

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Djilali LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL-ABBES



THESE DE DOCTORAT

Présentée par :

MIREF FOUZIA

Spécialité : *Sciences physiques*

Option : *Physique et chimie des Matériaux*

Intitulé

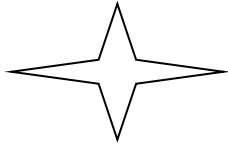
Contribution à l'étude des propriétés structurales électroniques et thermodynamiques de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ par la méthode du potentiel total-linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO).

Soutenue le : 09 /02 /2016

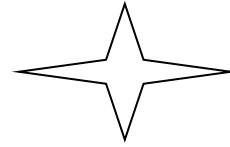
Devant le Jury composé de :

Président :	Mr. BOUHAFS Bachir	Prof. UDL-SBA
Directeur de thèse :	Mr. AMERI Mohammed	Prof. UDL-SBA
Examineurs :	Mr. LAZREG Abdelkader	MC-A- UDL-SBA
	Mr. FERHAT Mohamed	Prof. USTO Oran
	Mr. ARBOUCHE Omar	Dr. Univ. Saida
	Mr. Yarub Al-Douri	Prof. Univ. Perlis (Malaisie)

Année Universitaire : 2014/2015



REMERCIEMENTS



Je commence par Le Nom d'Allah le Clément et le Miséricordieux

Gloire à Allah Seigneur de l'univers

Salut et paix sur Le Prophète Muhammad

Je ne saurais débiter ce travail sans remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, physiquement ou moralement, m'ont soutenues et aidées dans l'accomplissement de ce travail.

J'adresse cependant, à titre personnel ma plus profonde gratitude à l'endroit de mon encadreur **M^R AMERI Mohamed**, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, pour le temps qu'il m'a accordé, son sérieux, se comporte comme un père pour nous en nous donnant des conseils et explications.

Je tiens à remercier **M^R BOUHAFS Bachir**, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. C'est pour moi un honneur qu'il a accepté de présider le jury.

J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à **M^R LAZREG Abdelkader** Maître de Conférence Classe A à l'université de Sidi Bel Abbes et **M^R ARBOUCHE** Docteur à l'université de Saida et **M^R FERHAT Mohamed** Professeur à l'université de l'USTO d'Oran. D'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à **M^R YARUB Al-Douri** Professeur à l'Université de Perlis (Malaisie), pour avoir accepté de participer à ce jury.

<i>figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Figure I.1</i>	<i>Principe variational</i>	<i>9</i>
<i>Figure I.2</i>	<i>Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental.</i>	<i>14</i>
<i>Figure II.1</i>	<i>Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $I=0$(lignes continues), $I=1$(tiret) et $I=2$(lignes pointillées).</i>	<i>26</i>
<i>Figure II.2</i>	<i>La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel.</i>	<i>28</i>
<i>Figure II.3</i>	<i>Une représentation qualitative des fonctions de base (LMTO) et (LAPW).</i>	<i>36</i>
<i>Figure III.1</i>	<i>Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées</i>	<i>43</i>
<i>Figure III.2</i>	<i>Variation de l'énergie totale du composé binaire CdS (Zinc blend) en fonction du volume en utilisant la LDA et la GGA.</i>	<i>50</i>
<i>Figure III.3</i>	<i>Variation de l'énergie totale du composé binaire CdSe (Zinc blend) en fonction du volume en utilisant la LDA et la GGA.</i>	<i>50</i>
<i>Figure III.4</i>	<i>Structure de bande du composé binaire CdS (Zinc blend) pour LDA et GGA.</i>	<i>54</i>
<i>Figure III.5</i>	<i>Structure de bande du composé binaire CdSe (Zinc blend) pour LDA et GGA.</i>	<i>54</i>
<i>Figure III.6</i>	<i>super cellule cubique de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ (a), $x=0.25$ (b), $x=0.50$ (c), $x=0.75$.</i>	<i>59</i>
<i>Figure III.7</i>	<i>Variation de l'énergie totale de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) en fonction du volume en utilisant la LDA et la GGA (Zinc blend).</i>	<i>60</i>
<i>Figure III.8</i>	<i>Variation du paramètre du réseau calculé en fonction de la concentration, en LDA et GGA, comparés à la loi du Vegard ($CdS_{1-x}Se_x$).</i>	<i>62</i>
<i>Figure: III.9</i>	<i>Variation du module de compressibilité calculé en fonction de la concentration, pour le ternaire ($CdS_{1-x}Se_x$) en LDA et GGA, comparés à la loi du Vegard.</i>	<i>62</i>
<i>Figure III.10</i>	<i>Structure de bande de l'alliage $CdS_{0.75}Se_{0.25}$ (zinc blend) : (a) à l'équilibre, (b) au paramètre du réseau moyen $a=a(x)$ pour la LDA et la GGA.</i>	<i>64</i>
<i>Figure III.11</i>	<i>Structure de bande de l'alliage $CdS_{0.5}Se_{0.5}$ (zinc blend) : (a) à l'équilibre, (b) au paramètre du réseau moyen $a=a(x)$ pour la LDA et la GGA.</i>	<i>65</i>
<i>Figure III.12</i>	<i>Structure de bande de l'alliage $CdS_{0.25}Se_{0.75}$ (zinc blend) : (a) à l'équilibre, (b) au paramètre du réseau moyen $a=a(x)$ pour la LDA et la GGA.</i>	<i>66</i>
<i>Figure III.13</i>	<i>Énergie du gap direct et indirect de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ (zinc blend) en fonction de la concentration x. pour l'approximation GGA</i>	<i>68</i>

Figure III.14	<i>Énergie du gap direct et indirect de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ (zinc blend) en fonction de la concentration x. pour l'approximation LDA</i>	68
Figure III.15	<i>Paramètre de courbure de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ en fonction de la concentration.</i>	71
Figure III.16	<i>Variation de la masse effective de trou léger en fonction de la concentration x, en LDA et GGA de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$.</i>	75
Figure III.17	<i>Variation de la masse effective de trou lourd en fonction de la concentration x, en LDA et GGA de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$.</i>	75
Figure III.18	<i>Variation de la masse effective des électrons en fonction de la concentration x, en LDA et GGA de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$.</i>	76
Figure III.19	<i>Variation de la capacité calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour CdS, CdSe et $CdS_{1-x}Se_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$)</i>	81
Figure III.20	<i>Variation de la température Debye en fonction de la température à différente pression pour CdS, CdSe et $CdS_{1-x}Se_x$ ($x=0.25,0.5,0.75$)</i>	82
Figure III.21	<i>Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour CdS, CdSe et $CdS_{1-x}Se_x$ ($x=0.25,0.5,0.75$) en utilisant la LDA et la GGA.</i>	83
Figure III.22	<i>Variation de l'énergie interne en fonction de la température à différentes pression pour CdS, CdSe et $CdS_{1-x}Se_x$ ($x=0.25,0.5,0.75$) en utilisant la LDA et la GGA.</i>	84
Figure III.23	<i>Variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température à différente pression pour CdS, CdSe et $CdS_{1-x}Se_x$ ($x=0.25,0.5,0.75$) en utilisant la LDA et la GGA.</i>	85

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Tableau III.1</i>	<i>Paramètres constitutifs de CdS, CdSe utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FPLMTO (1 u.a. = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV).</i>	<i>48</i>
<i>Tableau III.2</i>	<i>Propriétés structurales (paramètre du réseau a_0, module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0) des composés binaires CdS, CdSe.</i>	<i>51</i>
<i>Tableau III.3</i>	<i>Propriétés électroniques des composés binaires CdS, CdSe.</i>	<i>53</i>
<i>Tableau III.4</i>	<i>Paramètres constitutifs de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.</i>	<i>58</i>
<i>Tableau III.5</i>	<i>Propriétés structurales de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ (paramètre du réseau a_0, module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B'_0) pour l'approximation LDA et la GGA.</i>	<i>61</i>
<i>Tableau III.6</i>	<i>Energie du gap pour l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ (B3) en fonction de la concentration x.</i>	<i>67</i>
<i>Tableau III.7</i>	<i>calcul du bowing (b_{tot}) de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ et les trois contributions : déformation de volume (b_{VD}), échange de charge (b_{CE}) et relaxation structurale (b_{SR}).</i>	<i>70</i>
<i>Tableau III.8</i>	<i>Masses effectives de l'électron (m_e^*), trou léger (m_{lh}^*) et trou lourd (m_{hh}^*) (en unité de la masse d'électron libre m_0), de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ en LDA et GGA.</i>	<i>74</i>

Introduction générale.....	01
-----------------------------------	-----------

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de densité

I.1. Introduction.....	06
I.2 .Hamiltonien exact du cristal.....	06
I.3 .Le problème à N-corps.....	06
I.4 .Approximation de Born-Oppenheimer.....	07
I.5 .L'Approximation de Hartree.....	08
I.6 .Approximation de Hartree-Fock.....	08
I.7 .L'approximation de Thomas-Fermi.....	09
I.8 .Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	10
I.9 .Théorèmes de Hohenberg et kohn.....	11
I.10 .Equation de Kohn et Sham.....	13
I.11 .L'Approximation de la densité locale (LDA).....	15
I.12 .L'Approximation du gradient généralisé (GGA).....	15
Référence.....	17

Chapitre II

La méthode Potentiel total-linéaire des orbitales muffin-tin(FP-LMTO)

II.1. Introduction.....	19
II.1.2. Instruction de base.....	20
II.1.3. Fonctions de base.....	20
II.1.3.1 Sphères muffin-tin.....	21
II.1.3.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs.....	23

II.2. Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions).....	25
II.2.1 Propriétés de base.....	25
II.2.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	26
II.2.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....	27
II.3 Intégrales analytiques de deux centres.....	29
II.4 Développement autour d'un site.....	30
II.5 Augmentation dans la méthode.....	31
II.6 Matrices du chevauchement et Hamiltonien.....	32
II.7 La contribution d'échange et de corrélation.....	33
II.8 Les fonctions d'onde.....	33
II.9 Calcul de la densité de charge.....	34
II.10 Harmoniques sphériques.....	34
II.11 Augmentation LAPW et LMTO.....	35
II.12 Avantages et inconvénients de la méthode (FP-LMTO).....	37
Référence.....	39

Chapitre III

Les alliages de type semi-conducteurs

III .1 Introduction.....	42
III.2. Les alliages de type semi-conducteurs.....	43
III.3. Classification des alliages semi-conducteurs.....	44
III.4. Préparation des alliages	45
III. 5. Modélisation des alliages ternaire	45
III.6. L'intérêt technologique	46
III.7. Détail de calcul.....	46
III.8. Propriété des composés.....	47
III.8.1 Propriétés structurales des composés binaires CdS ,CdSe.....	47

III.8.2 Propriétés électroniques.....	52
III. 8.2 .1 Les structures de bandes des composés binaires CdS , CdSe.....	52
III. 9. Alliage ternaire CdS _{1-x} Se _x	55
III.9.1. Propriétés de liaison.....	55
III.9.2. La méthode du cristal virtuel (VCA).....	56
III.9.3. Méthode de calcul.....	56
III.9.4. Propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire CdS _{1-x} Se _x	58
III.9.4.1. Propriétés structurales de l'alliage ternaire CdS _{1-x} Se _x	58
III.9.4.2. Propriétés électroniques de l'alliage ternaire CdS _{1-x} Se _x	63
III.9.4.3. La variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration....	67
III.9.4.4. Calcul de paramètre de courbure (bowing) de l'alliage CdS _{1-x} Se _x	69
III.10. La masse effective des alliages ternaires.....	71
III.11. Propriétés thermodynamiques.....	76
III.11.1. la thermodynamique.....	76
Référence.....	86
Conclusion générale	90

Introduction générale

Introduction générale

La Physique des Matériaux a joué et continue à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs et les transducteurs requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées.

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et la technologie modernes. Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux semi-conducteurs qui sont rappelés à la base de nombreuses technologies de pointe en électronique, quantique, aérospatiale et énergie solaire. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance.

La combinaison de deux éléments chimiques ou plus quand cela est possible donne en général une nouvelle substance dont les propriétés sont tout à fait nouvelles. Ceci donne une latitude salubre aux chercheurs pour mettre au point de nouveaux matériaux ayant des qualités particulières recherchées.

Récemment, il y a un intérêt considérable pour les semi-conducteurs II-VI et leurs alliages dû à leur application dans les appareils photovoltaïques, comme cristaux électro-optiques et optoélectroniques et de leurs application à la réalisation récente de diodes lumière (LED à couleur verte basé sur CdTe). Cela a motivé plusieurs théoriciens à faire l'étude sur ces composés, leurs propriétés structurales et thermodynamiques dans cette famille et leurs alliages et réviser beaucoup de propriétés physiques fondamentales basé sur les calculs de l'Ab Initio. Les monochalcogénides à base

de cadmium ($Cdx : x=S, Se, Te$) sont des prototypes des semi-conducteurs II-VI se cristallisant dans la phase zinc blende et sont caractérisés par une bande interdite large et une isotropie optique. Ils sont considérés comme d'excellents candidats dans la technologie des dispositifs optiques, des mémoires optiques à haute densité, des conducteurs transparents, des dispositifs lasers solides, des photo détecteurs, des cellules solaires,...etc.. Des études théoriques et expérimentales ont été effectuées afin de déterminer leurs différentes propriétés physiques. Ces études montrent soit un désaccord soit une insuffisance pour certaines propriétés comme le spectre de la réflectivité et l'effet de pression sur les constants diélectriques.

Les semi-conducteurs II-VI tels que CdS, CdSe et CdTe sont de type zinc blende. Cette structure apparentée à celle du diamant (Si, Ge, etc...), est constituée de deux sous réseaux cubique à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre le long de la direction d'un quart de diagonale. Chaque sous- réseau étant occupé par les éléments d'un groupe donné soit II ou VI. Dans la structure zinc blende un atome de type donné est entouré de quatre atomes de l'autre type et forme avec ceux-ci des liaisons covalentes partiellement ioniques. Les composants modernes de l'électronique font intervenir la croissance de plusieurs matériaux ensembles selon des schémas et combinaisons plus en plus ou moins complexes selon le but à atteindre. Les propriétés physiques d'un solide sont en principe connues une fois sa structure électronique déterminée et plusieurs méthodes ont été élaborées pour la détermination de cette dernière.

