



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Djillali Liabès Sidi Bel-Abbès
Faculté des Sciences exactes
Département de physique

THESE DEDOCTORAT

Présenté par:

MESBAH Smain

Pour l'obtention de grade du

Docteur es science

Spécialité: Sciences Physique

Option: Sciences des matériaux

THÈME

Contribution à l'étude des propriétés physique de l'alliage
 $CdS_{1-x}Te_x$ par la méthode FP LMTO.

Soutenu le: 2015 devant le jury:

Pr	ABIDRI Boualem	U. DjillaliLiabes-SBA	Président
Pr	AMERI Mohammed	U.DjillaliLiabes - SBA	Encadreur
Pr	MAACHOU Mohamed	U. DjillaliLiabes - SBA	Examineur
Dr	BENSAID Djilali	C.U.B.B. Ain Temouchent (M.C.A)	Examineur
Dr	BENTOUAF Ali	U. de Chlef (M.C.A)	Examineur
Dr	ARBOUCHE Omar	U. de SAIDA(M.C.A)	Examineur

Remerciment

Je rends hommage à dieu le tout puissant qui nous comble de ses faveurs . avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire. Je tiens à remercier mon encadreur **le pro AMERI MOHAMMED** pour sa **persévérance** et son aide . grâce à lui ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu éclore

je tiens à remercier , les membre du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail.

- Monsieur le président **le prof abidri bouelam** .

-Monsieur le **prof maachou mohamed** .

- Monsieur **le Dr arbouche omar**

- Monsieur **le Dr ben Saïd djlali** .

- Monsieur **le Dr ben touaf ali**.

Je remercie également tous mes professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

Je remercie également tous ce qui m'ont donné coup de main ou aont contribué de près ou de loin à ce travail principalement à tous l'effectif de département Physique-Chimie.

A mes amis et mes collègues je dédie ce travail :
à celle grâce à qui je continue à exister , celle que le paradis , est sous ses pieds ,que ne cesse de donner bien qu'elle soit faible :ma mère que dieu me la garde .

à celui qui a consacré toute sa vie pour nous celui qui est distingué par sa générosité infinie , sa tendresse et sa responsabilité : mon père que dieu me le garde .

à celle qui m'accompagne et qui m'a jamais fait entendre ni futilité ni
blosphème celle qui se fatigue pour que je me repose et qui sont semblable :
ma femme que dieu me la protège .

à ceux et celles qui m'ont partagé la joie et les moments les plus difficiles
et dont l'amour ne s'éteint pas mes frères et mes sœurs que dieu me la protège .

à ceux qui me donnent de la force pour affronter les difficultés
quotidiennes ceux qui propagent l'espoir et le bonheur au sein de la maison :mes
enfants **seif el islam ,hala et Ayoub** que dieu me la protège .

à mes très chers neveux et chères nièces fares **hamada** que dieux le protège et
une bonne réussite pour ses étude .

Table de matière

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Méthodes de calcul

I.1. Introduction.....	04
I.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	04
I.3. L'équation de Schrödinger.....	05
I.4. Approximation de Born-Oppenheimer[3]	06
I.5. Approximation des électrons libres (Hartree) [6.	07
I.6.La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [8]	08
I.6.1.Théorèmes de équation Hohenberg et Kohn.....	09
I.6.2.Les équations de Kohn et Sham	11
I.6.3.La fonctionnelle d'échange-corrélation	12
I.6.3.a. L'approximation de la densité locale (LDA) [14].....	13
I.6.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)	14
I.6.3.c. La self-consistance dans le calcul de la DFT.....	15

Chapitre II : La méthode FP-LMTO

II.1.Introduction.....	17
II.2. Instruction de base.....	18
II.3. Fonctions de base.....	18
II.3.a Sphères Muffin-ti.....	19
II.3.b.Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs.....	21
II.4. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions ».../.....	23
II.4.1. Propriétés de base.....	23
II.4.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	24
II.4.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....	25
II.5. Augmentation dans la méthode.....	27
II.6.Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT).....	28
II.7 .La contribution d'échange et de corrélation.....	29
II.8.Les fonctions d'onde.....	29

II.9. Calcul de la densité de Charge.....	30
II.10. Harmoniques sphériques.....	30
II.11. Augmentation LAPW et LMTO.....	31
II.12. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	33
Références.....	35

Chapitre III : Les métaux de transition et les chalcogénures

III.1. les alliages	
III.1.1. Définition d'un alliage.....	37
III.1.2. Classification des alliages.....	37
a. <i>Alliage binaire</i>	37
b. <i>Alliage ternaire</i>	37
c. <i>Alliage quaternaire</i>	37
III.1.3. Préparation des alliages	38
III.1.4. Modélisation de l'alliage ternaire $AB_{1-x}C_x$;.....	38
III.1.5. Les métaux de transition	39
III.1.6. chalcogénures.....	39
III.1.7. Présentation du (CdS) et (CdTe).....	40
III.2. L'intérêt des alliages semi- conducteur.....	42
III.3. Etats excitoniques.....	42
Références.....	43

Chapitre IV : Résultats et calcul

IV.1. Introduction	44
IV.2. Détail de calcul.....	44
IV.3. Propriété des composés.....	48
IV.3.1. Propriétés structurales des composés binaires <i>CdS</i> et <i>CdTe</i>	48
IV.3.2. Propriétés électroniques.....	49
IV. 3.2.1. Les structures de bandes des <i>CdS</i> et <i>CdTe</i>	52
IV. 3.2.2. Propriétés électroniques des composés binaires <i>CdS</i> et <i>CdTe</i>	53
IV.3.2.3. Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $CdS_{1-x}Te_x$	53
IV. 3.4.4 . La variation de l'énergie de gap en fonction de la Concentration.....	54

IV.3.5 . Calcul des paramètres de courbures (bowing) des alliages	55
IV. 3.6. La masse effective des alliages ternaires.....	56
IV. 3.7. Les propriétés thermodynamique.....	62
Références.....	65
IV. 4. Conclusions générales.....	67

NOMENCLATURE

Pour une meilleure compréhension du manuscrit, les notations utilisées dans ce mémoire sont listées ci-dessous :

H	Hamiltonien d'un système.
T_E	Energie cinétique des électrons.
T_n	Energie cinétique des noyaux.
V	Energie potentiel Muffin-tin.
V_{nn}	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.
V_{ee}	Energie potentielle de répulsion entre les électrons.
V_{ne}	Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
V_{eff}	Potentiel extérieur effectif.
$V_{Hartree}$	Potentiel de Hartree
V_{XC}	Potentiel d'échange et corrélation.
V_{Xa}	Potentiel local.
W	Interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal.
U_i	Répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$.
F_{H-K}	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.
Ψ	Fonction d'onde exacte d'un système à N particules.
ψ	Fonction d'onde indépendante du temps d'un système à N particules.
φ_j	Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule j (orbitale de Kohn-Scham).
ρ_{fond}	Densité électronique de l'état fondamental.
∇	Opérateur gradient $\frac{\delta}{\delta x} \vec{i} + \frac{\delta}{\delta y} \vec{j} + \frac{\delta}{\delta z} \vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).
Δ	Opérateur Laplacien $\frac{\delta^2}{\delta x^2} \vec{i} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} \vec{j} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \vec{k}$ (en coordonnées

cartésiennes).

θ_D Température de Debye

N_A Le nombre d'Avogadro.

M La masse molaire

ρ La densité

v_m La vitesse de son moyenne

Quelques constantes

h Constante de Planck : $6,626\ 18(4) \cdot 10^{-34}$ J.s $\hbar = h/2\pi$

m_e Masse d'électron : $9,109\ 53(5) \cdot 10^{-31}$ kg

e Charge élémentaire : $1,602\ 189\ (5) \cdot 10^{-19}$ Coulomb

a_0 Rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1(5) \cdot 10^{-10}$ m

c Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58(1)$ m.s⁻¹

k_B Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)

Indices et exposants

fond Relatif à l'état fondamental.

MT Muffin-Tin.

F Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.

H.K Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.

K.S Relatif à la théorie de Kohn et Sham.

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité.

LDA Approximation de la densité local.

GGA Approximation du gradient généralisé.

EQ Equilibre.

Chapitre I

Méthodes de calcul

Introduction générale

Actuellement, le progrès technologique et industriel dans le domaine des semi-conducteurs des dernières années ont été marqués par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques qui dépend fortement de l'état d'avancement des matériaux qui englobe un certain nombre de domaines, parmi lesquels ceux des polymères des matériaux composites et des semi-conducteurs. Dans le même temps, toute une ingénierie s'appuyant sur le progrès des techniques de fabrication et les connaissances acquises sur les propriétés fondamentales des semi-conducteurs qui ont un intérêt particulier à cause de leur utilisation dans certaines industries, l'électronique, l'énergie solaire,...etc. Ces matériaux jouent un rôle très important dans ces technologies de pointe et semble avoir une importance capitale pour les industries de ce siècle

Les alliages représentent une classe importante des matériaux utilisés dans l'industrie des nouvelles technologies, couvrant une gamme allant des alliages métalliques mis au point dans le but de contrôler les propriétés mécaniques et magnétiques de ces systèmes, aux cristaux semi-conducteurs mixtes où les propriétés électroniques sont ajustées par la teneur en un composant de l'alliage. L'évolution rapide qu'a connue la technologie optoélectronique ces dernières décennies impliquant une soif incessante de matériaux à propriétés optoélectroniques optimales, a poussé la communauté scientifique à explorer de nouvelles perspectives en développant de nouveaux composés semi-conducteurs mixtes du type $A_{1-x}B_xC$. Cependant, dans la crainte de dégrader les propriétés optoélectroniques de ces matériaux, la priorité était de combiner des composés de même nature et ce afin d'éviter les effets de désordre tel que les transitions de phase ou le changement de nature du gap. Désormais, cette crainte n'est plus qu'un vieux cauchemar étant donnée que les dernières années ont assistée à un progrès fulgurant dans le développement de nouvelles techniques de croissance épitaxiale (epitaxial growth), ce qui a permis d'associer des couples de matériaux semi-conducteurs à propriétés très distinctes .

La physique des semi-conducteurs est l'une des branches les plus riches et ouvertes de la physique des solides. L'intérêt particulier porté à ce type de matériau provient essentiellement de propriétés électroniques très intéressantes. Les matériaux semi-conducteurs sont à la base de l'électronique contemporaine. Plusieurs de leurs propriétés particulières sont utilisées pour créer la brique élémentaire de la logique électronique : le transistor ; mais aussi pour réaliser toute une série de dispositifs allant de la production lumineuse (les diodes électroluminescentes par exemple) aux capteurs thermiques... De ces propriétés particulières on peut retenir, entre autre, la capacité du

semi-conducteur à se comporter soit comme un isolant, soit comme un conducteur selon différents facteurs ; où encore la possibilité d'introduire de façon contrôlée des espèces chimiques étrangères dans le matériau de façon à contrôler le nombre de porteurs de charge (c'est le dopage)...

La fabrication des alliages à base de ces semi-conducteurs a permis aussi l'obtention de propriétés physiques encore plus intéressantes et des applications très importantes, surtout dans le domaine de l'optoélectronique et la thermoélectricité .

La recherche en physique s'exerce généralement suivant deux modes, théorique et expérimental. Les dernières décennies ont vu la simulation s'imposer comme une troisième approche. C'est grâce à la simulation ; et la montée en puissance des ressources informatiques on a pu explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière. Les simulations permettent surtout de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique.

Ces techniques sont en générale, basées sur des méthodes de calculs tel que la simulation numérique qui représente aux cotés de l'expérience et de la théorie, un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques, ou elle permet en effet la résolution approchée du problème mathématique qui ne peuvent pas être traité analytiquement. Ces techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières années sont nombreuses et en particulier, les méthodes Ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques les plus complexes. Parmi ces méthodes Ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLMTO) est l'une des plus précises actuellement.

Dans un premier cadre, nous présentons la théorie dans lequel a été effectué ce travail, Cette thèse de ce mémoire est composée de deux chapitres à savoir Théorie de la fonctionnelle de densité, La méthode de la FPLMTO. Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont exposés, les équations de Kohn et Sham et les différentes approximations utilisés pour la détermination du potentiel d'échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus .Puis nous résumerons le principe de la méthode utilisés dans nos calculs, qui est La méthode de la FPLMTO. Le second cadre se base sur deux chapitres le troisième est consacré pour les matériaux utilisés et le quatrième résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

En fin nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre II

La méthode FP-LMTO

I.1. Introduction :

La méthode de calcul utilisée dans notre travail est la méthode LMTO (Linear muffin-tin orbital). Le potentiel self-consistent utilisé dans cette méthode est basé sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces approximations sont standards et sont largement utilisées comme approche pour l'étude des propriétés électriques des matériaux. L'objectif le plus important de la physique c'est la description des systèmes à plusieurs particules. Les solutions analytiques de l'équation de Schrödinger sont possibles à quelques systèmes très simples, et numériquement des solutions exactes peuvent être trouvées pour un nombre restreint d'atomes et de molécules. Cependant, la plupart des cas, tels que la réaction des surfaces, les interactions electron-electron dans les solides exigent l'utilisation du modèle Hamiltonien ou des arrangements de calcul informatique simplifiés.

Le progrès récent dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules avec fiabilité et sans calcul excessif. Parmi les arrangements qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus, c'est le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), que nous allons le décrire dans cette section. Nous précisons, en particulier, le but de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Dans ce sens, le développement de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) couplée à l'approximation de la densité locale (LDA) a été mise en évidence pour résoudre les systèmes qui peuvent contenir plusieurs atomes par cellule unitaire.

