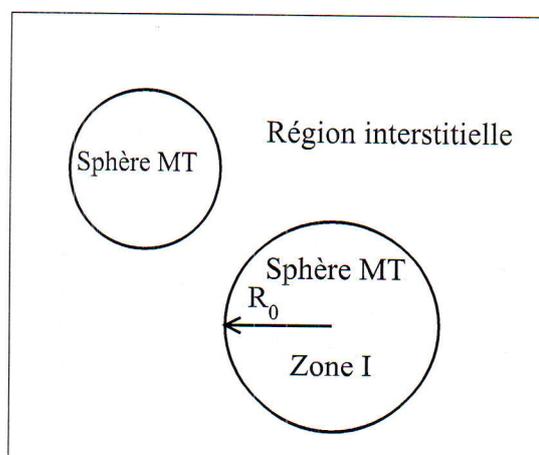


FIGURE 2.2: Le schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (2.30)$$

Avec $r = |r|$

Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (2.31)$$

où

r_0 : est le rayon de la sphère MT.

Ω : le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} : les coefficients du développement.

Y_{lm} : les harmoniques sphériques.

$U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale et donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.32)$$

Où

E_l : est l'énergie de linéarisation.

$V(r)$: est le potentiel Muffin-Tin.

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [40]. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (2.33)$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater [40] a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

2.7. LA MÉTHODE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES ET LINÉARISÉES FP-LAPW

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

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [41], on trouve que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_l(r_0)} \sum_G C_G J_l(|k+g|r_0) Y_{lm}^*(k+g) \quad (2.34)$$

J_l : La fonction de Bessel.

R : est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode (APW). Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

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 due 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 et Arbman [42] et Anderson [18]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $U_l'(r)$ par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW).

2.7.3 Le principe de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW) est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Les fonctions de base de la méthode (LAPW) sont les ondes linéairement augmentées. D'une part, elles représentent les ondes planes dans la zone interstitielle et d'autre part, elles sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères. Elles sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U'_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie [43]. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) (2.32) et la fonction $U'(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U'_l(r) = r U_l(r) \quad (2.35)$$

Les fonctions de bases sont données par :

$$U(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U'_l(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G).r} & \text{pour } r > r_0 \end{cases}$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que les coefficients A_{lm} pour les fonctions U_l .

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(r, E_l) + (\varepsilon - E_l) U'_l(r) + 0[(\varepsilon - E_l)^2]$$

$0[(\varepsilon - E_l)^2]$: représente l'erreur quadratique commise.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) assure la continuité de la fonction d'onde à la surface MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision par rapport à la méthode (APW) qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions (LAPW) forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de

valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode (APW). En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U'_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

2.7.4 Le rôle des énergies de linéarisation E_l

Comme nous l'avons vu précédemment, l'erreur commise sur la fonction d'onde (la densité de charge) est de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et pour l'énergie des bandes est de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$. Par conséquent, le meilleur choix de E_l doit être au centre de la bande d'énergie où on veut obtenir de bon résultats. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, cette condition n'est pas toujours satisfaite, dans certains cas la présence des états de coeur étendus appelés les états semi-coeur pose un problème et les calculs vont échouer (particulièrement pour les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides). Cependant, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U'_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales s'il n'existe pas des états du coeur avec le même l .

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

La densité de charge et le potentiel sont développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom Full-Potential.

Le potentiel à la surface de la sphère MT est développé sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère.} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère.} \end{cases}$$

De même ; pour la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère.} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère.} \end{cases}$$

En résumant quelques avantages de la méthode (LAPW) par rapport à la méthode (APW), on note :

- Dans la méthode (FP-LAPW), les énergies des bandes au point (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode (APW), il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode (APW).
- La convergence est devenue plus rapide dans (FP-LAPW) en comparaison avec la méthode (APW).
- Le problème de l'asymptote dans (FP-LAPW) est éliminé par l'introduction de la dérivé de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode (APW).

2.7.5 Le code Wien2k

La méthode (FP-LAPW) a été implémentée dans le code Wien, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [44].

Il existe plusieurs versions du code Wien dont le Wien97 [45], qui a été par la suite amélioré pour donner le Wien2k [20].

Le code Wien2k est formé de plusieurs programmes indépendants (Figure 3.3) qui sont liés par C.Shell Script. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle.

La procédure de calcul passe par trois étapes :

- 1- **L'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 génèrent :
NN : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre les plus proches

voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères MT) 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 de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : 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.

2- Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : calcule les états du coeur et les densités.

MIXER : mélange les densités d'entrée et de sortie.

3- Le calcul des propriétés : le calcul des propriétés physique se fait à l'aide des programmes suivants :

OPTIMISE : ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre de réseau et le module de compressibilité.

LAPW5 : ce programme génère la densité de charge.

TETRA : ce programme détermine la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : ce programme utilise les valeurs propres générées par (LAPW1) pour construire la structure de bande.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Les détails de calculs

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés physiques des matériaux Li_3Sb et Li_3Bi en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) [18]. Cette méthode de premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [19] est implémentée dans le code Wien2k [20]. Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation, deux approximations nous avons utilisées : l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrée par Perdew et [21] et l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) paramétrée par Wu-Cohen (2006) [22].

Dans la méthode (FP-LAPW), l'espace est divisé en deux régions : les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (dites sphères muffin-tin) de rayons R_{MT} et la région interstitielle située entre les sphères.

La valeur du rayon Muffin-tin R_{MT} est fixée à 2.5 pour tout les atomes. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés d'une part en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de $l_{max} = 10$ et d'autre part, en série de Fourier dans la région interstitielle.

La convergence des cycles auto cohérents (self-consistent) n'est atteinte que lorsque l'énergie totale est stable à 0,01 mRy.

Les configurations électroniques de valence, sans couplage spin-orbite, des atomes constituant les composés étudiés sont :

- $Li : (2s^1)$
- $Sb : (4d^{10}5s^25p^3)$
- $Bi : (5d^{10}6s^26p^3)$

3.2 La Structure cristallographique

Les deux matériaux Li_3Sb et Li_3Bi sont des semi-conducteurs de la forme générale A_3B ($A = Li$, $B = Sb-Bi$) se cristallisent dans une structure cubique à face centrée, leur groupe d'espace est $Fm\bar{3}m(\#225)$. Les atomes Sb, Bi occupent le site atomique $(0,0,0)$, et l'atome Li occupe les sites tétraédriques $\pm(1/4, 1/4, 1/4)$, le deuxième atome de Li occupe le site $(1/2, 1/2, 1/2)$.

Donc, il existe deux différents types de l'atome Li dans cette structure. [17]

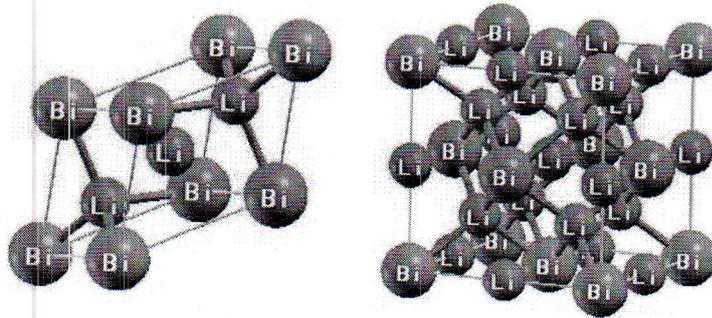


FIGURE 3.1: La structure cristalline du composé Li_3Bi .

3.3 Le test de convergence

La première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul, à savoir le nombre de points k dans la première zone de Brillouin et le rayon de coupure (cut-off) $R_{MT} \cdot K_{max}$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle).