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

Les simulations permettent surtout de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique en rendant par exemple visible la répartition des électrons ou la grandeur relative des différentes énergies en jeu (énergie cinétique, échange et corrélation, etc.).

Les simulations ab initio ont franchis depuis quelques années un nouveau pas ; précéder les expériences dans l'étude des matériaux ou systèmes moléculaires, ainsi que les systèmes bien réels

mais placés des conditions si extrêmes sont inaccessibles à l'expérience peut être abordé par les simulations numérique.

Dans ces études, les simulations quantiques sont utilisées comme des « microscopes théorique » pour étudier le comportement des atomes pendant les processus de synthèse.

Dans notre travail, la méthode de calcul utilisée est la méthode FP-LMTO (full potentiel Linear muffin-tin orbital) en basant 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). Elle est standard et largement utilisée comme approche pour l'étude des propriétés électriques des matériaux. Elle nous donne une 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 électron-électron 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 préciserons, 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 du gradient généralisé (GGA) a été mise en évidence pour résoudre les systèmes qui peuvent contenir plusieurs atomes par cellule unitaire.

Le premier travail est organisé en deux parties, la première est consacrée aux méthodes théoriques, alors que la deuxième partie est destinée à la discussion des résultats de notre calcul.

- Dans la première partie, nous présenterons le fondement de la DFT, les équations de Kohn et Shan, et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation. Nous rappelons le principe de la méthode FP-LMTO.
- La deuxième partie tous les calculs que nous avons effectués. nous y exposerons nos résultats et leurs interprétations.
- finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale résumant nos résultats les plus saillants.

Chapitre I:

Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1 Introduction :

La physique de la matière condensée, et la science des matériaux, sont concernées fondamentalement, par la compréhension et l'exploitation des Propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu, depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci, vient la reconnaissance, qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable, pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps, fortement interagissant, et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) [1] ; le progrès dépend du développement des techniques avec des approximations suffisamment précises. Ainsi, le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), avec l'approximation de la densité locale (LDA), a joué un rôle important dans la physique de la matière condensée. Les calculs du premier principe, basés sur la LDA ont démontré son efficacité et sa précision.

I.2 Hamiltonien exact du cristal :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires :

Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. La mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.1})$$

Ou E est l'énergie du système, H son Hamiltonien et ψ sa fonction d'onde .en principe, la solution de l'équation de Schrödinger avec le Hamiltonien permettrait de prédire toutes les propriétés du système en question : sa structure, c'est-à-dire la disposition des noyaux atomique, ses propriétés de transport électrique ou thermique, ect.

I.3 Le problème à N-corps :

L'équation de Schrödinger d'un système constitué par un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction s'écrit :

$$\hat{H}_{tot}[\Psi_{tot}(\{r_i\},\{R_I\})]= E_{tot}\Psi_{tot}(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (\text{I.2})$$

Avec E_{tot} et ψ_{tot} désignent respectivement l'énergie totale et la fonction d'onde totale du système. ψ_{tot} dépend des coordonnées de tous les électrons $\{r_i\}$ et de tous les noyaux $\{R_I\}$. H_{tot} désigne l'opérateur Hamiltonien du système qui tient compte de toutes les interactions dans le système.

L'équation (1.2) s'écrit explicitement :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{1}{2M_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j(j \neq i)} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j(j \neq i)} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} - \sum_i \sum_j \frac{1}{|r_i - R_j|} \right\} \Psi_{tot} = E_{tot} \Psi_{tot} \quad (1.3)$$

Ou les sommations sur i et j concernant les électrons et celle sur I et J concernant les noyaux. M_I et Z_I désigne respectivement la masse et le numéro atomique du $I^{ème}$ noyau. Les interactions intervenant dans (1.3) sont respectivement : l'énergie cinétique des électrons, l'énergie coulombienne d'interaction répulsive des électrons, l'énergie coulombienne d'interaction répulsive entre électrons, l'énergie coulombienne d'interaction répulsive entre noyau, et l'énergie coulombienne d'interaction attractive entre électrons et noyaux.

I.4 Approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mise au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [2] , on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.4)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{nn} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

I.5 L'approximation de Hartree :

L'approximation de Hartree a été proposée par Hartree en 1928 [3] . L'antisymétrie des fonctions d'ondes n'est pas prise en compte. L'énergie calculée par la méthode de Hartree

est plus petite que celle du système réel d'une valeur appelée énergie d'échange. Cette dernière exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde, c'est-à-dire le fait de changer deux électrons de position, car les électrons sont des fermions et ils obéissent donc à la statistique de fermi-Dirac.

I.6 Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [4], dite aussi méthode du champ auto-cohérent (self consistent en anglais), est une description dans laquelle les électrons sont des particules indépendantes obéissant au principe d'exclusion de Pauli.

En 1930 Slater et Fock ont introduit l'antisymétrisation de la fonction d'onde et ils ont justifié cette méthode par un principe variationnel. Cette approche étant numérique, elle nécessite des ordinateurs qui n'existaient pas dans les années trente et les calculs étaient faits à la main. Heureusement le père de Hartree, qui était à la retraite, adorait les calculs numériques et aidait son fils à effectuer les itérations.

Dans cette méthode on cherche la fonction d'onde de l'état fondamental comme déterminant de Slater (pour satisfaire l'antisymétrie de la fonction d'onde) construit sur des fonctions d'ondes individuelles. Ces fonctions d'onde individuelles sont en fait inconnues et la méthode consiste à les déterminer de manière à minimiser l'énergie totale. L'approximation de Hartree-Fock est donc une méthode variationnelle dans laquelle on cherche les fonctions d'onde individuelles qui conduisent à l'énergie de liaison la plus basse. Dans la pratique, on part d'un jeu de Z fonctions d'onde individuelles qui permettent de calculer un potentiel moyen auquel sont soumis les électrons. Ce dernier permet de calculer de nouvelles fonctions d'onde individuelles et ainsi de suite. On arrête lorsque la convergence est atteinte, c'est-à-dire lorsque l'énergie obtenue (ou le potentiel moyen) reste constante à la précision demandée. L'énergie obtenue pour l'état fondamental est supérieure à l'énergie que l'on obtiendrait si l'on était capable de résoudre exactement l'équation de Schrödinger.

Cette différence d'énergie est appelée énergie de corrélation pour rappeler qu'elle représente essentiellement la contribution des corrélations dues à la répulsion coulombienne entre les électrons qui n'est pas contenue dans le potentiel effectif. Il ne faudrait néanmoins pas penser que cette approche néglige toutes les corrélations entre électrons, elle tient très bien compte de celle qui résulte du principe d'exclusion de Pauli.

I.7 L'approximation de Thomas-Fermi :

Dans la théorie de Thomas-Fermi [5] toutes les contributions énergétiques dans l'Hamiltonien du système, sont exprimées en fonction de la seule densité $\rho(r)$. L'intérêt de l'utilisation de la densité $\rho(r)$ est qu'elle ne dépend que de trois coordonnées spatiales dans le cas de système sans spin et six coordonnées dans le cas d'un système avec spin (système magnétique). En effet, si l'on venait à décrire le système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons cette fonction dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin et $4N$ variables pour un système avec spin. Ce qui complique énormément les choses.

Une fonctionnelle est une fonction qui dépend de toutes les valeurs que prend une autre fonction. C'est donc une fonction d'une fonction.

Nous allons donc tenter de décrire l'énergie totale d'un gaz d'électron dans l'état fondamental comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E_0 \equiv E_0[\rho] \tag{I.5}$$

Si une densité fonctionnelle $\rho(r)$ quelconque est donnée, cette fonctionnelle permet de calculer explicitement l'énergie totale. Parmi toutes les densités possibles, il s'agit ensuite de trouver celle qui donne l'énergie totale la plus petite, autrement dit il faut minimiser la fonctionnelle sur l'ensemble des densités possibles (voir figure (I.1)).

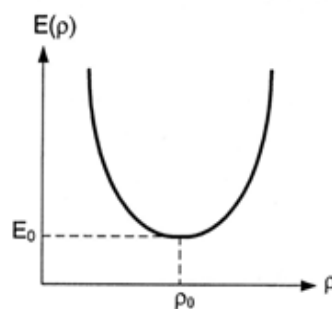


Figure I.1 : principe variationnel

La forme exacte de $E_0[\rho]$ n'est pas connue et l'efficacité de la méthode consiste à faire le choix le plus simple pour cette fonctionnelle.

La méthode de Thomas-Fermi a été surtout utilisée pour l'étude des propriétés des atomes isolés. Appliquées des systèmes presque uniformes comme les métaux, cette méthode donne de mauvais résultats car la fonctionnelle n'estime pas bien l'énergie cinétique.

I.8 Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en 1964 par Hohenberg et Kohn [6] et complétée par Kohn et Sham [7]. Elle consiste en réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et d'électrons les entourant, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. La théorie de la DFT constitue en principe une théorie exacte des effets de corrélations électroniques.

La détermination des propriétés électroniques d'un système à N électrons revient à la détermination de la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ où r_i représente la position de chaque électron i . La fonction d'onde est solution de l'équation de Schrödinger électronique $H\psi = E\psi$ où l'Hamiltonien H du système d'électrons (masse m_e et charge e) en interaction dans un potentiel externe $V^{ext}(\mathbf{r})$, les noyaux étant considérés comme fixes est la somme de trois termes :

$$H = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2}_T + \underbrace{\sum_i^N v(r_i)}_{V^{ext}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V^{ee}} \quad (I.6)$$

T : désigne l'énergie cinétique du système.

V_{ee} : Le potentiel d'interaction entre électrons

$V^{ext}(\mathbf{r})$: Le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux repérés par

l'indice α . $\psi(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}$.

La résolution de l'équation (1.1) devient très vite complexe en raison du terme d'interaction entre les électrons (V^{ee}).

I.9 Théorèmes de Hohenberg et kohn :

La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et kohn (1964) [6] , qui s'applique à un système à N électrons interagissant dans un potentiel externe $V^{ext}(\mathbf{r})$ et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

Théorème 1 : la densité électronique du système dans son état fondamental non dégénéré, détermine de manière unique, à une constante additive près, le potentiel externe $V^{ext}(\mathbf{r})$.

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi_{GS}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi_{GS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{I.7})$$

Donc d'après le théorème 1, la variable de base n'est plus la fonction d'onde mais la densité électronique.

Théorème 2 : il existe une fonctionnelle universelle de la densité, $F[\rho]$, indépendante du potentiel externe $V^{ext}(\mathbf{r})$, qui s'écrit :

$$F(\rho) = \left\langle \Psi_{GS}^{[\rho]} \left| T + V^{ee} \right| \Psi_{GS}^{[\rho]} \right\rangle = T[\rho] + V^{ee}[\rho] \quad (\text{I.8})$$

Où $T[\rho]$ et $V^{ee}[\rho]$ sont respectivement de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie total du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E \equiv E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} V^{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{I.9})$$

Et dont les propriétés sont :

1. la valeur minimal de $E[\rho]$, ou $\rho(\mathbf{r})$ est normalisée par

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N \quad (\text{I.10})$$

Est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (équation (I.7)). Donc la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise $F[\rho]$. cette propriété est aussi connue sous le nom de principe variationnel de Hohenberg et kohn.

2. la valeur minimal de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie total de l'état fondamental du système.

Le théorème de Hohenberg et kohn ont été énoncés pour des systèmes non polarisés en spin, mais leur extension à des systèmes polarisés en spin est immédiate : E et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin up et down :

$$E \equiv E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (\text{I.11})$$

Les deux théorèmes de Hohenberg et khon stipulent donc que si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$ et plus particulièrement l'expression analytique de $T[\rho]$, la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des N électrons en interaction.

En 1965, kohn et sham [6] ont en l'idée de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V^{ee}=0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales Ψ_i des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales Ψ_i :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.12})$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales Ψ_i :

$$T_S[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.13})$$

A partir de la densité (équation (1.20)), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (dite de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (\text{I.14})$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V^{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (\text{I.15})$$

Avec cette définition de l'énergie d'échange et de corrélation, le théorème de Hohenberg et khon dit que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V^{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{I.16})$$

Où la densité est définie par l'équation (1.12) .

1.10 Equation de Kohn et Sham :

Kohn et Sham ont appliqué un calcul variationnel pour minimiser l'énergie total de l'équation (1.16) , non pas par rapport à $\rho(\mathbf{r})$, mais par rapport aux orbitales. Ces orbitales sont orthonormales entre elles :

$$\int \Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (\text{I.17})$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{I.18})$$

Où les coefficients sont les multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de E (ρ) avec les contraintes d'orthonormalisation est ensuite donné par la solution de

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{eff}\right)\Psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij}\Psi_j \quad (\text{I.19})$$

Avec :

$$V^{eff}(\mathbf{r}) = V^{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.20})$$

Comme le potentiel $V^{eff}(\mathbf{r})$, appelé potentiel de Kohn-sham, est réel, le Hamiltonien effectif de l'équation (1.1) est hermitique. Donc la matrice ε_{ij} est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les équations de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{eff}\right)\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (\text{I.21})$$

Les orbitales et énergies propres qui figurent dans les équations de Kohn-sham (I.21) sont dites de Kohn-sham et sont obtenues par une résolution auto-cohérente (self-consistante). La minimisation de l'énergie totale du système se fait en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-sham.