I.2. La théorie fonctionnelle de la densité :

Parmi les méthodes ab initio, La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) proposée par Hohenberg et Kohn [1.2] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique $n(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W.Kohn [1] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [2] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de

l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

I.3. L'équation de Schrödinger :

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [3], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit [4] :

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{I.1}$$

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, charges négativement (électrons). Si nous avons A noyaux, nous sommes confrontés à un problème de $(A+ZA)$ particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

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

Où :

\hat{T}_n Est l'énergie cinétique des noyaux,

\hat{V}_{n-n} L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,

\hat{V}_{n-e} L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

\hat{V}_{e-e} L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

\hat{T}_e L'énergie cinétique des électrons.

D'une autre façon l'équation de Schrödinger, s'écrit :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad \text{I.3}$$

Où : H Est l'hamiltonien moléculaire et Ψ la fonction d'onde.

Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I).

Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

La solution de l'équation de Schrödinger conduit à la résolution d'un problème à N corps. Sous cette forme l'équation est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. De manière à simplifier la résolution de cette équation nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [5]

I.4. Approximation de Born-Oppenheimer :

Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante (que l'on notera E_{II}). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons [6]. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i \langle j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi \quad \text{I.4}$$

De manière à alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T , le potentiel externe ressenti par les électrons par V_{ext} et le potentiel d'interaction électron-électron par U . L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée comme [7] :

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U] \Psi = E\Psi \quad \text{I.5}$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique comme l'approche de Hartree et une autre en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater, c'est le cas de la méthode Hartree-Fock.

I.5. Approximation des électrons libres (Hartree) [8] :

Un système complexe est celui qui contient une centaine d'électrons en formant un nuage électronique. Il devient presque délicat de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique: H_1^1 qu'on l'a traité . Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques.

Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, on écrit :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad \text{I.6}$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi(r_i) + V(r_i)\psi(r_i) = \varepsilon_i \psi(r_i) \quad \text{I.7}$$

Le vecteur r_i exprime la position spatiale de l'électron i .

Dans l'équation (I.7) le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron i et $V(r_i)$ est le potentiel que subit l'électron i . Le choix de ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau.

$$V(r_i) = V_H(r_i) + V_{eN}(r_i) \quad \text{I.8}$$

Avec :

$$V_{eN}(r_i) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r_i - R|}$$

Et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(r')$. C'est-à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r_i)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est exprimé par le terme direct :

$$V_H(r_i) = -e \int dr' \rho(r') \frac{1}{|r_i - r'|} \quad \text{I.9}$$

Enfin l'équation de Schrödinger monoélectronique est écrite :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_H(r_i) + V_{eN}(r_i) \right) \psi(r_i) = \varepsilon_i \psi(r_i) \quad \text{I.10}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [9] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

I.6. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [10] :

Les méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) c'est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (pour Density Functional Theory). Cette dernière trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [11] et Enrico Fermi [12] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock [9] et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur,

bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer [5]. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques.

En 1998, Walter Kohn (1923-) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité » [13]

I.6.1. Théorèmes et Equations de Hohenberg-Kohn [14]:

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [1]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1: La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental

ψ_{fond} .

$$E = E_{\rho_{fond}} = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{en}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{I.12}$$

Avec $F_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho] \quad \text{I.13}$

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

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

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

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

Théorème 2 : Ce théorème montre que la fonctionnelle **d'énergie** $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$

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

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

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

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

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

• $V_H(\mathbf{r})$: le potentiel électronique de Hartree qui est exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad \text{I.16}$$

$V_{xc}[n(\mathbf{r})]$: le potentiel d'échange et de corrélation obtenu par la simple dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad \text{I.17}$$

Comme chaque électron subit l'effet du potentiel effectif crée par tous les autres électrons, les équations de Kohn et Sham deviennent :

$$H\Psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i \quad \text{I.18}$$

I.6.2. Les équations de Kohn-Sham [15]:

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [16] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{fond}(\vec{r})$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham* (K.S) $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$:

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{en}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad I.19$$

Avec $V_{Hartree}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définie par :

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad I.20$$

Et $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad I.21$$

Dans cette expression (I.18) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = E_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} - T_{fond}[\rho] \quad I.22$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de *Kohn-Sham* et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$E \rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots \dots \dots d^3r_N |\psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \dots \dots \vec{r}_n)|^2 \quad I.23$$

Par le problème plus simple.

$$E' \begin{cases} H_{KS} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N [\varphi_j(\vec{r})]^2 \end{cases} \quad I.24$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

- On a résolu une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à N_e états φ_j .
- On donne l'expression de la densité électronique en fonction des N_e fonctions d'onde φ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure I-1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

I.6.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation [17]

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Φ .

La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{r-r'}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante 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.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

I.6.3.a. L'approximation de la densité locale (LDA) [18]

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation *LDA*) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$ c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad \text{I.25}$$

Où :

$\varepsilon_{xc}[\rho]$ Représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation) [19], où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad \text{I.26}$$

La LDA suppose que la fonctionnelle ε_{xc} est purement locale [20]. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

I.27

ε_x est l'énergie d'échange

ε_c est l'énergie de corrélation

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [21], Ceperly et Alder [22], Perdew et Zunger [23], Kohn et Sham [24], Hedin et Lundqvist [25] et Perdew et Wang [21].

I.6.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA) [27] :

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même. Si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{xc}^{GAE}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GAE}(\rho(r))\rho(r) dr + \int C_{xc}(\rho(r)) \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{\frac{3}{4}}(r)} dr + \dots \quad \text{I.27}$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou *Gradient Expansion Approximation* en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad \text{I.28}$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(\mathbf{r})) \rho^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{I.29}$$

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \quad \text{I.30}$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [28,29]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [28-29] de la construction est transparente et libre de paramètres.

I.6.4. La self-consistance dans les calculs de la DFT :

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation II.15 et la densité de charge de l'iteration (i+1) se met sous la forme

$$n_{ent}^{i+1} = (1-\alpha) n_{out}^{i+1} + \alpha n_{out}^i \quad \text{I.31}$$

α : est un paramètre. Plusieurs techniques de calcul ont été mise en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [30], figure I.1.

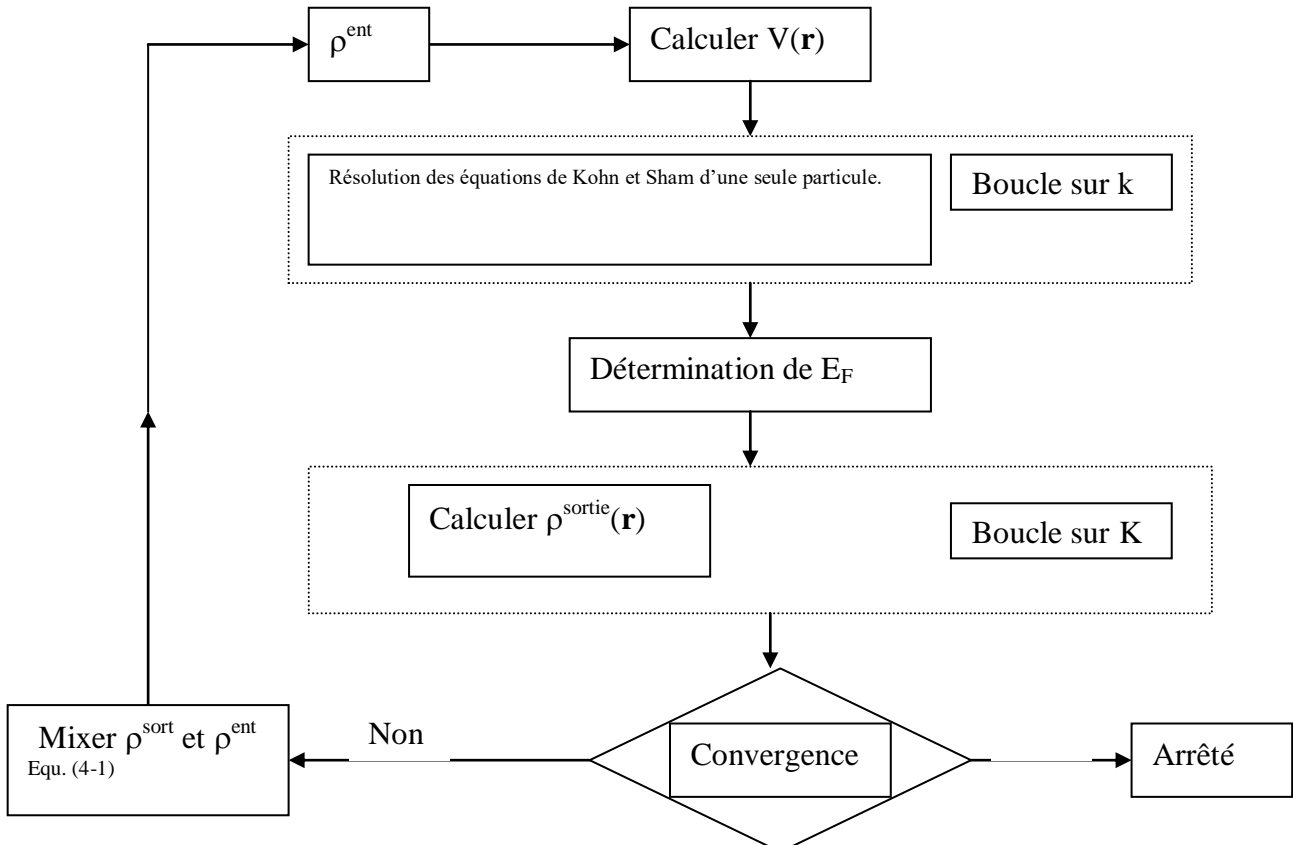


Figure I.1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

Chapitre IV

Résultats et calcul

II.1. Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [31] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

- 1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- 2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [14] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

II.2. Instruction de base :

On suppose que l'espace cristallin est divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad \text{II.20}$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad \text{II.21}$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \psi_{k\lambda} = 0 \quad \text{II.22}$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad \text{II.23}$$

et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{Lk\tau}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{Lk\tau}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad \text{II.24}$$

II.3. Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en terme de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz : $(-\nabla^2 - \varepsilon) f(r, \varepsilon) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = k_v^2$. En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO

pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potential) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau < S_\tau \quad \text{II.25}$$

et

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau > S_\tau \quad \text{II.26}$$

où $\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.3.a. Sphères Muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau t} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) \quad \text{II.27}$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = - \sum_{L'} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau} S_{L'L\tau}^k(k) \quad \text{II.28}$$

pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau L\tau}^k(k)$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{r\tau} = \frac{1}{S_{\tau}(2l+1)}$,

alors la relation 3.8 devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}') = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}') \delta_{\tau\tau'} - \sum_L J_{L'k\tau}(\mathbf{r}') \gamma_{r\tau'} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad \text{II.29}$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que $J_{Lk\tau}(\mathbf{r}') \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}')$, où $\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}')$ est une combinaison linéaire de ϕ_{ν} et $\dot{\phi}_{\nu}$ avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}') = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}') \delta_{\tau\tau'} - \sum_L \Phi_{L'k\tau}(\mathbf{r}') \gamma_{r\tau'} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad \text{II.30}$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}') = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}') \delta_{\tau\tau'} - \sum_L J_{L'k\tau}(\mathbf{r}') \gamma_{r\tau'} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad \text{II.31}$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}') = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}', E_{\nu}) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}', E_{\nu}) \quad \text{II.32}$$

$$\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}') = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}', E_{\nu}) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}', E_{\nu}) \quad \text{II.33}$$

où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad \text{II.34}$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad \text{II.35}$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad \text{II.36}$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad \text{II.37}$$

avec $W_{f,g} = S^2(f'g - fg')$ et les coefficient $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\dot{\phi}_{lk\tau}$.

Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_{\tau}} \phi_{\nu lk\tau}^2(r) r_{\tau}^2 dr_{\tau} = W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} \phi_{\nu lk\tau} \right\} = 1 \quad \text{II.38}$$

$$\int_0^{S_{\tau}} \dot{\phi}_{\nu lk\tau}(r_{\tau}) \phi_{\nu lk\tau}(r_{\tau}) r_{\tau}^2 dr_{\tau} = 0 \quad \text{II.39}$$

II.3.b. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < s_R$. Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{kRL} . La représentation du pseudo LMTO $\left| \tilde{\chi}_{kRL}^K \right\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^K(\mathbf{r}) = \sum_R e^{iKR} \tilde{H}_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}^K(k+G) e^{i(K+G)r} \quad \text{II.40}$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle. La fonction de Hankel considérée est $H_{kL}(r) = H_{lk}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kL}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $H_{lk}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaine sphère s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [10], la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kL} et la dérivée de son énergie J'_{kL} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J_{kL}^{(n)}$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l+2n+3)!!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [17]. Par contre S. Savrasov [32] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [27]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$\left(-\nabla^2 - k^2\right) \tilde{H}_{kL}(\mathbf{r}) = a_l \left(\frac{r}{s}\right)^l e^{-r^2/\eta^2 + k^2/\eta^2} i^l Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad \text{II.41}$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que

$a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!!$. Le paramètre le plus important est η . Il est choisi de telle sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . La solution $\tilde{K}_{kl}(\mathbf{r})$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . La fonction $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$ peut être calculée suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} r^l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2 \xi^2 + k^2/4\xi^2} d\xi. \quad \text{II.42}$$

quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$ qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{2}{\pi} \frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!} \int_0^{\infty} k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2 - k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2}. \quad \text{II.43}$$

le pseudo LMTO $\tilde{\chi}_{kRl}(\mathbf{r})$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier $\tilde{\chi}_{kRl}(k+G)$ sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRl}(k+G) = \frac{4\pi}{\Omega_c} \frac{s_R^{l+1}}{(2l-1)!!} \frac{|k+G|^l}{|k+G|^2 - K^2} \times e^{(K^2 - |k+G|^2)/4\eta_{Rl}^2} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)R} \quad \text{II.44}$$

où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{Rl} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est à dire

$\tilde{H}_{kl}(s_R) / \tilde{H}_{kl}(s_R) = 1 + \delta$. L'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l=2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

