

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mme Belhadj Hafida

Spécialité : Physique

Option : science et génie des matériaux

Intitulé

***Etude Des Propriétés Magnéto-optiques
Des Composes IV-VI Dopes Par Les
Métaux De Transitions.***

Soutenue le...../.../2018.

Devant le jury composé de :

Président : Ameri Mohamed

Prof. UDL-SBA

Examineurs : Abid Hamza

Prof- UDL- SBA

ARBOUCHE OMAR

MC-A U- SAIDA

BENSAID DJILLALI

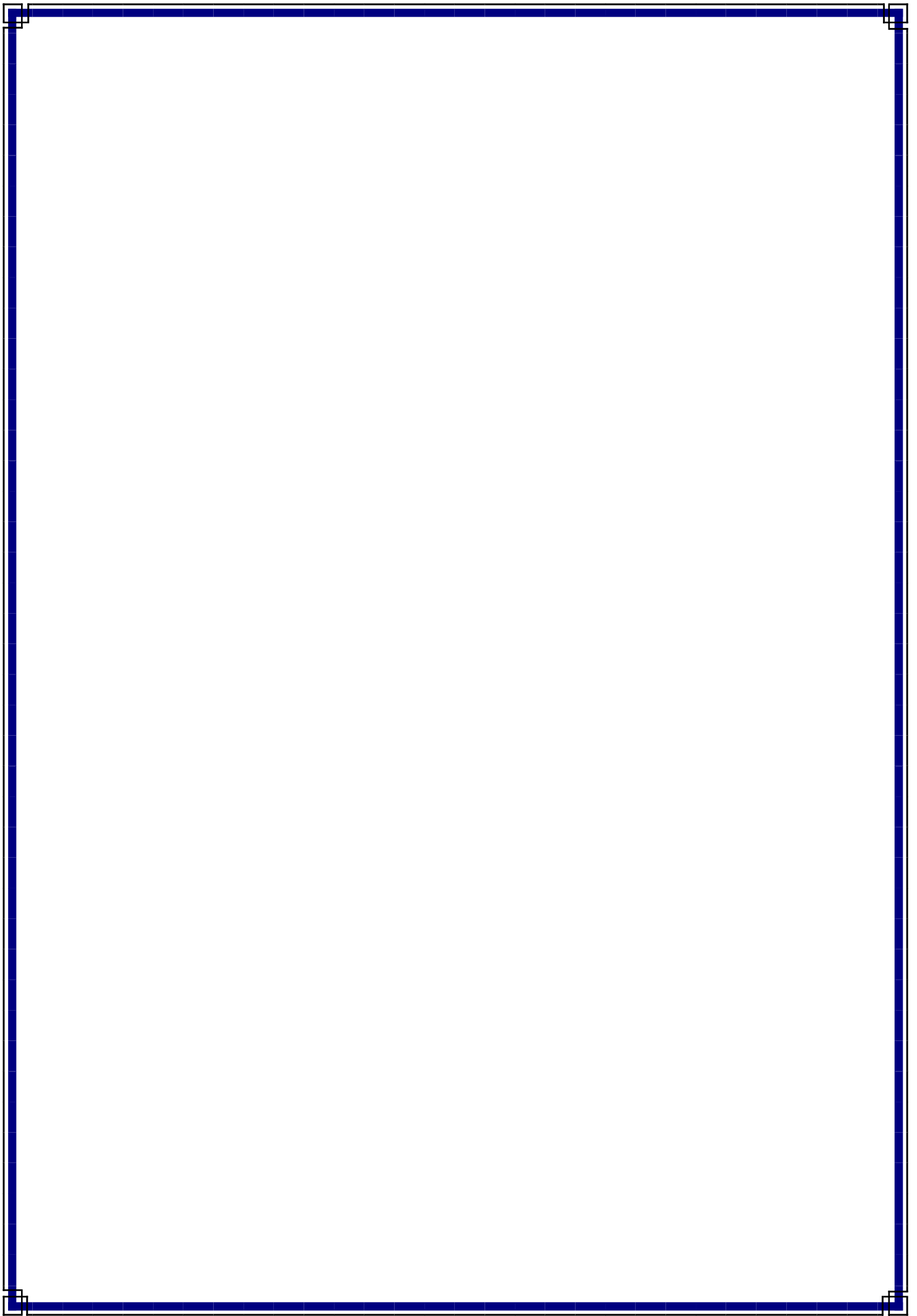
MC-A CUBB AIN TEMOUCHENT

BOUDIA KELTOUMA

MCA-CUNV DE TISSEMSILTE

DIRECTEUR DE THESE : ABBAR BOUCIF

Prof –UDL de SBA



REMERCIEMENTS

Nous tenons remercier en premier lieu, le bon dieu tout puissant de m'avoir aidée et donner la force et le courage nécessaire afin d'achever ce modeste travail et d'accomplir mes études.

Je tiens d'abord à exprimer mes profondes gratitude à mon encadreur monsieur ABBAR BOUCIF, professeur à l'université de sidi bel abbes, de m'avoir orienté tout au long de ce travail, pour son suivi sans relâche, ses lectures attentives, son principe de partager ses connaissances et son expérience scientifique.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur AMERI Mohamed professeur l'université de SIDI BEL ABBES d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse de doctorat. Je tiens vivement à lui exprimer mes remerciements pour son aide précieux qu'il n'a cessé de m'apporter tout au long de ce travail, à travers ses conseils et sont soutient permanent.

Je tiens de même à présenter mes remerciements à Monsieur Abid Hamza professeur à l'université de Sidi Bel Abbés ABBES, Monsieur ARBOUCHE OMAR maitres de conférences classe A à l'université de Saida ,Monsieur BENSAID DJILLALI maitre de conférence classe A à CUNV AIN TEMOUCHENT et Madame BOUDIA KELTOUMA maitre de conférence classe A à CUNV de TISSEMSILTE, qui m'ont fait l'honneur d'examiner et juger ce travail

Mes plus vifs remerciements à toute ma famille, spécialement et surtout a mon marie qui ma aider à franchir une carier de recherche d'un souhait plein de réussite universitaire et ma petite fille Lina, mon marie el kebir Abdelkader, mon père, ma mère et frères et sœurs, pour leurs soutiennent permanent et à tous ceux qui m'ont aidés pour accomplir cette tache.

Finalement, merci, merci et encore merci aux personnes qui on su me soutenir. Je n'aurais jamais écrit chacune des 100 pages qui composent cette thèse.

Dédicaces

Avec l'aide de dieu le tout puissant, j'ai pu réaliser ce modeste ouvrage que je dédie aux êtres les plus chers qui ont sacrifiés leur vie pour mon bien être et mon bonheur, qui ont été toujours à mes cote : mes parents que j'aime énormément pour leur soutien durant toute mon existence, que dieu les protèges et les bénits

A mes frères : OMAR, MOHAMED, ABDELKADER.

A mes sœurs : NADJET, ZOUBIDA, LAILA.

A mon marie : EL KEBIR ABDELKADER.

A ma fille : NOUR EL HOUDA LINA.

A mon encadreur que je remercie du fond du cœur.

A tous ceux qui porte le nom **BELHADJ**

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés Magnéto-optiques des composés IV-VI dopés par des Métaux de transitions comme PbS, PbFe dopés par le Mn et le quaternaire PbMnFeS. Pour ceci, nous avons utilisé la méthode LAPW (linéaire des ondes planes augmentées) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k.

Nous avons utilisé la méthode nouvellement suggérée, beaucoup plus fiable appelée approximation potentielle de Becke-Johnson modifiée (mBJ). Comme nous avons aussi utilisé un ensemble approprié de points k pour calculer l'énergie totale; nous avons calculé les constantes de réseau d'équilibre et des modules de compressibilité en ajustant l'énergie totale en fonction du volume à l'équation de Murnaghan.

L'énergie d'échange-corrélation a été calculée en utilisant l'approche GGA+U. On a étudié la structure électronique et les interactions magnétiques de Mn et de Fe en substituant dans le PbS cubique; nos calculs ont été effectués en structure 'Rock-Salt' et phase ferromagnétique.

On a calculé les structures de bandes 'spin polarisé' et les densités d'états. Les constantes de réseau et le module de compressibilité, un accord raisonnable est trouvé de la comparaison de nos résultats avec d'autres calculs théoriques.

Mots Clés : L/APW+lo mBJ-GGA+U Lead/iron chalcogenides Photovoltaics Infrared lasers Optical properties

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو التعرف على خصائص optiques-المغناطيسي المركبات IV-VI مخدر مع الفلزات الانتقالية مثل برنامج تلفزيوني، PbFe مخدر مع المنغنيز و PbMnFeS الرباعية. لهذا، استخدمنا طريقة LAPW (خطي من زيادة موجات الطائرة) كجزء من نظرية الكثافة الوظيفية (دفت) التي تم تنفيذها في رمز Wien2k.

استخدمنا الطريقة المقترحة حديثاً، وأكثر موثوقية بكثير ودعا تعديل بيكي جونسون تقريبي (مبج). كما استخدمنا أيضاً مجموعة مناسبة من النقاط ك لحساب إجمالي الطاقة. قمنا بحساب ثوابت شبكة التوازن والانضغاط مودولي عن طريق ضبط الطاقة الكلية مقابل الحجم إلى معادلة مورناغان.

تم حساب الطاقة الصرف ارتباط باستخدام نهج $GGA + U$. على درس التركيب الإلكتروني والتفاعل المغناطيسي من المنغنيز والحديد المستبدلة في برنامج تلفزيوني مكعب. وقد أجريت حساباتنا في هيكل "روك الملح" والمرحلة المغناطيسية.

وقد تم حساب هياكل النقاط الدائرة المستقطبة وكثافات الدولة. ثوابت الشبكة ووحدة الانضغاطية، يتم التوصل إلى اتفاق معقول من المقارنة بين نتائجنا مع الحسابات النظرية الأخرى.

كلمات المفتاح : L / APW+lo mBJ-GGA / U + الرصاص الحديد تشالكوجينيدس الضوئية أشعة الليزر الأشعة تحت الحمراء الخصائص البصرية



Introduction général.....	1
I .Introduction	1
CHAPITRE I. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	9
I.1. Introduction	7
I.2. Equation de Schrödinger	10
I.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	12
I.2.2. Approximation de Hartree-Fock	13
I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	14
I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	15
I.3.2. Les équations de Kohn et Sham.....	16
I.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	20
I.3.3.a. L'approximation de la densité locale (LDA).....	21
I.3.3.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	23
Références du Chapitre I.....	25
CHAPITRE II	30
II. Méthode de calcul	31
II .1 .Introduction	31
II.2-. La Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....	31
II.3- La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)	34
II.4- Les fonctions de base	34
II.5- Les propriétés des fonctions de base.....	35
II.6- Le rôle de la linéarisation.....	37
II.7- Représentation de la densité de charge et du potentiel.....	38
II.7.1- Introduction.....	38

II.7.2- Construction des étoiles.....	38
II.8- Le potentiel d'échange et de corrélation.....	40
II.9- La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW.....	41
II.9.1- Introduction.....	41
II.9.2- La construction des fonctions radiales.....	41
II.9.3- Les fonctions radiales relativistes.....	43
II.9.4- Les coefficients a_{lm} et b_{lm}	45
II.10- Le calcul de la densité de charge de valence.....	48
II.10.1- La densité interstitielle.....	48
II.10.2- densité sphérique	50
II.11.- la synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement.....	52
II.12- Potentiel total et densité de charge.....	53
II.13- Le code WIEN 97.....	53
References du chapitre II.....	56
CHAPITRE III.....	58
III- 1.Introduction	59
III.2. Methode de Calcul.....	63
III.3. Résultats et Discussions	65
III.3.1-Propriétés électroniques, optiques et Magnétisme de $Pb_{1-x}Mn_xS_{1-x}Fe_xSe$	65
III.3.2-Indice de réfraction et coefficient d'extinction.....	75
III.3.3-Réflexivité.....	74
III.3.4-Conductivité optique	81

III.3.5-.Fonction 'Perte d'énergie électronique.....	83
III.3.6-.-Coefficient d'absorption.....	85
IV..Conclusion.....	87
V -. References du chapitre III.....	84
VI.-Figure Captions.....	88
VI-References du chapitre III.....	89
VII- Les Tableaux	93
Conclusion Générale	94

INTRODUCTION GENERALE

1. INTRODUCTION GENERALE

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. Le progrès dans différents domaines dépend du développement de nouveaux matériaux et des techniques de traitement.

Egalement la tendance significative est la continuité de l'information technologique, qui actuellement touche tous les aspects de la vie en quelque sorte.

Une meilleure connaissance des matériaux permet une optimisation de leurs propriétés d'usage. L'étude des apports de matière, sous forme de couches minces métalliques et de films organiques, conduit à une meilleure maîtrise des traitements de surface. La miniaturisation de plus en plus poussée des dispositifs électroniques et magnétiques impose de savoir réaliser des surfaces et des interfaces de planéité définie à l'épaisseur d'une couche atomique...

La notion de surface paraît si simple que si l'on parle de science des surfaces, on se demanderait en quoi il y a là matière à étude. Chacun a bien une idée intuitive et empirique de ce qu'est la surface d'un corps solide ou d'un liquide, mais sans en avoir une définition claire. En fait, cette définition n'est pas si simple et il

convient de la préciser pour pouvoir aborder les tendances actuelles de la science des surfaces.

De la recherche fondamentale à la recherche appliquée, cette science a beaucoup progressé au cours de la dernière décennie et trouve de nombreux débouchés, notamment dans les technologies.

Aux côtés de l'expérience et de la théorie et en dialogue permanent avec elles, la simulation numérique constitue un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques. Les implications de certains modèles ne peuvent pas être vérifiées, car l'expérience est impossible ou imprécise. La simulation devient l'expérience du théoricien. Inversement, l'étude expérimentale de certains systèmes conduit à des modélisations complexes dont l'étude analytique n'est pas possible. La simulation permet alors de calculer des quantités mesurables expérimentalement et de valider ou non le modèle.

La simulation numérique permet aussi d'identifier les mécanismes responsables des effets observés et de tester les modèles de forces de cohésion, en particulier en surface, où l'environnement des atomes diffère de ce qu'il est en volume.

L'étude des matériaux, théorique et expérimentale, bénéficie depuis peu de l'apport précieux de la physique numérique, qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux.

Qu'il s'agisse de tester les modèles théoriques, de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience, la simulation numérique crée une "troisième voie" d'approche des problèmes.

Les systèmes à analyser ne sont pas aussi simples mais bien au contraire, ils présentent un certain degré de complexité qui augmente avec le nombre des constituants. Dans un sens, toutes les méthodes de simulation connaissent une utilisation plus au moins réduite, si bien sûr le nombre d'atomes a tendance à s'accroître.

Alors, les méthodes ab-initio ont été très utilisées et cela plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jours continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité mémoire des calculateurs, et ceci pour augmenter le nombre d'atomes qui atteint aujourd'hui quelques dizaines.

De ce fait, le voile peut être levé sur plusieurs problèmes pertinents de la physique.

Cependant, les méthodes de calcul ab-initio sont un outil puissant pour la prédiction et l'étude des matériaux, et cela sous l'effet de différentes conditions où l'expérience est impossible, très coûteuse, dangereuse, destructive ou polluante.

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode la plus connue est celle des ondes planes augmentées totalement linéaires pour le calcul de l'énergie totale. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers voir plus dans les prochaines années à venir.

Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode des ondes planes augmentées totalement linéaires (FP-LAPW) n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux.

L'utilisation de la méthode des ondes planes augmentées totalement linéaires (FP-LAPW) dans le formalisme de la fonctionnelle de densité (DFT) (Hohenberg et kohn 1964, Kohn et Sham 1965) a prouvée être d'une grande efficacité dans les dernières années et cela pour le calcul et la prédiction des propriétés de l'état fondamental des solides.

Ce qui a donné un succès considérable à cette méthode c'est le fait qu'il soit possible d'obtenir des résultats qui sont en bon accord avec l'expérience en introduisant l'approximation de la densité locale (LDA) pour l'échange et corrélation.

Dans cette thèse nous rapportons le calcul des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des chalcogénures de plomb PbX (X : S , Se et Te), en tant que composés semi-conducteurs IV-VI de faible encombrement, profondément étudiés au cours des dernières décennies en raison de leurs potentielles applications en tant que dispositifs électroniques, ont attiré un grand intérêt théorique visant à comprendre leur physique de transitions de phase, structure de bande électronique et ferroélectricité à basse température, présentant des propriétés de transport optiques et électriques exceptionnelles. Les chalcogénures de plomb IV-VI à l'échelle nano-métrique ont attiré un intensif intérêt de recherche en raison de leurs potentielles applications dans les capteurs, les lasers, les cellules solaires, les détecteurs infrarouges, les matériaux thermoélectriques refroidissant, etc. Un dopage d'ions paramagnétiques (Mn^{2+} , Fe^{3+} , etc.) dans les composés II-VI/III-V de grands E_g a été largement exploré pour adapter leurs propriétés physiques en volume comme en nanostructures, d'où le grand intérêt résidant dans ces semi-conducteurs (SCs) VI- III-V pour la réalisation de dispositifs photoniques et spintroniques. Les ions Mn^{2+} ont été choisis comme dopants dû au fait que (i) leurs orbitales d à moitié (partiellement) remplies offrent le maximum d'interaction d'échange $sp-d$ avec les électrons de conduction et (ii) les ions Mn^{2+} n'agissent ni comme donneurs ni comme accepteurs dans PbS si

Mn^{2+} se substitue avec Pb^{2+} , ainsi n'affecteront ni le type de porteurs ni la concentration dans PbS.

Le PbS a été allié avec de nombreux autres sulfures binaires (comme MnS et FeS) pour former des SC ternaires à E_g variables, tels que $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ pour obtenir une variation d' E_g sur des gammes étendues de valeurs; considérant les E_g de PbS et MnS (tous deux volumiques) respectivement un alliage ternaire (aussi volumique) du type $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ devrait montrer une variation d' E_g entre les valeurs limites Par exemple le $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ est considéré récemment comme étant le semi-conducteur le plus absorbant et un matériau prometteur pour l'application des énergies solaire photovoltaïques .Il est connu que les films minces des cellules solaires ont un potentiel haut à devenir un membre des futures cellules solaires commercialisées .Les propriétés électroniques, structurales, optiques et magnétiques sont obtenues en utilisant la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) et l'approximation de la densité Locale (LDA).et GGA+U+Io

Ce travail se décompose en trois chapitres : Le premier chapitre est destiné la théorie. Fonctionnelle de la densité (DFT) Le deuxième chapitre méthode de calcul FP-LAPW au fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA).

Ce chapitre est suivi par le troisième qui va traiter le calcul des propriétés structurales, magnéto optique des composées et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ $(\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S})_{1-y}\text{Fe}_y$

Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Chapitre .I

I.1. Introduction :

La physique de la matière condensée a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électroniques, des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre très élevé des interactions la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations de calculs ne cessent de se développer depuis la première approximation faite par Dirac (1929) dont le but de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Dans cet horizon le développement de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [5,6] couplé à l'approximation de la densité locale (LDA) [6,7] a été mise en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre les systèmes qui peuvent contenir jusqu'à cent atomes par cellule unitaire.

Le développement de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et la démonstration de la crédibilité de l'approximation de la densité locale (LDA) constituent le pilier de la physique de la matière condensée. En premier lieu; les principes des calculs mécaniques basés sur la LDA sont apparus comme les plus importants composants de la boîte à outils du théoricien. Aujourd'hui; ces méthodes ont un impacte très minutieux sur les matériaux; ceci est due à la nature complexe des matériaux en question.