Nous avons effectué des testes de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés

Li_3Sb et Li_3Bi en fonction du nombre de points k dans la première zone de Brillouin et en fonction de $R_{MT} \cdot K_{max}$.

3.3.1 Le test de convergence du nombre de points (nkpt)

En premier lieu, nous fixons la valeur de $R_{MT} \cdot K_{max}$ égale à 8 et varions la valeur du nombre de points k à partir de $(3 \times 3 \times 3)$ jusqu'à $(12 \times 12 \times 12)$, en utilisant les paramètres du réseau expérimentaux ($a_{Li_3Sb} = 6.57 \text{ \AA}$, $a_{Li_3Bi} = 6.722 \text{ \AA}$) [7, 16]. La variation de l'énergie en fonction du nombre de points est illustrée sur les figures qui suit pour les deux matériaux effectuée par les deux approximations (LDA) et (GGA).

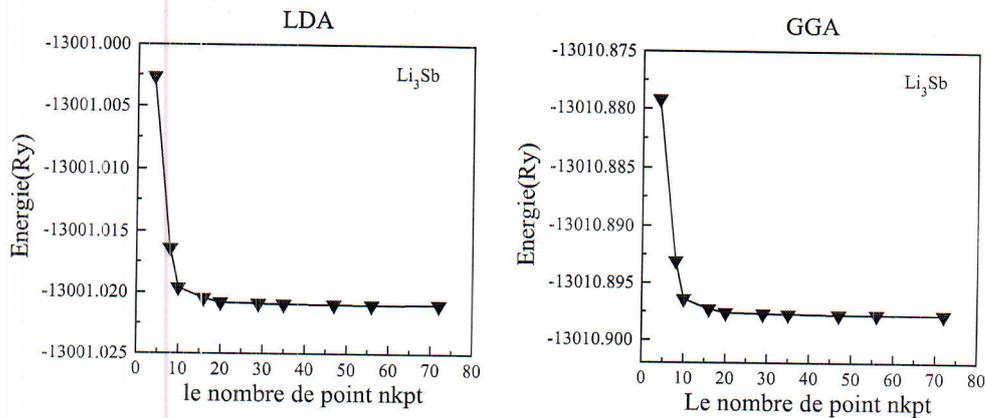


FIGURE 3.2: La variation de l'énergie totale de Li_3Sb en fonction du nombre de points (nkpt).

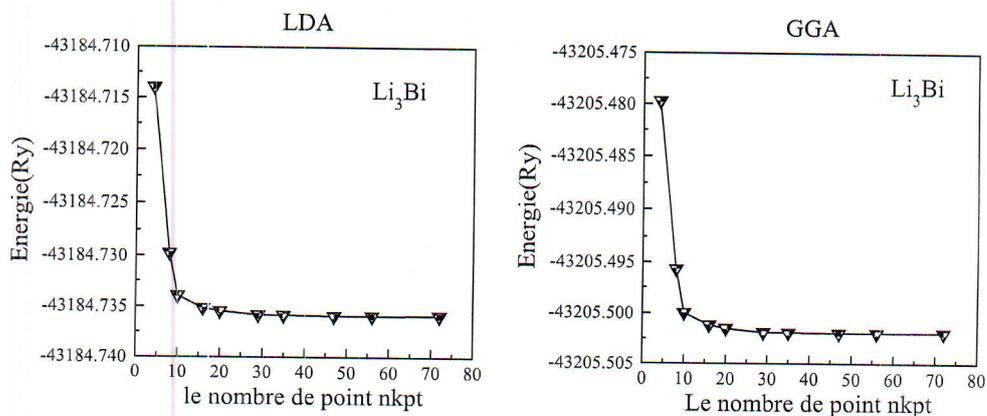


FIGURE 3.3: La variation de l'énergie totale de Li_3Bi en fonction du nombre de point (nkpt).

A partir de ces courbes, nous avons trouvé que le nombre de point convenable pour

notre étude est une grille de $(10 \times 10 \times 10)$ points c'est à dire 47 points dans la première zone irréductible de Brillouin pour les deux matériaux Li_3Sb , Li_3Bi pour les deux approximation (LDA) et (GGA) .

3.3.2 Le test de convergence du $R_{MT} \cdot K_{max}$

Une fois que nous avons choisi le nombre de points (nkpt) convenable $(10 \times 10 \times 10)$, nous fixons ce dernier et nous changeons la valeur de $R_{MT} \cdot K_{max}$ de 6.5 jusqu'à 11 avec un pas de 0.5.

Les résultats de la variation de l'énergie en fonction de $R_{MT} \cdot K_{max}$ sont représentés dans les graphes suivants :

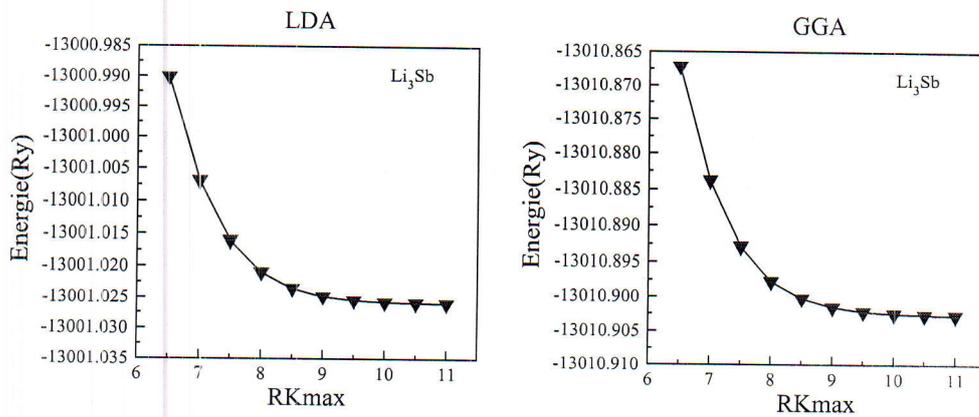


FIGURE 3.4: La variation de l'énergie totale de Li_3Sb en fonction du $R_{MT} \cdot K_{max}$.

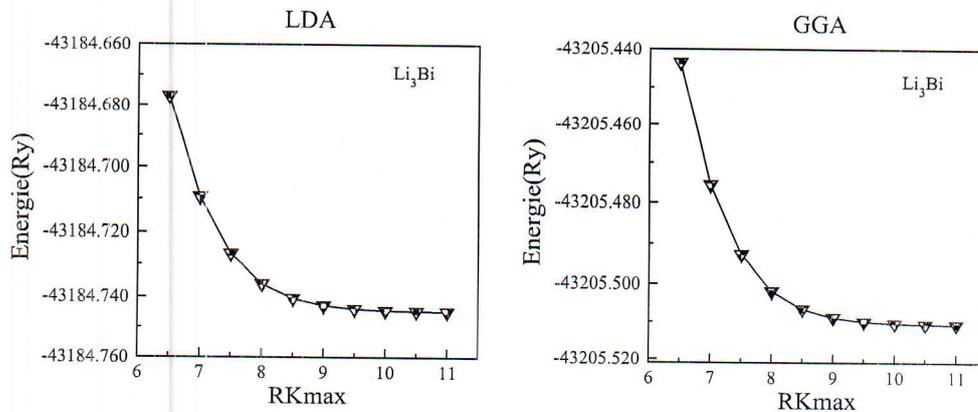


FIGURE 3.5: La variation de l'énergie totale de Li_3Bi en fonction du $R_{MT} \cdot K_{max}$.