II.4. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique

sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- 1- La base peut être plus petite
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

II.4.1. Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [33,34] peut être prise de la figure II.1. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon=-k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et la dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r=0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est à dire pour $r>3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r=0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une

forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

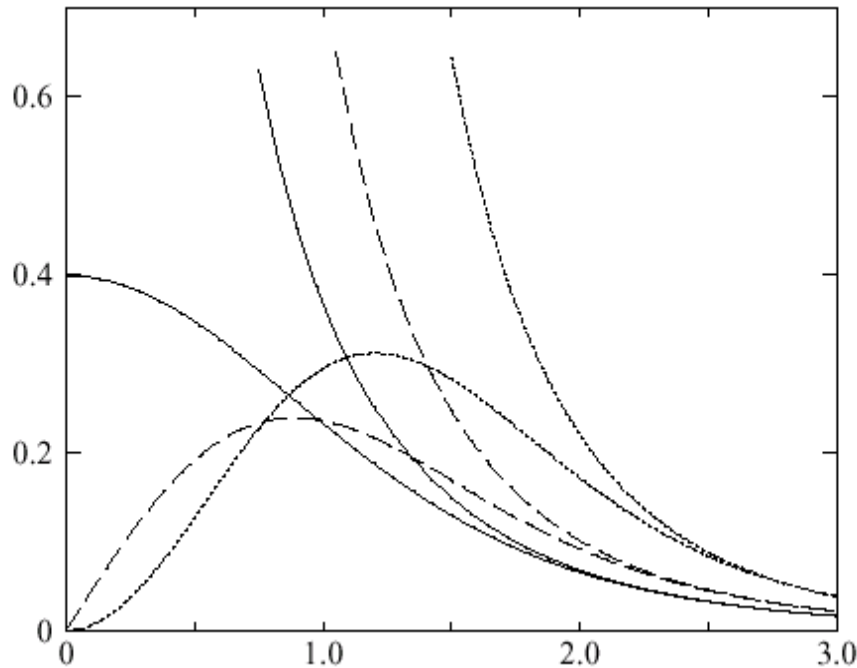


Figure II.1 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que le fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

II.4.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante. La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(r)=e^{-kr}/r$ où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $\mathbf{r}=|\mathbf{r}|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta+\varepsilon)h_0(r)=-4\pi\delta(r) \quad \text{II.45}$$

où $\varepsilon=-k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi la valeur $\Delta+\varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r=0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ est la réponse de l'opérateur $\Delta+\varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta+\varepsilon)h_0(r)=-4\pi g_0(r)$$

II.46

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r)=C\exp(r^2/R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^1 pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s , p , d etc. Ceux ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r)=r^1 Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2-y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x , y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r)=y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle : $(\Delta+\varepsilon)H_L=-4\pi G_L(r)=-4\pi y_L(-\nabla)g_0(r)$.

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [34].

II.4.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité. Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont «trop raides» dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure II.2, les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions

qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad \text{II.47}$$

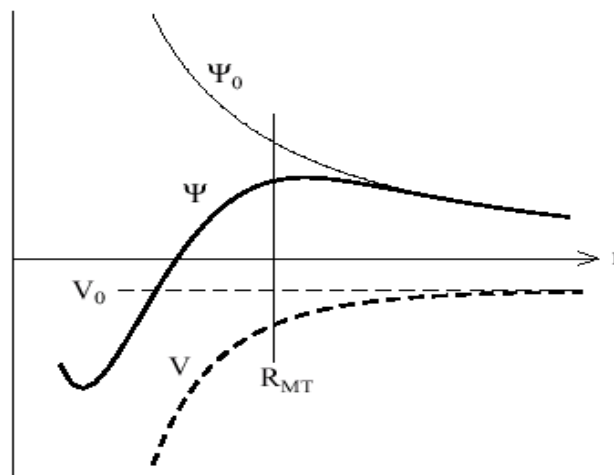


Figure II.2 : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul

peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espace demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II.5. Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudopotentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [29], [les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [35] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété.

Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II.6. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) :

Les matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'k'\tau Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{II.48}$$

$$O_{L'k'\tau Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{II.49}$$

où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie MT des matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{II.50}$$

$$O_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau}^k \parallel \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{II.51}$$

II.7. La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est à dire.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau}) Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi}) i^L Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta \rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad \text{II.52}$$

Alors

$$V^{xc}[\rho_\tau(r_\tau)] = V^{xc}[\rho_\tau^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_\tau(r_\tau) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 \quad \text{II.53}$$

Où

$$[\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 = \delta^2\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}_\tau) \quad \text{II.54}$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_\tau^{xc}(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}_\tau) \quad \text{II.55}$$

en utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} ; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} ; \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} . \quad \text{II.56}$$

II.8. Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation 3.4 est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) \quad \text{II.57}$$

et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad \text{II.58}$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est à dire

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad \text{II.59}$$

II.9. Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^{L''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad \text{II.60}$$

de la même manière pour le densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer le densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'kLk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'kLk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad \text{II.61}$$

puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{lm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l m_2 k}^{\tau(i)} U_{mm_2}^l(\gamma) \quad \text{II.62}$$

II.10. Harmoniques sphériques :

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad \text{II.63}$$

qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad \text{II.64}$$

et P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) \quad \text{II.65}$$

où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} \quad \text{II.66}$$

sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que $m-m'$ et $l'' = |l-l'|, |l-l'+2, \dots, l+l'|$. Les relations suivantes sont valables :

$$C_{l'm'lm}^{l''m''} = C_{l''m''l'm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lmlm'}^{l''m''}$$

II.11. Augmentation LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphériques sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide » $H_L(\mathbf{r}) = h(k \mathbf{r}) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L=(l,m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure III.3.

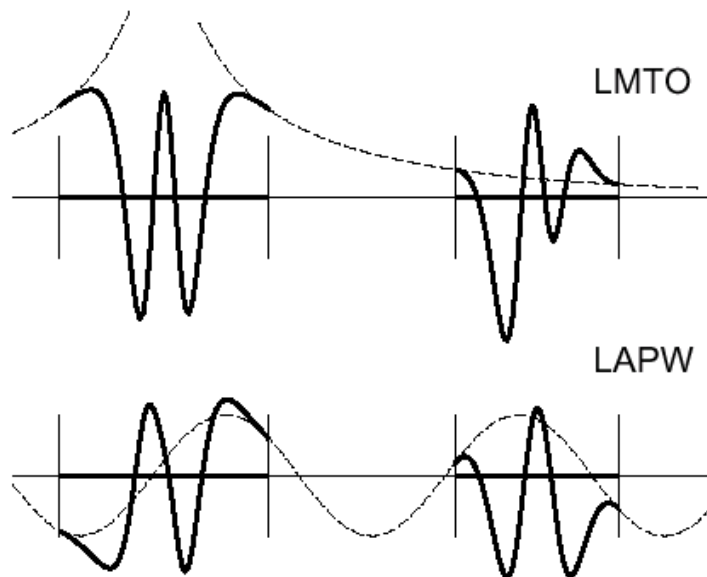


Figure III.3 : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

II.12. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- ✓ les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

-
- ✓ Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
 - ✓ Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
 - ✓ Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \epsilon H_L(r)$ où $\epsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
 - ✓ En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- ✓ le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- ✓ L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudopotentiel approprié.
- ✓ Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudopotentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- ✓ En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments

angulaires de coupures) doivent être indiqués.

- ✓ Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

Listes des références des chapitres -I- et -II-

- [01]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [02]. W. Kohn and N. Rostoker, solution of Schrödinger equation in periodic lattice with an application to metallic Lithium, Phys Rev. 94, 1111 (1954).
- [03]. E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules », dans Phys.Rev., vol. 28, 1926, p. 1049-1070
- [04]. Il s'agit ici de l'équation de Schrödinger indépendante du temps
- [05]. M. Born et R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », dans Annalen der Physik, vol. 389, 1927, p. 457-484
- [06]. La masse d'un nucléon est environ 1837 fois plus grande que la masse d'un électron
- [07]. Suite à l'approximation de Born-Oppenheimer
- [08]. D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [09]. A.Szabo and N. S V .Fock, Z. Physic.61,126(1930);62,795(1930)
- [10]. A. Szabo, N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Theory, McGraw-Hill, New York (1989).
- [11]. L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [12]. E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [13]. The Nobel Foundation, « The Nobel Prize of Chemistry 1998 », 1998 . Consulté le 24 février 2008
- [14]. M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).
- [15]. K. H. Weyrich, Phys. Rev. B 37, 10269 (1987).
- [16]. O. K. Andersen, in computational methods in band theory (Plenum, New York, 1971); O. K. Andersen and R. V. Kasowski, Phys Rev. B 4, 1064 (1971).
- [17]. J. M. Wills and B. Cooper, Phys. Rev. B 36, 389 (1987).
- [18]. P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogenous Electron Gas », dans Phys. Rev., vol. 136, 1964, p. B864-B871
- [19]. J. C. Slater, « Simplification of the Hartree-Fock Method », dans Phys. Rev., vol. 81, 1951, p. 385-390

-
- [20]. Richard L. Martin, *op. cit.*, p 120
- [21]. E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934).
- [22]. D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [23]. J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [24]. W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [25]. L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [26]. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [27]. M. Methfessel, Mark van Shilfgraade, and R. A. Casali, “A full-potential LMTO method based on smooth functions”, lecture notes in physics, ed. H. Dreysse.
- [28]. J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [29]. J. P. Perdew, J. P. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Perderson, D. J. Sigh, and F. C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [30]. C. G. Broyden. *Math. Comp*, 19, 577 (1965).
- [31]. H. L. Skriver the LMTO Method (Springer-Verlag, Berlin, 1984)
- [32]. S. Y. Savrasov and D. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* 46, 12181 (1992).
- [33]. M. Methfessel, PhD thesis, Katholiek Universiteit Nijmegen (1986)
- [34]. E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt (1997); E. Bott, M. Methfessel,
- [35]. G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26, 4199(1982).

Chapitre III

Les métaux de transition et les chalcogénures

III.1. les alliages

III.1.1. Définition d'un alliage.

L'alliage est un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux (alliage métallique, organique et minéral).

Un alliage est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et optoélectroniques.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologiste à contribuer efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages métalliques

III.1.2. Classification des alliages.

En combinant éléments A et B à l'aide des techniques de croissances, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de maille très voisins.

Les alliages métalliques se classent suivant le nombre de constituants dans l'alliage en

III.1.2.a. Alliage binaire

Il est de la forme AB

III.1.2.b. Alliage ternaire

Si deux éléments binaires AB et AC sont associés, le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit :

B.1. Un alliage ternaire anionique

B.2. Un alliage ternaire cationique

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stoechiométrique x

III.12.c. Alliage quaternaire

On a également dans la gamme des alliages les matériaux quaternaires dont lesquels quatre composés binaires sont associés, ce type d'alliage est caractérisé par deux coefficients stoechiométriques x et y .

Le critère qui concerne l'accord de paramètres dans tous type d'alliages métalliques est un outil purement technologique conditionnant la réalisation du matériau, cependant le nouveau composé doit alors avoir des caractéristiques intermédiaires entre les composés de bases (les constituants).

III.1.3. Préparation des alliages.

Pour la préparation des alliages, plusieurs techniques de croissance épitaxiales peuvent conduire à la réalisation de l'alliage, on cite les principales techniques utilisées :

1. L'épitaxie en Phase Liquide LPE [1], [2]
2. L'épitaxie en Phase Vapeur VPE [3]
3. La Déposition Chimique de la Vapeur Métalo-Organique MOCVD [4], [5]
4. La Déposition Chimique de la Vapeur Métalo-Organique à Faible Pression LP. MOCVD [6]
5. L'épitaxie par Jet Moléculaire MBE [7]

III.1.4. Modélisation de l'alliage ternaire $AB_{1-x}C_x$

Avec le développement des techniques de croissance (MBE, MOCVD,.....), on a constaté que les propriétés physiques (P) de l'alliage $AB_{1-x}C_x$ peuvent être représentés grâce à une simple interpolation analytique à partir des grandeurs des parents AB et AC par :

$$P(x) = xP_{AC} + (1-x)P_{AB} + bx(1-x) \quad (2.1)$$

P Est la grandeur physique de l'alliage (pas de réseau, gap, masse effective, enthalpie de formation,.....), P_{AC} et P_{AB} les grandeurs correspondants des parents, b est approximativement indépendant de la concentration et représente le paramètre de courbure (bowing), il traduit le désordre présent dans l'alliage[8]

III.1.5. Metaux de transition

-Le Cadmium :

Nombre atomique	48
Groupe	12
Période	5
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Nombre d'oxydation	+2
Rayon atomique /pm	148.9
Masse atomique relatives	112.411± (0.008)
Electronégativité	1.69

Le cadmium a été découvert par Friedrich Stromeyer (DE) en 1817. Étymologie du nom: vient du grec Kadmeia, ville de Grèce où l'on extrayait un minerai que l'on appelait cadmie. Le cadmium est un métal bléauté, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air. Il réagit avec les acides et les bases. Lors de l'ébullition du cadmium il se dégage des vapeurs jaunes qui sont toxiques. Le cadmium peut être dangereux pour la santé, par exemple être la cause de problèmes rénaux et de pression sanguine élevée. Le cadmium est un sous produit du raffinage du zinc. Le cadmium est principalement utilisé pour revêtement électrolytique de l'acier, afin de le protéger de la corrosion. On s'en sert dans les batteries nickel-cadmium. La capacité du cadmium à absorber les neutrons, explique son utilisation dans l'industrie nucléaire. Ses composés sont employés comme pigment de peinture et dans une grande variété de couleurs intenses

III.1.6. les chalcogènes

a. Tellure

Nombre atomique	52
Groupe	16
Période	5
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
Nombre d'oxydation	-2 +4 +6
Rayon atomique /pm	143.2
Masse atomique relatives	127.60±
Electronégativité	2.1

Le tellure a été découvert par Franz Joseph Muller von Reichstein (AT) en 1782. Étymologie du nom: vient du latin tellus signifiant terre. Le tellure est un métalloïde argenté, cassant. Il ne réagit ni avec l'eau, ni avec l'acide chlorhydrique. Il réagit avec l'acide nitrique. Il brûle dans l'air et l'oxygène. Le tellure est un sous- produit du raffinage du cuivre et du plomb. Le tellure améliore les qualités mécaniques du cuivre et de l'acier inoxydable. Il colore le verre et les céramiques. Il est employé dans les dispositifs thermoélectriques, dans l'industrie du caoutchouc et des détonateurs

b.Le soufre :

Number atomique	16
Groupe	16
Période	3
Configuration électronique	[N] 3s² 3p⁴
Nombre d'oxydation	+2 +4 ++6
Rayon atomique /pm	103.6
Masse atomique relatives	32.065± 0.005
Electronégativité	2.58

Le soufre est connu depuis la haute antiquité. Étymologie du nom: vient du sanscrit sulvere et du latin sulphurium signifiant soufre. Le soufre est un solide cassant, jaune-pâle, sans odeur. Il est insoluble dans l'eau, mais par contre il est soluble dans le disulfure de carbone. On trouve du soufre dans des minerais: cinabre, galène, sphalérite et stibine. Le soufre des gisements souterrains est obtenu par le procédé Frasch ou par la transformation du sulfure d'hydrogène des gisements de gaz naturels. Le soufre est utilisé pour la fabrication d'allumettes, de poudre à canon, de médicaments, de caoutchouc, de colorants, de pesticides, et d'insecticides. Il intervient également dans la synthèse de l'acide sulfurique (H₂SO₄).