Ce sont en fait des équations de Schrödinger, dans les solutions sont des orbitales mono électroniques. après la résolution de l'équation (I.21), l'énergie total de son état fondamental est donnée par :

$$E_0 = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (\text{I.22})$$

La DFT est une théorie exacte dans la mesure où elle minimise l'énergie totale (équation (I.17)) est aussi la densité du système de N électrons en interaction. Mais bien qu'exacte, à ce stade cette théorie est inutile car on ne sait pas exprimer le potentiel d'échange et de corrélation qui apparaît dans l'équation (I.20) sous la forme :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.23})$$

Dans la procédure auto-cohérente, on commence par une estimation initial de la densité de charge $\rho_0(\mathbf{r})$, ce qui permet d'évaluer le potentiel effectif à l'aide de l'équation (I.20). La résolution de l'équation (I.21) permet d'obtenir les orbitales de Kohn-sham sur la base des quelles une nouvelle densité de charge est calculée. Cette procédure est répétée jusqu'à ce qu'une convergence soit atteinte (voir figure (I.2)).

Les équations de Kohn-sham permettent d'obtenir la densité de charge et l'énergie d'un système dans l'état fondamental, seulement si l'on connaît de manière précise la fonctionnelle $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ d'échange et corrélation.

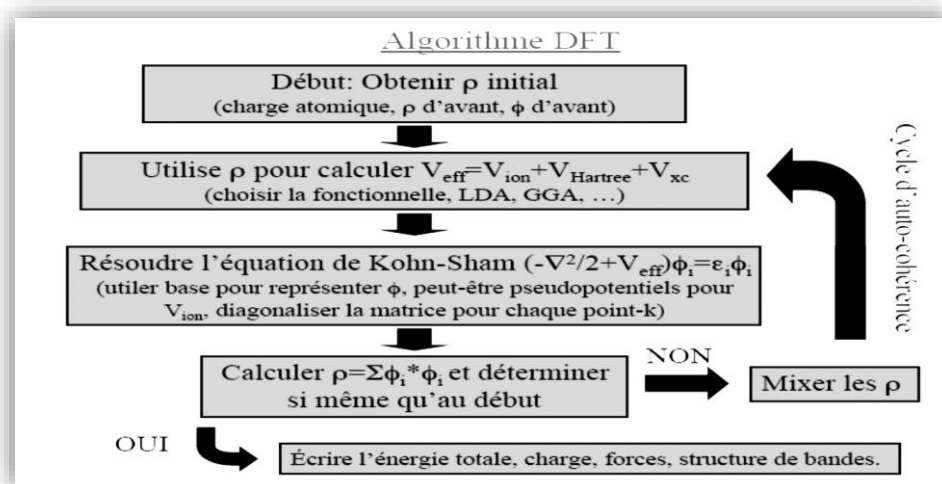


Figure I.2 : Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental.

I.11 L'approximation de la densité locale (LDA) :

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 $\rho(\mathbf{r})$; 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 :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{I.24})$$

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)*, où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

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

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

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{I.26})$$

ε_x est l'énergie d'échange et 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 [8] , Ceperly et Alder [9] , Perdew et Zunger [10] , Kohn et Sham [7] , Hedin et Lundqvist [11] et Perdew et Wang [12] .

I.12 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la *LDA* a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la *LDA* reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{I.27})$$

$f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$ Étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [13], et Perdew et al. (1996) [14]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [15] et Perdew [16].

Référence :

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) **123**, 714 (1929).
- [2] M.Born, J.R.Oppenheimer, Ann.Phys.87, 457(1927)
- [3] D.R.Hartree, Proc.Combridge philos.Soc.24, 89(1928)
- [4] V.Fock, Z.phys.61, 126(1930); 62,795(1930)
- [5] L.H. Thomas, « *The calculation of atomic field* », Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., vol. 23, **1927**, p. 542-548 E. Fermi, « *Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome* », Rend. Accad. Naz Lincei, vol. 6, **1927**, p. 602-607
- [6] p.Hohenberg and W.Kohn, phys.Rev.136, B864 (1964)
- [7] W.Kohn L.J.Sham, Phys.Rev .136, B1133 (1965)
- [8] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [9] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [11] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [13] 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).
- [14] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [16] J. P. Perdew in '*Electronic Structure of Solids*', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).

Chapitre II:

Introduction à la méthode FP-LMTO

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 [1] 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 [4] 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.1.2 Instruction de base :

On suppose que l'espace cristallin soit 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 :

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^l Y_L(\mathbf{r}) \quad (\text{II.1})$$

$$V_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^l Y_L(\mathbf{r}) \quad (\text{II.2})$$

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

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.3})$$

$$\psi_{k\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) \quad (\text{II.4})$$

et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{Lk\tau}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{L'k'\tau'}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.5})$$

II.1.3 Fonction de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) SR 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 termes 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 : $(-\nabla^2 - \varepsilon)\mathbf{f}(\mathbf{r}, \varepsilon)$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = \mathbf{k}_v^2$. En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $\mathbf{k}_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnel 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 potentiel) 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 :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \quad (\text{II.6})$$

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad (\text{II.7})$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^H$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_ν et ϕ'_ν avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.1.3.1 Sphères Muffin-tin :

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) \quad (\text{II.8})$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) = -\sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(\mathbf{k}) \quad (\text{II.9})$$

Pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau'L\tau}^k$ se stabilisent et la valeur de

$$\gamma_{l'\tau'} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)}, \quad \text{alors la relation devient :}$$

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(\mathbf{k}) \quad (\text{II.10})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que, où est une combinaison linéaire de $\sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau})$ de ϕ_v et ϕ'_v 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 :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}^H(\mathbf{r}_{\tau})\gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(\mathbf{k}) \quad (\text{II.11})$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_{\tau'}) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(\mathbf{k}) \quad (\text{II.12})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, E_v) + b_{lk\tau}^H \phi'_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, E_v) \quad (\text{II.13})$$

$$\Phi_{Lk\tau}^T(\mathbf{r}_{\tau}) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, E_v) + b_{lk\tau}^J \phi'_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, E_v) \quad (\text{II.14})$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W\{\phi'_{vlk\tau} H_{lk\tau}\} \quad (\text{II.15})$$

$$b_{lk\tau}^H = +W\{\phi_{vlk\tau} H_{lk\tau}\} \quad (\text{II.16})$$

$$a_{lk\tau}^J = +W\{\phi'_{vlk\tau} j_{lk\tau}\} \quad (\text{II.17})$$

$$b_{lk\tau}^J = +W\{\phi_{vlk\tau} j_{lk\tau}\} \quad (\text{II.18})$$

Avec $W_{f,g} = S^2(\mathbf{f}'\mathbf{g} - \mathbf{f}\mathbf{g}')$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{lk\tau}$. Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_{\tau}} \phi_{lk\tau}^2(\mathbf{r}) r_{\tau}^2 d\mathbf{r}_{\tau} = W\{\phi'_{vlk\tau} \phi_{vlk\tau}\} = 1 \quad (\text{II.19})$$

$$\int_0^{S_{\tau}} \phi'_{vlk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \phi_{vlk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) r_{\tau}^2 d\mathbf{r}_{\tau} = 0 \quad (\text{II.20})$$

II.1.3.2 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

$\tilde{\mathbf{H}}_{k\tau L}$. La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{\chi}_{kRL}^K\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^K(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{H}}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau} - \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\chi}_{Lk\tau}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (\text{II.21})$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $\mathbf{H}_{kL}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_{lk}(\mathbf{r}) i^l \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r})$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $\mathbf{H}_{kL}(\mathbf{r})$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $\mathbf{H}_{kL}(\mathbf{r})$ 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 [5], 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 . Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [7]. 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 [3]. Par contre S. Savrasov [2] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [8]. A lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)\tilde{\mathbf{H}}_{Lk\tau}(\mathbf{r}) = \mathbf{a}_l \left(\frac{r}{s}\right)' e^{-r^2\eta^2 + k^2/\eta^2} i^l \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.22})$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre \mathbf{a}_l est une constante de normalisation telle que $\mathbf{a}_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} S^{2l+1} / (2l - 1)!!$. 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 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 $\tilde{\mathbf{H}}_{Lk\tau}(\mathbf{r})$ peut être calculée suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{\mathbf{H}}_{Lk\tau}(\mathbf{r}) = \frac{(2S)^{2l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} r^l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2\xi^2+k^2/4\xi^2} d\xi \quad (\text{II.23})$$

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

$$\tilde{\mathbf{H}}_{Lk\tau}(\mathbf{r}) = \frac{2 S^{l+1}}{\pi(2l-1)!!} \int_0^{\infty} k^2 dk J_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2-k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (\text{II.24})$$

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

$$\tilde{\chi}_{l\mathbf{k}\tau}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{4\pi S_R^{l+1} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^l}{\Omega_c(2l-1)!! |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - K^2} \times e^{(K^2-|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2)/4\eta_{RI}} Y_L(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (\text{II.25})$$

Où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{RI} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire $\tilde{\mathbf{H}}_{kl}(S_R)/\tilde{\mathbf{H}}_{kl}(S_R) = \mathbf{1} + \delta$. 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.2 Fonctions lisses de Hankel de base « 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.2.1 Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [9,10] peut être prise de la figure (I.2) . 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 le 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.

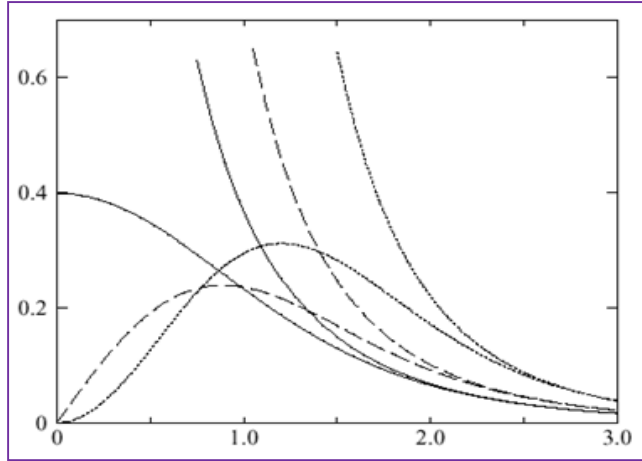


Figure II.1 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes Continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-1$ et le rayon Lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction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

II.2.2 Formalismes 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 $h_0(\mathbf{r}) = e^{-k\mathbf{r}}/\mathbf{r}$ où \mathbf{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 :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(\mathbf{r}) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II.26})$$

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, $h_0(\mathbf{r})$ 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 :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(\mathbf{r}) = -4\pi g_0(\mathbf{r}) \quad (\text{II.27})$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(\mathbf{r}) = C \exp(-r^2/R_{sm}^2)$, 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 $g_0(\mathbf{r})$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lisse ment et se

comporte comme une constante r^l 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 obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(\mathbf{r}) = r^l Y_L$ 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 $g_0(\mathbf{r})$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(\mathbf{r}) = y_L(-\nabla)h_0(\mathbf{r})$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(\mathbf{r}) \quad (\text{II.28})$$

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 [10].

.2.3 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 (I.3), 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 :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(\mathbf{r})V(\mathbf{r})H_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II.29})$$

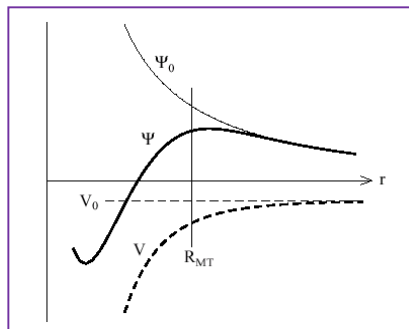


Figure II.2 : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir 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.3 Intégrales analytiques de deux centres :

Dans ce qui a précédé, il a été expliqué comment les fonctions lissées de Hankel aident à évaluer les éléments de la matrice du potentiel interstitiel plus efficacement. Au cours d'un calcul, nous avons besoin également des éléments de la matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique et des intégrales du chevauchement. L'avantage principal des fonctions lissées de Hankel, c'est l'évaluation analytique de ces intégrales. En fait, la plupart des intégrales de deux-centres impliquant ces fonctions ainsi que les gaussiennes peuvent être obtenues fondamentalement de la même manière. L'idée utilisée est celle de l'égalité de Parseval :

$$\int \hat{f}(\mathbf{r}) * \hat{f}_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}(\mathbf{q}) * \hat{f}_2(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad (\text{II.30})$$

et l'expression explicite pour la transformée de Fourier d'une fonction lissée de Hankel $\mathbf{H}_L(\mathbf{r})$ située à certain emplacement \mathbf{R} :

$$\hat{\mathbf{H}}_L(\mathbf{q}) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q^2} e^{\gamma(\varepsilon - q^2)} \mathbf{y}_L(-i\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \quad (\text{II.31})$$

Où $\gamma = \mathbf{R}_{sm}^2/4$ est le quart du carré du rayon lisse. Quand les deux expressions sont multipliées ensemble, le résultat peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme de base, combinée avec des puissances additionnelles q^2 résultant de la factorisation de Clebsh-Gordon du $\mathbf{y}_L(-i\mathbf{q}) * \mathbf{y}_L(-i\mathbf{q})$. Ainsi le facteur de phase est $\exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)]$, le résultat final est que l'intégrale désirée peut être exprimée comme une somme des fonctions lissées de Hankel, évaluée pour le vecteur reliant les deux emplacements. Les puissances supplémentaires de q^2 signifient que les fonctions $\Delta\mathbf{H}_L$, $\Delta\mathbf{H}_L^2$... sont aussi nécessaires. En outre, l'expression résultante pour les intégrales de deux-centres est également valide pour les fonctions moléculaires et de Bloch-additionnées. La

seule différence est que les fonctions de Bloch sont aussi substituées dans l'expression analytique finale. En plus de la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta$ aussi bien que des intégrales de Coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière.

II.4 Développement autour d'un site :

Afin d'accomplir une augmentation, il faut augmenter la fonction lisse de Hankel autour de certain points de la cellule unité. Plus loin du centre la fonction lissée de Hankel est égale à la variante non lissée et le développement de la constante de structure qui peut être employée est bien connu pour les fonctions de Hankel standard. Sur la sphère centrale la fonction est donnée par sa définition. Elle est pour des emplacements près de la sphère centrale, telles que les atomes proche-voisins. Ici la fonction commence à se courber au dessus où le développement de la fonction standard ne l'explique pas.