Ces courbes montrent que la convergence est atteinte lorsque la valeur de $R_{MT} \cdot K_{max}$ égale 10 pour les deux matériaux Li_3Sb , Li_3Bi et pour les deux approximations (LDA) et (GGA).

3.4 Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques...).

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales telles que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs de volume de la maille élémentaire au voisinage de sa valeur expérimentale. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [46] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E_T(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} - 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B}{B' - 1} \quad (3.1)$$

avec E : l'énergie totale.

B : le module de compressibilité.

B' : la dérivée première du module de compressibilité par rapport à la pression.

V : le volume de la maille.

V_0 : le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.

Le paramètre du réseau à l'équilibre statique est donné par le minimum de la courbe $E_T(V)$, tandis que B : le module de compressibilité, est déterminé à partir de la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.2)$$

Le volume est lié à la pression, P , par la relation suivante :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B' P}{B} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (3.3)$$

Les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux matériaux sont représentées dans les figures (3.6, 3.7).

3.4. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

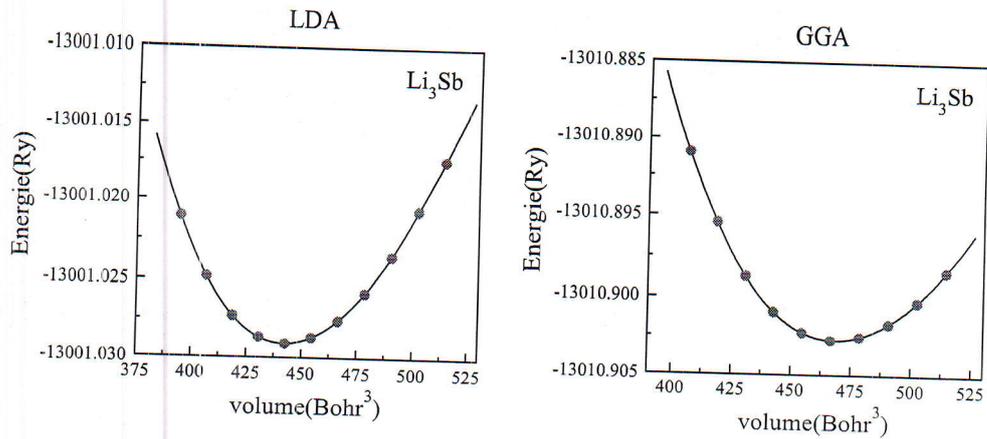


FIGURE 3.6: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour Li_3Sb .

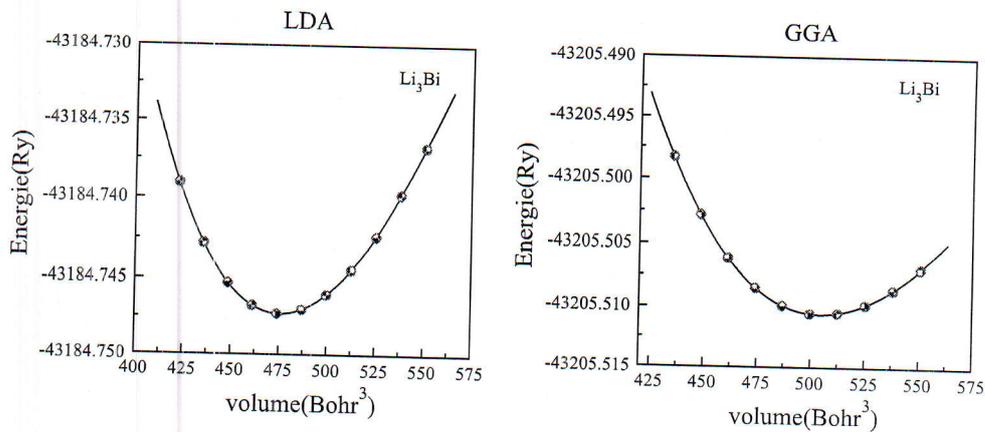


FIGURE 3.7: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour Li_3Bi .

Les résultats obtenus pour les grandeurs à l'équilibre tels que le paramètre de réseau et le module de compressibilité et sa dérivé sont rassemblés dans le tableau (3.1), ainsi que les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

TABLE 3.1: Les paramètres structuraux, le paramètre de réseau a_0 en (\AA), le module de compression B (GPa) et sa dérivé B' pour Li_3Sb et Li_3Bi .

	Paramètres	LDA	GGA	Autres calculs	Expérimental
Li_3Sb	a_0	6.401	6.524	6.485 ¹ , 6.497 ² , 6.562 ¹	6.57 ³
	B	37.796	33.724	34.72 ¹ , 34.4 ² , 32.90 ¹	
	B'	3.992	3.967	3.98 ¹	
Li_3Bi	a_0	6.557	6.688	6.652 ¹ , 6.738 ¹	6.722 ³
	B	33.649	29.772	30.27 ¹ , 28.48 ¹	
	B'	4.081	4.028	4.14 ¹	

¹Ref. [17] ²Ref. [7]. ³Ref. [7, 16].

D'après ces courbes et ce tableau, nous remarquons que les résultats de calculs des paramètres structuraux obtenus par l'approximation (GGA) sont plus proches aux valeurs expérimentales [7, 16] et calculées [17] que ceux calculés par (LDA). Les erreurs relatives aux valeurs expérimentales du paramètre de réseau sont (2.58% (LDA), 0.76% (GGA) et (2.45% (LDA), 0.5% (GGA) pour les deux matériaux Li_3Sb , Li_3Bi respectivement.

3.5 Les propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont déterminées essentiellement à partir du calcul de la structure de bande et la densité d'états électronique ainsi que la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction dite "gap d'énergie".

3.5.1 Les Structures de bandes d'énergie

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques, ce qui permet la classification de tous les cristaux en métaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental et le gap.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise le niveau de conduction. 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 points de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Dans notre étude, nous avons calculé les bandes d'énergies des matériaux Li_3Sb , Li_3Bi par la méthode (FP-LAPW) selon les cinq lignes de haute symétrie de l'espace réciproque incluant les points ($\Gamma : \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0)$; $X : \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$; $L : \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $W : \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 0)$; $K : \frac{2\pi}{a}(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$) pour 111 points dans la première zone irréductible de Brillouin, en utilisant les paramètres structuraux optimisés pour effectuer les calculs avec les deux approximations (LDA) et (GGA).

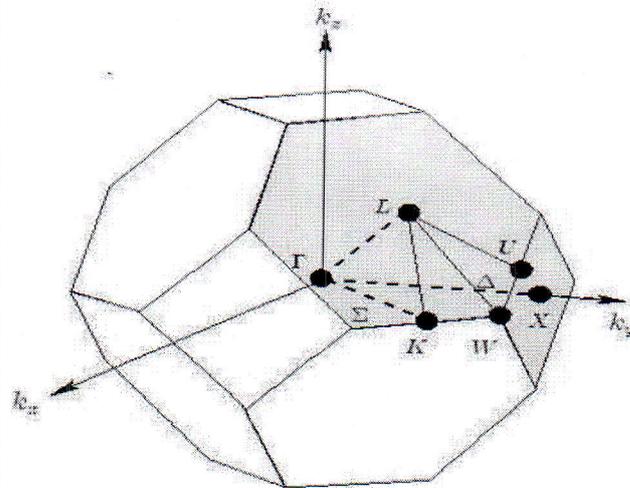


FIGURE 3.8: La première zone de brillouin.

Les figures suivantes représentent les structures de bandes avec les densités d'états totales correspondantes pour les deux matériaux Li_3Sb , Li_3Bi .