L'équation d'ERWIN SCHRODINGER (1926) s'est révélée extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Durant les décennies qui ont suivi son apparition, les théoriciens chimistes ont travaillé dur pour progresser dans sa résolution. Et, effectivement, des progrès significatifs sont arrivés, les plus remarquables étant, sans doute, ceux de JOHN POPLER [8]. La théorie de la fonctionnelle de densité montre d'une façon surprenante, que l'équation de SCHRODINGER peut se transformer en une nouvelle formulation

qui se définit complètement avec les variables d'espace, que l'on parle de molécules à deux, dix ou cent atomes. La difficulté originelle qui croissait exponentiellement avec le nombre d'atomes n'augmente plus que de façon mesurée lorsqu'on applique la (DFT). Grâce à elle nous pouvons aujourd'hui aborder des molécules, ou des systèmes de molécules, de plusieurs centaines d'atomes, et cela n'est pas encore terminé.

La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maîtresse plus facile. La notion de densité était utilisée depuis longtemps et de manière très heuristique par les métallurgistes. Ils réalisaient que l'énergie de liaison entre les atomes d'un mélange de plusieurs atomes de métaux différents était profondément influencée par les changements de répartition électronique qui se produisent en leur sein. C'est pour cela que cette notion apparaît importante. Il vint ensuite une question très importante qu'aujourd'hui semble naturelle. Que ce soit dans les alliages ou dans les molécules, les électrons, qui interagissent entre eux et se déplacent dans n'importe quel champ de potentiel externe, vont se stabiliser dans un état fondamental. Une fois dans cet état, ils présenteront une certaine distribution de densité. Si on change le potentiel externe, la densité changera elle aussi. Pour chaque fonction de potentiel, on obtient ainsi une distribution particulière de densité des électrons. La question se pose alors de savoir si, à l'inverse, connaissant la distribution électronique, on peut déterminer le potentiel qui lui a donné naissance. En fait, une réponse positive à ces deux questions signifie l'équivalence de ces deux notions : la distribution de densité détermine le potentiel de manière unique. La distribution de densité détermine aussi toute la dynamique du système, pas seulement celle de l'état fondamental : l'évolution de la théorie de la fonctionnelle de densité permet, en principe, de reconstituer les mouvements de tous les états excités possibles. Elle caractérise donc

entièrement le système, et on peut remplacer la fonction d'onde de SCHRODINGER par une distribution de densité dans l'état fondamental.

Grâce à la << théorie de la fonctionnelle de densité >> (DFT) [5,6], au lieu de travailler avec une fonction d'onde de $3N$ variables, on ne considère que la densité électronique dans l'espace tridimensionnel. Cela est facilement visualisable, il suffit de penser à la densité d'un nuage: au centre, les gouttelettes de pluie sont plus serrées et la densité du nuage est plus forte qu'à la périphérie. Grâce à cette limitation – à trois variables d'espace -, la densité se conçoit aisément.

La théorie de la fonctionnelle de densité montre d'une façon surprenante, que l'équation de SCHRODINGER peut se transformer en une nouvelle formulation qui se définit complètement avec les variables d'espace, que l'on parle de molécules à deux, dix ou cent atomes. La difficulté originelle qui croissait exponentiellement avec le nombre d'atomes n'augmente plus que de façon mesurée lorsqu'on applique la (DFT). Grâce à elle nous pouvons aujourd'hui aborder des molécules, ou des systèmes de molécules, de plusieurs centaines d'atomes, et cela n'est pas encore terminé.

La notion de densité était utilisée depuis longtemps et de manière très heuristique par les métallurgistes. Ils réalisaient que l'énergie de liaison entre les atomes d'un mélange de plusieurs atomes de métaux différents était profondément influencée par les changements de répartition électronique qui se produisent en leur sein. C'est pour cela que cette notion apparaît importante. Il vint ensuite une question très importante qu'aujourd'hui semble naturelle. Que ce soit dans les alliages ou dans les molécules, les électrons, qui interagissent entre eux et se déplacent dans n'importe quel champ de potentiel externe, vont se stabiliser dans un état fondamental. Une fois dans cet état, ils présenteront une certaine distribution de densité. Si on change le potentiel externe, la densité

changera elle aussi. Pour chaque fonction de potentiel, on obtient ainsi une distribution particulière de densité des électrons. La question se pose alors de savoir si, à l'inverse, connaissant la distribution électronique, on peut déterminer le potentiel qui lui a donné naissance. En fait, une réponse positive à ces deux questions signifie l'équivalence de ces deux notions : la distribution de densité détermine le potentiel de manière unique. La distribution de densité détermine aussi toute la dynamique du système, pas seulement celle de l'état fondamental : l'évolution de la théorie de la fonctionnelle de densité permet, en principe, de reconstituer les mouvements de tous les états excités possibles. Elle caractérise donc entièrement le système, et on peut remplacer la fonction d'onde de SCHRODINGER par une distribution de densité dans l'état fondamental.

I.2. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Où :

E : est l'énergie totale du système

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre)

$\hat{H}$: l'hamiltonien du système

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

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

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\vec{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$\vec{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$\vec{V}_{e-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

L'équation (II.1), équation d'*Erwin Schrödinger* (1926) avec $\hat{H}_T$ s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentaient de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

1- L'approximation de Born-Oppenheimer.

- 2- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

I.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Selon *Born* et *Oppenheimer* [II.1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

L'approximation de *Born-Oppenheimer* est qualifiée d'*adiabatique* car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de *Schrödinger* dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R) \cdot \Psi_e(r) \quad (\text{II.4})$$

Où :

Ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont celles de Hartree [2] et Hartree-Fock [3] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie

quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

I.2.2. Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock [2] a montré que les solutions de l'hamiltonien (II.2) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II.4})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « *déterminant de Slater* »

$$\phi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots & \varphi_1(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots & \varphi_2(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{Ne}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_{Ne}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots & \varphi_{Ne}(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.5})$$

Où σ représente le spin.

La fonction φ donnée par l'équation (II.4) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j=1 \atop (j \neq i)}^{Ne} \int d^3\vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1 \atop (j \neq i)}^{Ne} \delta\sigma_i \sigma_j \int d^3\vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.6})$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'*approximation de Hartree-Fock (AHF)*, qui sont appelés termes *d'énergie de corrélation* selon Wigner [3].

Toute une catégorie de méthodes, dites d'*interaction de configurations (CI, Configuration Interaction)* s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croît rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes.

En principe l'approximation de Hartree-Fock pose un problème du fait du caractère non local du potentiel *d'échange*. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de *Hartree* et *Hartree-Fock* [2,3].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de *Thomas* [4] et *Fermi* [5] 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. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de *Hartree-Fock* à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. *Dirac* a amélioré cette théorie en

ajoutant au modèle de *Thomas* et *Fermi* une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.7})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode *Hartree-Fock*, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers ce hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité

$\rho(\vec{r})$ Correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.8})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.9})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de *Hohenberg et Kohn*, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{II.10})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

I.3.2. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [7] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs.

Théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T)

Pour ce système fictif, les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.11})$$

Où $T_0[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de *Hartree* (l'interaction de *Coulomb* classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge), $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée *énergie d'échange-corrélation* et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de *Hartree* et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i=1, \dots, N \quad (\text{II.12})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad (\text{II.13})$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.14})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.15})$$

Les équations (II.12) correspondent aux équations de *Kohn* et *Sham* et doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (II.11) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

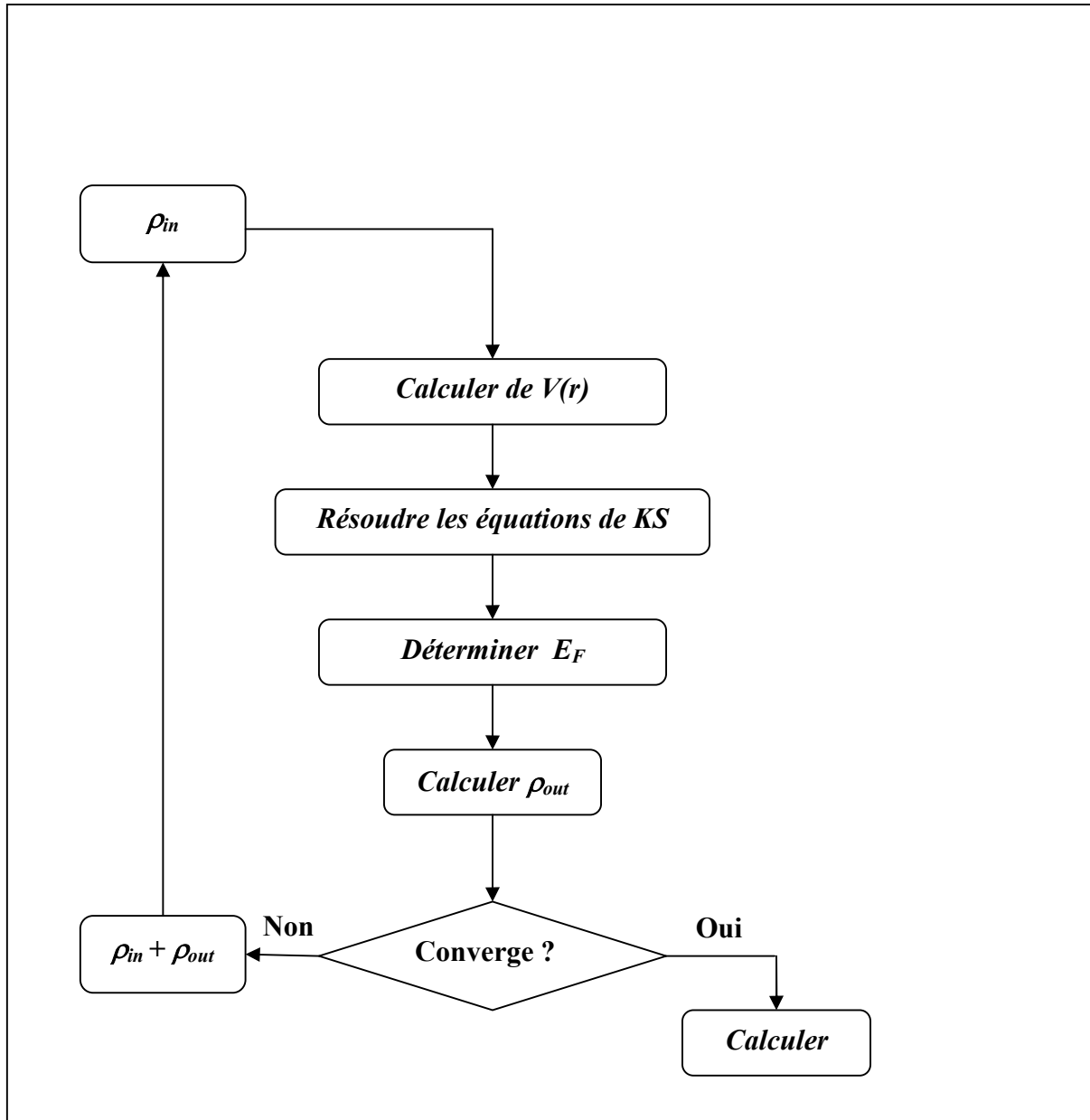


Figure I.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de *Kohn* et *Sham* a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de *Pauli* qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\left| \frac{1}{r-r} \right|$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

I.3.3.a. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point $\vec{r}$
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de $\vec{r}$

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ de à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (*LDA*) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.16})$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.17})$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la *LDA* doit être alors étendue à l'*Approximation de la Densité Locale de Spin* (*LSDA : Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.18})$$

La *LDA* suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.19})$$

Où : $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de *Dirac-Fermi* est définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581 / r_s \quad (\text{II.20})$$

Avec $\rho = (4\pi r_s^3 / 3)^{-1}$. Le terme de corrélation a été estimé en premier par *Wigner* par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II.21})$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperly* et *Alder* [8], et a été donnée par *Perdew* et *Zunger* [9] par :

$$\varepsilon_c [\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (\text{II.22})$$

$$\varepsilon_c [\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (\text{II.23})$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de *Kohn* et *Sham* [11], *Hedin* et *Lundqvist* [10] et *Perdew* et *Wang* [11].

I.3.3.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la *LDA* dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla \rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type *GGA* permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la *LDA* en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la *DFT* par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la *GGA* dont celles de *Perdew et al* (1991) [12] et *Perdew et al* (1996) [13] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [14] et *Perdew* [15].

Références du Chapitre I.

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [2] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [3] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126(1930) ; **62**, 795 (1930).
- [4] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., **26**, 376 (1930)
- [5] E. Fermi, Z. Phys., **48**, 73 (1928)
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [7] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, B1133 (1965).
- [8] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. B **23**, 5048 (1980).
- [9] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [10] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [12] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson,
D. J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B **43**, 6671, (1992).
- [13] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [15] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, Academie Verlag, Berlin,
11(1991).

CHAPITRE

.II

II. Méthode de calcul

II.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques de nos matériaux à base de Pb PbX (X=S, Fe,). Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maîtresse plus facile.

II. 2. La Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

LAPW est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées l'APW de Slater [1], [2]. Avant de nous embarquer dans l'exposition de la méthode LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW [3], [4], [5]. Slater en 1937 [1] a développé la méthode APW dans laquelle il a supposé qu'auprès du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux dans un atome, ils varient fortement mais ils sont presque sphériques. Entre les sphères le potentiel et les fonctions d'ondes sont lisses, sur cela l'espace est divisé en deux régions :

1- Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome, dans lesquelles on trouve les solutions radiales de l'équation de Schrödinger.

2- La région interstitielle décrite par des ondes planes.

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

Ω est le volume de la maille.

U_l est la solution radiale de l'équation de Schrödinger :

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

C_G et A_{lm} sont les coefficients d'expansion, E_l est un paramètre et V le composant sphérique du potentiel dans la sphère. Les unités de Rydberg sont utilisées. Les fonctions radiales définies par l'équation (I.2) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin dans laquelle le potentiel est constant dans la région interstitielle et à une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères fournissant ainsi que E_l est égale à la valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux compacts (hcp et cfc).

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes, et après quelques calculs algébriques on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R)} \sum_G C_G j_l(|k+g|R) Y_{lm}^*(k+G) \quad (I.3)$$

R est le rayon de la sphère, et l'origine est pris 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 . Ces paramètres sont variationnelles 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 ainsi construite représentée quelques difficultés:

1- Si E_l est pris comme un paramètre fixe au lieu d'être variationnel, la méthode APW se résumera simplement à utiliser les APW comme base. Ceci implique la résolution de l'équation séculaire (I.1), mais les APW ne sont pas orthogonales et ceci entraîne un chevauchement non-trivial S , en plus les APW ne sont solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères qu'à l'énergie E_l . Ceci entraîne un manque de liberté variationnel qui implique l'impossibilité d'obtenir des énergies à un point fixe (k) à partir d'une seule diagonalisation.

2- Il se trouve que l'utilisation d'un potentiel du cristal, dans la méthode APW est une tâche assez dure. Les différentes bandes en général ont différents caractères d'orbitales dans la sphère, et cependant, dans un potentiel non sphérique, ces orbitales leur correspondent différents potentiels effectifs, ce qui diffère de la moyenne sphérique qui est utilisée pour déterminer la fonction radiale.

3- Le $U_l(R)$ apparaît dans le dénominateur du coefficient A_{lm} . Cependant il y a des valeurs du paramètre de l'énergie, E_l , pour lesquelles $U_l(r)$ s'annule au limite de la sphère, causant ainsi un découplage des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [6] et Andersen [7]. L'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivés, donnent ainsi naissance à la méthode LAPW.

II.3. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) :

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode LAPW [7], [8 - 9], [10], [3], [11] est une procédure 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, un cristal, et cela en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la cellule unité figure (I.2) en :

- Sphères atomiques non chevauchées centrées (I) autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode APW.

Pour la construction des fonctions de base, l'approximation muffin-tin figure (I.3) est utilisée aussi ; son potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères I mais constant à l'extérieur II.

II. 4. Les fonctions de base :

Dans ces régions, les différentes bases utilisées sont :

Dans les sphères atomiques, les solutions pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des fonctions de base atomiques qui consistent en combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r, E)$ et de leurs dérivées multipliées par les harmoniques sphériques.

$$\varphi(r) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{I.4})$$

$U_l(r, E_l)$ est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger pour l'énergie E_l choisie normalement auprès du centre de la bande correspondante avec l comme caractère. $\dot{U}_l(r, E_l)$ c'est la dérivée de U_l par rapport à l'énergie prise à la même énergie E_l . Les B_{lm} sont les coefficients de la dérivée, similaires aux A_{lm} .

Ces fonctions sont égalées aux valeurs et dérivés des ondes planes aux limites de la sphère. Les ondes planes augmentées de cette façon sont les fonctions de base de la méthode LAPW.

Dans la région interstitielle un développement en ondes planes est utilisé :

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} \quad (I.5)$$

k est le vecteur d'onde, G est le vecteur du réseau réciproque dans la première zone de Brillouin, et Ω est le volume de la cellule unité.

Les solutions des équations de Kohn – Sham sont développées dans ces bases de la LAPW selon:

$$\Psi_i = \sum_n C_n \varphi_n(r) \quad (I.6)$$

II.5. Les propriétés des fonctions de base

Les simplifications entraînées par la combinaison linéaire de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont :

- A l'intérieur des sphères les ondes planes augmentées linéairement ont plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW, car si E_l diffère légèrement de l'énergie de bande, ε , une combinaison linéaire peut reproduire la fonction radiale de la méthode APW construite à l'énergie de bande.

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (I.7)$$

La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'ondes. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$ sur l'énergie de bande. Les ondes

planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base et toutes les bandes de valence peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie.

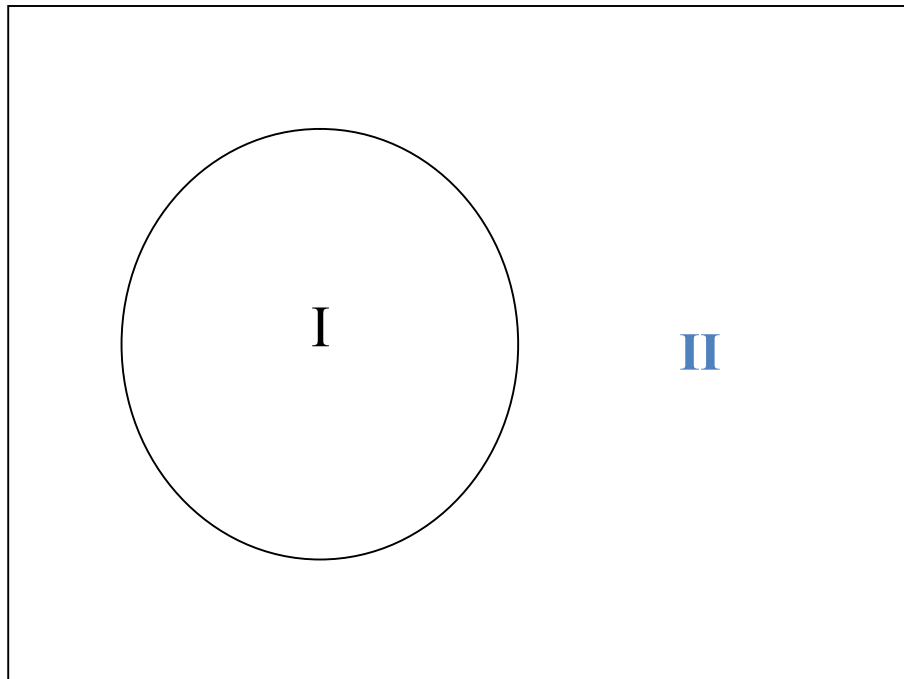


Figure II.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II)

- Dans la méthode LAPW, les bandes d'énergie précises à un point k donné sont obtenues avec une seule diagonalisation.
- Il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire, c'est à dire la continuité de la dérivée, assure le non découplage des ondes planes et des orbitales locales.
- La convergence est devenue plus rapide.
- 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.
- Les fonctions de base de la LAPW ont une grande flexibilité que celle de l'APW dans les sphères, car on a deux fonctions à la place d'une. Ceci signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques.