III.1.7. Présentation du (CdS) et (CdTe)

Les matériaux à base de Cadmium appartenant à la famille des semi-conducteurs II-VI qui sont : CdO, CdS, CdSe, CdTe et CdPo, nous étudions dans ce mémoire les deux binaire CdS et CdTe.

Ces deux composés se caractérisent par des larges gaps, ils sont particulièrement intéressant pour les applications dans le domaine des températures élevées, ils ont un grand intérêt technologique pour l'électronique et l'optique [9], et font actuellement l'objet d'intenses

recherches conduit par leur potentiel d'application dans les diodes électroluminescentes et les diodes laser. D'autre part, dans l'expérience les éléments du groupe VI (les chalcogènes) se divisent en deux séries chimiques : les non-métaux comme le Soufre (S) et les métalloïdes comme le Tellure (Te), qui fournissent un bon système pour l'analyse des tendances chimiques générales, ils possèdent une structure électronique de valence de type $ns^2 np^4$, c'est pour cela qu'ils ont une forte tendance à capter deux électrons ou à former deux liaisons covalentes pour acquies une couche saturée.

A la pression ambiante, ces composés se cristallisent dans la structure du sel gemme (Fm $\bar{3}m$) B3 (Zinc Blende).

Dans la structure B3 (Zinc Blende), le volume de la maille conventionnelle a^3 , la distance entre plus proches voisins $a/4$. La maille élémentaire contient deux différents atomes (Cd et S), si on prend comme origine l'un des atomes (Cd), alors les coordonnées sont données par les relations suivantes :

L'atome Cd: $a(0,0,0)$

L'atome S : $a(0,1/2,1/2), a(1/2,0,1/2), a(1/2,1/2,0)$.

Pour cette structure, la première zone de Brillouin est un octaèdre tronqué, dont l'étude des propriétés des composés II-VI se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure NaCl, cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de hautes symétries.

La représentation est montrée ci-dessous avec tous les points de hautes symétries (figure III-1):

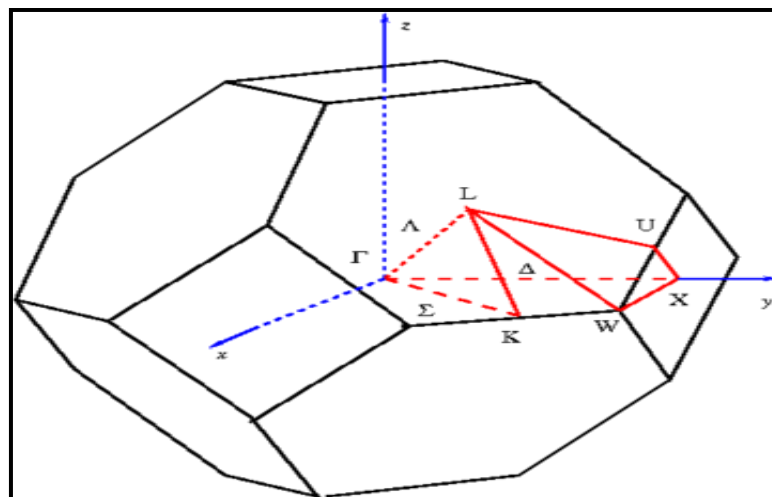


Figure III-1 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées

K : Milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales

L : Centre d'une face hexagonale

U : Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face carrée

W : Sommet

X : Centre d'une face carré

III.2. L'intérêt des alliages semi- conducteur II-VI a base de baryum :

Récemment un intérêt considérable a été porter pour une autre classe de matériaux ce sont les composés II_ VI a basse de cadmyum (CdS.CdTe) la première motivation provient de leur gaps larges et indirectes de 3.9 Ev pour CdS . et 3.56 Ev pour CdTe ; ils ont d'importantes applications technologiques ; en particulier dans la fabrication des dispositifs électronique et de l'électro_optique les propriétés optoélectroniques des alliages semi _conducteurs (diode électroluminescente (D .E.L) ou diote laser). la plupart des résultats expérimentaux disponibles sur la réflectivité et l'absorption de ces composés sont limités à des transitions excitoniques . un travail en cours sur ces matériaux visant a recherché des propriétés électroniques , optique, et d'autres propriétés physiques avec une possible application technomogie .

III.3. Etast excitoniques :

Nous avons vu qu'un semi _conducteur est caractérisé par l'existence d'une bande d'énergie interdite de largeur E_g située entre la bande de valence et la bande de conduction . A l'état fondamental ,tous les états de la bande de valence sont occupés par un électron ,alors que la bande de conduction est totalement vide .Une excitation élémentaire ,réalisable par absorption d'un photon ,consiste a faire passer un électron de la bande de valence a la bande de conduction .Cet électron laisse un trou dans la bande de valence . Il se crée alors une **paire électron _tron** que l'on appelle **exciton** .

Référence

- [1]. R. A. Wood and R. J. Pasko, *J. Vac. Sci. Technol. A1*, 1608 (1983).
- [2]. D. D. Edwal, E R. Gertner, W. E. Tennant. *Appl. Phys.* **55**, 1453 (1984).
- [3]. S. K. Ghaudi and I. Bhat. *Appl. Phys.* **44**, 779 (1984).
- [4]. J. P. Hirtz, *Inst. Phys. Conf.* 56 (1981).
- [5]. M. J. Ludwis, *J. Appl. Phys.* **58**, 1231 (1985)
- [6]. K. L. Hess, H. M. Manasevit, *J. Electron. Mater* **11**, 1115 (1982)
- [7]. G. B. Stringfellow, *Prog. Phys.* 45 (1982).
- [8]. J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).

Chapitre IV

Résultats et calcul

IV.1.Introduction

Un des buts primaire de la recherche en physique des matériaux et le développement et l'amélioration des matériaux aux propriétés nouvelles. Les matériaux semi-conducteurs ont pu révolutionner les industries , où l'on a constaté que les semi-conducteurs pouvaient augmenter l'efficacité des dispositifs à des valeurs qui permettent leurs utilisations pratiques dans des applications spécialisés dans lesquelles la fiabilité est plus importante que l'intérêt économique.

IV.2. Détail de calcul

La prédiction des propriétés physiques dans cette thèse ont été élaborées à l'aide de logiciel (Mstudio Mindlab 7.0). La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) (MT), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle situé entre les sphères (IR), utilise une base plus complète que d'autre programmes conçu pour le même objectif, dans les régions (IR), les fonctions de base sont présentées par des série de Fourier. L'intérieur de la sphère (MT), les fonctions de base sont développées dans des combinaisons de fonctions harmoniques sphériques conduisant à une meilleure précision des valeurs propres.

Le code « LMTART » permet de calculer la structure de bande électronique des solides cristallins, il est conçu pour réaliser la structure de bande électronique, densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale du cristal. Le processus est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [1], dans la version LDA (approximation de la densité locale), et dans sa version GGA(approximation du gradient généralisée) . Pour déterminer le potentiel d'échange de corrélation, nous avons utilisé l'approximation des gradients généralisée GGA para métrisée par Perdew-Wang [2]. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères muffin-tin, et en ondes planes dans la région interstitielle. Les méthodes de calculs, comme l'approximation du cristal virtuel (VCA) [25-26] et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [27], fournissent un nombre limité de grandeurs physiques avec une faible précision. Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développée par Zunger et al. [28-31] qui rend compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes.

Dans le cas général.

$$xAC(a_{AC}) + (x - 1)BC(a_{BC}) \rightarrow A_x B_{1-x} C(a_{eq}) \quad \text{IV.1}$$

Où, à l'équilibre, \mathbf{a}_{AC} et \mathbf{a}_{AB} sont les pas des réseaux parents AC et BC, \mathbf{a}_{eq} le pas réseau de l'alliage. Le réseau du composé AC est ensuite dilaté et celui de AB comprimé le pas du réseau a de l'alliage devient en fonction de x

$$\mathbf{a}(x) = A_x B_{1-x} C = x(\mathbf{a}_{AC}) + (x - 1)\mathbf{a}_{BC} \quad \text{IV.2}$$

Et le coefficient général de désordre (bowing b) se présente sous forme de la somme de trois contributions b_{VD} , b_{CE} et b_{SR} .

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad \text{IV.3}$$

b_{VD} La déformation du volume qui représente la réponse relative des structures de bandes des binaires AC et BC à une pression hydrostatique :

$$b_{VD} = \frac{E_{AC}(\mathbf{a}_{AC}) - E_{AC}(\mathbf{a})}{1-x} + \frac{E_{BC}(\mathbf{a}_{BC}) - E_{BC}(\mathbf{a})}{x} \quad \text{IV.4}$$

b_{CE} , représente l'échange de charge entre les deux composés AC et BC :

$$b_{CE} = \frac{E_{AC}(\mathbf{a})}{1-x} + \frac{E_{BC}(\mathbf{a})}{x} - \frac{E_{ABC}(\mathbf{a})}{x(1-x)} \quad \text{IV.5}$$

Et b_{SR} représente la relaxation de la liaison structurale de l'alliage qui mesure le changement lors du passage de l'alliage d'un état non relaxé :

$$b_{SR} = \frac{E_{ABC}(\mathbf{a}) - E_{ABC}(\mathbf{a}_{eq})}{x(1-x)} \quad \text{IV.6}$$

Tous les termes dans les équations IV.1 – IV.6 sont déterminés séparément à partir d'un calcul auto-cohérent de la structure de bandes. La résolution de ces équations exige la connaissance expérimentale du pas du réseau des composés AC et BC, ainsi que de la valeur de $a(x)$ calculée à partir de la relation IV.2, ce qui équivalent à l'application de la loi de Vegard [32] pour $x = 0.5$.

Dans le cas de Bernard et Zunger [33] considèrent un alliage du type $A_x B_{1-x} C$ la concentration est unique $x = 1/2$.

Les trois grandeurs constituant le bowing b (b_{VD} , b_{CE} et b_{SR}) sont calculées grâce à la connaissance des gaps des binaires et des alliages. La représentation générale de l'énergie du gap dépendante de la concentration x des alliages en termes de gap des composants binaires

$$E_{AC}(\mathbf{a}_{AC}) \quad E_{BC}(\mathbf{a}_{BC})$$

et du bowing b qui est donnée par :

$$E_{gABC} = x E_{gAC} + (1 - x) E_{gBC} - b x (1 - x) \quad \text{IV.7}$$

Nous remarquons que cette équation est quadratique en x .

Ainsi il apparait clairement que le paramètre de courbure (b) a deux origines physiques

x	PW	$E_{\text{cut total}}(\text{Ryd})$	RMT (a.u.)
-----	----	------------------------------------	------------

différentes : une origine chimique (b_{CE}) lié au transfert des charges, et une origine structurale ($b_{\text{VD}}, b_{\text{SR}}$) lié d'une part au désaccord de maille des paramètres du réseau des parents, et d'autres part de la relaxation structurale des alliages.

La première étape consiste à déterminer l'énergie de E_{cutoff} pour assurer la convergence de l'énergie totale E_{tot} et les paramètres constitutifs de la méthode.

La seconde est d'effectuer l'optimisation structurale des semi-conducteurs étudiés en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , ensuite on déterminera l'état fondamentale. Le procédé d'itérations est alors répéter jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge.

Les paramètres des réseaux à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation d'état de Murnaghan [3] donnée par :

$$E_{\tau}(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1}$$

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_{\tau}}{dV^2}$$

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

L'énergie structurale totale a été calculé d'une façon auto cohérente, nous avons calculé, automatiquement, l'énergie de E_{cut} (en Rydberg), le rayon du muffin-tin RMT (en unité atomique) pour chaque position atomique dans la région interstitielle et les fonctions de base (s, p, d) qui sont développées dans un nombre d'ondes plane (PW), ils sont récapitulés dans le tableau (IV.1).

0	12050	157.950	Cd: 2.50
			S: 2.40
0.25	65266	178.840	Cd: 2.44
			S: 2.64
			Te: 2.64
0.5	65266	168.441	Cd: 2.515
			S: 2.725
			Te: 2.725
0.75	65266	160.287	Cd: 2.578
			S: 2.793
			Te: 2.793
1	12050	125.786	Cd 2.634
			Te 2.854

Table IV.1: Le nombre d'onde plane PW, l'énergie de coupure (Ryd) et le rayon muffin-tin (RMT) (u.a) utilisés dans le calcul des binaires CdS et CdTe et leurs alliages.