3.5. LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

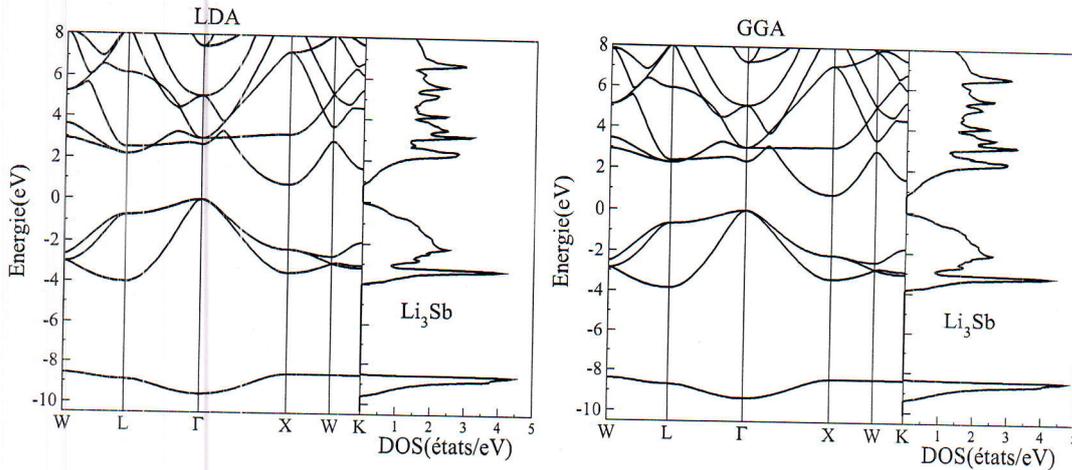


FIGURE 3.9: La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) de Li_3Sb pour (LDA) et (GGA).

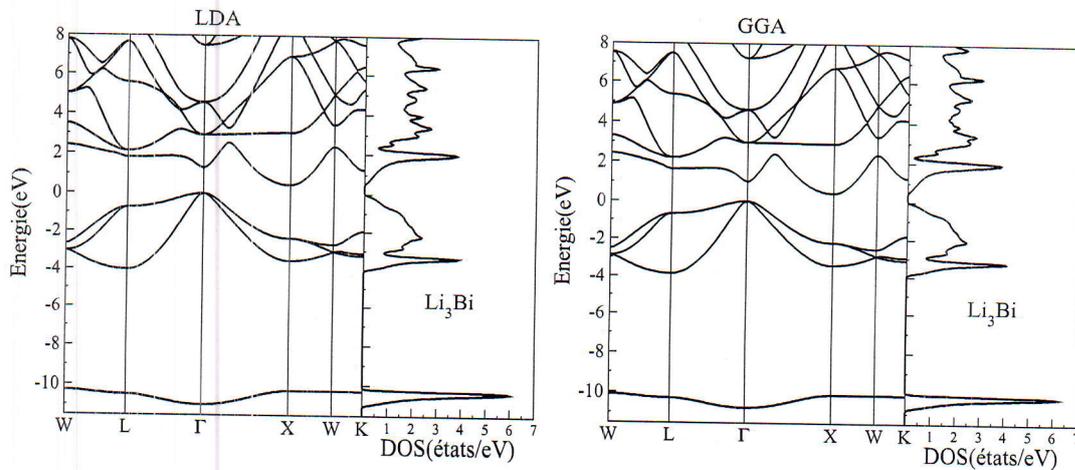


FIGURE 3.10: La structure de bandes (à gauche) et la densité d'états totales (à droite) de Li_3Bi pour (LDA) et (GGA).

Nous remarquons que pour les deux matériaux Li_3Sb , Li_3Bi et pour les deux approximations (LDA) et (GGA), le maximum de la bande de valence se produit au point Γ et le minimum de la bande de conduction se produit au point X.

En conséquence, nos matériaux sont caractérisés par un gap fondamental indirect ($\Gamma - X$).

Ces structures de bandes sont similaires avec une petite différence dans les détails. Nous remarquons que la plus basse bande de valence se situe dans la gamme d'énergie ($-9 eV$, $-8 eV$) pour Li_3Sb et ($-11 eV$, $-10 eV$) pour Li_3Bi est dispersée autour de point Γ , et bien localisée autour des autres points. Les plus hautes bandes de valence

3.5. LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

se situe dans la gamme d'énergie (-4 eV , 0 eV) pour nos matériaux sont localisées autour les points W, K et dispersées autour du point Γ . Les bandes de conduction se situent dans la gamme (2 eV , 8 eV) sont plus dispersées.

Pour les deux matériaux, nos résultats sont en accord avec les résultats obtenu par L.Kalarasse et al [17].

Les structures électroniques obtenues pour Li_3Sb sont en accord avec ceux calculés par Wei, Zunger [7] et Robertson [15].

Les valeurs des gaps d'énergie calculées par les deux approximations (LDA) et (GGA) sont récapitulées dans le tableau (3.2), et ils sont comparés avec les autres résultats théoriques.

TABLE 3.2: Les gaps énergétiques en (eV) de Li_3Sb , Li_3Bi en utilisant l'approximation (LDA) et (GGA).

	approximation	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$	$E_g^{\Gamma-X}$	$E_g^{\Gamma-L}$
Li_3Sb	LDA	2.67	0.77	2.18
	GGA	2.34	0.74	2.26
	Autres calculs ¹	2.41^{LDA} , 2.26^{GGA}	0.71^{LDA} , 0.72^{GGA}	2.15^{LDA} , 2.24^{GGA}
Li_3Bi	LDA	1.32	0.46	1.79
	GGA	1.02	0.42	1.65
	Autres calculs ¹	1.09^{LDA} , 0.91^{GGA}	0.4^{LDA} , 0.38^{GGA}	1.65^{LDA} , 1.56^{GGA}

¹Ref. [17]

Les valeurs obtenues pour l'énergie du gap fondamental ($\Gamma-X$) en utilisant (LDA) sont (0.74 eV (Li_3Sb), 0.42 eV (Li_3Bi)), tandis que celles obtenues en utilisant (GGA) sont (0.77 eV (Li_3Sb), 0.46 eV (Li_3Bi)). La différence enregistrée pour l'énergie du gap varie de (Li_3SB : 8.45% (LDA), 2.77% (GGA)); (Li_3Bi : 15% (LDA), 10.52% (GGA)). Nous notons ici que les valeurs obtenues en utilisant (GGA) sont les plus proches à celles des autres calculs théoriques disponibles.

3.5.2 Les densités d'états

Dans notre étude, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin, et pas seulement sur des directions privilégiées. Les densités d'états partielles (PDOS) calculées par les deux approximations (LDA) et (GGA) pour les deux matériaux Li_3Sb et Li_3Bi sont respectivement illustrées sur les figures (3.11, 3.12), elles sont déduites à partir de la densité d'états totale projetée sur les orbitales atomiques de chaque atome (les états s, p, d), notons que le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies situé à 0 eV.