II. 6. Le rôle de la linéarisation

Avant de détailler la méthode LAPW, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode LAPW dérive de la méthode APW, et se réduit à elle essentiellement lorsque E_l est égale à l'énergie de bande ε , en plus les erreurs sur la fonction d'onde comme on l'a déjà vu sont de l'ordre de $O(\varepsilon - E_l)^2$, et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $O(\varepsilon - E_l)^4$. Donc, il semble nécessaire de poser E_l simplement auprès des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables, et d'utiliser l'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de E_l . Alternativement, il peut être envisagé de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnable de E_l , et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, tandis que leurs métaux de transition, et les actinides.

Cependant, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ sont orthogonales à n'importe quel état du cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf dans le cas où il n'y a pas des états du cœur avec le même l . Comme résultat, il y aura un composant des états du cœur étendus contenu dans les fonctions d'ondes de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur étendus varient selon le choix de E_l . Dans le cas le plus critique, il y a un chevauchement entre les bases LAPW et l'état du cœur qu'un faux composant connu sous le nom de bande fantôme apparaît dans le spectre. Ces bandes fantômes se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état du cœur, et apparaissent souvent dans la partie valence du spectre car les fonctions radiales avec E_l ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde semi-cœur. Cependant, ces bandes fantômes sont facilement identifiables, elles ont une petite dispersion, elles sont hautement localisées dans la sphère, et ont le caractère l de l'état du cœur. Néanmoins, si présentes elles empêchent les calculs d'aboutir sans une modification de E_l . La solution idéale pour les éliminer est d'utiliser une extension d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états du cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l sélectionné

II.7 Représentation de la densité de charge et du potentiel

II.7-1 Introduction

L'efficacité des bases de la méthode LAPW dérive de son choix sensible des représentations des fonctions d'ondes dans différentes régions. En particulier une expansion d'harmoniques sphériques dans une maille radiale est utilisée dans les sphères et une expansion d'ondes planes à l'extérieur. Avec ce choix les variations rapides des fonctions d'ondes dans les sphères ne posent pas de problèmes particuliers et c'est pourquoi la méthode est bien adaptée aux calculs de tous les électrons. Cette variation rapide des fonctions d'ondes implique une variation rapide des densités de charges et des potentiels, qui nécessite que leurs représentations soient équivalentes en flexibilité.

La solution pour cela dans la méthode LAPW est d'utiliser une représentation duelle pour la charge et le potentiel aussi bien que les fonctions d'ondes ; une expansion en ondes planes dans la région interstitielle et une expansion en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères. Cependant, cela conduit à sauvegarder un nombre excessif de paramètres. Par conséquent, la symétrie est utilisée pour réduire ce nombre. Ceci au bénéfice de simplifier la construction de la densité de charge et d'accélérer la synthèse de la matrice hamiltonien.

Les symétries employées sont ; (1) à l'intérieur des sphères la densité a la symétrie du site ; (2) la densité interstitielle a la symétrie du groupe spatial ; (3) la densité est une quantité réelle et (4) les densités dans les atomes équivalents qui sont reliées par une opération de symétrie sont identiques. Ceci est fait en utilisant des expansions adaptées à la symétrie, des étoiles dans la région interstitielle et des harmoniques du réseau dans les atomes non équivalents.

II.7-2 Construction des étoiles

Les étoiles dans l'interstitiel sont données par :

$$\Phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG \cdot (r - t_R)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iR_m G \cdot r} \quad (I.8)$$

R sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial $\{R|t\}$.

N_{op} est le nombre des opérations du groupe spatial.

m_s est le nombre d'ondes planes dans l'étoile, et qui doit être inférieur à N_{op} .

φ est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

Il peut être noté que: (1) on trouve une onde plane donnée dans seulement une étoile à cause des propriétés du groupe; (2) pour les réseaux à haute symétrie, il y a plus d'étoiles que d'ondes planes; (3) tous les composantes d'une étoile ont le même $|G|$, quoique pas toutes les ondes planes avec un $|G|$ donné nécessite d'être dans la même étoile, et le plus important (4) n'importe quelle fonction qui a la symétrie du réseau peut être développée en étoiles. Les étoiles sont en plus orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int d^3r \Phi_s^* \Phi_{s'} = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (I.9)$$

Ω est le volume de la cellule unité. Les étoiles sont construites comme dans la figure (I.4). La boîte qui contient toutes les ondes planes inférieures au vecteur d'onde de coupure $G_{\max}$ est construite dans l'espace réciproque. Tous les G_i dans la boîte sont synthétisés. Si $|G_i| \leq G_{\max}$, ils sont ajoutés à la liste. Après que tous les G_i soient examinés, la liste est classée par longueur. Il est à noter que tous les éléments de Φ_s ont la même longueur. Cette liste est subdivisée en listes de tous les ondes planes de même longueur, ces listes même sont en plus subdivisées en ondes planes reliées par la symétrie. Ceci forme les Φ_s . Les facteurs de phases sont construits en utilisant les opérateurs du groupe spatial.

$$\{R|t\}r' = Rr + t \quad (I.10)$$

Et (I.11) par

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} e^{-iRG.t} \quad (I.11)$$

La somme est sur toutes les opérations du groupe spatial qui transforment G au même RG . Pour les réseaux qui ont une symétrie inverse l'origine de la cellule unité peut être choisit dans un site d'inversion et dans ce cas les phases sont choisies de telle façon que les Φ_s soient des fonctions réelles et donc les coefficients de Φ_s pour la densité et le potentiel sont aussi réels. Par contre, pour les réseaux qui ne contiennent pas la symétrie inverse ceci n'est pas possible car l'étoile Φ_s qui contient G ne peut contenir $-G$, et donc les coefficients de l'expansion de l'étoile sont complexes. Ceci complique certaines opérations nécessaires pour construire le potentiel et pour symétriser la densité de charge.

II. 8. Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation traité par la LDA, contrairement au potentiel de Coulomb est non linéaire. A cause de ceci, il doit être calculé dans l'espace réel où il est diagonal. Le problème alors s'élève à transformer la densité de charge en une représentation dans l'espace réel, calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$ et revenir pour le transformer dans la représentation LAPW.

La représentation dans l'espace réel de la charge dans la région interstitielle est obtenue directement par la transformé de Fourier. Les coefficients des ondes planes sont construits de la représentation en étoile de la charge interstitielle en utilisant la figure (I.6). Une FFT est alors utilisée pour transformer les valeurs dans la grille de l'espace réel. $V_{xc}(r)$ Est calculé en chaque point de la maille incluant ceux à l'intérieur des sphères pour éviter les oscillations de Gibbs entre les points de la maille. La FFT est encore utilisée pour transformer $V_{xc}(r)$ en une représentation d'ondes planes pour laquelle les coefficients de l'étoile sont obtenus.

Un schéma similaire est utilisé dans les sphères, à l'exception des transformations qui sont différentes, due à la représentation différente de p . Puisque la variation radiale est déjà dans une grille de l'espace réel les transformations ne sont pas nécessaires dans cette coordonnée, et le calcul de V_{xc} dans les sphères peut être fait séparément pour chaque valeur radiale tabulée. Donc les transformations sont entre la représentation en harmonique du réseau et une grille de l'espace réel. La transformation de K_v en une représentation dans l'espace réel est faite en évaluant l'équation (I.47) à chaque point angulaire. La transformation inverse pour obtenir la représentation de V_{xc} en harmoniques du

réseau est effectuée en utilisant un ajustement par la méthode des moindres carrés figure (I.7).

Le nombre de points de la maille doit être égal au moins au nombre des harmoniques du réseau incluant le $l = 0$. Mais le $V_{xc}(r)$ contient des harmoniques du réseau avec des moments angulaires plus élevés que la densité de charge introduite. Quoiqu'ils sont écartés, ils introduisent des erreurs dans la procédure d'ajustement. Donc Il est désirable de prendre plus que le nombre minimum de points.

Mattheiss et Hamann [19] ont utilisé 72 points dans la maille, qui intègrent tout les Y_{lm} pour $l \leq 14$ [13].

II. 9. La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW

II.9-1 Introduction

Les fonctions de base, les ondes planes augmentées linéairement, sont les ondes planes dans l'interstitiel, et elles sont égales aux fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la nécessité que les fonctions de base et leurs premières dérivés soient continus à la limite. Donc la synthèse des fonctions de base de la LAPW revient à déterminer; (1) les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$, et (2) les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont la condition aux limites.

Les conditions aux limites fourni aussi une simple prescription pour déterminer des moments angulaire de coupure raisonnable, l_{max} pour la représentation de la Sphère en termes d'onde planes de coupure, G_{max} . La stratégie pour cela est de régler ces coupures de tel façons que les deux troncatures s'égale. Ceci peut être fait en notant qu'un l_{max} donné permet une représentation des fonctions avec un maximum de nœud de $2 l_{max}$ le long d'un grand cercle autour de la sphère par exemple à une distance de $2\pi R_\alpha$. D'un autre côté, G_{max} correspond à une onde plane. En égalant ceci, un critère est suggéré, $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, qui marche bien en pratique. Depuis les calculs LAPW généralement converge pour une valeur de $R_\alpha G_{max}$ dans l'intervalle 7.5 - 9, avec un $l_{max} \approx 8$.

II. 9-2 La construction des fonctions radiales

Dans l'application non relativiste, les fonctions radiales $U_{lm}(r)$ sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec une moyenne sphérique du potentiel cristallin à l'énergie linéaire E_l . En unité atomique on a:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{I.12})$$

Où $V(r)$ est la partie radiale de l'harmonique du réseau $l = 0$ et la condition au limite $r U_l(0) = 0$ est forcée. En prenant le dérivé et en respectant le caractère linéaire de l'énergie, on obtient :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{I.13})$$

Les équations différentielles doivent être résolues dans une maille radiale en utilisant par exemple la méthode prédicteur-correcteur [14]. Cependant puisque l'équation (I.12) est linéaire, la norme de U_l est indéterminée et donne la solution, $\dot{U}_l$ de l'équation (I.13), $\dot{U}_l + c U_l$ est aussi une solution avec c arbitraire. En effet, il est pratique de forcer la normalisation,

$$\int_0^{R_a} [r U_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{I.14})$$

Et d'orthogonalités U_l et $\dot{U}_l$:

$$\int_0^{R_a} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{I.15})$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l$ ($\|\dot{U}_l\|$) fournit une indication sur l'intervalle sur lequel la linéarisation de l'énergie est une approximation raisonnable. Particulièrement les erreurs de la linéarisation sont acceptable dans la plupart des cas où $\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1$, où E_l sont les paramètres de l'énergie pour les l correspondants pour lesquels la bande en question à un caractère signifiant, et ε est l'énergie de bande. Différentes options sont disponible, si un tel choix ne peut être déterminé qui sont; (1) diviser l'intervalle de l'énergie en fenêtres et traiter

chaque fenêtre séparément avec le E_l approprié aux états; (2) relaxer la linéarisation en utilisant une extension d'orbitales locales ou (3) réduire la taille des sphères, en réduisant $\|\dot{U}_l\|$. Les deux premières options sont utilisées communément. La dernière qui est généralement applicable provoque une augmentation de la taille des bases qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Cependant, les nouvelles implémentations itératives de la méthode LAPW cherche à augmentée la taille des bases, et donc dans cette méthode la troisième option peut être une bonne alternative [15].

II. 9-3. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes seulement quand l'énergie cinétique est large. Puisque les bandes d'énergie qui ont un intérêt dans les solides sont petites, ceci signifie que les effets relativistes nécessitent d'être incorporer seulement dans les régions où le potentiel est fortement négatif, auprès du noyau. Dans la LAPW ceci signifie que les effets relativistes peuvent être négligés sans risque dans la région interstitielle, et les seules modifications touchent les fonctions radiales dans les sphères et les composantes de l'hamiltonien qui opèrent dedans.

La modification relativiste est de remplacer les équations (I.14) et (I.15) par l'équation de Dirac et sa dérivé par rapport à l'énergie, et de retenir les termes relativistes lors de l'évaluation de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice hamiltonienne. Cependant, il est pratique de négliger les effets spin-orbite à ce stage (l'approximation scalaire relativiste) puisque la taille de l'équation séculaire est doublée. Une technique a été présentée [16 – 17] pour résoudre l'équation de Dirac dans un potentiel à symétrie sphérique dans laquelle les effets spin-orbites sont initialement négligés, mais qui peuvent être introduit après.

La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit:

$$\Phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\mu} \\ -i f_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{I.16})$$

Où κ est le nombre quantique relativiste, $\chi_{\kappa\mu}$ représente les deux composantes spin-orbites.

Koelling et Harmon [16 – 17] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} = \frac{1}{2Mc} g'_{\kappa} \quad (\text{I.17})$$

Le prime dénote la dérivé radiale, c est la vitesse de la lumière et

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{I.18})$$

À l'énergie E , et m est la masse. En négligeant le terme spin-orbite la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels lm comme:

$$\Phi_{lms} = \left[\frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(g_l Y_{lm} \chi_s \right) - g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma.L \right] Y_{lm} \chi_s \quad (\text{I.19})$$

Où χ est la composante spin-orbite non relativiste. En posant $P_l = r g_l$ et $Q_l = r c \phi_l$ les équations scalaires relativistes deviennent:

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{I.20})$$

et

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2M r^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{I.21})$$

Ceci peut être résolu numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec la condition à la limite:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{I.22})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en ajoutant $(-V'/4M^2c^2)(\kappa + 1)P$ au côté droit de l'équation (I.22). Le dérivé par rapport à l'énergie est similaire au cas non-relativiste.

$$\dot{P}_l' = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{I.23})$$

Et

$$\dot{Q}_l' = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{I.24})$$

De la solution, P_l et Q_l , les composants large et petit, g_l et f_l peuvent être déterminés en utilisant les définitions de P_l , Q_l , et ϕ_l . Les deux composants larges et petits sont utilisés dans la construction de la densité de charge ou dans l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace U^2 dans la normalisation, équation (I.24), est $g^2 + f^2$.

II. 9-4. Les coefficients a_{lm} et b_{lm}

Comme là été déjà mentionné, les fonctions d'ondes de base de la méthode LAPW sont construit à être continu jusqu'à la première dérivé à travers les limites de la sphère. Ceci détermine les coefficients $a_{lm}(k + G)$ et $b_{lm}(k + G)$ pour chaque onde plane et atome. Dans le but de faire ceci deux choses sont utilisées ; (1) la valeur et la dérivé radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes (équation (I.24)) et (2) la valeur et la dérivé radiale de U_l et $\dot{U}_l$ à la limite de la sphère. La continuité des dérivés angulaire résulte

de la continuité de chaque composant l_m . Cette continuité à $l = l_{\max}$ assure que la dérivé angulaire est continu à $l_{\max} - 1$.

Dans le cas où les atomes seraient reliés par la symétrie par exemple dans le cas de la structure diamant où la cellule unité contient deux atomes équivalent, il est pratique de ne pas utiliser le système de coordonnées globale pour le Y_{lm} . Plutôt, à l'intérieur d'une sphère donnée les coordonnées subissent une rotation autour du centre en utilisant la partie rotationnelle R (équation (I.25)), de l'opération du groupe spatiale qui génère l'atome en question de l'atome représentatif figure (I.2). Puisque la représentation de l'harmonique du réseau subit aussi une rotation, ce choix simplifie la construction et la symétrisations de la densité de charge et l'opération du composant non-sphériques de l'hamiltonien dans les sphères.

On obtient donc :

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r_\alpha} \quad (I.25)$$

$$\times \sum_{lm} j_l(|k+G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(R(k+G)) Y_{lm}(R(r-r_\alpha))$$

Qui est réécrite en termes de facteurs de structures $F_{lm,\alpha}(K+G)$,

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r} = \frac{1}{R_\alpha^2} \sum_{lm} F_{lm,\alpha}(k+G) j_l(|k+G||r-r_\alpha|) Y_{lm}(R(r-r_\alpha)) \quad (I.26)$$

Où r_α et R_α sont la position et le rayon de la sphère, respectivement, r est un point et $F_{lm,\alpha}(k+G)$ est défini par les équations (I.25) et (I.26). Dans cette dernière équation, toute la dépendance radiale est contenue explicitement dans l'argument de la fonction de Bessel, et donc la dérivé radiale est donnée par une expression similaire mais qui contient j_l' à la place de j_l .

Les fonctions de base pour r à l'intérieur de la sphère α sont données par:

$$\phi_{k+G}(r) = \sum_{lm} Y_{lm}(R(r - r_{\alpha})) \times [a_{lm} U_l(|r - r_{\alpha}|) + b_{lm} \dot{U}_{lm}(|r - r_{\alpha}|)] \quad (I.27)$$

En utilisant les conditions d'égalité, déterminer a_{lm} et b_{lm} revient à résoudre un système linéaire 2×2 .