IV.3. Propriété structural et électronique de l'alliages .

IV.3.1. Propriétés structurales des composés binaires CdS et $CdTe$ et leurs alliages.

Le calcul des propriétés structurales des éléments composants afin de déterminer, les paramètres de réseaux, les modules de compressibilités et leurs dérivées des éléments binaires CdS et $CdTe$ et leur alliages qui ont été effectués dans la phase zinc blende comme le montre la figure IV.1 en calculant l'énergie totale en fonction du volume V illustrés dans la figure IV.2.

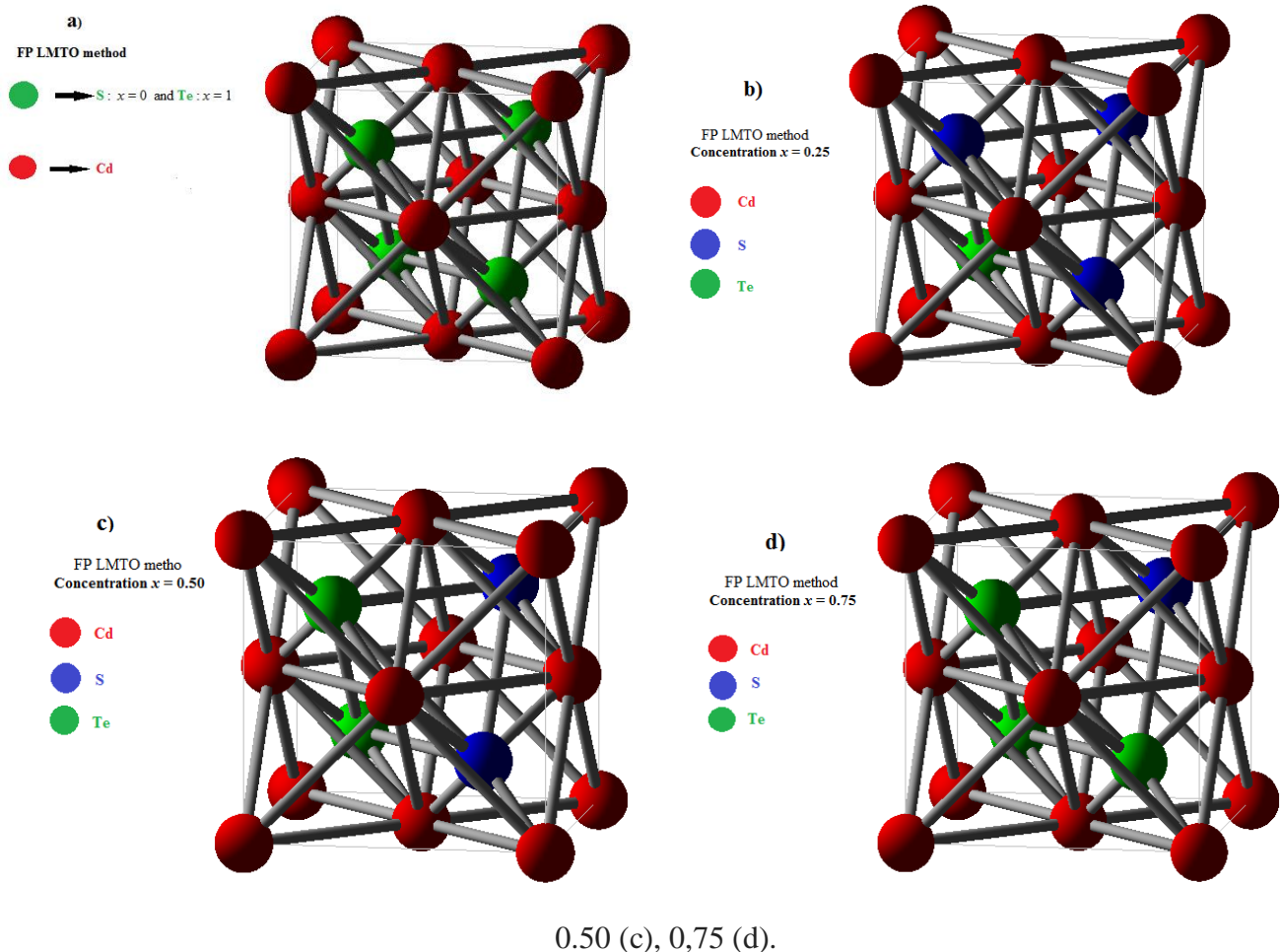


Figure IV1 : structure Crystal cubic de $CdS_{1-x} Te_x$. pour différentes composition.

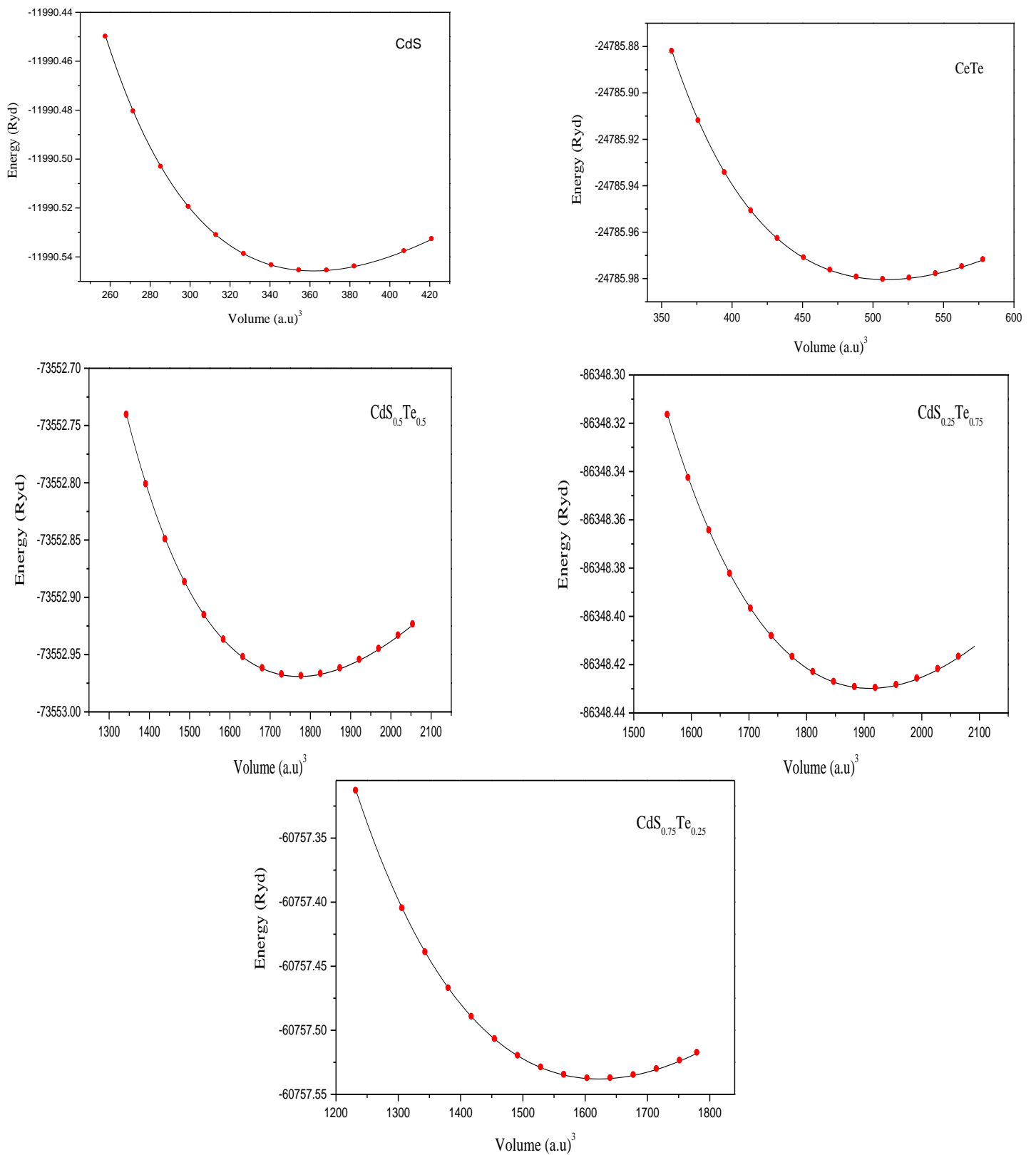


Figure IV.2: Énergie totale en fonction du volume de calcul on utilisant l'approximation GGA de l'alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ pour $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1.

A partir de l'ajustement des courbes de la figure IV.2 et à l'aide de l'équation de Murnaghan [3], nous avons calculé les propriétés structurales de l'alliage $CdS_{1-x}Te_x$ pour $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1 , les paramètres du réseau a_0 à l'équilibre et le module de rigidité.

x	Paramètre de maille (\AA)			Module de compressibilité B (GPa)		
	Nos calculs	Exp.	Autre cal.	Nos calculs	Exp.	Autre cal.
$CdS_{1-x}Te_x$						
0	5.986	5.82 ^a	5.896 ^b , 5.94 ^c , 5.81 ^d , 5.81 ^e , 5.95 ^f .	50.8	62 ^a	72.42 ^d , 64.63 ^e , 56.84 ^f
0.25	6.215		6.147 ^f	43.3		46.61 ^f
0.5	6.404		6.33 ^c , 6.325 ^f	38.2		41.6 ^c , 41.42 ^f
0.75	6.565		6.481 ^f	34.9		37.26 ^f
1	6.708	6.48 ^a	6.626 ^b , 6.48 ^d , 6.48 ^e , 6.631 ^f	33.2	44.5 ^a	44.5 ^c , 48.94 ^d , 41.76 ^e , 33.78 ^f

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (IV.2).

^aRef. [28], ^bRef. [30], ^cRef. [31], ^dRef. [19], ^eRef. [32], ^f Ref. [33].

Table IV.2: Calcul du paramètre de maille (a_0) et module de compressibilité (B) de l'alliage $CdS_{1-x}Te_x$ pour $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1 .

Les composés binaires CdS et $CdTe$ cristallisent dans la structure Zinc Blende (B3). Pour le binaire CdS le paramètre de réseau est de 5.98 \AA qui est en bon accord à 99% de la valeur expérimentale. Pour le binaire $CdTe$ le paramètre de réseau est de 6.708 \AA cette valeur est en accord de 97% si on la compare avec la valeur expérimentale. Pour le module de compressibilité, on a trouvé, pour CdS , la valeur de 50.8 GPa qui est en accord à 89% de la valeur expérimentale tandis que pour le $CdTe$ on a trouvé la valeur de 33.2 GPa qui est en accord à 84% par rapport à la valeur expérimentale. Les valeurs du module de compressibilité obtenues sont comparées à d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

Par ailleurs nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec d'autres littératures. Les figures (IV.2) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les ($CdS_{1-x}Te_x$ pour $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1 . Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation

d'état de Murnaghan [3] afin de calculer le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' .

Concernant l'alliage les résultats sont donnés dans le tableau IV.2.

On remarque que le paramètre de réseaux augmente lorsque la concentration de Cd augmente et contrairement pour le coefficient de compressibilité qui décroît lorsque la composition x diminue comme le montre les figures IV.3 et IV.4. On remarque que ce paramètre du réseau suit de près la loi de Vegard [34] pour le ternaire $CdS_{1-x}Te_x$ le caractère non linéaire apparaît et on s'écarte légèrement de la loi de Vegard. On note que les valeurs calculées obtenues sont comparées à d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

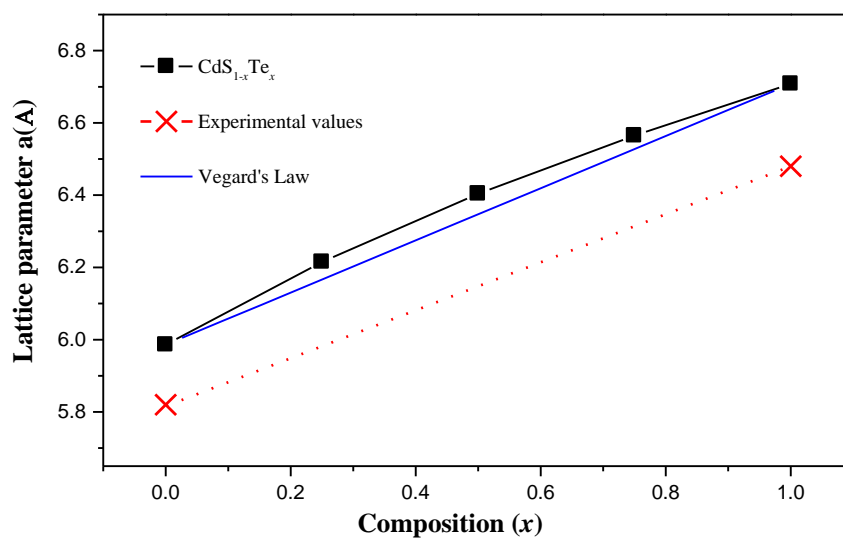


Figure. IV.3: Composition dependence of the calculated lattice constants (solid squares) of $CdS_{1-x}Te_x$ alloy compared with Vegard's prediction (dotted line).