Ce problème est résolu comme suit, une fonction gaussienne est définie $G_{kL}(\mathbf{r})$ en appliquant des opérateurs différentiels à la fonction $g_0(\mathbf{r}) = C \exp(-rR_{sm}^2)$:

$$G_{kL}(\mathbf{r}) = \Delta^k y_L(-\nabla) g_0(\mathbf{r}) \quad (\text{II.32})$$

Il faut construire des polynômes bi-orthogonaux à ces fonctions, c'est à dire, un ensemble de polynômes $P_{kL}(\mathbf{r})$ avec la propriété suivante :

$$\int G_{kL}(\mathbf{r}) P_{k'L'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{kK'} \delta_{LL'} \quad (\text{II.33})$$

En fait, il s'avère que P_{kL} est juste G_{kL} divisé par $g_0(r)$ multiplier par une constante de normalisation. Pour développer une fonction arbitraire $f(\mathbf{r})$ comme une somme de P_{kL} , chaque coefficient doit être calculé par l'intégral de $f(\mathbf{r})$ avec le gaussien correspondant :

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{kL} A_{kL} P_{kL}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.34})$$

Où

$$A_{kL} = \int f(\mathbf{r}) G_{kL}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.35})$$

Ce développement, une fois tronqué à certaine petite valeur de k , est considérablement plus précis que les séries de Taylor. Parce que le développement converge lisse ment vers $f(\mathbf{r})$ dans la rangée où $g_0(r)$ est plus grande que d'autres termes qui sont incluses. Quand $f(\mathbf{r})$ est une fonction lissée de Hankel n'importe où dans l'espace, les intégrales définissant

les coefficients d'expansion peuvent être faites analytiquement ceci assure le développement local désiré.

Le développement est utilisé dans différentes étapes, le plus en évidence c'est d'augmenter les fonctions d'enveloppe. Notez que dans cette procédure, il y'a deux paramètres distincts qui influent sur l'exactitude de l'expansion. En choisissant une coupure p_{max} pour les termes dans l'expansion, la fonction radiale est représentée comme un polynôme d'ordre p_{max} . La rangée sur laquelle l'expansion est exacte et déterminer en lissant le rayon R_{sm} de la projection gaussienne G_{kL} . Quand le choix de R_{sm} est plus grand, le développement peut être utilisé sur une partie plus grande de l'espace mais ne sera pas globalement précis pour la même valeur de p_{max} . Choisisant R_{sm} dans le voisinage d'un tiers du rayon muffin-tin donnera habituellement une expansion raisonnable dans la sphère muffin-tin.

II.5 Augmentations 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 pseudo potentielle 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 [2], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lisse ment 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 [11] 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-MD)

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

$$\mathbf{H}_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = \mathbf{H}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + \mathbf{H}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 \mathbf{O}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + \mathbf{V}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{II.36})$$

$$\mathbf{O}_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = \mathbf{O}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + \mathbf{O}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} \quad (\text{II.37})$$

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 :

$$\mathbf{H}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | -\nabla^2 - V^{MT} | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \quad (\text{II.38})$$

$$\mathbf{O}_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \quad (\text{II.39})$$

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 :

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(\mathbf{r}_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(\mathbf{r}_{\tau})i^L Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(\mathbf{r}_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \quad (\text{II.40})$$

Alors :

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau})]^2 \quad (\text{II.41})$$

Où :

$$[\delta\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad (\text{II.42})$$

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

$$V_{\tau}^{xc}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(\mathbf{r}_{\tau}) i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad (\text{II.43})$$

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

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}; \quad \eta^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad (\text{II.44})$$

II.8 Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation (II.45) 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.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{L\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_{\tau}) \quad (\text{II.45})$$

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

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{L\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \quad (\text{II.46})$$

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 :

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'k'\tau'} S_{L'k'\tau'}^K(k) A_{L'k'\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II.47})$$

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.

$$\rho_{L\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_\tau) i^{l''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}_\tau) \quad (\text{II.48})$$

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

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II.49})$$

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

$$\tilde{T}_{lm'k'l k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m' m_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l' m_1 k' l m_2 k}^{\tilde{\sigma}^{-1(i)}} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II.50})$$

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 :

$$Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II.51})$$

Qui est ortho normalisée dans une sphère S :

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{II.52})$$

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 :

$$Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{II.53})$$

Où :

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} \quad (\text{II.54})$$

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 :

$$C_{l'm'lm}^{l''m-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lm'l'm'}^{l''m'-m} \quad (\text{II.55})$$

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-électron » 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 » $H_L(\mathbf{r}) = h_l(kr)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, 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 (II.4) .

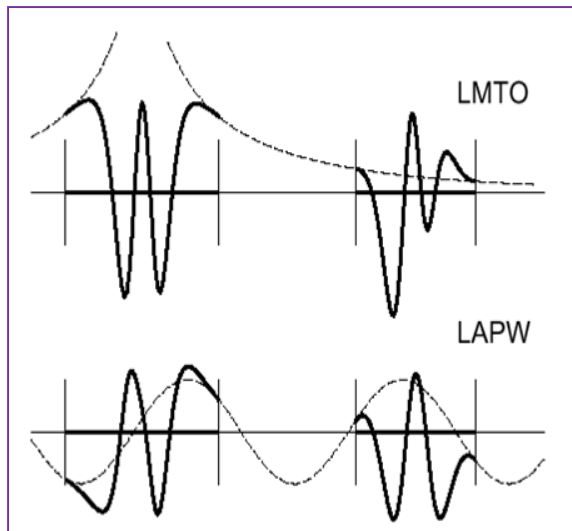


Figure II.3 : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes 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 devrait être rapide. 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 $-\Delta H_L(\mathbf{r}) = \varepsilon H_L(\mathbf{r})$ où $\varepsilon = -k^2$ 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 pseudo potentiel approprié.

- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudo potentielle. 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 indiqué.

- 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.

Référence :

- [1] C. G. Broyden. Math. Comp, 19, 577 (1965).
- [2] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [3] M. A. Gell, D. Ninno, M. Jaros, D. J. Wolford, T. F. Keuch, and J. A. Bradley, Phys. Rev. B 35, 1196 (1987).
- [4] K. B. Wong, M. Jaros, M. A. Gell, D. Ninno, J. Phys C 19, 53 (1986).
- [5] D. Brust and L. Liu, Phys. Rev. 154, 647 (1967).
- [6] S. Bloom and T. K. Bergstresser, Solid State Commun. 6, 465 (1968)
- [7] G. Weisz, Phys. Rev. 149, 504 (1966).
- [8] G. Bastard, Phys. Rev. B 30, 5693 (1981).
- [9] R. A. Morrow and K. R. Brownstein, Phys. Rev. B 30, 678 (1984).
- [10] S. R. White, G. E. Margues, and L. J. Sham, J. Vac. Sci. Technol. 21, 544 (1982).
- [11] Q. C. Zhu and H. Kroemer, Phys. Rev. B 27, 3519 (1983).

Chapitre III:

Résultats ET discussions

III .1 Introduction :

Un des buts primaires 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 spécialisées dans lesquelles la fiabilité est plus importante que l'intérêt économique.

Les matériaux à base de cadmium appartenant à la famille des semi-conducteurs II-VI qui sont : CdS, CdSe, CdTe et CdZn, nous étudions dans ce chapitre les deux binaires CdS et CdSe.

Ces deux composés se caractérisent par des larges gaps, ils sont particulièrement intéressants pour les applications dans le domaine des températures élevées, ils ont

un grand intérêt technologique pour l'électronique et l'optique [12-14], et font actuellement l'objet d'intenses recherches conduites 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 et les métalloïdes, 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 acquiescer une couche saturée.

A la pression ambiante, ces composés se cristallisent dans la structure du Zinc blende. La transition de la phase B3 a été observée expérimentalement à des pressions différentes.

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

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

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

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

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

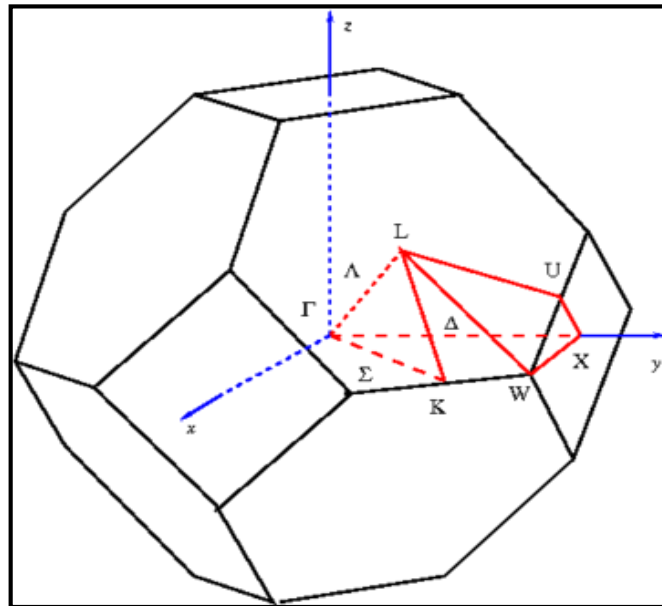


Figure (III.1) : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées

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 carrée

III.2. Les alliages de type semi-conducteurs :

La structure électronique des solides cristallins est basée sur l'hypothèse de la périodicité du cristal par translation du réseau primitif. Que devient la structure de bande si le cristal n'est plus périodique ? soit qu'il contient des impuretés occupant au hasard les sites du réseau ou qu'il soit un alliage dont on peut faire varier la concentration relative de ses constituants, il peut être binaire, ternaire, quaternaire suivant qu'il renferme deux, trois ou

quatre éléments, la symétrie de translation n'est plus parfaite et le désordre est primordial [1].

Les alliages ternaires semi-conducteurs des composés II-VI de la forme $AB_{1-x}C_x$ représente la concentration du composé AB et (x) celle du composé AC, ont attiré une attention considérable pour différentes applications optoélectroniques grâce à l'ajustement de plusieurs de leurs paramètres physiques en fonction de la fraction molaire x [2].

Le terme alliage désigne un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme était réservé durant une bonne période aux métaux, cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux.

Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires.

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.

La classification des alliages se fait en combinant des éléments tels que A, B, C et D à l'aide des techniques de croissances, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire se cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de mailles très voisins.

III.3. Classification des alliages semi-conducteurs:

Les alliages de façon générale se classent suivant le nombre de constituants [3] dans l'alliage

III.3.2.1 Alliage binaire : il est de la forme AB.

III. 3.2.2 Alliage ternaire : Si deux éléments binaires AB et AC sont associés, le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit :

- un alliage ternaire anionique de la forme AB_xC_{1-x} .
- un alliage ternaire cationique de la forme $A_xB_{1-x}C$.

III. 3.2.3 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 caractériser par deux coefficients stœchiométrique x et y. ces alliages peuvent être soit :

- Des solutions quadratique de la forme $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$.
- Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes :
 1. Des solutions purement anioniques sous la forme : $A_xB_xC_yD_{1-x-y}$
 2. Des solutions purement cationiques sous la forme : $AB_xC_{1-x-y}D$

III.4.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 :

- L'épitanie en phase liquide (LPE) [4-5].
- L'épitanie en phase vapeur (VPE) [6-7].
- La déposition Chimique de la Vapeur Métallo-Organique (MOCVD) [8-9].
- La déposition Chimique de la Vapeur Métallo-Organique à faible Pression (LP.MOCVD)
- L'épitanie par jet Moléculaire (MBE) [10-11].

III.5. Modélisation des alliages ternaire :

Avec le développement des techniques de croissances (MOCVD, MEB) on a constaté que les propriétés physiques des alliages peuvent être représentés grâce à une simple interpolation analytique à partir des grandeurs des parents AB et AC par :

$$P(x) = xP_{Ac} + (1 + x)P_{BC} + bx(1 - x) \quad \text{(III.1)}$$

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

III.6. L'intérêt technologique :

L'intérêt des semi-conducteurs provient du fait qu'il existe un nombre considérable de domaine d'application. Ces applications sont fondées sur les propriétés physiques

particulaires de cette classe de matériaux, les propriétés optiques, thermiques, et même mécaniques. Sont potentiellement favorables pour les applications technologiques dans le domaine optoélectronique. Les lasers à semi-conducteurs ont eu, ces dernières années, un impact considérable tant dans les domaines militaires qu'industriel et commercial. Fabriquer des lasers à semi-conducteurs émettant dans le vert, le bleu ou à plus courte longueur d'ondes, est un fait d'un intérêt considérable au plan scientifique et au plan économique.

III.7. Détail de calcul :

Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel (Mstudio Mindlab 5.0). La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) (MT), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères (IR), utilise une base plus complète que d'autres programmes conçus pour le même objectif, dans les régions (IR), les fonctions de base sont présentées par des séries 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 permet de calculer la structure de bandes 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 [15], dans sa version LDA approximation de la densité locale [16] et dans sa version GGA approximation du gradient généralisé [17]. Pour déterminer le potentiel d'échange de corrélation, nous avons utilisé l'approximation des gradients généralisée GGA métrisée par Perdew-Wang [16-17]. 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.

Dans nos calculs, la première étape consiste à déterminer l'énergie du Cutoff E_c 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 répété 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 [18] donnée par :

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

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

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad (\text{IV.2})$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0}{B'_0 + (B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad (\text{IV.3})$$

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

L'énergie structurale totale a été calculé d'une façon autocohérente, nous avons calculé, automatiquement, l'énergie de cutoff E_{cut} (en e.v), 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.2) .

III.8. Propriétés des composés :

III.8.1 Propriétés structurales des composés binaires *CdS*, *CdSe*:

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations tels que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisée (GGA).

Avant d'étudier les propriétés structurales, électroniques et thermodynamique de deux composés, nous allons, tout d'abord, faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations ab-initio dans un formalisme (DFT + potentiel total).

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode FP-LMTO (potentiel total-linéaire des orbitales muffin-tin) pour étudier les deux binaires (CdS et CdSe). Dans sa version (LDA), approximation de la densité locale [16] aussi bien que sa version (GGA), approximation du gradient généralisé [17]; Le potentiel d'échange et de corrélation utilisé ici est celui de Perdew et Wang [16-17] avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le tableau (IV.1) contient les paramètres de ce calcul : L'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (Cutoff); Le nombre d'ondes planes utilisées (PW) et le rayon de la sphère MT (RMT), dans la phase zinc blend (B3).