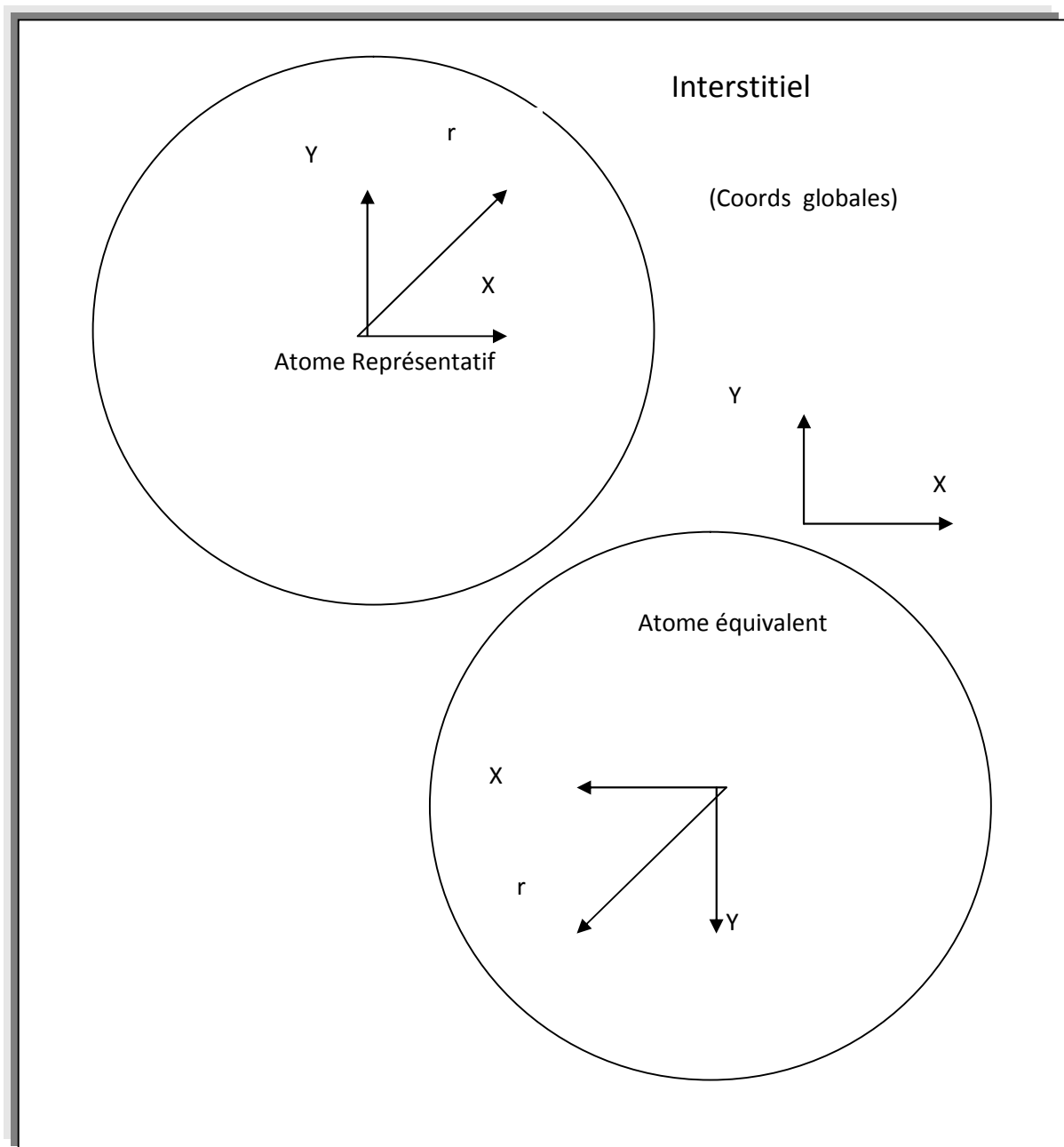


Figure. II.2 : Le système des coordonnées à l'intérieur des sphères équivalentes

II. 10. Le calcul de la densité de charge de valence

La densité de charge de valence consiste en deux composantes: la charge interstitielle représentée par les étoiles et la charge des sphères représentée par les harmoniques du réseau dans une grille radiale

II. 10-1 La densité interstitielle

La densité de charge interstitielle est donnée par:

$$\begin{aligned}\rho(r) &= \sum_s a_s \Phi_s(r) = \sum_G C_G e^{iG \cdot r} \\ &= \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G', k, j}^* \phi_{G, k, j} e^{i(G-G') \cdot r}\end{aligned}\quad (\text{I.28})$$

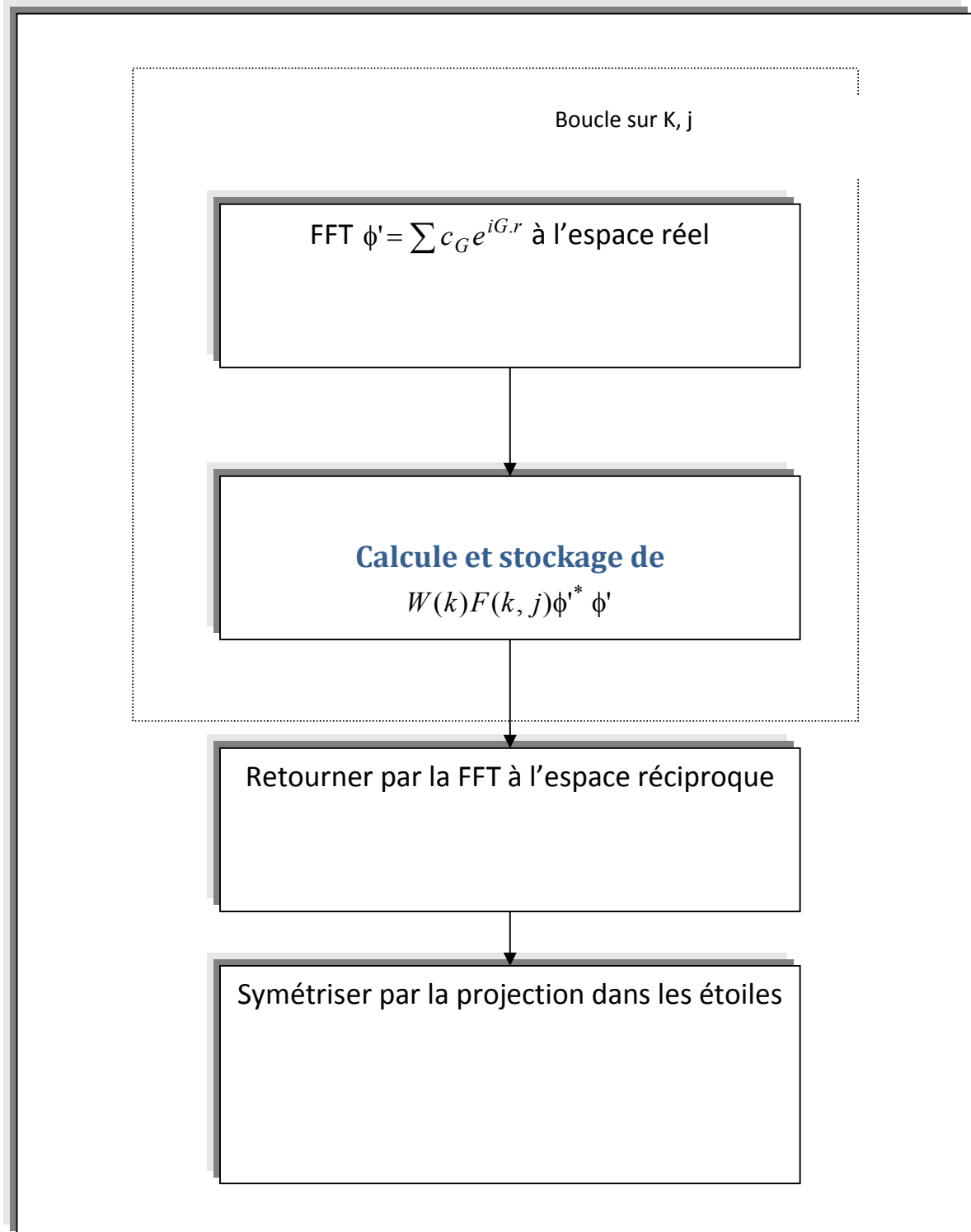
Où r est limité à l'interstitiel, les a_s sont les coefficients de l'étoile, les C_G sont les coefficients des ondes planes correspondant, les $\phi_{G, K, j}$ sont les coefficients des vecteurs propres de bande, j sont les indices des bandes, W est un poids qui inclue le poids du point k et le facteur d'occupation, et la somme sur k est sur toute la zone de Brillouin. La procédure de calcul des a_s qui spécifie la densité de charge interstitielle est illustrée dans la figure (I.3). Puisque les vecteurs propres sont calculés seulement dans la zone de Brillouin irréductible, la symétrisations est nécessaire. Ceci est fait par la projection dans les étoiles, car elles ont la symétrie du réseau. Puisque les ondes planes et les étoiles sont des fonctions orthogonales, la projection est directe. Les C_G sont déterminés en utilisant les deux dernières équations de l'équation (I.27) mais avec la somme sur k limitée à la zone de Brillouin irréductible.

Les a_s sont formés à partir de

$$a_s = \sum_m \phi_m^* C_G \quad (\text{I.29})$$

Où les ϕ_m sont les phases et la somme est sur tous les membres de l'étoile, s .

Finalement, la double somme sur G et G' qui apparaît dans la dernière équation de (I.28) peut être évitée en transformant la fonction d'onde interstitielle à l'espace réel par une FFT et en formant la densité dans cette maille



II. 10-2 La densité sphérique

La densité de charge dans une sphère est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \quad (I.30)$$

$$\left\{ a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) + b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + \right.$$

$$\left. a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \right\} Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r)$$

La somme sur k est sur toute la zone de Brillouin et l'indice α de la sphère est supprimée. La densité de charge dans les sphères comme l'a été déjà mentionnée est déterminée dans les mailles radiales dans les sphères représentatives par les coefficients de l'expansion de l'harmonique du réseau. Comme pour la densité interstitielle les densités sphériques sont construites à partir des vecteurs propres des bandes dans la zone de Brillouin irréductible. La symétrisations est réalisée par la projection dans la représentation de l'harmonique du réseau. Ceci est simplifié par l'orthogonalité des harmoniques du réseau.

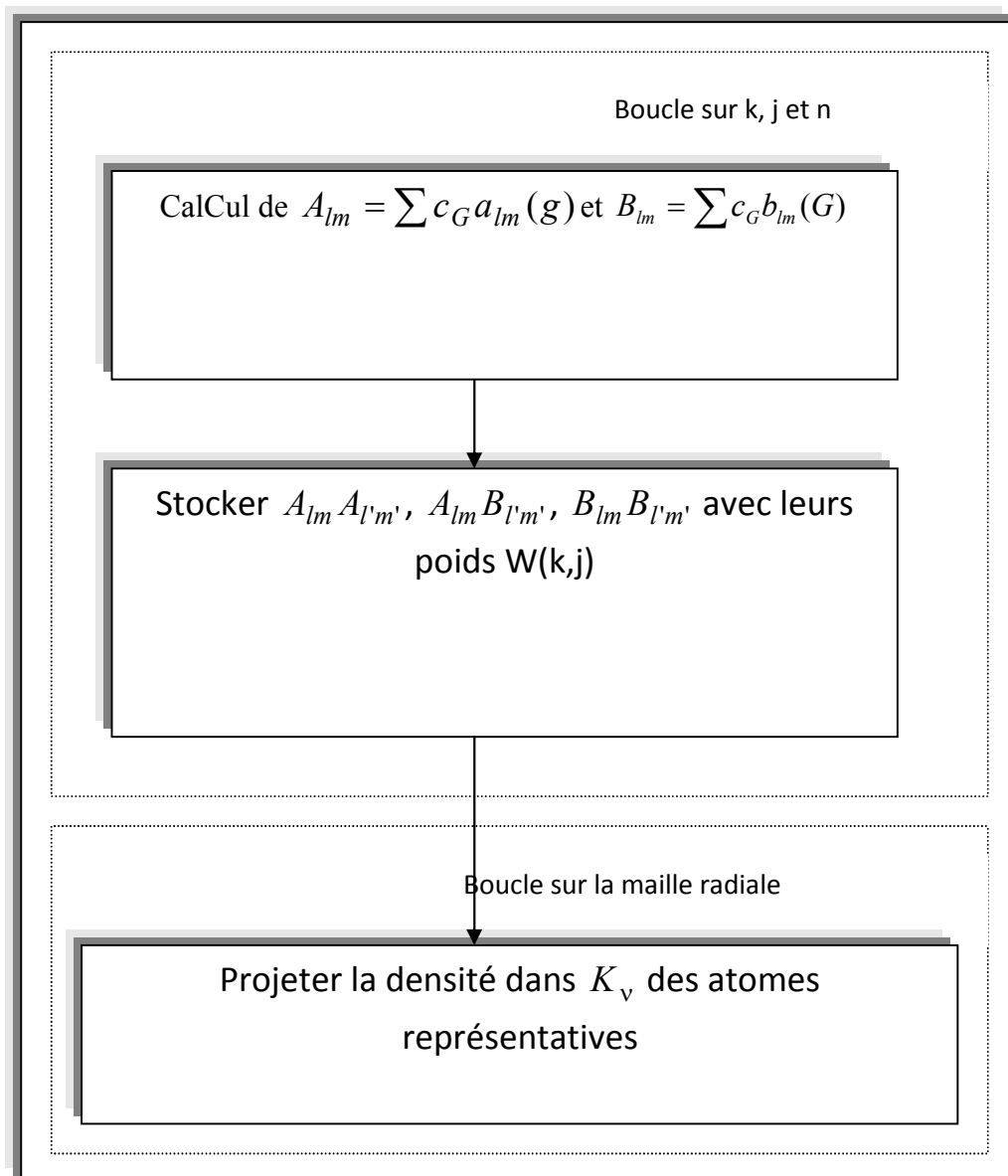
La projection P_v du terme $Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r)$ dans K_v est donnée en termes de coefficients de Gaunt par :

$$P_v = C_{v, m-m'}^* G_{l'l' m' m m-m'} \quad (I.31)$$

Où les $C_{v, m}$ sont comme dans l'équation (I.30) et l'indice de l'atome est supprimé. Pour les réseaux à haute symétrie, plusieurs combinaisons de lm et $l'm'$ ne peuvent contribuer à cause de la limite des coefficients de Gaunt non nulle. Les calculs procèdent comme il est illustré dans la figure (I.4). Les paires lm et $l'm'$ sont projetées et les P_v sont déterminées de leur

Valeurs qui peuvent contribuer. Pour chaque bande les coefficients A_{lm} et B_{lm} de U_l et $\dot{U}_l$, respectivement, sont trouvés pour chaque atome, en utilisant les a_{lm} et les b_{lm} et en sommant sur G . Les coefficients bilinéaires avec le poids $W(k, j)$ sont accumulés pour ces paires qui peuvent contribuer. Comme mentionné la

symétrisation nécessite la projection dans les harmoniques du réseau et dans les atomes représentatifs et cela par P_v . Cette dernière est faite à ce stage en calculant les coefficients bilinéaires pour chaque membre des atomes équivalents, mais ils sont accumulés ensemble comme s'ils dériveraient d'un seul atome. Après l'accumulation des coefficients bilinéaires pour chaque bande et point k, la représentation de l'harmonique du réseau, $\rho_v(r)$ est construite pour chaque point de la maille radiale en utilisant les valeurs de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$, le P_v et l'équation (I.31).



II.11.1a synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement

Les éléments de matrices $S_{GG'}$ et $H_{GG'}$ sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{I.32})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G^* | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{I.33})$$

Ils sont décomposés en composés interstitiels et sphériques, le dernier est en plus décomposé en termes sphériques, énergie cinétique plus la partie $l = 0$ du potentiel, et non sphérique. Dans le cas de l'hamiltonien.

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{I.34})$$

Et

$$\begin{aligned} H_{GG'} = & \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'+k)r} \\ & + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \end{aligned} \quad (\text{I.35})$$

T est l'énergie cinétique, les $S_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions au chevauchement de la sphère α , $H_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions à l'hamiltonien, $V_{\alpha}^{NS}(G, G')$ sont les contributions pour le potentiel $l \neq 0$, et $\Theta(r)$ est une fonction de pas définie comme étant nulle à l'intérieur de n'importe quelle sphère et égale à l'unité dans l'interstitiel.

II. 12. Potentiel total et densité de charge

L'approximation muffin-tin (MTA) est fréquemment utilisée et s'applique raisonnablement dans les systèmes métalliques à haute coordination, tel que les métaux cubiques à faces centrées. Mais pour les solides à liaisons covalentes, la MTA est une approximation pauvre qui conduit à de grands désaccords avec l'expérience. Alors dans chaque cas un traitement du potentiel total est nécessaire.

Dans la méthode FP-LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en :

- Des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique.
- Des séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(r) & r \in S \\ \sum_K V_K \exp(ikr) & r \in I \end{cases} \quad (\text{I.36})$$

r est pris à l'origine de la cellule unité.

II. 13. Le code WIEN 97

Une application réussite de la méthode FP-LAPW est le programme WIEN, un code développé par Blaha, Schwarz et leur collaborateurs [18]. Il a été appliqué avec succès à de grands problèmes tel que le gradient du champ électrique [19], [20], les systèmes supraconducteurs à haute température [4], les minéraux [23], les surfaces des métaux de transition [24], les oxydes non ferromagnétiques [25] et même les molécules [26].

WIEN 97 [18] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (I.11). L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui gènèrent :

NN Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.

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

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

KGEN Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

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

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 Génère le potentiel pour la densité.

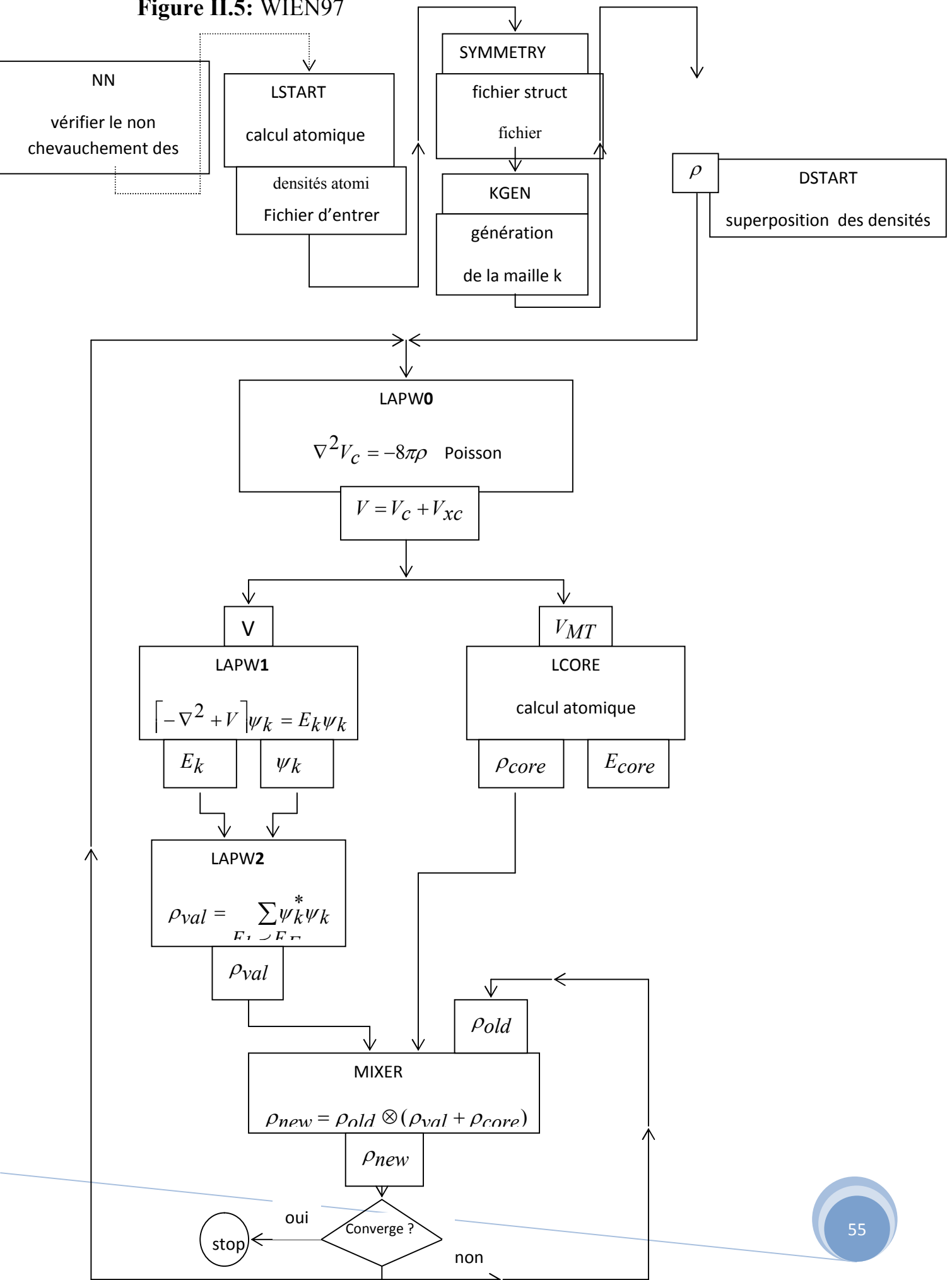
LAPW1 Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Figure II.5: WIEN97



References du chapitre II

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [2] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry **1**, 35 (1964).
- [3] D. Singh, *Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode* (1994).
- [4] T. L. Loucks, *The Augmented-Plane-Wave Method* (Benjamin, New York) (1967).
- [5] Im Tsidilkovski, Band structure of semi-conductors, **19**, 35 (1982).
- [6] D. D. Koelling and G. O. Ahrman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [8] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [9] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **30**, 561 (1984).
- [10] P. Blaha and K. Schwarz, Int. J. Quantum Chem **23**, 1535 (1983).
- [11] K. Schwarz and P. Blaha : *Lecture Notes in Chemistry* **67**, 139 (1996).
- [12] D. M. Brink and G. R. Satchler, *Angular Momentum* (Clarendon, Oxford) (1968).
- [13] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [14] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981)
- [15] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **33**, 823 (1986).
- [16] A. D. McLaren, Math. Comp. **17**, 361 (1963).
- [17] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge) (1986).
- [18] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [19] F. Rosicky, P. Weinberger, and F. Mark, J. Phys. B **9**, 2971 (1976).
- [20] A. H. MacDonald, W. E. Pickett and D. D. Koelling, J. Phys. C **13**, 2675 (1980).