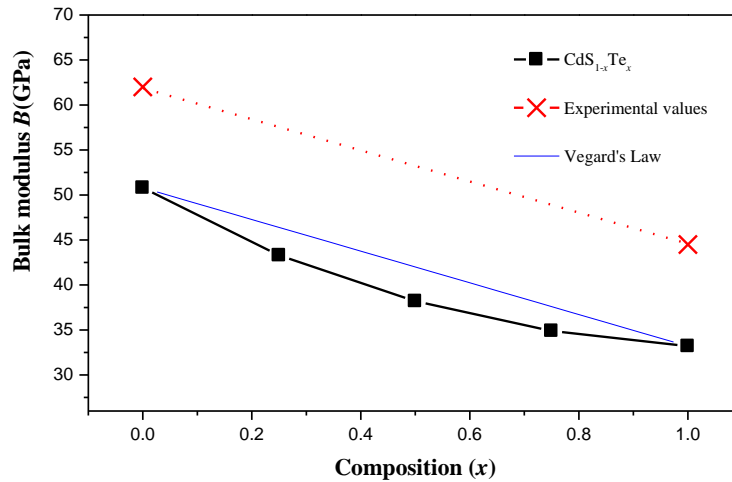


Figure. IV.4: Variation du module de compressibilité calculées par rapport à la concentration x de l'alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ (trait plein).

IV.3.2. Propriétés électroniques

En utilisant les paramètres d'équilibre qu'on a obtenus, les structures de bandes électroniques de l'alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ pour $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1 sont calculées le long des différentes directions de haute symétrie avec un calcul non relativiste par l'utilisation de l'approximation GGA. Les valeurs des énergies des bandes interdites (Gap) sont listées dans le tableau (IV.3).

IV.3.2.1. Les structures de bandes de l'alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ pour $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1 .

Le calcul des structures de bande de l'alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ pour $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1 en phase Zinc Blende le long de la haute direction de symétrie dans la zone de Brillouin à un volume d'équilibre sont montrés dans la figure IV.5 .

Les valeurs des niveaux d'énergie, aux points de hautes symétries, sont représentées dans le tableau IV.3 elles sont comparées avec celles d'autres littératures et les données expérimentales.

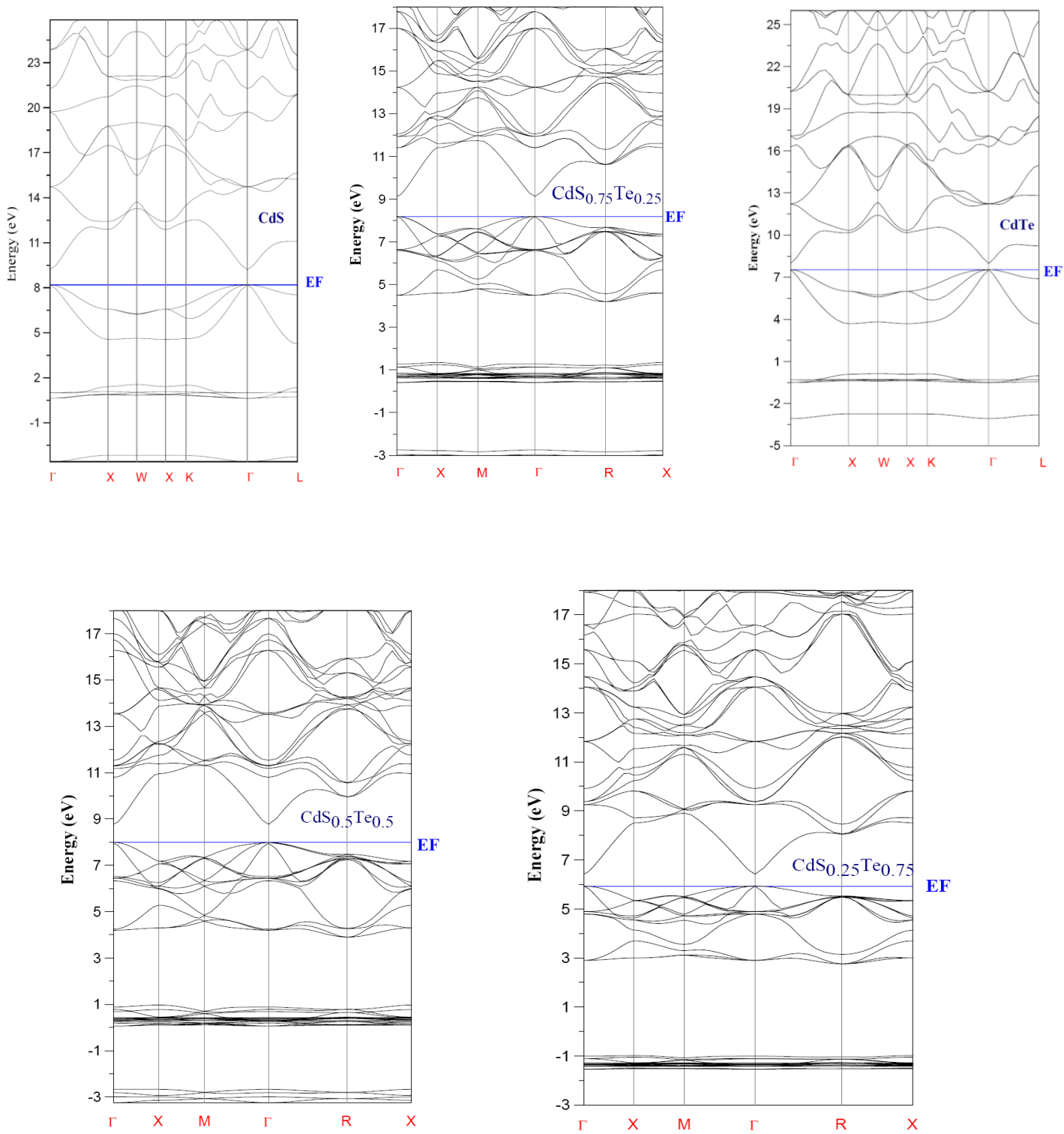


Figure. III.5: Structure de bandes du $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ pour $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1.

x		Energy gap (eV) (Γ - Γ)		Energy gap (eV) (Γ -X)
$\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$	Nos calculs	Exp.	Autre calcul .	Nos calcul
0	1.006	2.55 ^a	1.11 ^b , 1.45 ^c , 0.93 ^d , 1.22 ^d , 0.999 ^e , 1.8 ^e	4.186
0.25	0.879		0.873 ^e , 1.59 ^e	3.142
0.5	0.715		0.750 ^e , 1.39 ^e	2.873
0.75	0.480		0.657 ^e , 1.27 ^e	2.575
1	0.429	1.6 ^a	0.62 ^a , 1.88 ^c , 0.60 ^d , 1.32 ^d , 0.588 ^e , 1.087 ^e	2.636

Table IV.3: Energie du gap pour l'alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_{1-x}$ for $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 en fonction de la concentration x .

^aRef. [28], ^bRef. [30], ^cRef. [19], ^dRef. [32], ^e Ref. [33].

IV.3.2.2. La variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration

La figure IV.5 représente l'énergie de gap en fonction de la concentration, elles nous montrent que l'alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_{1-x}$ for $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 en phase (Zinc Blende) présent un gap indirect pour une concentration allant de 0 à 0.224 puis il devient un gap pour quelque soit la conscentration de Cd allant de 0 à 1. Ce qui nous montre le monde d'application de cet alliage dans le domaine optoélectronique.

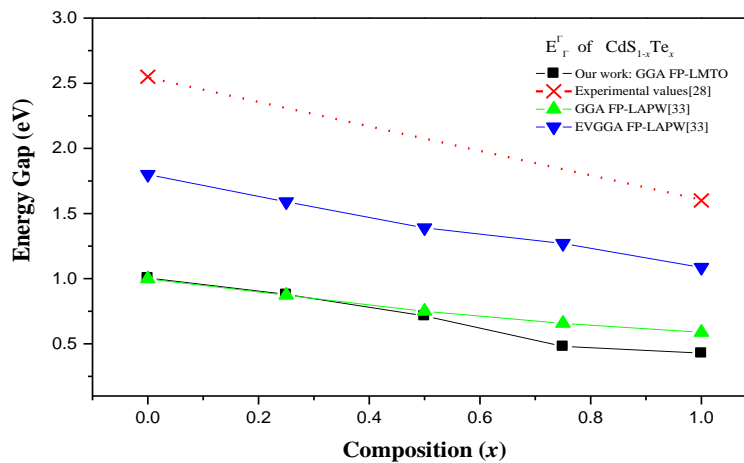


Figure. IV.5: Énergie du gap direct de l'alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_{1-x}$ for $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 en fonction de la concentration x .

IV.3.2.3. Calcul des paramètres de courbures (bowing) de alliage

Le bowing total est obtenu à partir de l'équation IV.3. Les résultats sont donnés dans les tableaux IV.4. On remarque que : le bowing total pour l'alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_{1-x}$ for $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 est principalement du à la contribution de l'échange de charge (CE), Cette dernière à une valeur importante pour les concentrations 0.25 et 0.5 la variation du bowing elle décroît rapidement de 0.25 à 0.5 puis croit aussi rapidement jusqu'à atteindre la concentration 0.75 . La contribution de relaxation reste presque stable tandis que la contribution de la déformation volumique est faible pour les trois concentrations.

x	Nos calculs	Autre calculs
0.25		
b_{VD}	-2.825	
b_{CE}	0.884	
b_{SR}	0.309	
b	-1.632	
0.5		
b_{VD}	-0.168	-0.126 ^a , -0.046 ^a
b_{CE}	-0.0925	0.179 ^a , 0.032 ^a
b_{SR}	0.272	0.120 ^a , 0.228 ^a
b	0.011	0.173 ^a , 0.214 ^a
0.75		
b_{VD}	2.075	
b_{CE}	-0.865	
b_{SR}	0.823	
b	2.033	

^aRef. [29].

Table IV.4: Décomposition du bowing optique des gaps direct de l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_{1-x}$ for $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1

IV.3.2.4. Les masse effective de alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_{1-x}$ for $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 .

Un électron dans la bande de conduction est caractérisé par une fonction d'onde qui est une somme de Bloch d'orbitales anti-liantes. En termes corpusculaires, c'est une particule dans un potentiel cristallin. On représente cette particule quasi-libre de charge $-e$ et de masse m_0 , par une quasi-particule libre de charge $-e$ et de masse m_e qu'on appelle masse effective de l'électron [36]. Considérons un cristal soumis à une différence de potentiel. Un électron de conduction du cristal est soumis d'une part à une force interne F_i résultant du champ cristallin, et d'autre part à une force d'origine externe F_e résultant du champ électrique appliqué au cristal. L'équation de la dynamique s'écrit pour cet électron

$$m_0 \frac{dv}{dt} = F_i + F_e$$

IV.8

On écrit que l'électron dans le cristal répond à la sollicitation de la force externe F_e , comme une quasi-particule de masse m_e dans le vide

$$m_e \frac{dv}{dt} = F_e \quad \text{IV.9}$$

La masse effective contient l'effet global du potentiel cristallin sur l'électron. Dans le réseau cristallin les fonctions propres électroniques sont des ondes de Bloch de la forme.

$$\psi_k = \sum_G C(k+G) \exp [i(k+G) \cdot r] \quad \text{IV.10}$$

Les fonctions d'ondes électroniques décrivant les électrons peuvent se mettre sous la forme d'une combinaison d'ondes progressives [35] :

Avec $E_k = \hbar\omega_k$

L'électron dans un état k est représenté par un paquet d'onde centré sur la pulsation ω_k . La vitesse de cet électron est égale à la vitesse de groupe du paquet d'ondes.

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad \text{IV.11}$$

Il est alors possible de montrer que le vecteur d'onde associé à l'électron obéit à l'équation suivante :

$$\hbar \frac{dk}{dt} = e \left[E + \frac{1}{c} \cdot v_g H \right] \quad \text{IV.12}$$

Par identification, on voit donc que le centre du paquet d'onde soumis à une force F décrit la structure de bandes en suivant la dynamique :

$$F = \hbar \frac{dk}{dt} \quad \text{IV.13}$$

L'approximation classique doit être remplacée par une approximation semi-classique. En pratique, il faut admettre que le paquet d'ondes s'étale sur plusieurs mailles du réseau direct. L'accélération de cet électron est alors donnée par

$$\gamma = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{dE}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \frac{dE}{dt} \quad \text{IV.14}$$

En mécanique classique, si une particule est soumise à une force F pendant un intervalle de temps dt , la variation de son énergie cinétique est donnée par

$$dE = F \cdot v_g \cdot dt \quad \text{Ou} \quad \frac{dE}{dt} = F \cdot v_g \quad \text{IV.15}$$

En portant l'expression (IV-13) dans l'expression de l'accélération on obtient compte tenu de (IV-9).

$$\gamma = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} (F \cdot v_g) = F \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad \text{IV.16}$$

soit, en explicitant les coordonnées de γ ,

$$\gamma_i = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j (F_j \frac{\partial}{\partial k_j}) \frac{\partial E_n(k)}{\partial k_i} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k_j \partial k_i} F_j \quad \text{IV.17}$$

Cette dernière relation relie linéairement, sous forme de relation matricielle, l'accélération

de l'électron à la force appliquée, et on peut remarquer qu'elle ressemble à l'équation fondamentale de la dynamique $\gamma = m^{-1} F$ à condition d'affecter à l'électron une « masse »

m^* telle que

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k_j \partial k_i} \quad \text{IV.18}$$

masse effective des électrons apparaît donc comme inversement proportionnelle à la dérivée seconde de la courbe de dispersion $E(k)$, c'est-à-dire à la courbure des bandes d'énergie dans l'espace des k . Au voisinage d'un minimum de la bande de conduction, c'est-à-dire dans la région du diagramme énergétique où sont localisés les électrons de conduction [36], la figure IV.6 représente les bandes pour un semi-conducteur pour des transitions directes et indirectes.