	PW		$E_{\text{cut}}^{\text{total}}(\text{Ry})$		RMT(u.a)	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
CdS	2974	6566	64.468	109.273	Cd 2.932	2.932
					S 2.60	2.60
CdSe	2974	6566	60.939	103.292	Cd 3.073	3.073
					Se 2.618	2.618

Tableau III.1 : Paramètres constitutifs du composés binaires *CdS*, *CdSe* utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO (1 u.a. = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV).

Dans nos calculs, la première étape de ce travail consiste à déterminer l'énergie de cutoff E_c pour assurer la convergence de l'énergie total E_T et les paramètres constitutifs de la méthode. La seconde est d'effectuer l'optimisation structurale des semi-conducteurs étudiés dans la phase, zinc blend (B3). En calculant l'énergie totale en fonction du volume V , ensuite

on déterminera l'état fondamental. Le procédé d'itérations est alors répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge cela est montré dans la figure (III.1).

Les atomes du groupe II (Cd) possèdent deux électrons de valences alors que ceux du groupe VI (S, Se) en possèdent 6 d'une manière qualitative les éléments du groupe VI sont plus électronégatifs que les éléments du groupe II .

Figure (III.2, III.3) montre, les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unité pour la phase zinc blend (B3), le calcul a été réalisé pour les deux approximations du potentiel d'échange et de corrélation, la LDA et la GGA pour les deux composés binaires CdS et CdSe.

Nous reportons les valeurs calculées des paramètres du réseau, le module de compressibilité B_{eq} , et sa dérivée première par rapport à la pression B' dans le tableau (III.2), aussi bien que d'autres valeurs expérimentalement du CdS et CdSe.

D'après les résultats du tableau (III.2), le binaire *CdSe* le paramètre de réseau est de 6.065\AA (LDA), et de 6.258\AA (GGA) ces valeurs sont en accord de 97% pour LDA et de 99% pour GGA comparant avec les valeurs expérimentales.

Pour le module de compressibilité, on a trouvé, pour le composé binaire *CdS*, des valeurs de 64.04 GPa (73%) pour LDA et 50.91 GPa (96%) pour GGA. Pour le composé binaire *CdSe*, on a trouvé des valeurs de 55.05 GPa (94%) pour LDA et de 43.06 GPa (88%) pour GGA. Nos résultats sont en bon accord avec la littérature et l'expérimental.

Par comparaison, le paramètre de maille calculé par la GGA est plus large et le module de compression est plus petit comparés à celle calcul par la LDA.

Nous notons que la LDA sous estime légèrement la constante de réseau par rapport à celles trouvés expérimentalement. Cependant, en utilisant la GGA, les valeurs des constantes de réseau sont surestimées par rapport à celles obtenus expérimentalement. Et pour le module de rigidité B et sa dérivée B' pour chacun des deux matériaux. Du composé binaire CdS est caractérisé par un module de rigidité plus important comparé à ceux obtenus par le composé binaire CdSe.

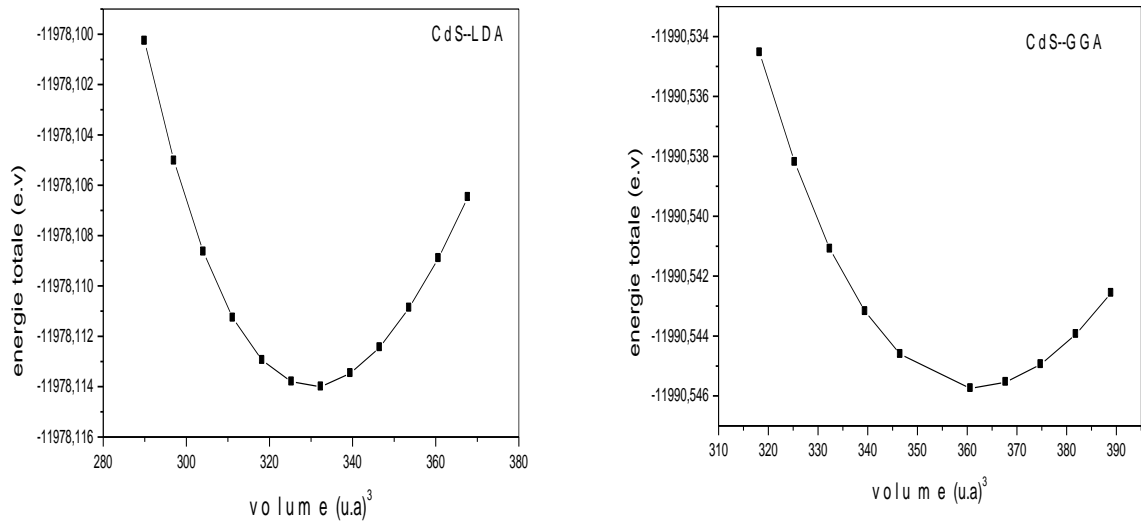


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale du composé binaire CdS (Zinc blend) en fonction du volume en utilisant la LDA et la GGA.

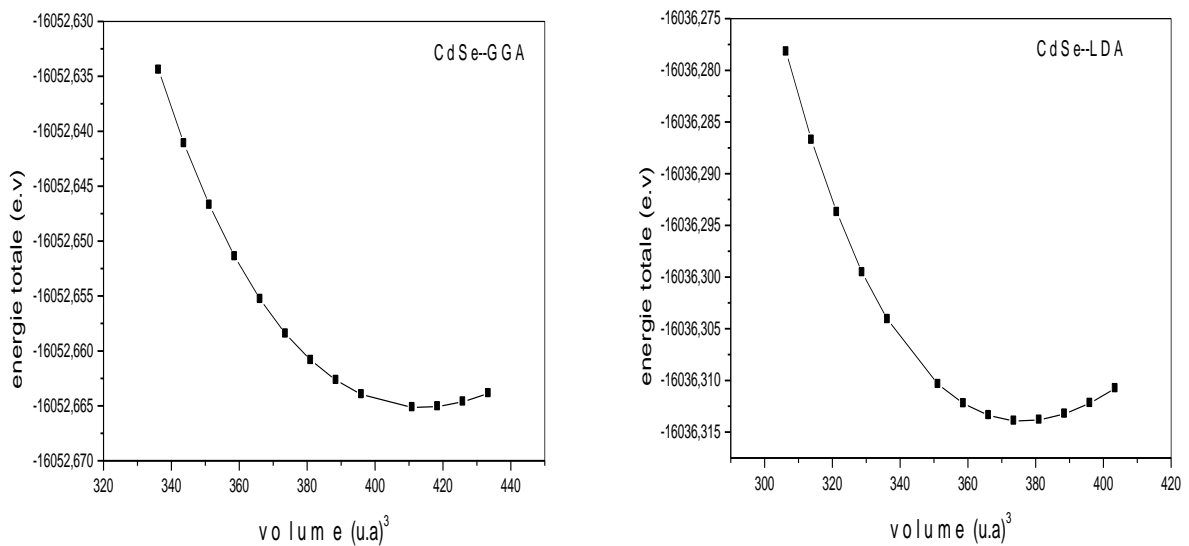


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale du composé binaire *CdSe* (Zinc blend) en fonction du volume en utilisant la LDA et la GGA.

Composés	a_0 (Å°)	B(GPa)	B'
CdS			
Nos calculs	5.807 ^{LDA}	64.04 ^{LDA}	4.41 ^{LDA}
	5.983 ^{GGA}	50.91 ^{GGA}	4.41 ^{GGA}
Exp	5.82 ^a	62 ^a	
Autre	5.896 ^b , 5.94 ^c	55.8 ^c ,	
	5.81 ^d , 5.95 ^m ,	72.42 ^d , 56.84 ^m ,	
	5.986 ⁿ	50.8 ⁿ	
CdSe			
Nos calculs	6.065 ^{LDA}	55.05 ^{LDA}	4.41 ^{LDA}
	6.258 ^{GGA}	43.06 ^{GGA}	4.26 ^{GGA}
Exp	6.05 ^a	53 ^a	
Autre	6.210 ^b , 6.05 ^d ,	65.12 ^d , 55.05 ^e ,	4.17 ^e , 4.20 ^d , 5.12 ^g ,
	6.06 ^e , 6.084 ^f ,	58.68 ^g , 66 ^h , 45.94 ⁱ ,	4.58 ^h , 3.16 ^l , 3.01 ^l
	6.017 ^g , 6.07 ^h , 6.015 ⁱ , 6.19 ^j ,	58.9 ^l , 44.55 ^l ,	
	6.195 ^k , 6.037 ^l	45.16 ^m	
	6.262 ^l , 6.216 ^m		

^aRef.[19] , ^bRef.[20] , ^cRef.[21] , ^dRef.[22] , ^eRef.[23] , ^fRef.[24] , ^gRef.[25] , ^hRef.[26] , ^{i+k}Ref.[27] ,
^jRef.[28] , ^lRef.[29] , ^mRef.[30] , ⁿRef.[31] .

Tableau III.2 : Propriétés structurales (paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0) des composés binaires *CdS*, *CdSe*.

III.8.2 Propriétés électroniques :

Un atome d'un élément donné présente donc des niveaux d'énergie bien définis auxquels on peut associer des fonctions d'onde bien définies. Il en est de même dans un solide cristallin où les atomes sont arrangés selon un réseau triplement périodique. Les électrons occupent alors des niveaux d'énergie bien définis correspondant à des modes de propagation également bien définis. Ces niveaux sont extrêmement proches les uns des autres et sont regroupés en bandes appelées bandes d'énergie permise. Les bandes d'énergie permise sont séparées par des zones appelées bandes interdites où il n'y a pas de niveau d'énergie permise.

Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

En utilisant les paramètres d'équilibre qu'on a obtenus, les structures de bandes électroniques des deux binaires sont calculées le long des différentes directions de haute symétrie avec un calcul non relativiste par l'utilisation de l'approximation LDA. Les valeurs des énergies des bandes interdites (Gap) des composés binaires *CdS*, *CdSe* sont listées dans le tableau (III.3).

III. 8.2 .1 Les structures de bandes des composés binaires *CdS*, *CdSe* :

Dans cette partie nous avons étudié les propriétés électroniques des composés binaires semi-conducteurs *CdS* et *CdSe*, la structure zinc blend.

On a calculé la structure de bandes de chacun des composés binaires *CdS* et *CdSe* et nous les avons représentés dans les figures (III.4) et (III.5) par l'utilisation respective de la LDA et la GGA. Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) sont listées dans le tableau (III.3).

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Pour les composés binaires *CdS* et *CdSe*, le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point de symétrie Γ pour les deux composés et le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point Γ pour les deux composés, donc on constate que le gap énergétique des deux composés semi-conducteurs *CdS* et *CdSe* est direct.

Par comparaison les valeurs du gap trouvées par notre calcul pour les deux approximations (LDA et la GGA) sont en bon accord avec d'autres calculs J. Heyd, J. E. Peralta [20], S. Zerroug, F. Ali. Sahraoui, N.Bouarissa [21].

Composés	E_G^F (eV)	E_G^X (eV)
CdS		
Nos calculs	0.995 ^{LDA}	3.373 ^{LDA}
	1.008 ^{GGA}	3.685 ^{GGA}
Exp	2.55 ^a	
Autres	1.11 ^b , 1.45 ^c ,	4.186 ^j
	0.999 ^d , 1.006 ^j	
CdSe		
Nos calculs	0.389 ^{LDA}	3.013 ^{LDA}
	0.417 ^{GGA}	3.292 ^{GGA}
Exp	1.90 ^a	5.4 ⁱ
Autres	1.08 ^c , 0.48 ^b ,	2.31 ^e , 5.4 ^f ,
	0.475 ^d , 0.39 ^e	3.82 ^g , 3.79 ^h

^aRef. [19], ^bRef. [20], ^cRef. [21], ^dRef. [22], ^eRef. [23], ^fRef. [24], ^gRef. [25], ^hRef. [26]

,ⁱRef. [27], ^jRef. [28].

Tableau III.3 : Propriétés électroniques des composés binaires *CdS*, *CdSe*.

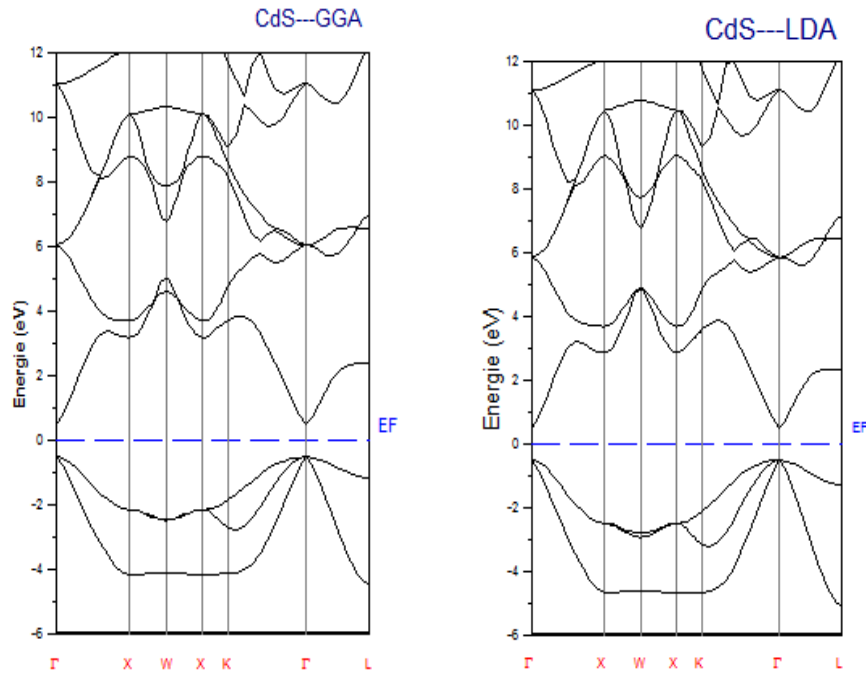


Figure III.4: Structure de bande du composé binaire *CdS* (zinc blend) pour la LDA et la GGA.