- [21] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97 (Technical University, Vienna, 1997).
- [22] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989).
- [23] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [24] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [25] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist **81**, 545 (1996).
- [26] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. lett. **74**, 1387 (1995).

CHAPITRE

.III

III. Résultats & discussions

1. Introduction

Les chalcogénures de plomb PbX ($X : S, Se \text{ et } Te$), en tant des composés semi conducteurs **IV-VI** de faible encombrement, profondément étudiés au cours des dernières décennies en raison de leurs potentielles applications en tant que dispositifs électroniques, ont attiré un grand intérêt théorique visant à comprendre leur physique de transitions de phase, structure de bande électronique et ferroélectricité à basse température, présentant des propriétés de transport optiques et électriques exceptionnelles ^[1]. Les chalcogénures de plomb **IV-VI** à l'échelle nano-métrique ont attiré un intensif intérêt de recherche en raison de leurs potentielles applications dans les capteurs, les lasers, les cellules solaires, les détecteurs infrarouges, les matériaux thermoélectriques refroidissant, etc. ^[2]. Ils sont de très utiles substances pour les dispositifs optoélectroniques dans la gamme infrarouge du spectre optique ^[3] Le sel de plomb PbS , en tant que membre de la famille des chalcogénures de plomb, utilisé dans les photodétecteurs et reconnu comme un matériau prometteur pour le photovoltaïque, possède plusieurs uniques propriétés comme la constante diélectrique élevée (190) et le grand rayon de Bohr d'exciton (20 nm). ^[4].

Largement utilisé pour les dispositifs laser accordables aussi, ^[5] le matériau PbS présente un indice de réfraction expérimental, comme fonction d'énergie de photons dans la gamme de longueurs d'onde croissantes $3.10\text{-}4.96\mu\text{m}$, décroissant de 4.30 à 4.10, ^[6] et un gap d'énergie (bande interdite E_g) direct réduit (fortement dépendant de la température) de 0.41 eV à 300K^[7] Un dopage d'ions paramagnétiques (Mn^{2+} , Fe^{3+} , etc.) dans les composés **II-VI/III-V** de grands E_g a été largement exploré pour adapter leurs propriétés physiques en volume comme en nanostructures, d'où le grand intérêt résidant

dans ces semi-conducteurs (SCs) VI- III-V pour la réalisation de dispositifs photoniques et spintroniques. [8-10] Les ions Mn^{2+} ont été choisis comme dopants dû au fait que (i) leurs orbitales d à moitié (partiellement) remplies offrent le maximum d'interaction d'échange $sp-d$ avec les électrons de conduction et (ii) les ions Mn^{2+} n'agissent ni comme donneurs ni comme accepteurs dans PbS si Mn^{2+} se substitue avec Pb^{2+} , ainsi n'affecteront ni le type de porteurs ni la concentration dans PbS. [4]

Le PbS a été allié avec de nombreux autres sulfures binaires (comme MnS et FeS) pour former des SC ternaires à E_g variables, tels que $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ pour obtenir une variation d' E_g sur des gammes étendues de valeurs; considérant les E_g de PbS et MnS (tous deux volumiques) respectivement de 0,41 et 3,5 eV, un alliage ternaire (aussi volumique) du type $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ devrait montrer une variation d' E_g entre les valeurs limites de 0,41 et 3,5 eV. [11].

$\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ cristallise dans la structure NaCl (groupe d'espace: $O_h^5 - \text{Fm}3m$), ayant une constante de réseau décroissant linéairement avec x (des solutions solides rapportées jusqu'à 0,05). [12]. Joshi et al. [13]. ont déposé des couches minces de nanoparticules monophasées de matériaux ternaires $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ sur différents substrats et ont constaté que E_g optique dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ variait de 1,65 à 1,42 eV en changeant x dans la plage $0,25 < x < 0,75$. Une petite quantité d'ions Mn dans le réseau PbS provoque une augmentation d' E_g par rapport à celui du PbS. Par exemple, la longueur d'onde d'émission stimulée du laser $\text{Pb}_{0,986}\text{Mn}_{0,014}\text{S}$ $3,87\mu\text{m}$ est inférieure à la longueur d'onde de $4,31\mu\text{m}$ du laser PbS à la même température; E_g reste direct, comme dans PbS. [14] Pour les couches minces photovoltaïques à l'échelle téraWatt, les matériaux absorbants abondants en terre sont les plus prometteurs candidats en raison des chaînes d'approvisionnement robustes pour les éléments impliqués, tels que les systèmes matériels potentiels FeS_2 et PbS commencent à être réexaminés avec un traitement en phase de solution. [15]. Quant aux

chalcogénures de fer FeX , ils présentent un intérêt particulier en raison de leurs intéressantes propriétés magnétiques, semi-conductrices et structurales. [16-18] En conséquence, ils ont été ciblés pour être potentiellement utilisés dans des applications biomédicales, y compris immobilisation/séparation des protéines, [19] ciblage magnétique et administration de médicaments, [20-22] hyperthermie du cancer, [23] imagerie à résonance magnétique, [26] etc. Le sulfure de fer (FeS), en particulier en phase de pyrite FeS_2 ayant des propriétés adaptées pour le photovoltaïque, présente un intérêt considérable pour les applications solaires et les batteries au lithium en raison de son faible E_g de 0,95 eV et son absorption lumineuse élevée ($6 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$). [27] FeS a une structure hexagonale avec E_g de 0,04 eV en phase volumique et conduction de type p , lorsqu'il est mélangé à PbS , les alliages ternaires $\text{Pb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ résultants sont susceptibles d'avoir des valeurs d' E_g entre 0,04-0,41 eV. [28-29].

Rakesh K. Joshi *et al.* [30] ont réalisé une croissance de couches minces (nanoparticules) $\text{Pb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$, signalant que leurs E_{gN} diminuent avec l'augmentation de concentration de fer x dans les films. Les valeurs d' E_{gN} pour $x = 0,25, 0,50$ et $0,75$ respectivement de 1,65, 1,51 et 1,42 eV suggèrent allier entre FeS et PbS pour former les ternaires $\text{Pb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$, toutes en nanoparticules. Dans les films de nanoparticules $\text{Pb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$, le plus large E_g optique que celui pour les nanoparticules PbS rapporté, [31-33] est attribué à l'effet de confinement quantique. [34-35]. L'accordabilité (mise au point) des propriétés optiques et électriques de $\text{Pb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ (et peut-être aussi de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$) en contrôlant la taille et la composition des matériaux fait des ternaires (et quaternaires) à base de PbS d'intéressants candidats pour les dispositifs optoélectroniques. [36]. La conception et la synthèse de matériaux de haute efficacité pour convertir l'énergie solaire en électricité est devenu un domaine de recherche de plus en plus important, [37] En utilisant les calculs de

premier principe de structure électronique, nous essayons dans ce travail de concevoir des absorbeurs photovoltaïques de chalcogénures, des composés ternaires $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ aux quaternaires $(\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S})_{1-y}\text{Fe}_y$, via une prédiction de leurs propriétés optiques, afin de surmonter la pénurie et le coût élevé de l'indium et du gallium dans les cellules à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ et la forte toxicité du cadmium dans les cellules se basant sur le CdTe . Les SCs chalcogénures dans la structure zinc-blende ont été largement étudiés pour des applications photovoltaïques.^[38] Bien que ces chalcogénures aient montré quelques propriétés prometteuses, il est important de développer des principes de conception systématiques qui accélèrent la découverte de nouveaux matériaux à moindre coût et d'une efficacité plus élevée pour satisfaire le besoin d'applications photovoltaïques à large gamme.^[39-41]

III.2-Methode de Calcul

Les calculs ont été effectués au sein de la DFT implémentée dans le code Wien2k; ^[42]. Les atomes ont été représentés par la méthode d'ondes planes augmentées à potentiel hybride complet (linéaire) y compris les orbitales locales (L/APW+lo). ^[43] Dans cette méthode, les fonctions d'onde, la densité de charge et le potentiel sont étendus en harmoniques sphériques dans aucun chevauchent de sphères muffin-étain, tandis que les ondes planes sont utilisées dans la région interstitielle restante de la cellule unitaire. Dans le code, les états de cœur et ceux de valence sont traités différemment. Les états de cœur sont traités par l'approche relativiste multi-configuration de Dirac-Fock, alors que les états de valence sont traités par une approche relativiste scalaire. Pour l'énergie d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approche GGA+U. ^[44]. Afin de surmonter la sous-estimation sur E_g due à l'approximation GGA, nous avons utilisé la méthode nouvellement suggérée, beaucoup plus fiable appelée approximation potentielle de Becke-Johnson modifiée (mBJ). ^[45]. Très attentivement, l'analyse des étapes est effectuée pour assurer la convergence de l'énergie totale en termes de paramètre variationnel d'énergie de coupure (*Cutoff-energy*); comme nous avons utilisé un ensemble approprié de points k pour calculer l'énergie totale; nous avons calculé les constantes de réseau d'équilibre et des modules de compressibilité en ajustant l'énergie totale en fonction du volume à l'équation de Murnaghan. ^[46]. Cette énergie a été minimisée en utilisant un ensemble de 10 points- k dans le secteur irréductible de la zone de Brillouin (ZB), équivalent à une grille de Monkhorst-Pack ^[47]. de $6 \times 6 \times 6$ dans la cellule unitaire; une valeur de 7 Ry comme énergie de coupure a été utilisée. Les calculs auto-cohérents ne sont considérés comme convergents que lorsque l'énergie totale calculée du cristal converge à moins de 1 mRy, en adoptant les valeurs de 2,5, 2,2, 2,3 et 1,6 Bohr comme rayons Muffin Tin (R_{MT}) pour les atomes Pb, Mn, S et Fe,

respectivement. Quant à la densité des états, elle a été calculée en utilisant la méthode du tétraèdre linéaire avec des corrections de Blöchl. ^[48] La supercellule est constituée par des multiples des vecteurs de réseaux **a**, **b**, **c**, comme celle de 64 atomes pour la phase Rock-salt. L'énergie d'échange-corrélation a été calculée en utilisant l'approche GGA+U ^[44] ($U = 0.25\text{Ry}$). L'analyse est faite pour assurer la convergence de l'énergie totale en termes de paramètre variationnel de coupure-énergie. D'autre part, utilisant un ensemble approprié de points-*k* pour calculer l'énergie totale, les fonctions standard de base intégrées ont été appliquées avec les configurations de valence de (Pb: $5s^2 5p^6 4f^7 5d^1 6s^2$, S: $5s^2 5p^6 4f^{11} 5d^1 6s^2$, Mn: $5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^1 6s^2$) et (Fe: $3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$). L'énergie totale a été minimisée en utilisant un ensemble de 150, 163 et 163 points-*k* dans le secteur irréductible de ZB, respectivement pour les CFP $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$; l'énergie de coupure de 7 Ry a été utilisée.

III.3-Résultats et Discussions

III.3.1 - Propriétés électroniques, optiques et Magnétisme de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$

Dans ce travail, on étudie la structure électronique et les interactions magnétiques de Mn et de Fe en substituant dans le PbS cubique; nos calculs ont été effectués en structure 'Rock-Salt' et phase ferromagnétique, à la concentration $x = 0.25$, où Mn et Fe sont substitués au Pb dans les composés ternaires PbMnS et PbFeS, successivement. On a calculé ici les structures de bandes 'spin polarisé' et les densités d'états. Les constantes de réseau et le module de compressibilité calculés dans les deux phases sont présentés dans le **tableau 1**. En général, les résultats sont en raisonnable accord avec les valeurs expérimentales. **Fig. 2 et 3** présentent la structure de bande et des densités d'états totales et partielles calculées pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et PbS, $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, respectivement. On peut remarquer la présence d'un espace au-dessus du niveau de Fermi (E_F) dans tous les composés dopés. Les résultats calculés qu'on a obtenu pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ montrent que les moments magnétiques totaux sont presque identiques pour les deux approximations (GGA et GGA+U). Les moments magnétiques locaux de spin des atomes de Pb, S varient dans nos différents composés dopés de 0.006 μB à 0.021 μB pour l'atome de Pb et de 0.047 μB à 0.085 μB pour l'atome S, en utilisant GGA; et de 0.001 μB à 0.002 μB pour Pb et de 0.005 μB à 0.009 μB pour S, en utilisant GGA+U. Dans le cas de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, les atomes Mn sont répartis alternativement sur des positions cristallographiques comportant des impuretés magnétiques dans les états non-magnétiques (NM); l'atome magnétique Mn entre à l'état ferromagnétique (FM). Par conséquent, les atomes Mn se comportent comme une impunité magnétique dans PbS. Le remplacement d'atomes Mn par ceux

de Pb conduit à un comportement de type FM dans $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, mais légèrement plus réduit (**tableau 2**).

En décrivant la réponse d'un milieu au rayonnement électromagnétique appliqué dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, les propriétés optiques du matériau affectent les caractéristiques de lumière qui le traverse d'un certain changement, en modifiant son vecteur de propagation ou son intensité. Les importantes relations entre les parties réelles et imaginaires des fonctions de réponse complexes ont été données initialement par Kramers^[36-37] et Kronig.^[38-39] Dans l'expérience, de commodités mesures optiques impliquent le passage d'une lumière monochromatique à travers un échantillon mince, mesurant l'intensité transmise en fonction de la longueur d'onde, en utilisant un spectrophotomètre simple.^[40] Les propriétés optiques, décrites en termes de fonction diélectrique optique, sont d'une grande importance dans la conception et l'analyse de dispositifs optoélectroniques tels que des sources lumineuses et des détecteurs. A toute énergie de photons $E=\hbar\omega$ (ω : fréquence), la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ a deux parties, réelles $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ imaginaire fortement liées à la densité d'états conjointe et aux éléments de matrice optique,^[41] $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$; La partie réelle est dérivée de l'imaginaire. $\epsilon_2(\omega)$ est une essentielle quantité indiquant les différentes transitions interbandes dans un SC, où deux types de transitions 'interbandes et intrabandes' contribuent à $\epsilon(\omega)$. On néglige les premières qualifiées d'être indirectes, auxquelles on s'attend à une petite contribution à $\epsilon(\omega)$ et impliquant la diffusion des phonons.^[42]

Fig. 4 montre que $\epsilon_2(\omega)$ est caractérisé par une structure de pic unique (au-delà des E_g fondamentaux) pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ (ϵ_2^{xx}): $E_1 = 3.334$ et 3.714 eV respectivement, et une structure à deux pics pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$ (ϵ_2^{zz}): $(E_1, E_2) = 0,8843, 1,455$ eV. Les propriétés électroniques d'un SC sont principalement déterminées par des transitions

intrabandes, décrivant le transport des porteurs en espace réel. Les propriétés optiques sont encore reliées aux transitions interbandes, de sorte qu'une stricte séparation est impossible. Par conséquent, les propriétés optiques et électroniques du SC sont intimement liées et devraient être discutées conjointement. ^[43]. Afin de bien comprendre le phénomène de transitions optiques dans nos CFP, nous donnerons (au tableau 3) les pics de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$, les paramètres optiques statiques $\epsilon_1(0)$, et des indices de réfraction n^{zz} à 5.67eV en se limitant à la gamme d'énergie expérimentalement exploitée, comparés aux données disponibles dans la littérature.

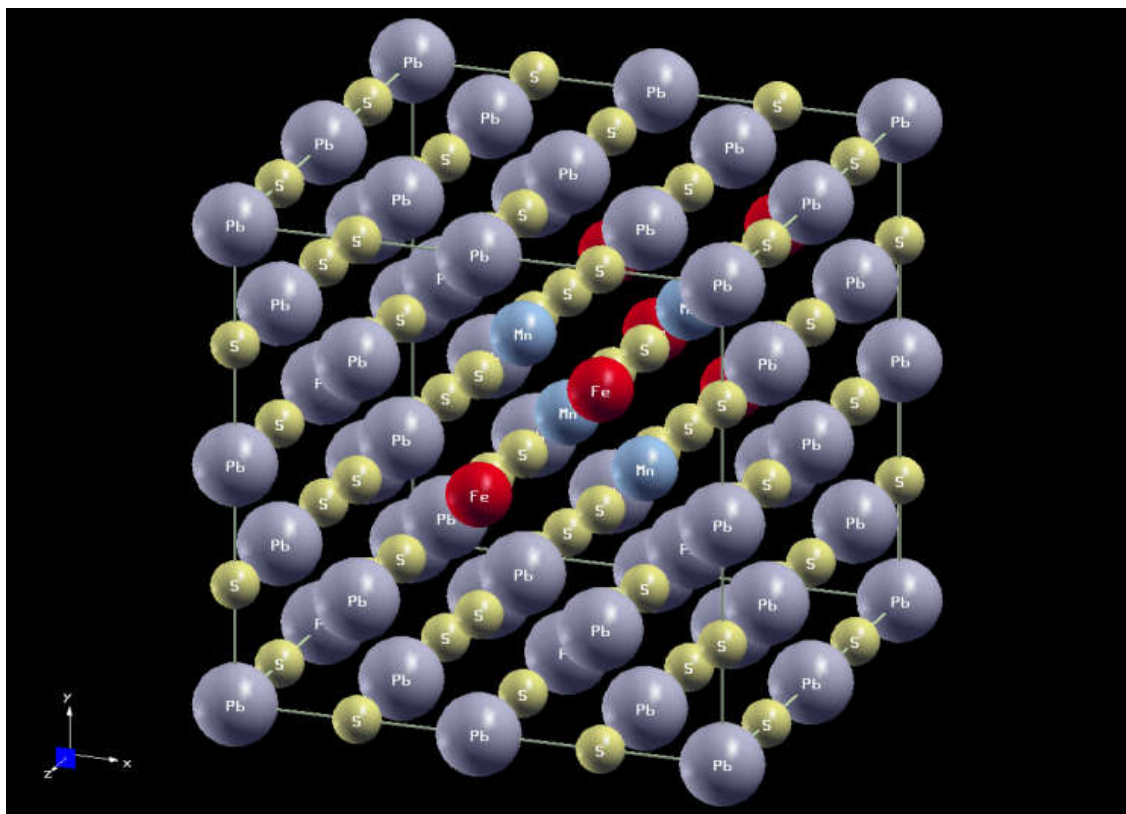


Fig. III.1. Structure cristalline de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Composés	Approximation	$a_0(\text{\AA})$	$B_0(\text{Gpa})$	B'
PbS	GGA	6.019	53.982	3.980
Pb _{0.25} Mn _{0.25} S	GGA	5.886	55.930	4.370
	GGA+U	5.902	55.823	4.711
Pb _{0.25} Fe _{0.25} S	GGA	5.860	57.147	3.314
	GGA+U	5.882	56.378	4.745