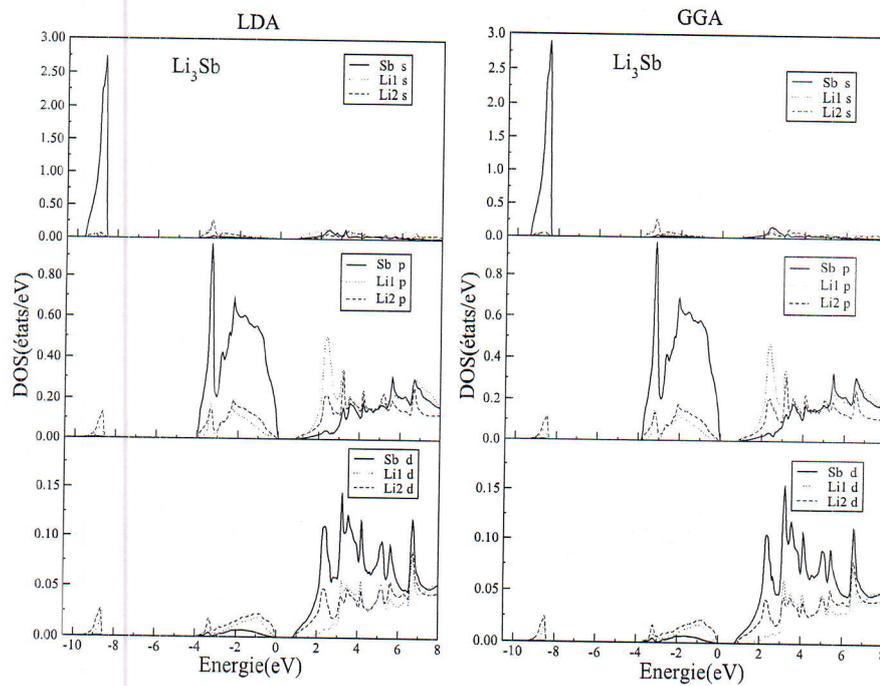


FIGURE 3.11: Les densités d'états partielles de Li_3Sb en utilisant (LDA) et (GGA).

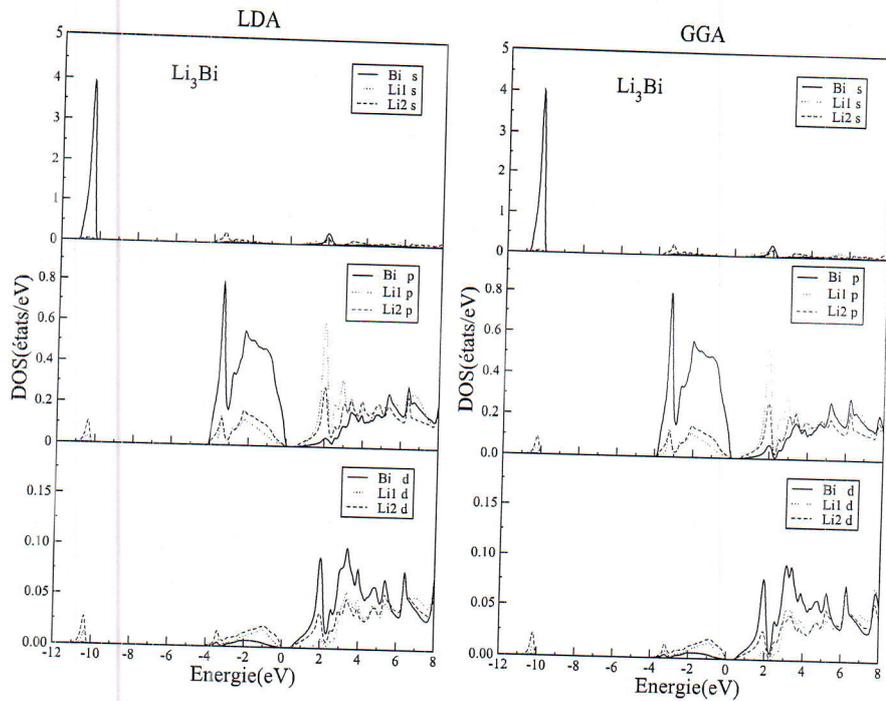


FIGURE 3.12: Les densités d'états partielles de Li_3Bi en utilisant (LDA) et (GGA).

Les densités d'états partielles (PDOS) obtenues des deux matériaux Li_3Sb , Li_3Bi sont décomposées en trois régions.

La première région indiquant les énergies plus basses autour de ($-8.5 eV Li_3Sb$), ($-10 eV Li_3Bi$) est dominée par les états s des atomes pnictogènes (Sb, Bi) avec une petite contribution des états p des atomes (Li). Le pic qui apparait correspond à la plus basse bande de valence montrée sur la courbe relative à la structure de bandes; et sa largeur provient de la région entourant le point Γ dans la zone de Brillouin, où la dispersion est assez appréciable.

La deuxième région se situe dans l'intervalle $[-4 eV - 0 eV]$ indiquant les hautes bandes de valence est dominée essentiellement par les états p des atomes pnictogènes, avec une petite contribution des états s, p des atomes (Li).

La dernière région à partir de $1 eV$ commence les bandes de conduction qui sont un mélange des états s, p et d de tout les atomes pour les deux matériaux. La densité d'états des bandes de valence et de conduction est prédominée par tous les états des pnictogènes. Nos analyses de la densité d'états concordent parfaitement avec celles de Wei, Zunger [7] et L.Kalarasse et al [17].

3.5.3 Les densités de charge

La densité de charge électronique est un outil pratique pour l'analyse et l'interprétation d'un nombre considérable des propriétés des matériaux. En particulier la distribution de charge associée à la bande de valence est un aspect important de la structure électronique puisqu'elle indique la nature des liaisons cristallines.

Pour nos matériaux Li_3Sb et Li_3Bi , la densité de charge sera mieux représentée suivant le plan (110) comme contours dans la figure (3.13) et suivant la direction $\langle 111 \rangle$ comme profils dans la figure (3.14) qui contient les trois atomes de la maille unitaire.

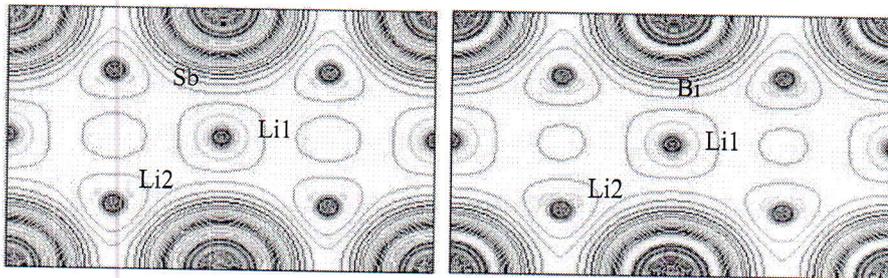


FIGURE 3.13: Les contours de la charge sur le plan (110) de nos matériaux en utilisant (GGA).

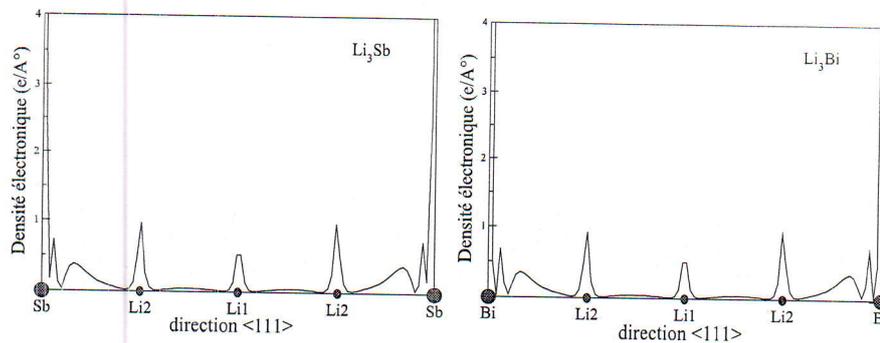


FIGURE 3.14: Les profils de la charge de valence selon la direction $\langle 111 \rangle$ du Li_3Sb et Li_3Bi en utilisant et (GGA).