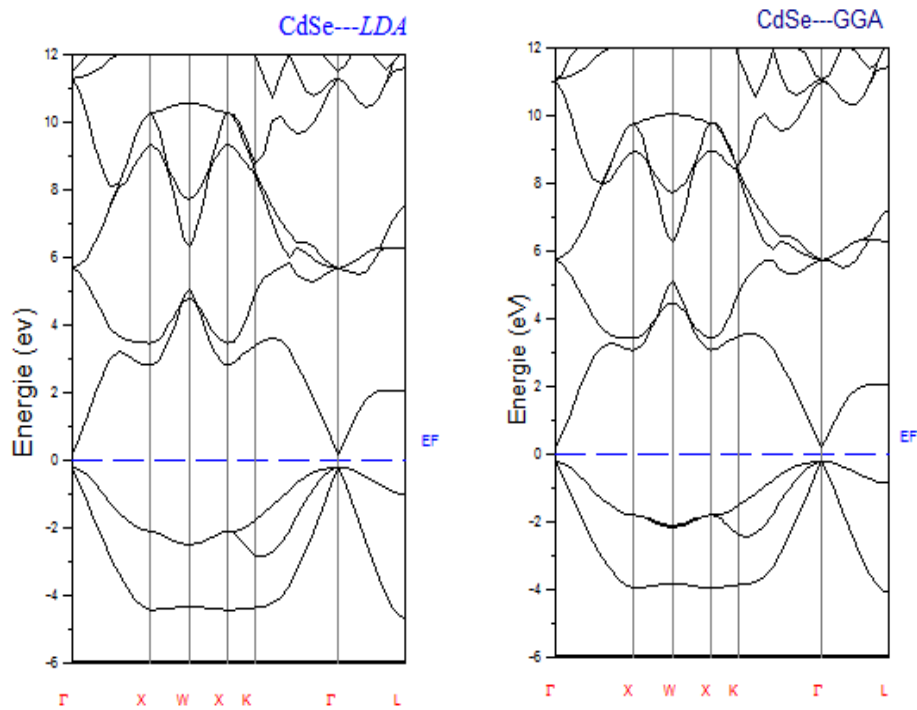


Figure III.5: Structure de bande du composé binaire *CdSe* (zinc blend) pour la LDA et la GGA.

III. 9. Alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$:

Les semi-conducteurs à larges gaps font actuellement l'objet de beaucoup de recherches intéressantes à cause de leurs applications dans les nouveaux mécanismes des technologies électroniques et optoélectroniques. Parmi eux on trouve les composés II-VI tel que le composé binaire CdS, qui a attiré l'attention de la plupart des chercheurs pour leur gap indirect à la température ambiante, faisant de lui un bon matériau dans les diodes électroluminescentes et les diodes lasers bleus [32], ainsi que sa miscibilité complète avec les autres composés II-VI contenant le CdS tel que CdSe.

Quelques travaux expérimentaux ont été effectués pour trouver les propriétés électroniques et optiques de ces composés binaires CdS, CdSe et l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, tels que la photoluminescence à base température, la réflectivité [33], et l'ellipsométrie spectroscopique [34], ainsi que des études théoriques comme le pseudo potentiel ab-initio [35], et la méthode des ondes planes orthogonalisées [36].

La variation de la stœchiométrie (x) dans l'alliage, fait apparaître de nouvelles propriétés intéressantes qui sont plus efficaces dans les applications optoélectroniques.

III.9.1. Propriétés de liaison :

La connaissance de propriétés structurales des alliages semi-conducteurs est d'importance fondamentale dans les calculs pour la prédiction et la connaissance de leurs propriétés électroniques, par exemple la courbe du gap d'énergie est partiellement due au changement dans la longueur de liaison [37]. Dans le but de connaître les microstructures des alliages semi-conducteurs, il est intéressant d'étudier les longueurs des liaisons, ces dernières peuvent être déterminées expérimentalement par la technique EXAFS (extended x-ray absorption fine structure). Cette méthode a été utilisée pour plusieurs alliages ternaires $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$, $\text{InGa}_x\text{As}_{1-x}$ et l'InP dopé Ga ou As [38-39], comme aussi pour les alliages quaternaires InGaAsP et InGaSbAs [40-41].

Toutes ces mesures montrent que chaque liaison a tendance à être préservée et ne change pas beaucoup de celle de composés binaires correspondants. En utilisant les longueurs des liaisons obtenues, c'est-à-dire R_{AC} , R_{AB} la somme moyenne de la longueur de liaison par nombre de paires.

$$R = R_{AC}(1 - x) + x(R_{AB}) \quad (\text{III.4})$$

III.9.2. La méthode du cristal virtuel (VCA) :

L'approche théorique couramment utilisée pour l'étude théorique des alliages et la plus ancienne est l'approximation du cristal virtuel (VCA) [42-43]. Dans cette approximation on considère que les distorsions sont suffisamment faibles (théorie de perturbation du premier ordre), ces distorsions sont dues à la différence entre les potentiels intrinsèques des constituants et les paramètres du matériau. Pour préserver la structure de bande du cristal parfait, ce qui permet de définir une nouvelle constante de réseau et un nouveau potentiel cristallin. Ce modèle prévoit une vérification linéaire entre ceux des composants qui constitue le cristal.

$$V_{alloy}(\mathbf{r}) = V_{VCA}(\mathbf{r}) + V_{dis}(\mathbf{r}) \quad (\text{III.5})$$

Où $V_{AC}(\mathbf{r})$ est le potentiel du cristal virtuel $V_{dis}(\mathbf{r})$ est le potentiel du désordre

On outre, dans cette approche, l'identité des atomes A, B est abandonnée, et remplacée par une moyenne virtuelle représentant les atomes A et B ($\langle AB \rangle$).

Cette approximation a été utilisée pour l'étude des alliages semi-conducteurs couplés à la méthode de l'EPM, et des liaisons fortes. Cette méthode assure par exemple que :

- * la structure cristalline de l'alliage est la même que celle des parents.
- * nous avons un seul type de liaison dans l'alliage ($d_{AC} = d_{AB}$)
- * nous avons un potentiel moyen $V_{moyen} = V_{alliage} = (1 - x)V_{AC} + xV_{AC}$.

III.9.3. Méthode de calcul :

Les méthodes de calculs, comme l'approximation du cristal virtuel (VCA) [42-43] et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [44], fournissent un nombre limité de grandeurs physiques avec une faible précision. Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développés par Zunger et al. [45-49] 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.

$$xAC(a_{AC}) + (x - 1)BC(a_{BC}) \rightarrow A_x B_{1-x}C(a_{eq}) \quad (\text{III.6})$$

Où, à l'équilibre, a_{AC} et a_{AB} sont les pas des réseaux parents AC et BC, 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

$$a(x) = A_x B_{1-x}C = x(a_{AC}) + (x - 1)a_{BC} \quad (\text{III.7})$$

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} .

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (\text{III.8})$$

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

$$b_{VD} = \frac{E_{AC}(a_{AC}) - E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a_{BC}) - E_{BC}(a)}{x} \quad (\text{III.9})$$

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

$$b_{CE} = \frac{E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a)}{x} - \frac{E_{ABC}(a)}{x(1-x)} \quad (\text{III.10})$$

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 :

$$b_{SR} = \frac{E_{ABC}(a) - E_{ABC}(a_{eq})}{x(1-x)} \quad (\text{III.11})$$

Tous les termes dans les équations III.8 - III.11 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 III.8, ce qui équivalent à l'application de la loi de Vegard [50] pour $x = 0.5$.

Dans le cas de Bernard et Zunger [51] considèrent un alliage du type $A_x B_{1-x}C$ la concentration est unique $x = 1/2$. pour notre cas on a élaboré nos calculs pour les concentrations $x=0.25, 0.5, 0.75$.

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

$E_{AC}(a_{AC})$ $E_{BC}(a_{BC})$ et du bowing b qui est donnée par :

$$E_{gABC} = x E_{gAC} + (1 - x)E_{gBC} - bx(1 - x) \quad (\text{III.12})$$

Nous remarquons que cette équation est quadratique en x .

Ainsi il apparaît clairement que le paramètre de courbure (b) a deux origines physiques différentes : une origine chimique (b_{CE}) lié au transfert des charges, et une origine structurale (b_{VD} , b_{SR}) lié d'une part au désaccord de maille des paramètres du réseau des parents, et d'autre part de la relaxation structurale des alliages.

III.9.4. Propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$:

III.9.4.1. propriétés structurales de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$:

Les propriétés structurales de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) est calculées à l'aide de la méthode FP-LMTO en effectuant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), Avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le tableau (III.4) contient les paramètres de ce calcul : L'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (cutoff), le nombre d'ondes planes utilisées (PW), et le rayon de la sphère muffin-tin (RMT).

x	PW	E_{cut} (Ryd)	R_{mt} (a.u)		
			Cd	S	Se
0	12050	169.5923	2.4	2.3	
0.25	65266	187.4305	2.5	2.45	2.4
			0		5
0.50	65266	183.2363	2.5	2.48	2.4
			3		8
0.75	65266	179.4039	2.5	2.51	2.5
			6		1
1	12050	154.6409	2.4		2.4

Tableau III.4 : Paramètres constitutifs de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.

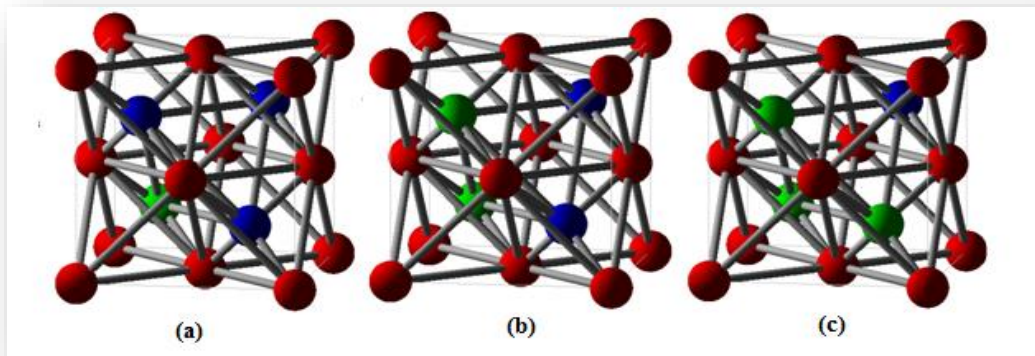


Figure III.6 : super cellule cubique de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ (a), $x=0.25$ (b), $x=0.50$ (c), $x=0.75$.

La figure (III.7) représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage ($CdS_{1-x}Se_x$) en $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 . Le calcul a été réalisé pour les deux approximations du potentiel d'échange et de corrélation, la LDA et la GGA.

Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [9] afin de calculer le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' .

Par comparaison, le paramètre de maille calculé par la GGA est plus large et le module de compression est plus petit comparés à celle calculé par la LDA.

Le paramètre de maille, d'après les résultats du tableau (III.5), augmente au fur et à mesure qu'on passe de $x=0.25 \dots 0.75$, ceci s'accompagne par une diminution du module de compressibilité.

Les résultats qui sont donnés dans le tableau (III.5) sont en bon accord avec les valeurs théoriques de S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji, F. El Haj Hassan [13] . pour les deux approximations (LDA et GGA).

La valeur du paramètre du réseau pour la concentration 0.75 de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ est de 6.014 \AA , avec un module de compressibilité de 57.27 GPa et sa dérivée de 4.01 pour LDA.

Cependant en utilisant GGA on a trouvé le paramètre de réseau 6.206 \AA , avec un module de compressibilité de 43.66 GPa et sa dérivée de 4.35 pour la même concentration on a trouvé des résultats dans la littérature pour comparer

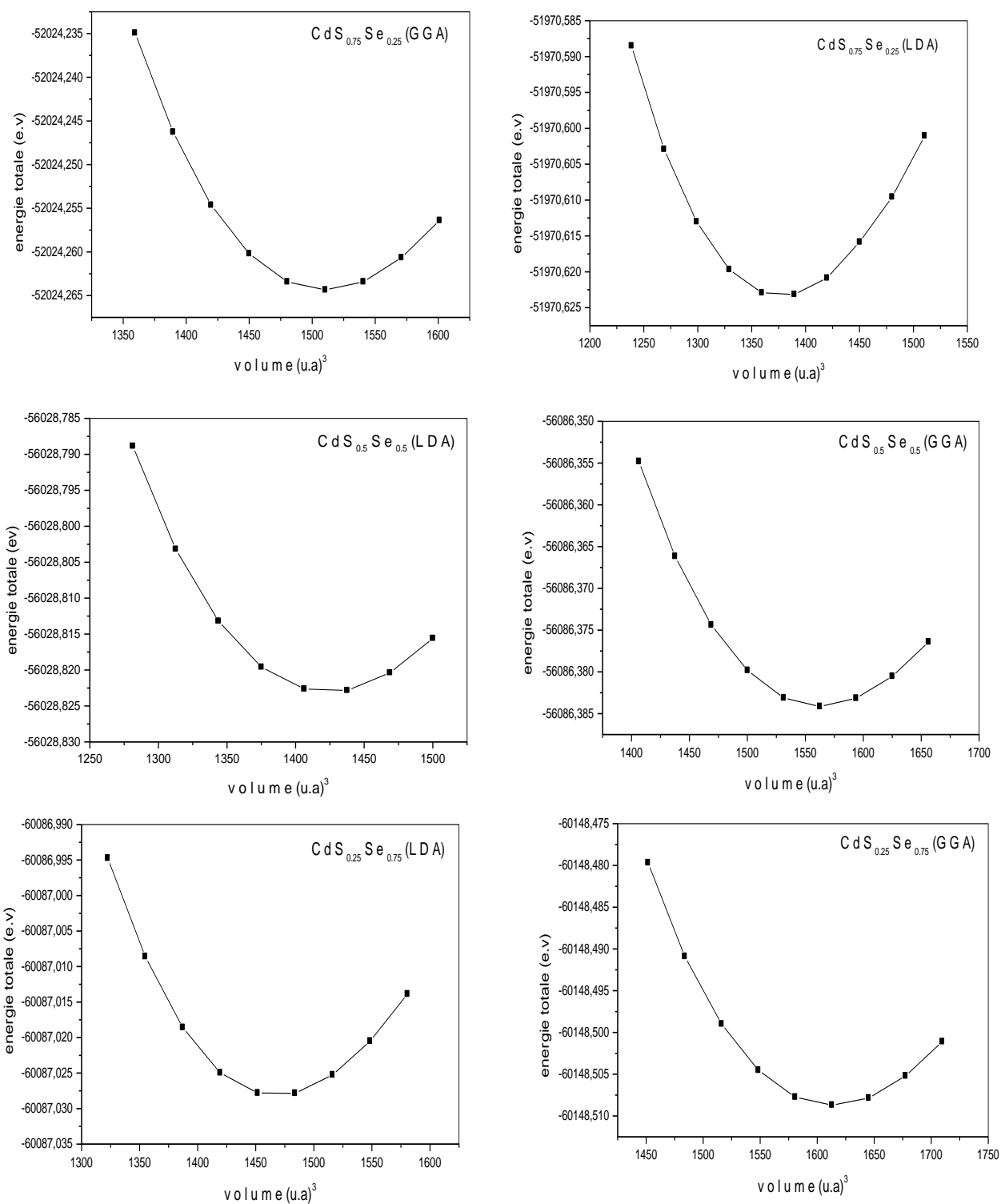


Figure III.7: Variation de l'énergie totale de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) en fonction du volume en utilisant la LDA et la GGA(Zinc blend).