Tableau 1. Constantes de réseau calculées et module de Compressibilité pour PbS, Pb_{0.25}Mn_{0.25}S et Pb_{0.25}Fe_{0.25}S utilisant GGA et GGA+U

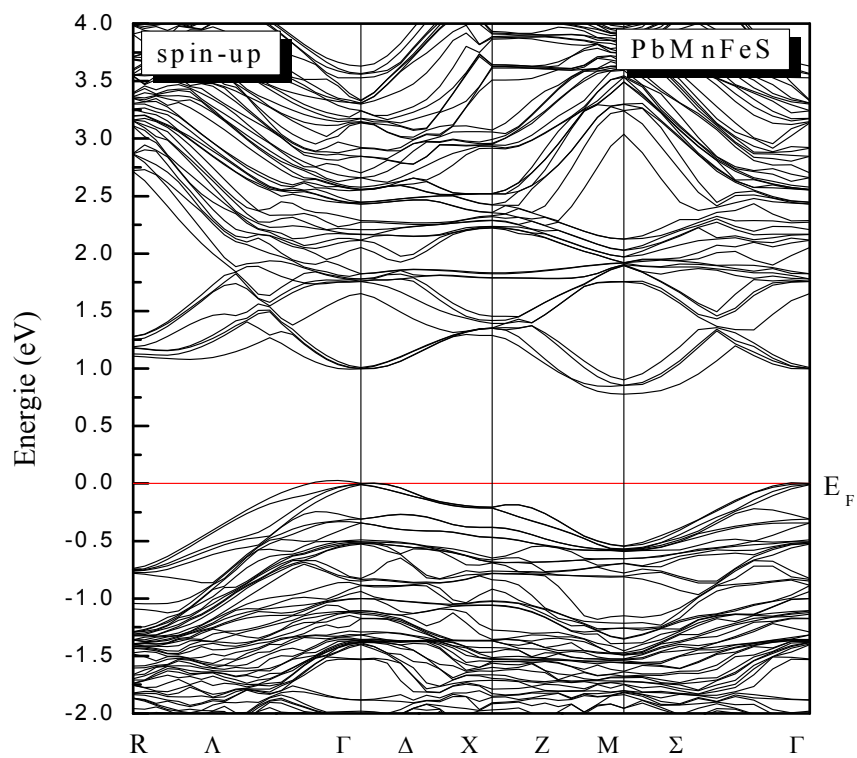


Fig. III.2 (a). Bandes d'énergies calculées en spin polarisé [up] de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

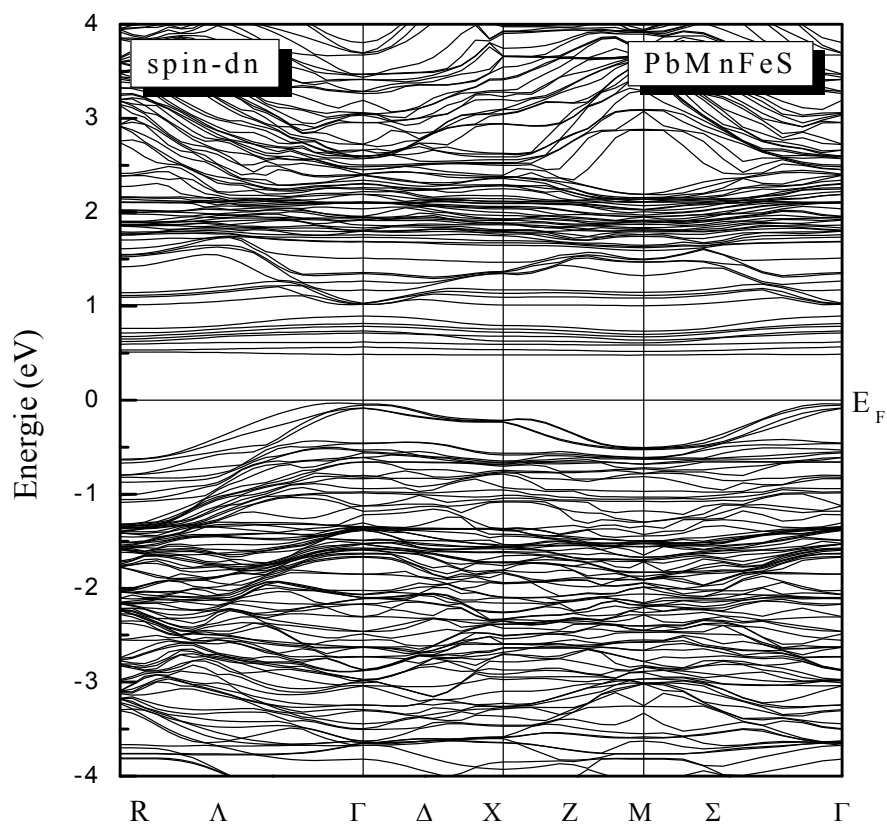


Fig.III. 2 (b). Bandes d'énergies calculées en spin polarisé [down] de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

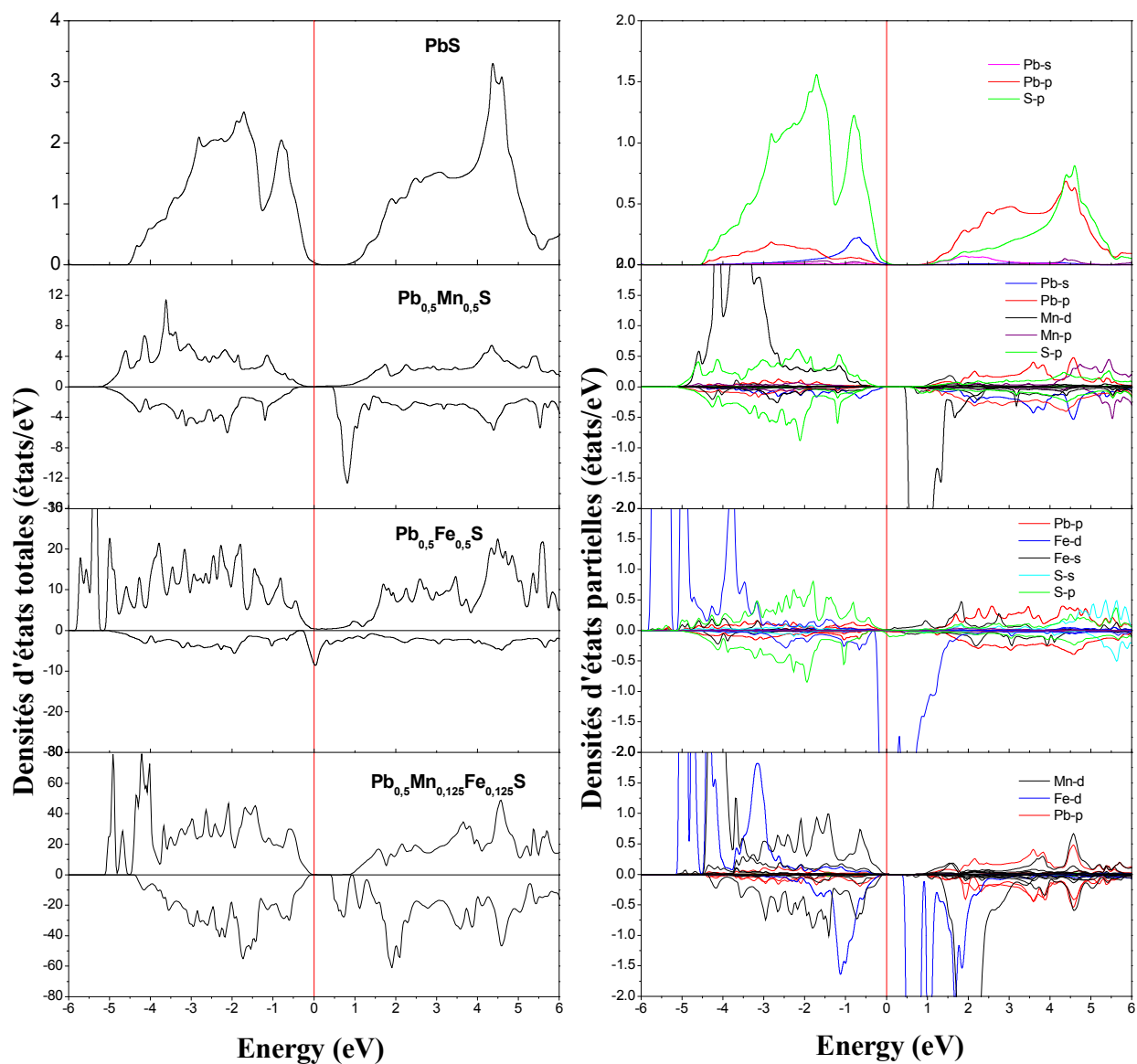


Fig. III.3. Densités d'états totales et partielles de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$.

Composés	Approximation	Tot	Pb	Mn	Fe	S
$\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$	GGA	4.997	0.006	4.664	-	0.047
	GGA+U	4.999	0.001	4.902	-	0.005
$\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	GGA	4.044	0.021	-	3.579	0.085
	GGA+U	4.002	0.002	-	3.931	0.009

Tableau 2. Calcul des moments magnétiques totaux et locaux (en μB) dans les sphères muffin-Tin et dans les sites interstitiels pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ en utilisant GGA et GGA+U.

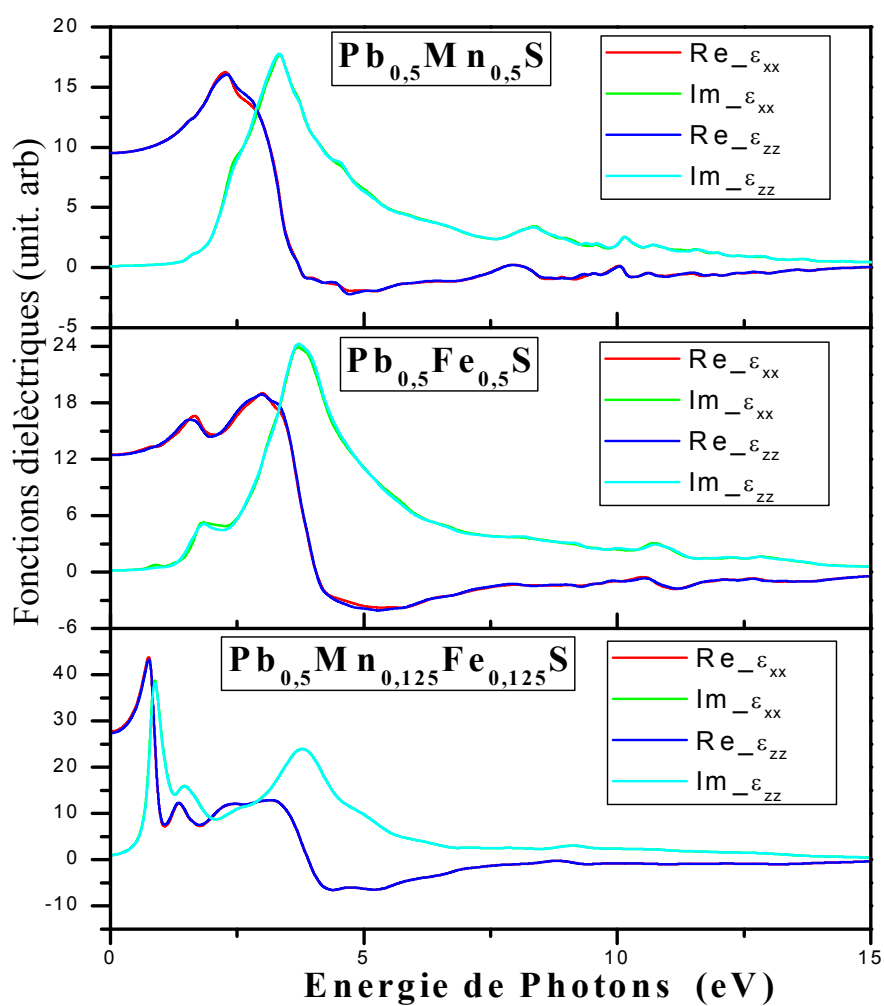


Fig.III. 4. Parties Réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 des fonctions diélectriques de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$.

Composé	E_0^{xx} (eV) E_0^{zz}	E_1^{xx} (eV) E_1^{zz}	E_2^{xx} (eV) E_2^{zz}	$\varepsilon_1^{xx}(0)$ $\varepsilon_1^{zz}(0)$	n
Pb _{0.25} Mn _{0.25} S	2.871 ^a 2.898 ^a	3.898 ^a 3. 933 ^a	— —	12.13 ^a 17.63 ^a	2.18 ^a
<i>Exp/th.wor</i> <i>ks</i>	— —	— —	— —	— —	~2-2.3 ^b
Pb _{0.25} Fe _{0.25} S	2.816 ^a 3.062 ^a	4.071 ^a 4.091 ^a	— —	9.71 ^a 7.72 ^a	2.15 ^a
<i>Exp/th.wor</i> <i>ks</i>	— —	— —	— —	— —	~2-2.3 ^b
Pb _{0.25} Mn _{0.125} Fe _{0.125} S	2.653 ^a 2.955 ^a	4.001 ^a 3.977 ^a	— 4.909 ^a	10.01 ^a 10.19 ^a	1.96 ^a
<i>Exp/th.wor</i> <i>ks</i>	— —	— —	— —	— —	~2-2.3 ^b

Tableau 3. Calcul des pics de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$, des paramètres optiques statiques $\varepsilon_1(0)$, des indices de réfraction n , et des données disponibles de la littérature, pour Pb_{0.25}Mn_{0.25}S, Pb_{0.25}Fe_{0.25}S et Pb_{0.25}Mn_{0.125}Fe_{0.125}S.

- ^a Ce travail, n est donnée à 5.67 eV selon zz; B Les grands n qui présentent des CFP: Réf. [45].

III. 3.2-- Indice de réfraction et coefficient d'extinction

Les deux plus importantes propriétés optiques du matériau sont son indice de réfraction n et son coefficient d'extinction K . n , la constante optique la plus importante, dépend en général de la longueur d'onde (λ) de l'onde électromagnétique (OEM), via des relations de *dispersion* indiquant la dépendance de n , K de λ ou la fréquence. ^[44]. Dans les matériaux où une OEM peut perdre son énergie pendant sa propagation, l'indice de réfraction devient complexe $\bar{N}$. Ses parties réelle et imaginaire sont respectivement n et K , ^[40] généralement utilisées pour la propagation et la dissipation des OEM dans un milieu. ^[44]. Étant donné les paramètres du matériau tels que la constante diélectrique ϵ_1 , la conductivité σ_1 et la perméabilité μ_1 désignant la charge des champs électriques et magnétiques et le courant en présence de matière, l'indice de réfraction complexe comme fonction de réponse décrivant les propriétés optiques du milieu est défini comme suit ^[44].

$$\bar{N} = n + ik = \left[\epsilon_1 \mu_1 + i \frac{4\pi \mu_1 \sigma_1}{\omega} \right]^{1/2} = \left[\epsilon \mu \right]^{1/2} \quad (1)$$

Où n et k sont complètement déterminés par σ_1 , μ_1 , et ϵ_1 ^[44].

$$\frac{n^2}{\mu_1} = \frac{\epsilon_1}{2} \left\{ \left[\epsilon_1^2 + \left(\frac{4\pi\sigma_1}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} + \epsilon_1 \right\} \quad \text{Et} \quad \frac{k^2}{\mu_1} = \frac{\epsilon_1}{2} \left\{ \left[\epsilon_1^2 + \left(\frac{4\pi\sigma_1}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} - \epsilon_1 \right\} \quad (2)$$

Ces deux relations importantes contiennent toutes les informations sur la propagation de l'OEM dans le matériau. ϵ_1 , μ_1 , et σ_1 sont donnés en termes of n et k :

$$n^2 - k^2 = \epsilon_1 \mu_1 \quad \text{Et} \quad 2nk = \frac{4\pi \mu_1 \sigma_1}{\omega} \quad (3)$$

Et l'indice de réfraction complexe, donné dans l'équation (1), peut être écrit

comme

$$\bar{N}^2 = \mu_1 \left[\bar{\epsilon}_1 + i \frac{4\pi\sigma_1}{\omega} \right] = \mu_1 \bar{\epsilon} \square \frac{4\pi i \mu_1 \sigma}{\omega} \quad (4)$$

Comme mentionné ci-dessus, l'indice de réfraction $n(\omega)$ d'un SC est un paramètre physique très important lié aux interactions atomiques microscopiques; Ses connaissances se révèlent d'une importance fondamentale en optoélectronique. ^[42]. Le cristal peut être considéré comme une collection de charges électriques, $n(\omega)$ sera alors lié à la polarisation locale de ces entités. Il peut être décrit en termes de la fonction diélectrique complexe comme ^[42].

$$n(\omega) = \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}}{\sqrt{2}} \quad (5)$$

En ce qui concerne k:

$$k(\omega) = \frac{\sqrt{-\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}}{\sqrt{2}} \quad (6)$$

En **Fig. 5**, nous présentons n sur une plage exploitée en expérimental $\leq 6\text{eV}$, où la dispersion est normale. Expérimentalement, les CFP présentent de grands indices de réfraction (~ 2 - 2.3), une biréfringence (~ 0.22) et effectivement pas d'absorption IR (1.5 - $2.5\mu\text{m}$).^[45] Selon zz, l'énergie de photons autour de $5,7\text{ eV}$ correspond à un indice de réfraction d'environ 2 , ce qui donne une réflectivité de $0,16$ et implique un indice d'extinction du même ordre correspondant à un coefficient d'absorption supérieur à $2,5 \cdot 10^5\text{ cm}^{-1}$.