Nous remarquons que la distribution de charge est presque identique pour les deux composés étudiés. La distribution de charge est fortement localisée autour du centre des atomes (Sb, Bi). Par ailleurs une autre constatation peut être faite, c'est qu'il n'y a presque aucune charge au niveau des régions interstitielles.

Les profils de la charge présentent aussi un maximum de charge du côté des atomes (Sb, Bi).

La distribution sphérique parfaite de la charge autour du (Li_1) est l'origine de liaison purement ionique entre les deux atomes (Li_1 et Li_2).

Les atomes Sb et Bi possèdent des électronégativités plus fortes que celle du Li, ce qui entraîne un transfert de charge depuis Li_2 vers Sb et Bi. Ce transfert de charge provoque l'asymétrie de charge autour du Li_2 , la charge directionnelle entre Li_2 et les atomes (Sb, Bi) est l'origine de la liaison covalente (Li_2 -Sb) et (Li_2 -Bi).

A cause de la dualité de la nature métallique et non-métallique de l'atome Sb, il peut donner un cation (Sb^{+3} , Sb^{+5}) s'il est considéré comme métal, mais dans le cas non-métallique il devient un anion (Sb^{-3}); et c'est le cas de Li_3Sb ; ce caractère est confirmé par le profil de charge. L'allure de la charge autour de l'atome Sb est considérable en comparant à celle de Bi malgré que le Bi est plus lourd que Sb, ce qui confirme que l'atome Sb à accepter des électrons en se transformant à un anion (Sb^{-3}) se qui conduit à une liaison ionique.

En conclusion la liaison (Li_2 -Sb), et (Li_2 -Bi) est une liaison iono-covalente, la liaison (Li_2 -Sb) est plus ionique que (Li_2 -Bi) et ce dernière est plus covalente.

3.6 Les propriétés optiques

3.6.1 La fonction diélectrique et les transitions interbandes

Pour décrire le comportement des semi-conducteurs Li_3X ($X = Sb, Bi$) soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

Afin de déceler toutes les transitions optiques possibles, nous avons augmenté le nombre de points spéciaux dans la première zone de Brillouin à ($32 \times 32 \times 32$). En utilisant les paramètres du réseau optimisés, les calculs ont été effectués en utilisant les deux approximations (LDA) et (GGA) pour calculer la partie imaginaire de la fonction diélectrique ε_2 .

Pour analyser les spectres optiques calculés et déterminer les origines des différents pics, nous décomposons chaque spectre en des contributions de chaque paire de

3.6. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES

transition $v_i \rightarrow c_j$ avec v_i désigne la bande de valence i et c_j désigne la bande de conduction j .

L'identification des transitions interbandes principales à partir de trois hautes bandes de valence vers les trois basses bandes de conduction nécessitent la connaissance de la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique pour les deux matériaux Li_3Sb , Li_3Bi et pour les deux approximations (LDA), (GGA) avec la contribution de 3 premières paires (valence-conduction) sont bien présentées dans les figures (3.15, 3.16).

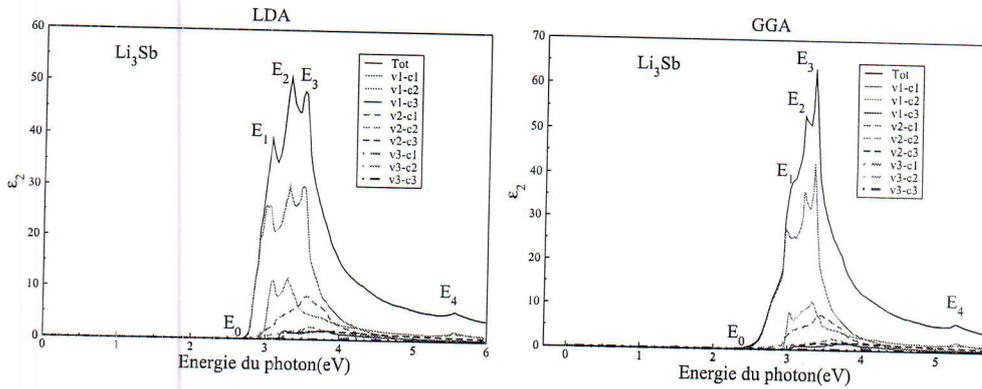


FIGURE 3.15: La partie imaginaire de la fonction diélectrique avec la contribution de 3 premières paires (valence-conduction) pour Li_3Sb .

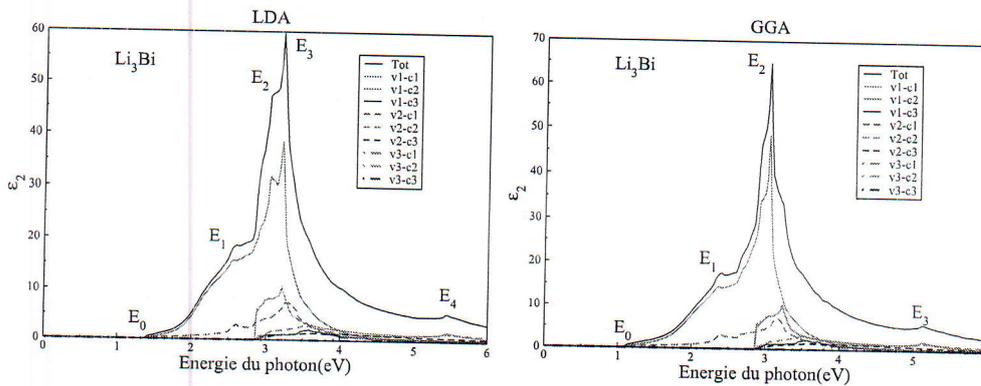


FIGURE 3.16: La partie imaginaire de la fonction diélectrique avec la contribution de 3 premières paires (valence-conduction) pour Li_3Bi .

3.6. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES

A partir de ces courbes qui représentent la partie imaginaire de la fonction diélectrique de nos matériaux, nous pouvons noter que l'absorption commence aux énergies (2.67 eV (LDA), 2.34 eV (GGA)) pour le premier matériau Li_3Sb et (1.32 eV (LDA), 1.02 eV (GGA)) pour le deuxième matériau Li_3Bi .

Par identification avec la structure de bande, ces énergies correspondent aux gaps optiques directs ($\Gamma - \Gamma$), ces valeurs sont les seuils d'absorption.

Le pic principale de la partie imaginaire de la fonction diélectrique se situe à : (3.30 eV(LDA), 3.33 eV (GGA)) pour Li_3Sb ; (3.19 eV (LDA), 3.03 eV (GGA)) pour Li_3Bi .

Les positions des pics et les énergies des transitions interbandes correspondantes pour les deux matériaux sont représentées dans les tableaux (3.3, 3.4, 3.5, 3.6).

Pour le matériau Li_3Sb et pour l'approximation (LDA), nous remarquons que le premier et le deuxième pics(pic principale) sont situé à 3.04 eV, 3.30 eV correspondent aux transitions à partir de la première bande de valence vers les deux premières bandes de conduction. Le troisième pic centré à 3.49 eV est due probablement aux transitions des deux premières bandes de valence vers la première bande de conduction. Alors que le petit pic d'énergie 5.54 eV est l'origine des transitions des deux premières bandes de valence vers la deuxième bande de conduction.

TABLE 3.3: Les transitions optiques pour le matériau Li_3Sb par l'approximation (LDA).