Composés ternaires	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
CdS _{0,75} Se _{0,25}	5.887 ^{LDA}	60.82 ^{LDA}	4.33 ^{LDA}
	6.071 ^{GGA}	47.80 ^{GGA}	4.40 ^{GGA}
Autre	6.021 ^m	50.93 ^m	
CdS _{0,5} Se _{0,5}	5.952 ^{LDA}	59.05 ^{LDA}	4.27 ^{LDA}
	6.140 ^{GGA}	45.28 ^{GGA}	4.56 ^{GGA}
Autre	6.088 ^m	48.08 ^m	
CdS _{0,25} Se _{0,75}	6.014 ^{LDA}	57.27 ^{LDA}	4.01 ^{LDA}
	6.206 ^{GGA}	43.66 ^{GGA}	4.35 ^{GGA}
Autre	6.155 ^m	46.16 ^m	

^mRef.[28] ,

Tableau III.5 : Propriétés structurales de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ (paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' pour l'approximation LDA et la GGA.

Les figures (III.8 et III.9) montrent la variation du paramètre du réseau et le module de compressibilité en fonction de la concentration x respectivement pour l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$. Le calcul a été réalisé pour les deux approximations du potentiel d'échange et de corrélation, la LDA et la GGA. On observe une augmentation de paramètre du réseau de la concentration x en Sélénium (S), dans les approximations LDA et GGA. On remarque que ce paramètre du réseau suit de près la loi de Vegard [50].

Et le module de compressibilité de l'alliage ternaire ($CdS_{1-x}Se_x$) diminue en fonction de la concentration x en Sélénium (S) pour LDA et GGA respectivement.

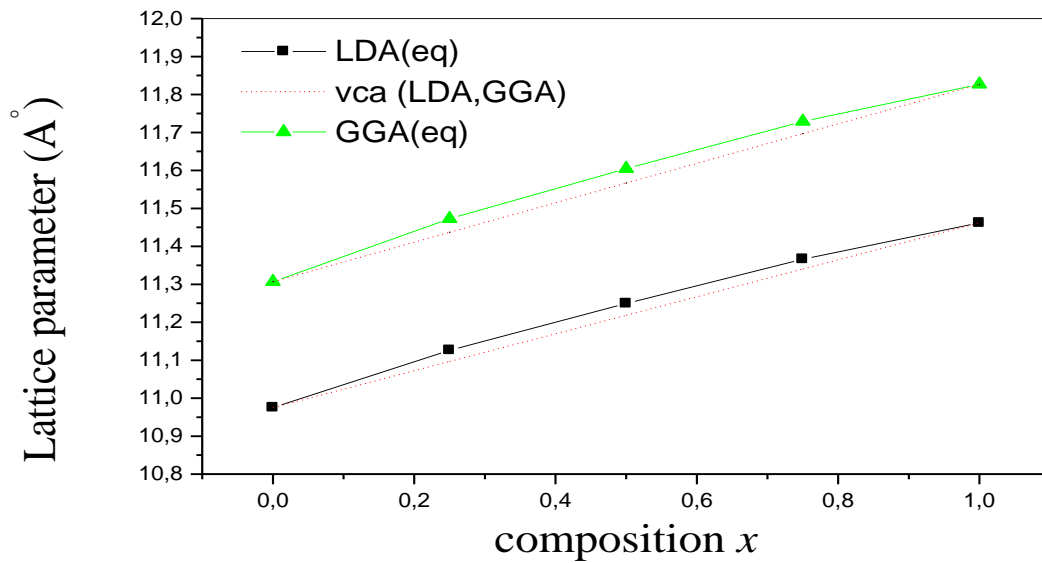


Figure III.8 : Variation du paramètre du réseau calculé en fonction de la concentration x , en LDA et GGA, comparés à la loi du Vegard ($CdS_{1-x}Se_x$).

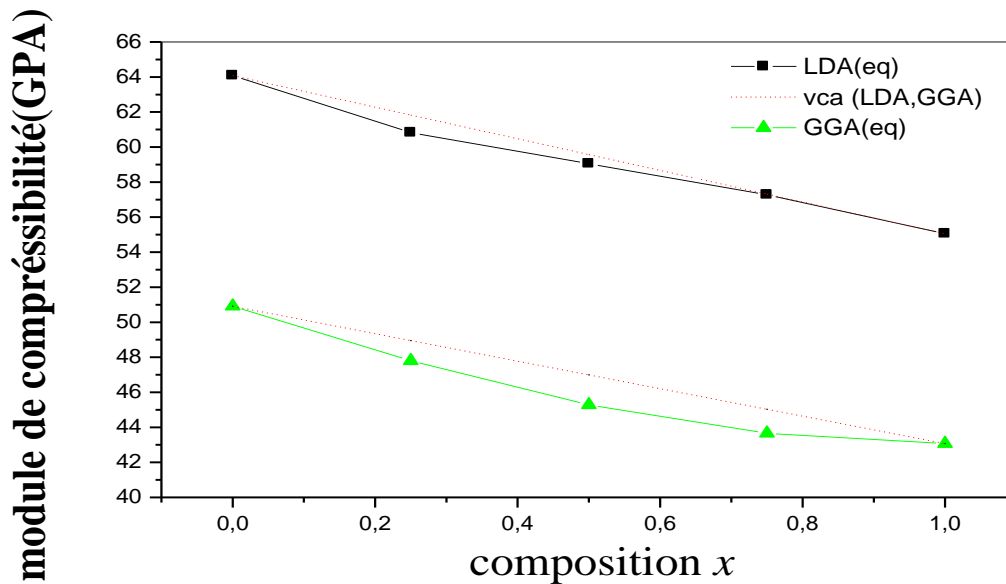


Figure III.9: Variation du module de compressibilité calculé en fonction de la concentration x , pour le ternaire ($CdS_{1-x}Se_x$) en LDA et GGA, comparés à la loi du Vegard

III.9.4.2 propriétés électroniques de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$:

Nous avons calculé les structures de bande électroniques de l'alliage ternaire ($CdS_{1-x}Se_x$) à leurs constantes de réseaux d'équilibres aux différents hauts points de symétrie dans la zone de Brillouin en utilisant l'approximation LDA et l'approximation GGA. Notre calcul prévoit que l'alliage ternaire ($CdS_{1-x}Se_x$) dans les différentes concentrations x possèdent des gaps directs et indirects au point Γ et X.

Les figures (III.10, III.11, III.12) , représentent les structures de bandes de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ le long des points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin avec la variation de la concentration $x=0.25, 0.5, 0.75$, du Sélénium 'Se' par l'utilisation respective de la LDA et la GGA pour l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$. les calculs des structures de bandes pour toutes les concentrations ($x=0.25, 0.5, 0.75$) ont donné un gap direct à Γ .

Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) sont dans le tableau (III.6) nous avons remarqué que nos calculs donnent une excellente description des structures de bandes.

D'après nos résultats obtenus dans le tableau (III.6) les valeurs du gap trouvées par notre calcul pour les deux approximations LDA et GGA sont en bon accord avec les résultats théoriques de S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji, F. El Haj Hassan [20].

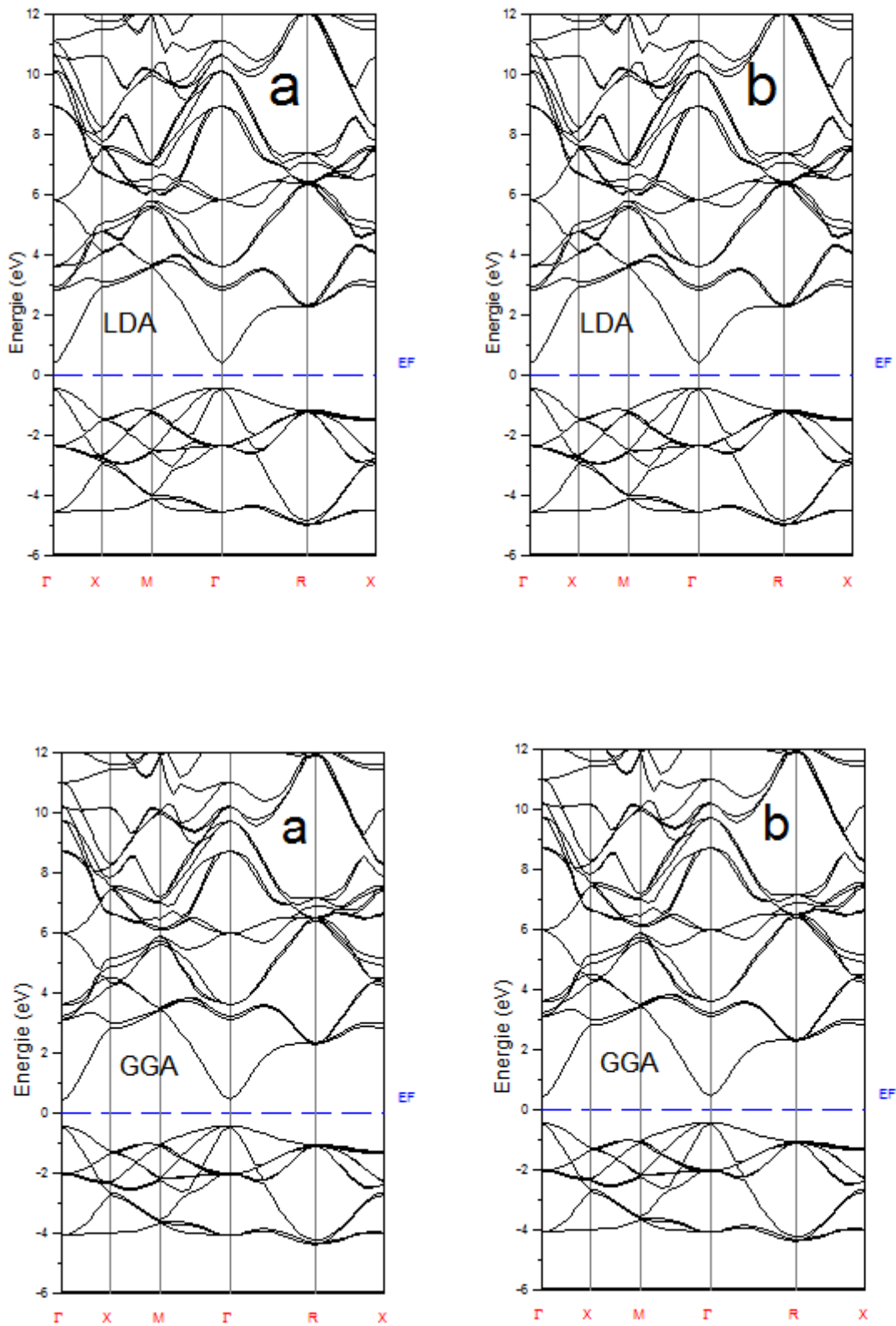


Figure III.10 : Structure de bande de l'alliage $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ (zinc blend) : (a) à l'équilibre, (b) au paramètre du réseau moyen $a = a(x)$ pour la LDA et la GGA.