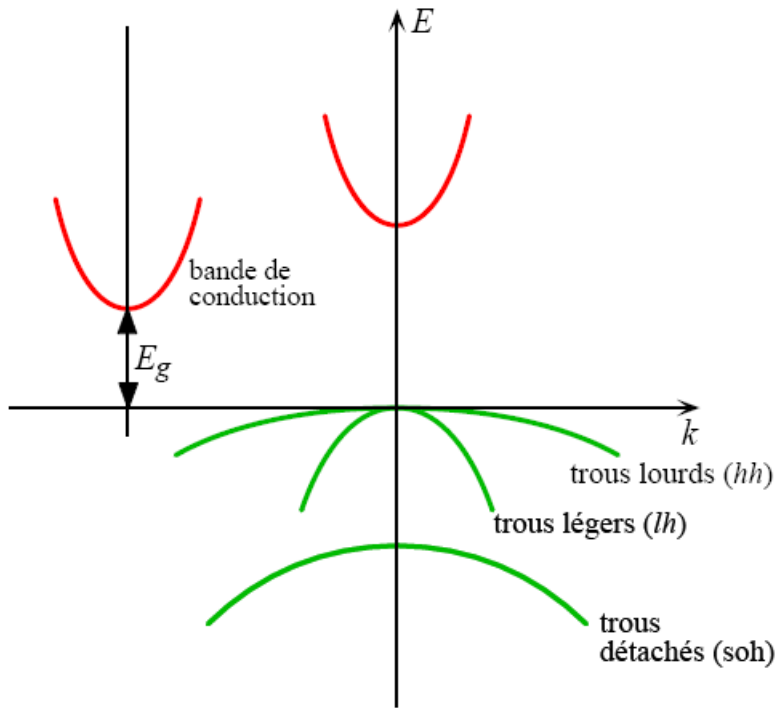


Figure IV.6 : Représentation simplifiée des limites de bandes pour un semi-conducteur à transition directe et indirecte.

Ce concept de masse effective est très utile puisqu'il permet de traiter la dynamique de l'électron quasi-libre dans un cristal en utilisant les lois de la mécanique classiques, à condition de remplacer la masse au repos de l'électron par sa masse effective. On peut interpréter cette grandeur comme représentant de toutes les interactions de l'électron avec son environnement cristallin [37].

Comme conclusion, on dit que la vitesse, l'accélération et la masse effective d'un électron dépendent donc de l'énergie d'interaction avec son environnement, donc de k .

La connaissance de la valeur de la masse effective de l'électron et du trou est indispensable dans la compréhension différentes propriétés physiques surtout les phénomènes de transport, les effets excitoniques dans un semi-conducteur sont d'un grand intérêt, par conséquent il est utile d'estimer les valeurs des masses effectives des trous et des électrons. Cette dernière peut être obtenue directement de la structure de bandes du matériau ou déterminer par la résonance cyclotron ou la mesure électro réflexion. L'approximation la plus simple, correspond à la dépendance parabolique de $E(k)$. Il est connu que pour les semi-conducteurs du type II-VI, au voisinage du minimum de la bande de conduction au point Γ ($k = 0$), la bande de conduction est parabolique et isotropique. La masse effective devient une quantité scalaire et

indépendante de la direction [38]. Les résultats des calculs des masses effectives des différents binaires et leurs alliages des électrons et des trous au voisinage des points X et Γ respectivement. La masse effective peut être calculée à partir de l'équation IV.23.

D'après nos recherches on n'a pas trouvé d'autres résultats des masses effectives concernant les alliages que nous avons étudiés donc, nos résultats peuvent servir comme référence.

x	m_e^*	m_{hh}^*	m_{lh}^*
$\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$			
0	0.00684	0.9363	0.00402
0.25	0.0486	3.5741	1.719
0.5	0.037	2.6963	1.311
0.75	0.071	0.00654	0.0187
1	0.00699	1.1178	0.695357

Table IV.5: Electron (m_e^*), heavy hole (m_{hh}^*) and light hole (m_{lh}^*) effective masses (in units of free electron mass m_0).

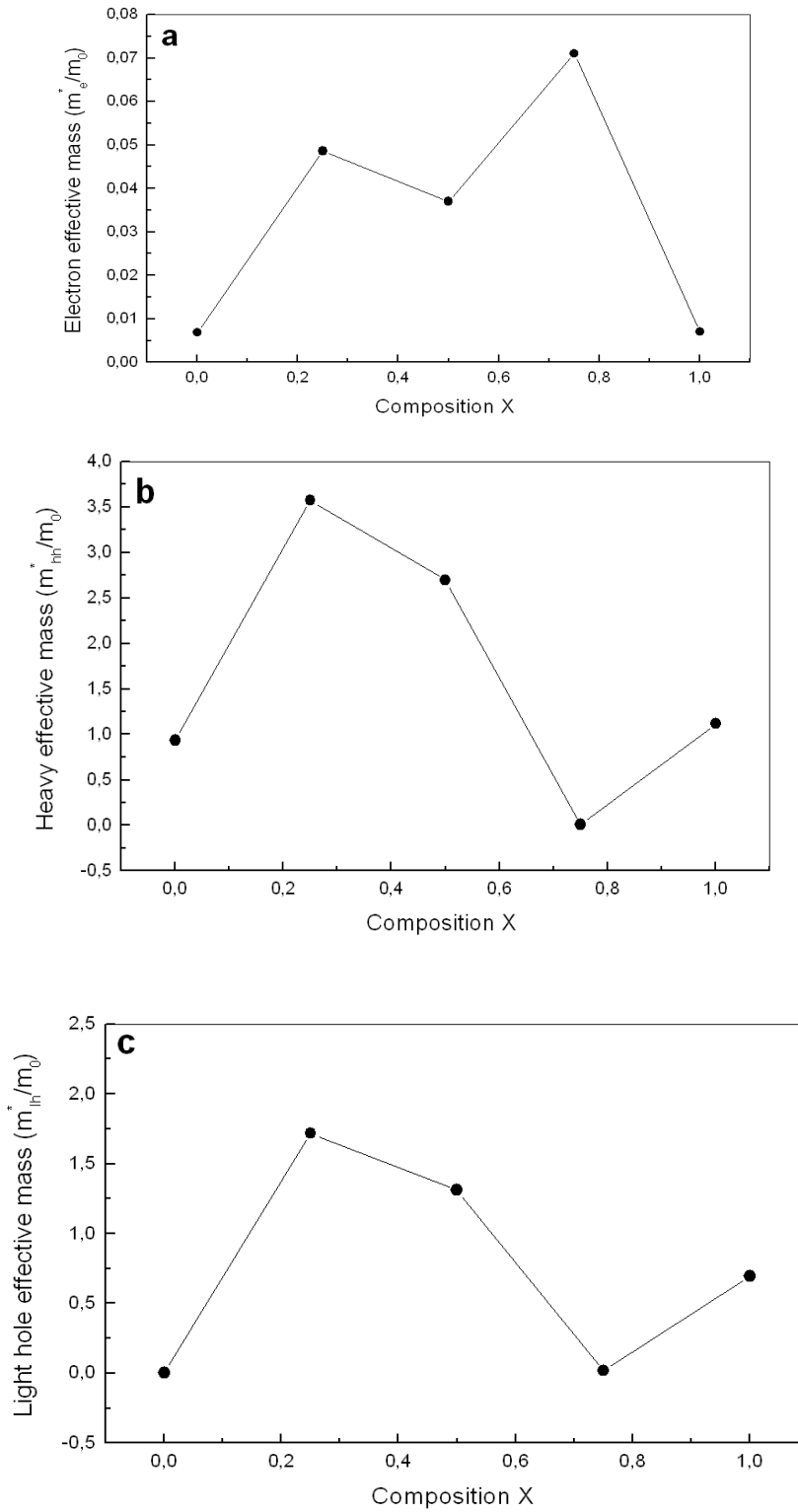


Figure IV.7: (a) Electron effective mass at point Γ . (b) Heavy hole effective mass (in units of free electron mass m_0) (c) Light hole effective mass at point Γ of $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ alloy as a function of composition x .

IV.3.2.5. Les propriétés thermodynamiques de alliage ternaire CdS_{1-x}Te_x for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 .

Afin d'étudier la stabilité de phase de l'alliage CdS_{1-x}Te_x, l'énergie libre de Gibbs de mélange $\Delta G_m(x, T)$ est calculée afin d'accéder à la T-x diagramme de phase et obtenir la température critique, T_c, pour la miscibilité. Plus de détails des calculs sont donnés dans ref. [46-48]. L'énergie libre de mélange, ΔG_m , pour les alliages peut être exprimée par:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{IV.19}$$

$$\Delta H_m = \Omega x(1 - x) \quad \text{IV.20}$$

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] \quad \text{IV.21}$$

ΔH_m et ΔS_m sont l'enthalpie et l'entropie de mélange, respectivement; Ω est le paramètre d'interaction et dépend de la matière, R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue. L'enthalpie de mélange d'alliages peut être obtenue à partir des énergies totales calculées comme suit:

$$\Delta H_m = E_{AB_{1-x}C_x} - (1 - x)E_{AB} - xE_{AC}, \quad \text{IV.22}$$

Où, $E_{AB_{1-x}C_x}$, E_{AB} et E_{AC} sont les énergies respectives de l'alliage AB_{1-x}C_x et les composés binaires AB et AC. Nous avons ensuite calculé ΔH_m pour obtenir Ω en fonction de la concentration. Le paramètre d'interaction augmente presque linéairement avec l'augmentation de x. D'un ajustement linéaire, nous avons obtenu:

$$\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x \longrightarrow \Omega(\text{Kcal/mol}) = 18.58 - 9.44 x \quad \text{IV.23}$$

Les valeurs moyennes de la x-dépendante (Ω) dans la gamme $0 < x < 1$ dérivé de ces équations pour l'alliage CdS_{1-x}Te_x est d'environ 13,86 kcal / mole. La plus grande enthalpie pour alliage CdS_{1-x}Te_x suggère une grande valeur Ω par conséquent, une plus haute température critique. En calculant la composition de la température, le diagramme de phase présente les zones de mixage stables, métastables et instables de l'alliage. À une température inférieure à la température critique T_c, les deux points binodale sont déterminés comme les points où la tangente commune touche les courbes ΔG_m . Les deux points spinodale sont déterminées comme les points où la dérivée seconde de ΔG_m est nul. Les courbes spinodaux et binodale des alliages sont esquissé la figure IV. 9.

Ainsi, nous avons calculé le diagramme de phase à l'aide des valeurs moyennes de la

compositions x –dépendante de Ω , d'où le diagramme de phase semble symétrique . Dans la Fig IV.8 , on observe une température critique T_c de 3616,4091 ° K La courbe spinodale dans le diagramme de phase marque la limite de solubilité d'équilibre , c'est à dire la lacune de miscibilité . Un alliage homogène est prévue pour des températures et des compositions ci-dessus de cette courbe. La vaste gamme entre les courbes spinodaux et binodale indique que l'alliage peut exister comme une phase métastable . Enfin , nos résultats indiquent que l'alliage $CdS_{1-x}Te_x$ est stable à haute température .

x	Nos Calculs				Autre.			
	FP-LMTO	Relation (7)	Relation (8)	Relation (9)	FP-LAPW Relation (9)	Relation (7) For $x = 1$	Relation (8)	Relation (8)
$CdS_{1-x}Te_x$								
0	1.991	3.218	3.460	3.244	2.47 ¹	3.224 ¹	3.446 ¹	3.249 ¹
0.25	1.913	3.329	3.539	3.331	2.41 ¹	3.335 ¹	3.542 ¹	3.336 ¹
0.5	1.968	3.505	3.640	3.452	2.44 ¹	3.464 ¹	3.61 ¹	3.426 ¹
0.75	2.192	3.872	3.786	3.645	2.57 ¹	3.58 ¹	3.676 ¹	3.498 ¹
1	2.399	3.983	3.818	3.689	2.88 ¹ 2.92 ²	3.681 ¹	3.719 ¹	3.553 ¹ 2.72 ³

¹ Ref. [33]GGA-FP-LAPW

² Ref. [34]VCA

³ Ref. [35]Exp

Tableau IV.5: Les indices de réfraction de $CdS_{1-x}Te_x$ pour différentes compositions x .

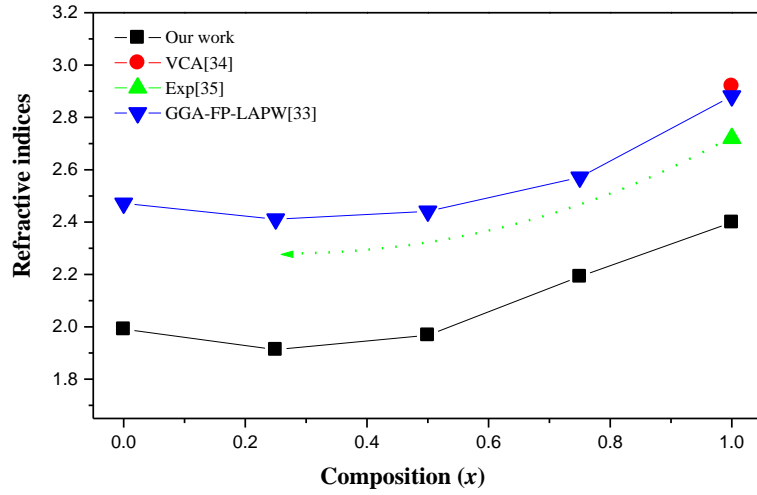


Figure IV. 8: Variation of the calculated refractive index versus x concentration of $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ alloy.