Le pic	Position de pic (eV)	Les transitions	Energie(eV)
E_1	3.04	$(v_1 \rightarrow c_1, c_2)$	3.04, 3.10
E_2	3.30	$(v_1 \rightarrow c_1, c_2)$	3.30, 3.29
E_3	3.49	$(v_1, v_2 \rightarrow c_1)$	3.49, 3.55
E_4	5.54	$(v_1, v_2 \rightarrow c_2)$	5.26, 5.27

Cependant, pour l'approximation (GGA) du même matériau nous observons que le premier pic situé à 3.02 eV correspond aux transitions de la première bande de valence vers les deux premières bandes de conduction et une autre à partir de la deuxième bande de valence vers la deuxième bande de conduction. Le second

3.6. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES

pic situé à 3.19 eV est due aux transitions des deux premières bandes de valence vers la première bande de conduction. Le pic principale centré à 3.33 eV est due aux transitions de la première bande de valence vers les deux premières bandes de conduction et une autre transition à partir de la deuxième bande de valence vers la première et la troisième bande de conduction. Le dernier pic centré à 5.26 eV on a une transition à partir des transitions de la première bande de valence vers les deux premières bandes de conduction et une autre transition à partir de la deuxième bande de valence vers la deuxième bande de conduction.

TABLE 3.4: Les transitions optiques pour le matériau Li_3Sb par l'approximation (GGA).

Le pic	Position de pic (eV)	Les transitions	Energie(eV)
E_1	3.02	$(v_1 \rightarrow c_1, c_2),$ $(v_2 \rightarrow c_2)$	2.98, 3.02 3.04
E_2	3.19	$(v_1, v_2 \rightarrow c_1)$	3.21, 3.17
E_3	3.33	$(v_1 \rightarrow c_1, c_2)$ $(v_2 \rightarrow c_1, c_3)$	3.33, 3.33 3.37, 3.44
E_4	5.26	$(v_1 \rightarrow c_1, c_2)$ $(v_2 \rightarrow c_2)$	5.26, 5.27 5.27

Pour le matériau Li_3Bi et pour l'approximation (LDA) nous remarquons que le premier pic centré à 2.59 eV est due aux transitions des deux premières bandes de valence vers la première bande de conduction. Le second pic situé à 3.04 eV est due aux transitions de la première bande de valence vers les deux premières bandes de conduction et une autre transition à partir de la deuxième bande de valence vers la première bande de conduction. Le principale pic situé à 3.19 eV est due aux transitions des deux premières bandes de valence vers les deux premières bandes de conduction. Le dernier pic localisé à 5.44 eV est obtenu à partir des transitions des deux premières bandes de valence vers la deuxième bande de conduction.

3.6. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES

TABLE 3.5: Les transitions optiques pour le matériau Li_3Bi par l'approximation (LDA).

Le pic	Position de pic (eV)	Les transitions	Energie(eV)
E_1	2.59	$(v_1, v_2 \rightarrow c_1)$	2.57, 2.61
E_2	3.04	$(v_1 \rightarrow c_1, c_2)$ $(v_2 \rightarrow c_1)$	3.04, 3.03 3.03
E_3	3.19	$(v_1, v_2 \rightarrow c_1, c_2)$	3.19, 3.21 3.27, 3.19
E_4	5.44	$(v_1, v_2 \rightarrow c_2)$	5.44, 5.45

Cependant, pour l'approximation (GGA) du même matériau nous remarquons que le premier pic situé à 2.36 eV originaire aux transitions de les deux premières bandes de valence vers la première bande de conduction. Le principale pic centré à 3.03 eV est causé par les transitions de la première bande de valence vers les deux premières bandes de conduction et une autre transition de la deuxième bande de valence vers la deuxième bande de conduction. Le dernier pic situé à 5.12 eV est due aux transitions des deux premières bandes de valence vers la deuxième bande de conduction.

TABLE 3.6: Les transitions optiques pour le matériau Li_3Bi par l'approximation (GGA).

Le pic	Position de pic (eV)	Les transitions	Energie(eV)
E_1	2.36	$(v_1, v_2 \rightarrow c_1)$	2.36, 2.36
E_2	3.03	$(v_1 \rightarrow c_1, c_2)$ $(v_2 \rightarrow c_2)$	3.03, 3.04 3.07
E_3	5.12	$(v_1, v_2 \rightarrow c_2)$	5.12, 5.14

D'après l'analyse des courbes et des tableaux précédents, nous constatons que les transitions se font à partir des deux premières bandes de valences vers les deux premières bandes de conduction, et les différences entre les courbes des transitions du même matériau calculés par (LDA) et (GGA) sont dues à la différence des structures de bandes calculés en utilisant deux potentiels différents.

3.6.2 Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ est l'un des critères d'évaluation les plus importants pour les propriétés optiques.

Le coefficient d'absorption pour les deux matériaux étudiés a été calculé dans la gamme d'énergie des photons 0-20 eV, et il est affiché dans les figures suivantes :

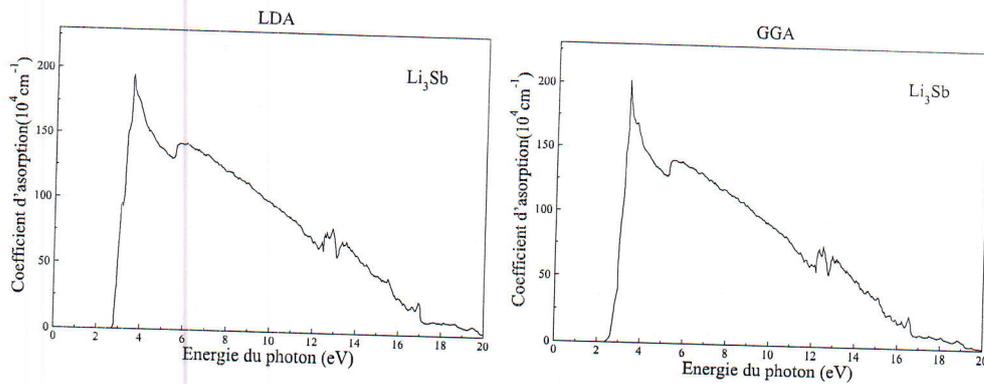


FIGURE 3.17: Le coefficient d'absorption α pour Li_3Sb en utilisant (LDA) et (GGA).

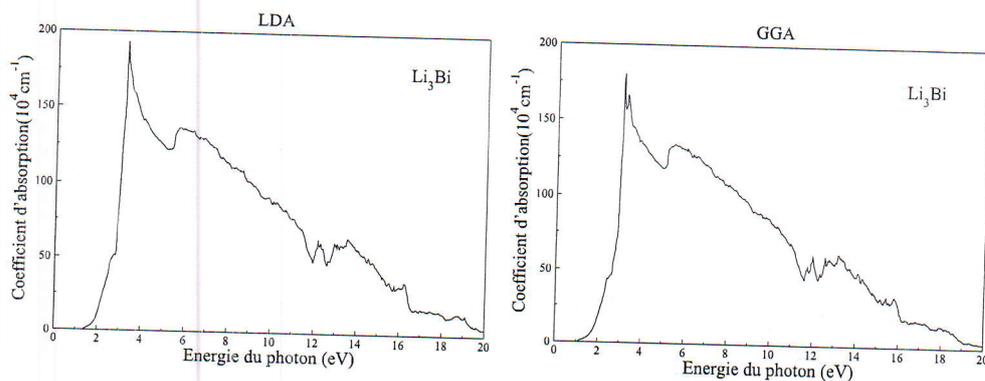


FIGURE 3.18: Le coefficient d'absorption α pour Li_3Bi en utilisant (LDA) et (GGA).