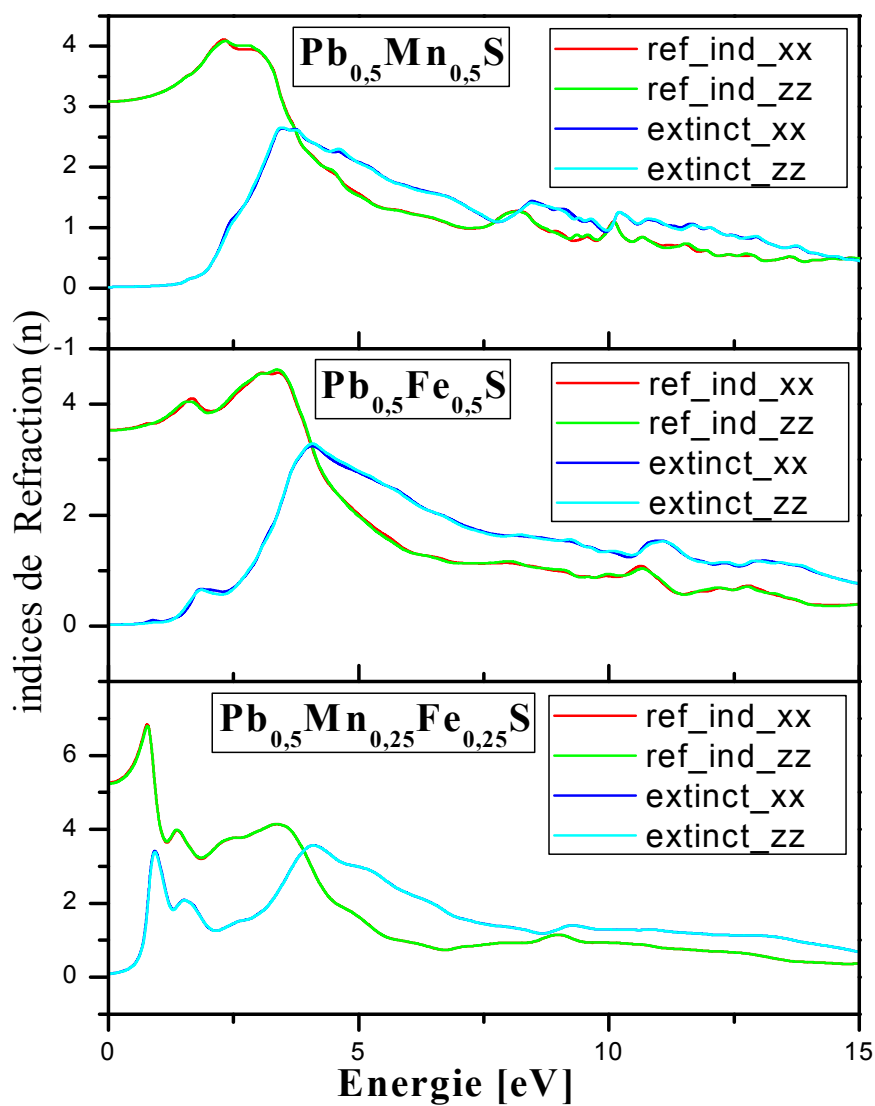


Fig.III. 5. Indices de réfraction et coefficients d'extinction de $Pb_{0.25}Mn_{0.125}Fe_{0.125}S$, $Pb_{0.25}Mn_{0.25}S$ et $Pb_{0.25}Fe_{0.25}S$

III.3.3-Réflexivité

La mesure expérimentale de la réflectivité est facile; la principale exigence est la disponibilité de monocristal raisonnablement pur ou de matériau polycristallin capable d'avoir une face polie avec une surface minimale. ^[46]. Diverses méthodes peuvent être employées pour déterminer les constantes optiques à partir de la réflectivité mesurée. ^[47-48]. Alternativement, un calcul direct de telles constantes peut être obtenu par une 'analyse Kramers-Kronig' de données. ^[36-39]. Ici, il est extrêmement essentiel de signaler que la réflectivité absolue soit connue avec précision. Cette approche a été plus généralement utilisée lorsque le spectre de réflexion est tellement complexe, comme dans la région ultraviolette. La réflectivité R du rayonnement incident normalement sur une couche épaisse semi-infinie d'un matériau absorbant est liée à l'indice de réfraction complexe par l'équation (7). Par analogie avec la situation dans un milieu non absorbant où $n = \varepsilon^{1/2}$ (n et ε sont réels), dans un milieu absorbant, la même relation peut être utilisée avec $\bar{N}$ et $\bar{\varepsilon}$ tous deux complexes, où n est l'indice ordinaire de réfraction et k est le coefficient d'extinction. La réflectivité optique $R(\omega)$ dans la configuration spéciale de l'incidence normale peut être exprimée par

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - \bar{N}}{1 + \bar{N}} \right|^2 = \left| \frac{(\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{1/2} - 1}{(\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{1/2} + 1} \right|^2 = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad (7)$$

Pour un matériau diélectrique sans pertes (coefficient d'extinction $k \rightarrow 0$), la réflectivité en incidence normale est uniquement déterminée par l'indice de réfraction:

$$R(\omega) = \left(\frac{1-n}{1+n} \right)^2 \quad (8)$$

R peut approcher l'unité si n est grand. Cet autre très important paramètre (dédit par l'indice de réfraction) caractérise la partie d'énergie réfléchissante de l'interface du solide et dépend de l'énergie du photon incident. Les pics principaux dans le spectre de réflectivité correspondent à des transitions entre bandes. ^[40] **Fig. 6** montre le comportement de la réflectivité en fonction de l'énergie des photons pour les trois composés. Les principaux pics de réflectivité correspondant aux transitions interbandes sont respectivement de 3,41, 3,66, 4,66 eV et 3,877, 10,76 eV et 0,884, 1,510, 3,877 eV respectivement aux alliages $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ and $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$ (selon xx) et diminuer en augmentant l'énergie.

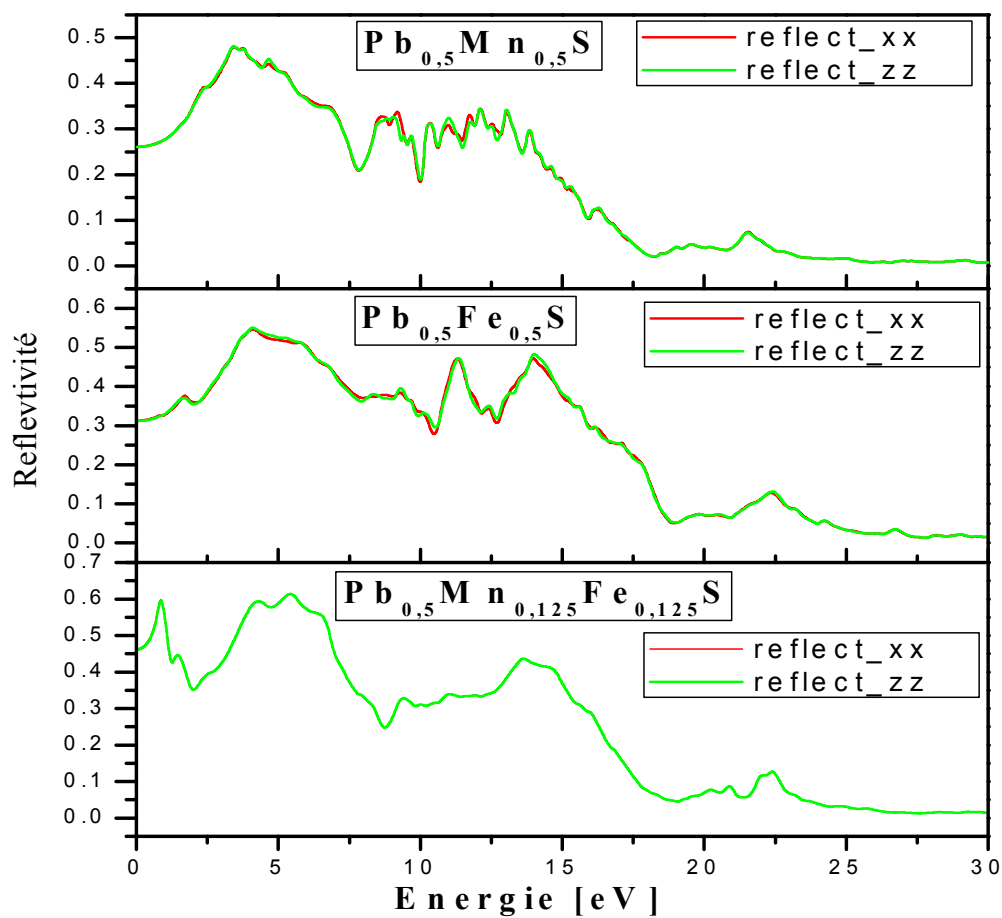


Fig.III. 6. Reflectivité de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$.

III.3.4-Conductivité optique

La constante diélectrique complexe $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i \frac{4\pi\sigma_1}{\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ et la conductivité optique $\bar{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$ sont liées l'une à l'autre :

$$\bar{\varepsilon} = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \bar{\sigma} \Rightarrow \sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \varepsilon(\omega) \quad (9)$$

Nous avons calculé $\sigma(\omega)$ sur une plage d'énergie $\leq 15\text{eV}$. En **fig. 7**, et ainsi représenté les spectres de conductivité optique, où plusieurs pics correspondant aux exonérations massiques de plasma sont représentés, provoqués par des électrons traversant de la bande de valence (BV) à celle de conduction (BC). Les valeurs de conductivité optique dans la gamme d'énergie élevée (au-delà de 5 eV) et celle de basse énergie (0.484-4.34eV) correspondent aux transitions interbandes et intrabandes, respectivement. Il ya un unique pic pointu dans la gamme d'énergie basse et plusieurs petits pics vers les énergies élevées pour tous les alliages de CFP. Les positions des pics principaux sont localisées à 3.360, 8.367 et 10.13eV et 3.877, 10.762eV et 0.884, 1.510 et 3.877 eV (selon xx) respectivement pour les alliages $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

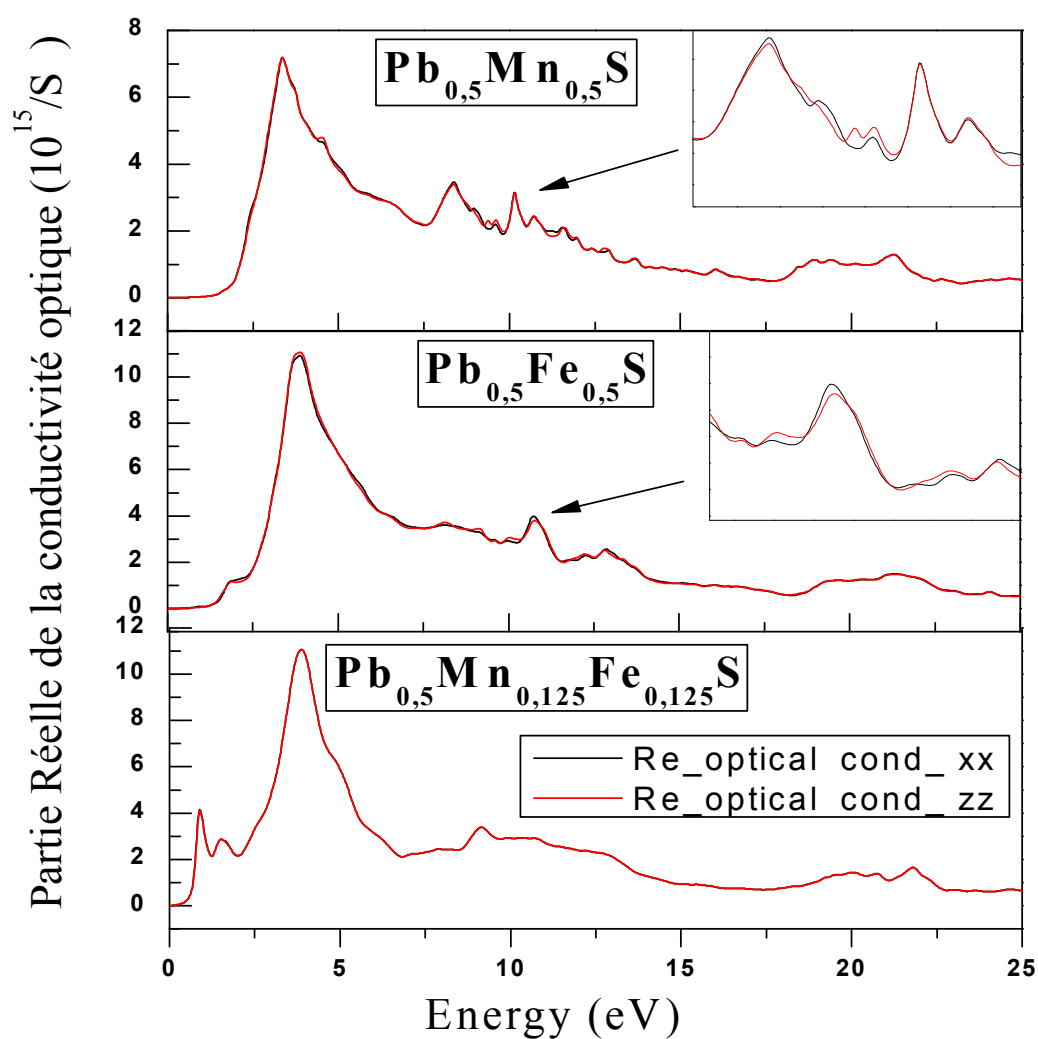


Fig.III. 7. Conductivités optiques réelles σ^{xx} , σ^{zz} de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$

III.3.5.-Fonction 'Perte d'énergie électronique'

La fonction 'perte d'énergie électronique' $L(\omega)$ décrit l'interaction par laquelle l'énergie est perdue par un électron rapide se baladant à travers le matériau; les interactions peuvent inclure l'excitation du phonon, les transitions inter bandes et intra bandes, les excitations de Plasma, les ionisations 'inner shell' et les radiations de Cerenkov; ^[49] si les deux parties de la conductivité optique sont telles que $\sigma_1 \gg |\sigma_2|$, la réflectivité $R \rightarrow 1$. D'habitude, $L(\omega)$ des électrons rapides se déplaçant dans le milieu (large à la fréquence du plasma) est de la forme ^[49] :

$$L(\omega) = \text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)] = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (10)$$

Cette fonction est le paramètre de base, pouvant être mesuré par spectroscopie de perte d'électrons. Le pic le plus proéminent dans $L(\omega)$ est identifié comme celui des plasmas signalant l'énergie des excitations collectives de la densité de charge électronique dans le cristal. Comme indiqué sur **Fig. 8**, les positions de pics les plus élevées pour $L^{xx}(\omega)$ ont été calculé à 15.524, 16.340, 21.512eV et 17.891, 22.517 et 16.911, 22.463 eV, respectivement pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ and $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$. L'intense maximum dans la fonction de perte d'énergie est associé à l'existence d'oscillations plasmatiques. En comparaison avec les autres grandeurs physiques, les principaux pics de $L(\omega)$ sont clairs et permettent une bonne distinction entre spectres

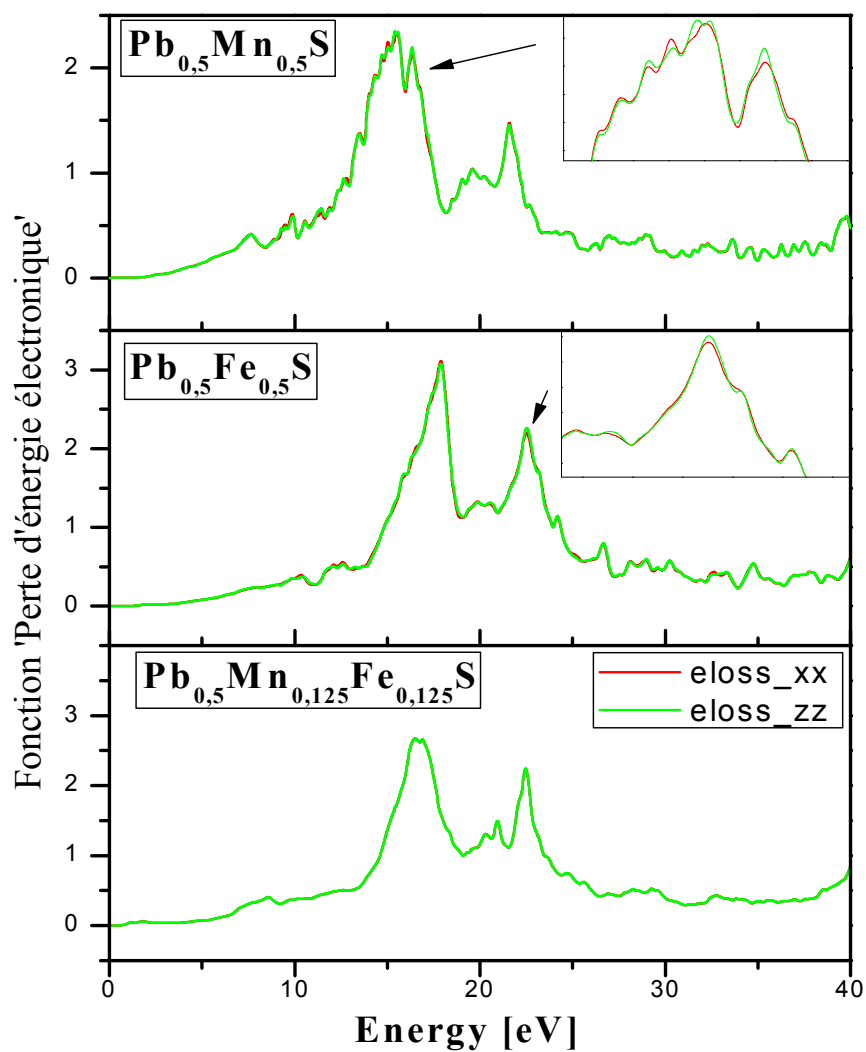


Fig.III.8. Perte d'énergie électronique de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$.

III.3.6-Coefficient d'absorption

L'absorption liée aux transitions entre états occupés et inoccupés est provoquée par des excitations dues aux interactions photons-électrons. L'absorption optique est due aux transitions inter-bandes et intra bandes (terme de Drude).^[50] La position des pics dans le spectre d'absorption correspond aux pics de $\varepsilon_2(\omega)$. En utilisant les deux parties de $\varepsilon(\omega)$, le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ caractérisant un tel phénomène est défini comme étant l'énergie lumineuse absorbée en unité de longueur par unité d'énergie incidente.^[50]

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (11)$$

C et λ sont respectivement la vitesse et la longueur d'onde de la lumière dans le vide. La lumière incidente sur les couches actives de CFP peut provoquer l'excitation des électrons de l'état fondamental de BV à BC ou d'une sous-bande à une sous-bande supérieure, où l'énergie requise est fournie par des photons et la lumière est absorbée.^[51] **Fig. 9** montre que pour de faibles énergies ≤ 26.7 , 29.48 et 32.46 eV pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, respectivement, la contribution du spectre d'absorption peut être liée à la transition entre les bandes de niveaux d'énergie, qui sont très proches les uns des autres et conduit ainsi à l'élargissement des spectres d'absorption. On observe une absorption nulle α^{xx} et α^{zz} pour les photons possédant des énergies inférieures aux E_g pour tous les CFP, tandis que les premières oscillations à ~ 1.31 eV, en raison des transitions inter bandes, sont apparentes et correspondent aux pics $81.63 \cdot 10^4$, $55.72 \cdot 10^4$ et $51.87 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ respectivement pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ and $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$ (selon zz). Au-delà des premiers pics, d'autres apparaissent et pourraient être dus à la nature des atomes de matériaux de transition. Aux énergies plus élevées, l'absorption due aux transitions BV-BC, est très aiguë et conduit ainsi à des spectres très accrus.

Comme la montre Fig. 9, plusieurs pics α^{zz} apparaissent au-delà des sommets ci-dessus pour de faibles énergies pour tous les CFP, devront présenter un intérêt significatif dans la conception de cellules solaires sur une large gamme de longueurs d'onde.