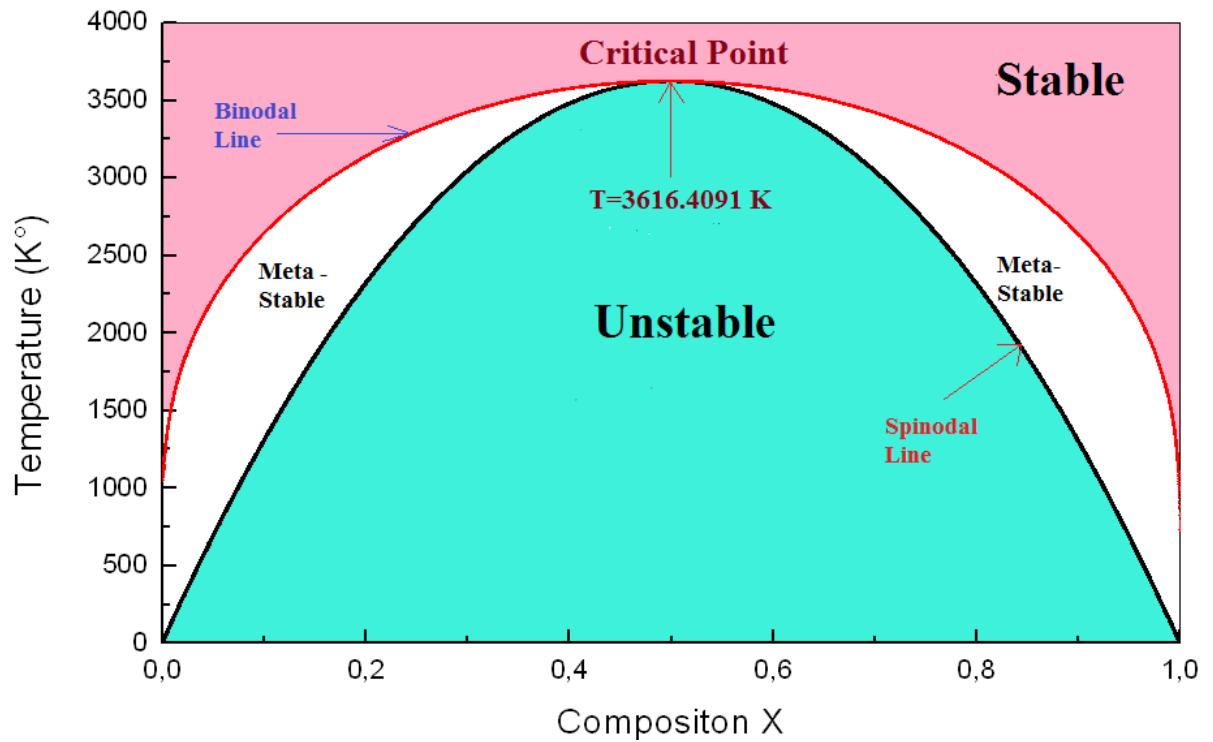


Figure IV.9: T - x diagramme de phase de l'alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$. La ligne noire: courbe spinodale, ligne rouge: courbe binodale.

References

- [1] C.E. Hurwitz, Appl. Phys. Lett. **8** (1966) 121.
- [2] F.H. Nicoll, Appl. Phys. Lett. **9** (1966) 13.
- [3] S. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B **62** (2000) 6944.
- [4] N. Benkhattou, D. Rached, B. Soudini, M. Driz, phys. stat. solidi (b) **241** (2004) 101.
- [5] Y. Al-Douri, Mater. Chem. Phys. **78** (2003) 625
- [6] M. Cote, O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. B **55** (1997) 13025.
- [7] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Loui, Phys. Rev. B **50** (1994) 10780.
- [8] Y. Al-Douri, Mater. Chem. Phys. **82** (2003) 49
- [9] Y. Al-Douri, Ali H. Reshak, H. Baaziz, Z. Charifi, R. Khenata, S. Ahmad, U. Hashim, Solar Energy **84** (2010) 1979
- [10] A. Tomasulo, M.V. Ramakrishna, J. Chem. Phys. **105** (1996) 3612.
- [11] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag, G. Merad, Phys. Lett. A **272** (2000) 113; A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, R.J. Needs, Rev. Mod. Phys. **75** (2003) 863.
- [12] A.E. Merada, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, Mater. Chem. Phys. **92** (2005) 333.
- [13] Y. Al-Douri, H. Baaziz, Z. Charifi, R. Khenata, U. Hashim, M. Al-Jassim, Renewable Energy **45** (2012) 232
- [14] A. S. Z. Lahewil, Y. Al-Douri, U. Hashim, N. M. Ahmed, Solar Energy **86** (2012) 3234.
- [15] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Physica B **373** (2006) 124.
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **45** (1992) 13244.
- [17] D.W. Lane, Solar Energy Materials & Solar Cells **90** (2006) 1169.
- [18] K. Wei, F.H. Pollak, J.L. Freeouf, D. Shvydka, and A.D. Compaan, J. Appl. Phys. **85** (1999) 7418.
- [19] D.A. Wood, K.D. Rogers, D.W. Lane and J.A. Coath, J. Phys.: Condens. Matter **12** (2000) 4433.
- [20] S. Ghemid, S. Oundadji, H. Meradji, S. Drablia, S. Labidi, Physics Procedia **2** (2009) 881.
- [21] G.P. Srivastava, G.L. Martins, A. Zunger, Phys. Rev. B **31** (1985) 2561; (1985) 2561; J.E. Bernard, A. Zunger, Phys. Rev. B **34** (1986) 5992.
- [22] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B **54** (1996) 16470.
- [23] S. Savrasov, D. Savrasov, Phys. Rev. B **46** (1992) 12181.

-
- [24] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhattou, M. Driz and B. Soudini, *Physica B* **337** (2003) 394.
- [25] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [26] P. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 16223.
- [27] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** (1944) 244.
- [28] O. Madelung, M. Schlz, H. Weiss, Landolt-Borstein (Eds.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 17, Springer, Berlin, 1982.
- [29] L. Vegard, *Z. Phys.* **5** (1921) 17.
- [30] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 174101.
- [31] S. Zerroug, F. Ali Sahraoui, N. Bouarissa, *Eur. Phys. J. B* **57** (2007) 9.
- [32] N.A. Noora, W. Tahir, F. Aslam, A. Shaukat, *Physica B* **407** (2012) 943.
- [33] S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji , F. El Haj Hassan, *Comp. Mater. Sci.* **48** (2010) 206.
- [34] L. Hannachi, N. Bouarissa, *Superlattices and Microstructures* **44** (2008) 794_801.
- [35] D.W. Palmer, www.semiconductors.co.uk.
- [36] S. N. Rashkeev and W.R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 165212.
- [37] G.P. Srivastava, G.L. Martins, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 2561; J.E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 5992.
- [38] W. Sargent, *Table of Periodic Properties of the Elements*, Sargent-Welch Scientific, Skokie, IL, 1980.

Conclusion générale

En résumé, et en premier lieu, nous avons étudié les propriétés des binaires CdS et CdTe ce qui nous montre que ces composés cristallisent dans la structure zinc blende.

En commençant par les propriétés structurales, nous avons calculé pour notre alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$, le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B' pour les trois concentrations ($x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$) et cela dans la structure cubique Zinc Blende suivant la loi de Vegard, on a trouvé une variation presque linéaire du paramètre du réseau avec la concentration ce qui montre l'importance de l'ordre dans ces alliages.

L'étude des structures de bandes électroniques, nous a permis de conclure que notre alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ présente un gap direct au point Γ pour les trois concentrations ($x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$).

Nous avons étudié ensuite le comportement du bowing chimique de notre alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ pour les trois concentrations ($x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$) en utilisant la technique de Zunger. On a constaté que la contribution chimique (transfert de charge) est plus importante que les effets de la structure et de la déformation volumique pour cet alliage ($\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$) dans le cas de la concentration x au voisinage de 0.75.

L'étude des propriétés optiques montre la faible dépendance non linéaire de l'indice de réfraction des alliages à concentration « x », nous notons aussi quand en partant de CdS à CdTe, la bande interdite de notre alliage augmente, et l'indice de réfraction diminue. Ceci est en accord avec l'équation mécanique quantique ($n(E_g)$) qui stipule que lorsque la bande interdite « E_g » augmente, l'indice de réfraction « n » diminue, et vice versa, mais pas de façon linéaire.

Finalement, on a étudié les propriétés thermodynamiques de notre alliage en calculant la température critique, et nous avons observé que cette température « T_c » égale à 3616,4091 ° K. Nos résultats indiquent que l'alliage $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ est stable à une température élevée.

En conclusion, Une étude théorique de la structure, électronique, optique et thermodynamique du ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ est étudiée par théorie d'ab initio FP LMTO dans

cette thèse. Nos résultats sont en bon accord avec ceux d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Nous avons étudié les paramètres de réseaux, le module de compressibilité, la largeur de bande interdite, l'indice de réfraction et de la fonction diélectrique en fonction de la composition x ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1). Une petite déviation de la constante de réseau de la loi de Vegard a été observée dans le ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$. La méthode FP-LMTO est utilisée pour calculer l'indice de réfraction en fonction de la composition x . L'enquête de la stabilité thermodynamique nous a permis de calculer la température critique $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ qui est de l'ordre $3616,4091$ ° K.

Conclusion générale

En résumé, et en premier lieu, nous avons étudié les propriétés des binaires CdS et CdTe ce qui nous montre que ces composés cristallisent dans la structure zinc blende.

En commençant par les propriétés structurales, nous avons calculé pour notre alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$, le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B' pour les trois concentrations ($x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$) et cela dans la structure cubique Zinc Blende suivant la loi de Vegard, on a trouvé une variation presque linéaire du paramètre du réseau avec la concentration ce qui montre l'importance de l'ordre dans ces alliages.

L'étude des structures de bandes électroniques, nous a permis de conclure que notre alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ présente un gap direct au point Γ pour les trois concentrations ($x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$).

Nous avons étudié ensuite le comportement du bowing chimique de notre alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ pour les trois concentrations ($x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$) en utilisant la technique de Zunger. On a constaté que la contribution chimique (transfert de charge) est plus importante que les effets de la structure et de la déformation volumique pour cet alliage ($\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$) dans le cas de la concentration x au voisinage de 0.75.

L'étude des propriétés optiques montre la faible dépendance non linéaire de l'indice de réfraction des alliages à concentration « x », nous notons aussi quand en partant de CdS à CdTe, la bande interdite de notre alliage augmente, et l'indice de réfraction diminue. Ceci est en accord avec l'équation mécanique quantique ($n(E_x)$) qui stipule que lorsque la bande interdite « E_g » augmente, l'indice de réfraction « n » diminue, et vice versa, mais pas de façon linéaire.

Finalement, on a étudié les propriétés thermodynamiques de notre alliage en calculant la température critique, et nous avons observé que cette température « T_c » égale à 3616,4091 ° K. Nos résultats indiquent que l'alliage $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ est stable à une température élevée.

En conclusion, Une étude théorique de la structure, électronique, optique et thermodynamique du ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ est étudiée par théorie d'ab initio FP LMTO dans

cette thèse. Nos résultats sont en bon accord avec ceux d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Nous avons étudié les paramètres de réseaux, le module de compressibilité, la largeur de bande interdite, l'indice de réfraction et de la fonction diélectrique en fonction de la composition x ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1). Une petite déviation de la constante de réseau de la loi de Vegard a été observée dans le ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$. La méthode FP-LMTO est utilisée pour calculer l'indice de réfraction en fonction de la composition x . L'enquête de la stabilité thermodynamique nous a permis de calculer la température critique $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ qui est de l'ordre $3616,4091$ ° K.

Résumé

En utilisant la méthode du premier principe , nous étudions les propriétés structurales , électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages semi-conducteurs $CdS_{1-x}Te_x$ utilisant approximation du gradient généralisé (GGA) pour l'échange - corrélation. Les propriétés de l'état sont déterminées pour les matériaux (CdS et CdTe) en phase cubique . Des quantités telles que les constantes de réseau et les modules de compressibilité d'intérêt sont calculés. Des comparaisons détaillées sont effectuées avec des données expérimentales et théoriques publiés et montrent généralement un bon accord . Les constantes de réseau calculés linéairement avec la composition (loi de Vegard) . Les origines microscopiques du paramètre de courbure ont été expliqués à l'aide des contributions de déformation de volume, transfert de charge et l'approche structurale de relaxation . L'indice de réfraction et la constante diélectrique optique pour les alliages d'intérêt ont été calculées en utilisant des modèles différents. En outre, la stabilité thermodynamique des alliages a été étudiée par le calcul des températures critiques des alliages.

Abstract

Using first-principle method, we investigate the structural, electronic, optical and thermodynamic properties of the $CdS_{1-x}Te_x$ semiconductor alloys using generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation potential calculation. The ground state properties are determined for the bulk materials (CdS and CdTe) in cubic phase. Quantities such as the lattice constants and bulk modulus of interest are calculated. Detailed comparisons are made with published experimental and theoretical data and show generally good agreement. The calculated lattice constants scale linearly with composition (Vegard's law). The microscopic origins of the bowing parameter were explained using the contributions from volume deformation, charge transfer and structural relaxation approach. The refractive index and optical dielectric constant for the alloys of interest were calculated by using different models. In addition, the thermodynamic stability of the alloys was investigated by calculating the critical temperatures of alloys.

ملخص

باستخدام المبدأ الأول، سندرس الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، البصرية والحرارية والترموديناميكية للسبائك و أشباه الموصلات باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) ل $CdS_{1-x}Te_x$ و ذلك من أجل إيجاد طاقة تبادل الارتباط . كل الخصائص بالنسبة لحالة المادة هي محددة بالنسبة ل CdS و CdTe و سبائكها في الحالة المكعبية . مثل ثابت شعيرية ومعامل الحجم . مقارنات مفصلة أجريت ما بين نتائجنا و البيانات التجريبية والنظرية المنشورة وتظهر توافق بشكل جيد. هذه الثوابت حسبة خطيا باستعمال قانون (Vegard). إن الأصول المجهرية للانحناءات شرحت باستخدام المساهمات من تشوهات الحجم ونقل وعملية التقلص و التمدد الهيكلية . و كذلك معامل الانكسار وثابت العزل الكهروضوئي لسبائك حسبت باستخدام نماذج مختلفة. بالإضافة إلى ذلك، فإن الاستقرار الحراري للسبائك تم تحقيقه باحتساب درجة الحرارة الحرجة لها .