Les spectres d'absorption pour les deux composés sont similaires. En effet, le coefficient d'absorption accroît pour des énergies photonique supérieur à (2.67 eV (LDA), 2.34 eV (GGA) pour Li_3Sb) et (1.32 eV (LDA), 1.02 eV (GGA) pour Li_3Bi). En outre, la région d'absorption intense commence à partir de ces seuils jusqu'à 20 eV. Les régions d'énergie mentionnées ci-dessus se composent de différents pics spectrales qui apparaissent en raison de différentes transitions électroniques où les pics les plus élevés se situent respectivement à (3.52 eV (LDA), 3.36 eV (GGA) et

3.6. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES

(3.20 eV (LDA), 3.10 eV (GGA) pour les deux composés Li_3Sb et Li_3Bi , ce qui correspond à une diminution abrupte de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 illustrée dans les figures (3.15, 3.16).

La relation de planck-Einestein s'écrit simplement :

$$E = h\nu \quad (3.4)$$

où E est l'énergie du photon.

h est la constante de Planck.

ν est la fréquence.

Il est possible de raisonner en termes de longueur d'onde λ plutôt qu'en fréquence ν . La fréquence et la longueur d'onde sont liées par la relation :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3.5)$$

La relation de planck-Einestein s'écrit alors :

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \quad (3.6)$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide.

Sous cette forme, la relation indique que l'énergie d'un photon est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde.

Donc, la relation qui permet de trouver la longueur d'onde à partir de l'énergie d'un photon est :

$$\lambda = \frac{h.c}{E} \quad (3.7)$$

Les valeurs de la longueur d'onde obtenues à partir de la relation précédente pour nos matériaux sont récapitulées dans le tableau suivant :

3.6. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES

TABLE 3.7: les valeurs d'énergie du photon avec ces longueurs d'ondes du nos matériaux.

		Energie (eV)	λ (nm)
<i>Li₃Sb</i>	LDA	3.52	350
	GGA	3.36	370
<i>Li₃Bi</i>	LDA	3.20	388
	GGA	3.10	400

Les matériaux *Li₃Sb*, *Li₃Bi* sont très appropriés en tant que des dispositifs optoélectroniques comme photoémetteurs en raison de leur bonne absorption optique dans la région UV-Visible du spectre lumineux.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des deux composés de la famille I-V à base de Lithium (Li_3Sb, Li_3Bi), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisée avec un potentiel complet (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (WC-GGA).

L'investigation des propriétés structurales a montré que les résultats relatifs au paramètre du réseau et au module de compressibilité concordent bien avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

L'étude de la structure électronique a révélé que ces matériaux possèdent un gap d'énergie indirect ($\Gamma - X$). Les valeurs calculées des gaps de ces composés est en accord avec ceux d'autres calculs ab initio. Le calcul de la densité d'état donne une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales.

Un autre point important que nous avons abordé dans ce travail est le calcul de la densité de charge dans le plan (110) et son profil selon la direction $\langle 111 \rangle$. Nos résultats montrent que le caractère de la liaison entre les deux atomes de lithium à différentes positions ($Li_1 - Li_2$) est purement ionique, par contre elle est iono-covalente entre (Li_2 -Sb, Li_2 -Bi).

Pour étudier le comportement des semi-conducteurs Li_3Sb, Li_3Bi vis-à-vis la lumière, nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la partie imaginaire

3.6. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES

de la fonction diélectrique (ϵ_2), les transition interbandes et le coefficient d'absorption (α). L'analyse de la partie imaginaire (ϵ_2) confirme l'existence d'un gap d'énergie direct ($\Gamma - \Gamma$) correspond au seuil d'absorption. Les transitions optiques possibles à partir des trois bandes supérieures de valence vers les trois bandes inférieures de conduction de nos composés sont identifiées les origines microscopiques des différents pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Le coefficient d'absorption (α) dans les deux matériaux augmente avec l'énergie des photons jusqu'à 3.5 eV ou (ϵ_2) commence à atténué. De plus, l'étendue de leurs spectres d'absorption sur la gamme des rayonnements UV-Visible, laisse croire que les deux matériaux sont aptes pour des applications dans le domaine du photovoltaïque.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Ngo et H. Ngo, Les semiconducteurs, Dunod, Paris, 2003.
- [2] W.E. Spicer, J. Phys. Chem. Solids 22 (1961) 365.
- [3] A.H. Sommer, Appl. Phys. Lett. 3 (1963) 62.
- [4] W.H. McCarroll, J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 191.
- [5] C. Ghosh, Phys. Rev. B 22 (1980) 1972.
- [6] N.E. Christensen, Phys. Rev. B 32 (1985) 207.
- [7] S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 35 (1987) 3952.
- [8] A.R.H.F. Ettema, R.A. de Groot, J. Phys. : Condens. Matter 11 (1999) 759.
- [9] A.R.H.F. Ettema, R.A. de Groot, Phys. Rev. B 61 (2000) 10035.
- [10] A.R.H.F. Ettema, R.A. de Groot, Phys. Rev. B 66 (2002) 115102.
- [11] L. Kalarasse, B. Bennecer, F. Kalarasse, J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 314.
- [12] L.KalarasseB.BennecerF.KalarasseS.Djeroud, J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 1732-1741
- [13] G.T. Zhou, O. Palchik, V.G. Pol, E. Sominski, Y. Kolytyn, A. Gedanken, J. Mater.Chem. 13 (2003) 2607.
- [14] H. Honda, H. Sakaguchi, Y. Fukuda, T. Esaka, Mater. Res. Bull. 38 (2003) 647.
- [15] J. Robertson, Solid State Commun. 47 (1983) 899.
- [16] M.E. Leonova, L.G. Sevast'yanova, O.K. Gulish, K.P. Burdina, Inorg. Mater. 37(2001) 1270.

BIBLIOGRAPHIE

- [17] L. Kalarasse, B. Bennecer, F. Kalarasse, *Computational Materials Science* 50 (2011) 2880-2885.
- [18] O.K. Anderson, *Phys. Rev B* 42 (1975) 3060.
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [21] J. P. Perdew and Y. Wang, *phys Rev. B.* 45. 13244 (1992).
- [22] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116.
- [23] Charles Kittel (trad. Nathalie Bardou, Evelyne Kolb), "*Physique de l'état solide*", Dunod, (1996).
- [24] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, "*Physique des solides*", EDP Sciences, (2002).
- [25] Hung T. Diép, "*physique de la matière condensée Cours, exercices et problèmes corrigés*", Dunod.
- [26] M. Fox, "*Optical Properties of Solids*". New York : Oxford University Press (2001).
- [27] F. Bassani, G. Pastori Parravicini, "*Electronic States and Optical Transitions in Solids*", Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [28] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, The Calculation of Optical Properties Within WIEN97, ICTP Lecture Notes 1998, unpublished.
- [29] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [30] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, (1928) 89.
- [31] V.A. Fock, *Z. Phys.* 15, (1930) 126 .
- [32] J.C. Slater, *Phys. Rev. B* 81, (1951) 385.
- [33] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, (1930) 376.
- [34] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, (1928) 73.

BIBLIOGRAPHIE

- [35] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26 : (1930) 376-385.
- [36] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [37] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev. 145, 561 (1966).
- [38] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.
- [39] C. G. Broyden. Math. Comp, 19, (1965) 577.
- [40] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [41] Cottenier S., Density functional. Theory and the family of (LAPW-methods) : a step-by-step introduction, 2002.
- [42] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [43] Singh D. planes, waves, pseudo potential and the LAPW. (Kluwer Academic publishers) 1994.
- [44] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University
- [45] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [46] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.