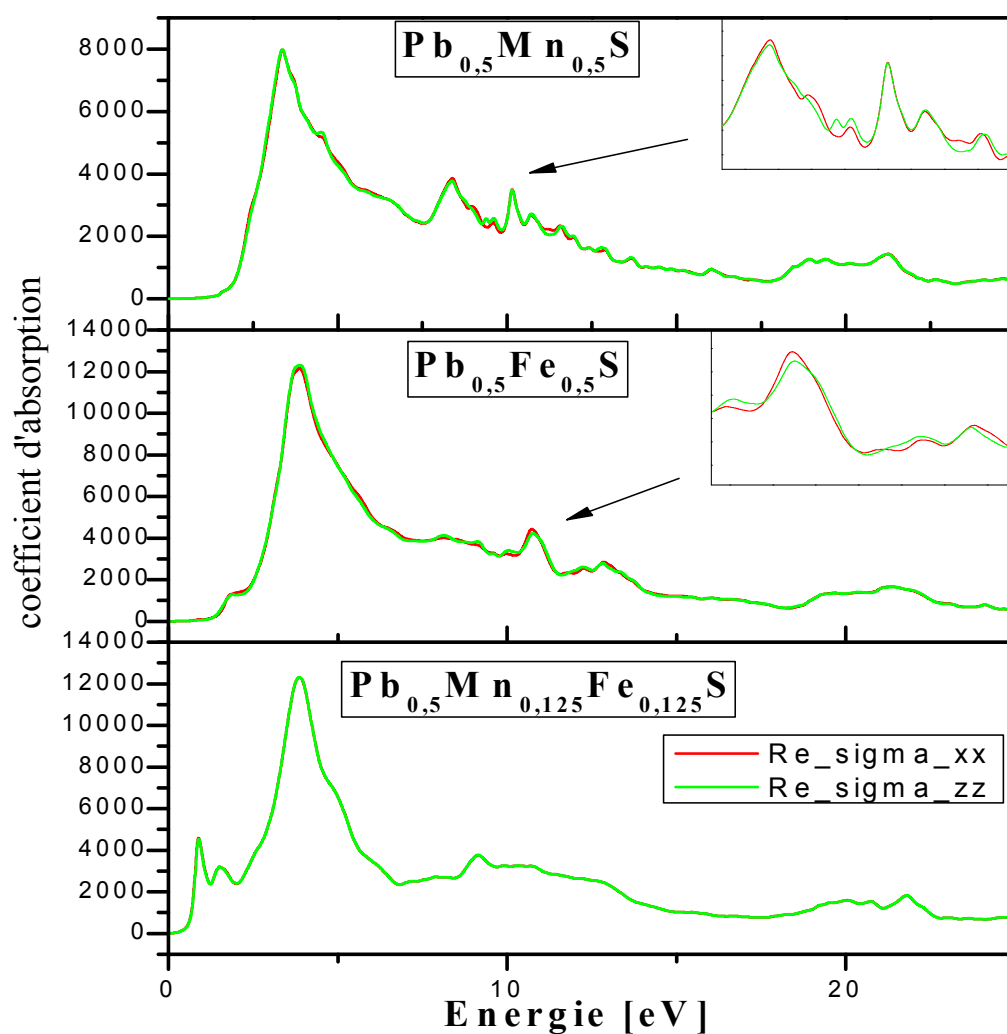


Fig. III.9. Coefficients d'absorption relatifs aux conductivités optiques réelles de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ de $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$

IV-Conclusion

Dans ce travail, nous avons présenté un calcul ab initio utilisant la méthode Full Potentiel-LAPW dans le cadre de la DFT pour calculer la fonction diélectrique et les autres paramètres optiques des composés $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ and $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$. Les couches actives prédites de CFP montrent des performances puissamment meilleures, tels que les indices de réfraction n^{xx} et n^{zz} à l'origine. On peut dire que la structure de type zicron de ces CFP peut non seulement être une alternative intéressante aux autres structures (en particulier leurs contreparties résultants des transitions de phase sous pression) pour la réalisation de dispositifs fonctionnant par des transitions inter-sous-bandes telles que des matériaux hôte-lasers, mais également un moyen efficace de calculer les paramètres liés à la fonction diélectrique. Nos principaux résultats montrent que:

- (i) La fonction diélectrique imaginaire pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ se comporte de façon similaire avec un léger décalage et un seul pic vers des énergies élevées, alors que pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, il y a deux transitions optiques principales à 3.977 et 4.894eV, ce qui est d'un grand intérêt pour l'optoélectronique,. La fonction diélectrique a un comportement tout à fait différent pour les CFP.
- (ii) L'indice de réfraction a une dispersion non linéaire dans la gamme des énergies élevées. Un fort effet des atomes de matériaux de transition sur la réflectivité aux face a celles des CFP est montré aux énergies basses et pression élevée.
- (iii) Les conductivités optiques σ^{zz} ont des comportements similaires en basse énergie ($\leq 4.67\text{eV}$); allant de 8.3 eV, il ya plusieurs pics dont le premier est commun pour tous les CFP, alors σ diminue avec l'augmentation d'énergie qui pourrait être due à la différence de taille et d'électronégativité entre cations de matériaux de transition.
- (iv) Les absorptions optiques présentent des comportements totalement différents, comme étant les pics les plus forts au-delà de 26,7eV et des plages d'énergie régulièrement décalées, respectivement pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$.

V-Figures du chapitre III

Figure. 1. Structure cristalline de l'alliage quaternaire $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$.

Fig. 2. Structures de bandes d'énergie électroniques des alliages $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Fig. 3. DOS totales et partielles de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Fig. 4. Partie imaginaire de ϵ^{xx} et ϵ^{zz} de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Fig. 5. Indices de réfraction n^{xx} et n^{zz} de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Fig. 6. Réflectivité R^{xx} et R^{zz} de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Fig. 7 Coef. d'absorption α^{xx} et α^{zz} de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Fig. 8. Conductivité optique σ^{xx} et σ^{zz} de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Fig. 9. Perte d'énergie L^{xx} et L^{zz} de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

VI-References du chapitre III

- ^[1] Yi Zhang, Xuezhi Ke, Changfeng Chen, J. Yang, and P. R. C. Kent, *Physical Review B* **80**, 024304 (2009).
- ^[2] Yanglong Hou, Hiroshi Kondoh, and Toshiaki Ohta, *Crystal Growth & Design* 2009 Vol. **9**, No. 7 3119–3123.
- ^[3] Soong Ju Oh, Nathaniel E. Berry, Ji-Hyuk Choi, E. Ashley Gaulding, Taejong Paik, Sung-Hoon Hong, Christopher B. Murray, and Cherie R. Kagan, *American Chemical Society: ACS Nano*, 2013, **7** (3), pp 2413–2421.
- ^[4] Dieter Isheim, Jason Kaszpurenko, Dong Yu, Zugang Mao, David N. Seidman, and Ilke Arslan, *J. Phys. Chem. C* 2012, **116**, 6595–6600.
- ^[5] Y.I. Ravich, B.A. Efimov, I. Smornov. *Lead Chalcogenides*, Plenum Press, New York (1970).
- ^[6] Barbara Jensen and Ahmad Torabi, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. QE-20, No. **6**, June 1984.
- ^[7] A. R. Mandal and S. K. Mandal, *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. **2**, No. 4, December 2007, 257–267; [Karthik Ramasamy, Mohammad Azad Malik, Neerish Revaprasadu, and Paul O'Brien, *Chem. Mater.* 2013, **25**, 3551–3569.
- ^[8] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M.T. Reger. *Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. Science*, **294**, 1488 (2001).
- ^[9] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, L.A. Boatner. *Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. J. Appl. Phys.*, **93**, 1 (2003).
- ^[10] S.A. Chambersa, T.C. Droubaya, C.M. Wanga, K.M. Rossoa, S.M. Healdb, D.A. Schwartzc, K.R. Kittilstvedc, D.R. Gamelinc, *Ferromagnetism in oxide semiconductors. Materials Today* **9**, **28** (2006).

- ^[11] R.K. Joshi, P. Kumar, H.K. Sehgal, A. Kanjilal, J. Electrochem. Soc. **153** (2006) C707- C712.
- ^[12] Izvozchikov, B. V., Taksami, I. A.: Fiz. Tekh. Poluprovodn, **1** (1967) 565; Sov. Phys.-Semicond. (English Transl.) **1** (1967).
- ^[13] Rakesh K. Joshi, G.V. Subbaraju, Renu Sharma, H.K. Sehgal, Applied Surface Science **239** (2004) 1–4.
- ^[14] G. Karczewski, L. Kowalczyk and A. Szczerbakow, Solid St. Commun. **38**, 499 (1981).
- ^[15] Wooseok Ki and Hugh W. Hillhouse, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 **37th IEEE**, Pages: 246 – 249.
- ^[16] Bonneau, P. R.; Jarris, R. R., Jr.; Kaner, R. B. Nature 1991, **349**, 510.
- ^[17] Ferrer, I. J.; Caballero, F.; Delas, H. C.; Sarchez, C. Solid State Commun. 1994, **89**, 349.
- ^[18] Tang, K. B.; Qian, Y. T.; Zeng, J. H.; Yang, X. G. Adv. Mater. 2003, **15**, 448.
- ^[19] Perez, J. M.; Simeone, F. J.; Tsourkas, A.; Josephson, L.; Weissleder, R. Nano Lett. 2004, **4**, 119; Oscar, B. M.; Maria, P. M.; Pedro, T.; Jesus, R. C.; Pierre, B.; Martin, S.; Zhao, X. Q.; Sabino, V. V. Biomaterials 2005, **26**, 5695.
- ^[20] Cheng, J. J.; Teply, B. A.; Jeong, S. Y.; Yim, C. H.; Ho, D.; Sherifi, I.; Jon, S.; Farokhzad, O. C.; Khademhosseini, A. R.; Langer, S. Pharm. Res. 2006, **23**, 557.
- ^[21] Yang, Y.; Jiang, J. S.; Du, B.; Gan, Z. F.; Qian, M.; Zhang, P. J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2009, **20**, 301.
- ^[22] Gou, M. L.; Qian, Z. Y.; Wang, H.; Tang, Y. B.; Huang, M. J.; Kan, B.; Wen, Y. J.; Dai, M.; Li, X. Y.; Gong, C. Y.; Tu, M. J. J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2008, **19**, 1033.

- ^[23] (a) Matteucci, M. L.; Anyarambhatla, G.; Rosner, G.; Azuma, C.; Fisher, P. E.; Dewhirst, M. W.; Needham, D.; Thrall, D. E. Clin. Cancer Res. 2000, **6**, 3748. (b) Majoros, I. J.; Myc, A.; Thomas, T.; Mehta, C. B.; Baker, J. R. Biomacromolecules 2006, **7**, 572.
- ^[24] Braahler, M.; Georgieva, R.; Buske, N.; Muller, A.; Muller, S.; Pinkernelle, J.; Teichgraber, U.; Voigt, A.; Banmler, H. Nano Lett. 2006, **6**, 2505.
- ^[25] Denis, M. C.; Mahmood, U.; Benoist, C.; Mathis, D.; Weissleder, R. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2004, **101**, 12634.
- ^[26] Bulte, J. W. Methods Mol. Med. 2006, **124**, 419.
- ^[27] Dustin R. Cummins, Harry B. Russell, Jacek B. Jasinski, Madhu Menon, and Mahendra K. Sunkara, American Chemical Society, Nano Lett. 2013, **13**, 2423–2430
- ^[28] R. K. Joshi and H. K. Sehgal, Nanotechnology **14**, 592 (2003);
- ^[29] R. K. Joshi, Alope Kanjilal, and H. K. Sehgal, *ibid.* **14**, 809 (2003)
- ^[30] Rakesh K. Joshi , G.V. Subbaraju, Renu Sharma, H.K. Sehgal, Applied Surface Science **239** (2004) 1–4.
- ^[31] K.K. Nanda, F.E. Kruis, H. Fissan, M. Acet, J. Appl. Phys. **91** (2002) 2315.
- ^[32] K.K. Nanda, S.N. Sahu, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 2743.
- ^[33] R.K. Joshi, A. Kanjilal, H.K. Sehgal, Appl. Surface Sci. **221** (2004) 43.
- ^[34] N. Chestnoy, R. Hull, L.E. Brus, J. Chem. Phys. **85** (1986) 2237.
- ^[35] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kawoski, J. Chem. Phys. **87** (1987) 7315.
- ^[36] Varsha Banerjee, Rakesh K. Joshi, and H. K. Sehgal, Physical Review E **70**, 036122 (2004).
- ^[37] Aron Walsh, Su-Huai Wei, Shiyu Chen and X. G. Gong, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 **34th IEEE** .
- ^[38] M. A. Green, K. Emery, Y. Hisikawa, and W. Warta, Prog. Photovoltaics: Res. Appl. **15**, 425 (2007).

- ^[39] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* **79**, 165211 (2009).
- ^[40] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 041903 (2009).
- ^[41] S. Schorr, G. Wagner, M. Tovar, and D. Sheptyakov, *MRS Symp. Proc.* **1012**, Y03 (2007).
- ^[42] Blaha, P., *et al.*, 2001. WIEN2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties , Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
- ^[43] E. Sjöstedt, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114** (2000) 15.
- ^[44] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 943.
- ^[45] Tran, F., Blaha, P., 2009. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semi local exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* **102** (22), 226401; Koller, D., Tran, F., Blaha, P., 2012. Improving the modified Becke Johnson exchange potential. *Phys. Rev. B* **85** (15), 155109.
- ^[46] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** (1944) 244.
- ^[47] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
- ^[48] P. E. Blochl, O. Jepsen and O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 16223.
- ^[49] F. J. García de Abajo, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 209 (2010).
- ^[50] D. Fisher, M. Fraenkel, Z. Henis, E. Moshe, and S. Eliezer, *Phys. Rev. E* **65**, 016409 (2001).
- ^[51] E. Batke, D. Heitmann, and C. W. Tu, *Phys. Rev. B* **34**, 6951 (1986).

VII- Les Tableaux du chapitre III

Tableau 1. Constantes de réseau calculées et module de Compressibilité pour PbS , $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ utilisant GGA et GGA+U.

Tableau 2 . Calcul des moments magnétiques totaux et locaux (en μB) dans les sphères muffin-Tin et dans les sites interstitiels pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ en utilisant GGA et GGA+U.

Tableau 3. Calcul des pics de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$, des paramètres optiques statiques $\epsilon_1(0)$, des indices de réfraction n , et des données disponibles de la littérature, pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Conclusion Générale

Tout au long de ce travail, nous avons présenté une étude détaillée calcul des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des chalcogénures de plomb PbX (X : S, Se et Te), en tant que composés semi-conducteurs IV-VI de faible encombrement, en utilisant la méthode tous électrons à base des ondes planes augmentées linéaires (FP-LAPW). Les propriétés de l'état fondamentale tel que : les constantes du réseau à l'équilibre obtenus de nos calculs sont en bon accord avec les calculs expérimentaux et d'autres calculs théoriques. Des aspects les plus importants de ces calculs est le rôle important des états-d des métaux nobles. Le calcul récent de la bande d'énergie qui ignore les bands-d, prédit que le $Pb_{0.25}Mn_{0.25}S$, $Pb_{0.25}Fe_{0.25}S$, $Pb_{0.25}Mn_{0.125}Fe_{0.125}S$ sont des semi-conducteurs à gap direct, ce qui est un résultat surprenant. Ainsi tout les composés IV-VI étudiés expérimentalement et théoriquement ont prouvé être des semi -conducteurs a gap direct. Leurs analogues binaires sont aussi des semi-conducteurs à gap direct à pressions ambiantes. Ainsi, les états-d des métaux nobles sont traité comme des états de valence qui donnent la nature correcte du gap de la bande énergétique.

Etant donné que la variation induite sur les structures des bande, en particulier la variation de l'énergie de gap ainsi que l'énergie en chaque point de haute symétrie en fonction de la variation relative du volume, ceci a été réalisé grâce au calcul du potentiel de déformation électronique.

Nos résultats pour les parties imaginaires et réelles des fonctions sont utilisés pour le calcul des constantes optiques, telles que l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la conductibilité optique. En outre nous avons mesuré les transitions les plus importantes en prenant en considération les calculs de la structure de bande.

De même, nous avons confirmé les résultats de la structure de bande en s'intéressant au comportement de ces matériaux. Nos calculs ont montré que la structure de bande positronium est l'image de celle des électrons, la seule différence qui les distingue réside dans l'absence de la bande interdite.

Le calcul de la structure de bande électronique normale avait pour but de calculer le potentiel de déformation. Ce dernier nécessite la connaissance de la valeur du potentiel chimique électronique qui n'est rien d'autre que le niveau de Fermi ainsi que celui du potentiel chimique qui représente l'énergie la plus basse dans la structure de bande qui coïncide avec l'énergie de thermalisation au point Γ_1 . La variation de ces deux grandeurs énergétiques pour différentes pressions en fonction de la variation du volume cristallin nous a permis d'aboutir au calcul du potentiel de déformation.

Une fois que le positron interagisse avec le solide, il serait intéressant d'étudier son comportement vis-à-vis des matériaux en surface et en volume. Ce succès a été convenablement mis en évidence grâce au calcul de fonction de travail d'une part et au calcul du potentiel de déformation d'autre part.

Les résultats obtenus de nos calculs sont satisfaisants comparés aux travaux existants entreprise dans ce domaine d'étude [80]

Les PbS, PbFe, PbMnS, PbMnFe et PbMnFeS sont donc des semi conducteurs de type type IV- VI ayant la caractéristique d'avoir un gap direct étroit, inférieur à 8ev. Située au point L. donc une énergie de transition correspondant à la gamme des fréquences de l'infrarouge. En plus ces matériaux ont la particularité de présenter une liaison interatomique à caractère ionique comme Na Cl

La particularité de ces matériaux par rapport aux autres semi-conducteurs, laisse un large domaine d'études et de recherches sur les différentes propriétés de ses matériaux.

En utilisant la méthode du pseudopotentiel empirique, nous avons pu déterminer aussi la structure de bandes de ces derniers en fonction de la composition molaire. Les principaux paramètres étudiés sont le gap au point de haute symétrie, L , de la zone de Brillouin, la densité de charge et les facteurs de forme.

Les résultats acquis nous ont permis de tirer les conclusions suivantes ; l'effet de la composition nous a montré qu'il est possible, en modulant le dosage (fraction molaire) de contrôler à volonté les gaps des alliages. Le contrôle de ces derniers est d'une importance capitale pour la conception des composants optoélectroniques (détecteurs optiques). En effet, il est possible de contrôler le gap minimal direct en choisissant judicieusement le dosage correspondant aux composées binaires qui entrent dans la composition de l'alliage ternaire.

La masse effective faible, la grande mobilité des porteurs, les vibrations du réseau, l'effet de pressions, l'effet d'alliage, l'effet de température, l'effet du champ magnétique, l'effet du spin-orbite, etc.

Toutes ces caractéristiques pourront être analysées sur ce type de semi-conducteur. On pourra même aborder la technologie de fabrication de ces matériaux et les possibilités qu'ils offrent.

Les chalcogénures de plomb IV-VI à l'échelle nanométrique ont attiré un intense intérêt de recherche en raison de leurs potentielles applications dans les capteurs, les lasers, les cellules solaires, les détecteurs infrarouges, les matériaux thermoélectriques refroidissants, etc. Donc, ils sont très utiles pour les dispositifs optoélectroniques dans la gamme infrarouge du spectre optique.

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II)

Figure I.2 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Figure II.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II)

Figure II.2 : Le système des coordonnées à l'intérieur des sphères équivalentes

Figure II.3 : Le calcul de la charge interstitielle.

Figure II.4 : Détermination de la charge de la sphère

Figure II.5: WIEN 97

Figure.III. 1. Structure cristalline de l'alliage quaternaire $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Figure.III. 2. Structures de bandes d'énergie électroniques des alliages $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Figure. III.3. DOS totales et partielles de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Figure.III. 4. Partie imaginaire de ϵ^{xx} et ϵ^{zz} de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Figure. III.5. Indices de réfraction n^{xx} et n^{zz} de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Figure.III. 6. Réflectivité R^{xx} et R^{zz} de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Figure. 7 Coef. d'absorption α^{xx} et α^{zz} de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Figure.III. 8. Conductivité optique σ^{xx} et σ^{zz} de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Figure.III. 9. Perte d'énergie L^{xx} et L^{zz} de $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.

Liste des tableaux

Tableau (III.1). Constantes de réseau calculées et module de Compressibilité pour PbS , $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ utilisant GGA et GGA+U

Tableau (III.2). Calcul des moments magnétiques totaux et locaux (en μB) dans les sphères muffin-Tin et dans les sites interstitiels pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ en utilisant GGA et GGA+U.

Tableau (III. 3). Calcul des pics de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$, des paramètres optiques statiques $\epsilon_1(0)$, des indices de réfraction n , et des données disponibles de la littérature, pour $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Pb}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{S}$.