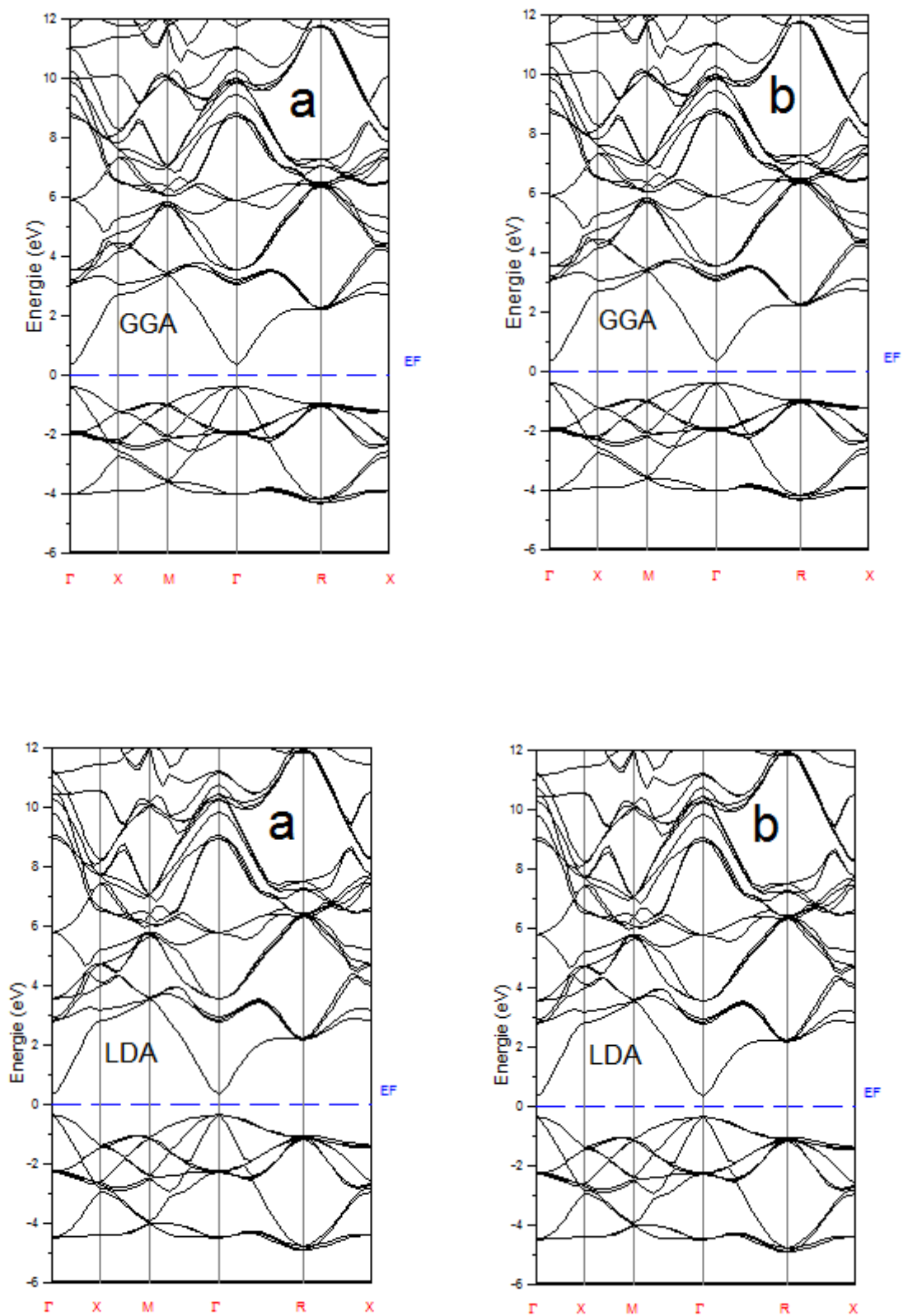


Figure III.11 : Structure de bande de l'alliage $CdS_{0.5}Se_{0.5}$ (zinc blend) :(a) à l'équilibre, (b) au paramètre du réseau moyen $a=a(x)$ pour la LDA et la GGA.

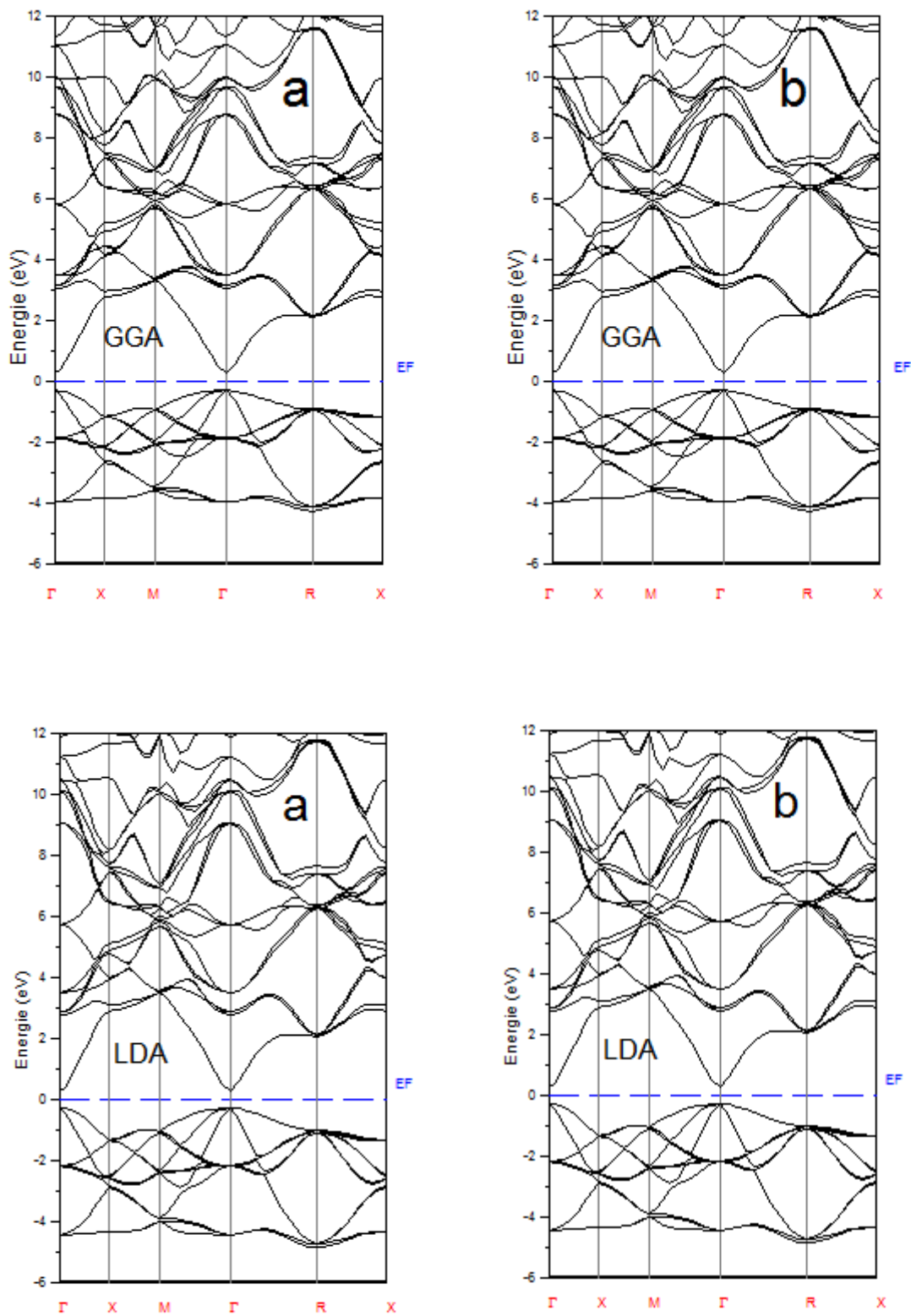


Figure III.12: Structure de bande de l'alliage $CdS_{0.25}Se_{0.75}$ (zinc blend) : (a) à l'équilibre, (b) au paramètre du réseau moyen $a=a(x)$ pour la LDA et la GGA.

Composés ternaires	E_F^I (eV)	E_F^X (eV)
CdS _{0,75} Se _{0,25}	0.84 ^{LDA}	3.348 ^{LDA}
	0.87 ^{GGA}	3.685 ^{GGA}
Autre	0.86 ^d	-----
CdS _{0,5} Se _{0,5}	0.68 ^{LDA}	3.177 ^{LDA}
	0.72 ^{GGA}	3.076 ^{GGA}
Autre	0.717 ^d	-----
CdS _{0,25} Se _{0,75}	0.54 ^{LDA}	3.180 ^{LDA}
	0.574 ^{GGA}	3.072 ^{GGA}
Autre	0.589 ^d	-----

^dRef. [20] ,

Tableau III.6 : Energie du gap pour l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ (zinc blend) en fonction de la concentration x .

III.9.4.3 La variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration :

Les figures (III.13, III.14) représente l'énergie de gap en fonction de la concentration x , elle nous montre que l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ en phase (Zinc blend) présent un gap direct pour une concentration allant de 0 à 1 pour la GGA et la LDA.

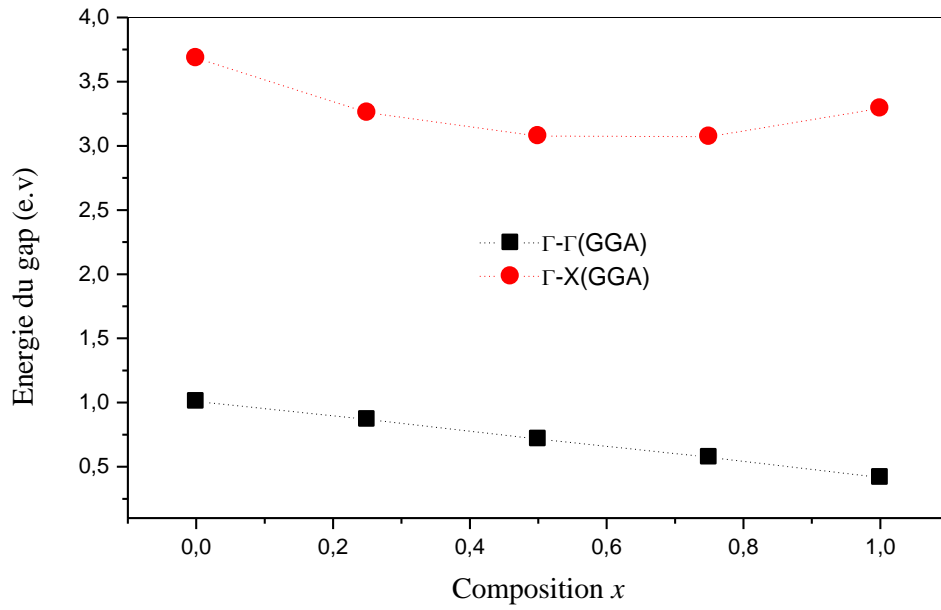


figure III.13: énergie du gap direct et indirect de l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ (zinc blend) en fonction de la concentration x . pour l'approximation GGA

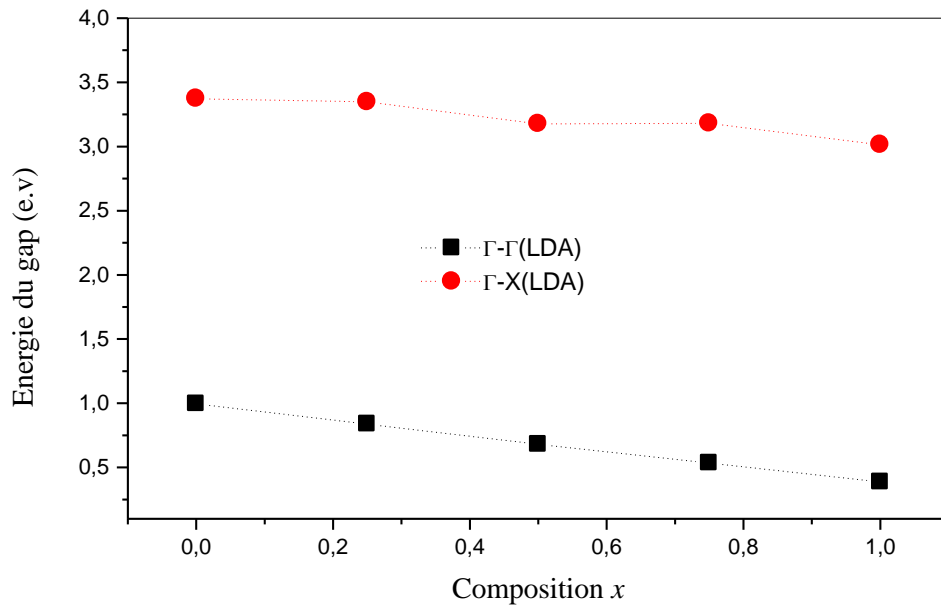


Figure III.14: Énergie du gap direct et indirect de l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ (zinc blend) en fonction de la concentration x . pour l'approximation LDA

III.9.4.4. Calcul du paramètre de courbure (bowing) de l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$:

La figure (III.15) nous montre l'allure de la variation du bowing total pour l'alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ et les trois contributions.

Le bowing total est obtenu à partir de l'équation III.8. Les résultats sont donnés dans le tableau (III.7). On utilisant les deux approximations LDA et GGA.

D'après les résultats obtenus nous pouvons conclure que :

la déformation de volume, cela veut dire que les structures de bandes des binaires AB et AC à une pression hydrostatique.

La petite valeur de transfert de charge b_{CE} de l'alliage $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ est due au faible facteur d'ionicté entre les deux composés binaires CdS et CdSe.

La troisième contribution la relaxation structurale (S) est faible parce que les paramètres de maille des deux composés binaires sont voisins.

x		Nos calculs		Autres. Calculs
		LDA	GGA	
$CdS_{1-x}Se_x$	b_{VD}	0.041	0.047	
	0.25 b_{CE}	-0.106	-0.199	
	b_{SR}	0.09	0.097	
	b_{tot}	0.025	-0.0535	
	b_{VD}	0.042	0.048	0.039 ^{a(GGA)} , 0.072 ^{a(EVGGA)}
	0.50 b_{CE}	-0.072	-0.147	0.001 ^{a(GGA)} , -0.001 ^{a(EVGGA)}
	b_{SR}	0.077	0.0724	0.039 ^{a(GGA)} , 0.009 ^{a(EVGGA)}
	b_{tot}	0.047 2	-0.026	0.079 ^{a(GGA)} , 0.08 ^{a(EVGGA)}
	b_{VD}	0.042	0.049	
	0.75 b_{CE}	-0.092	-0.196	
	b_{SR}	0.062	0.095	
	b_{tot}	0.012 6	-0.052	

^aRef. [19] ,

Tableau III.7 : calcul du bowing (b_{tot}) de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ et les trois contributions :déformation de volume (b_{VD}), échange de charge (b_{CE}) et relaxation structurale (b_{SR}).

D'après La figure **III.15** On remarque que : Au voisinage de $x=0.25$ le bowing total reste linéaire et varie lentement lorsque on atteint la concentration $x=0.5$ il commence a diminuer rapidement jusqu'à $x=0.75$.

On conclusion le bowing total obtenus par la LDA est plus important que celui qui obtenus par la GGA.

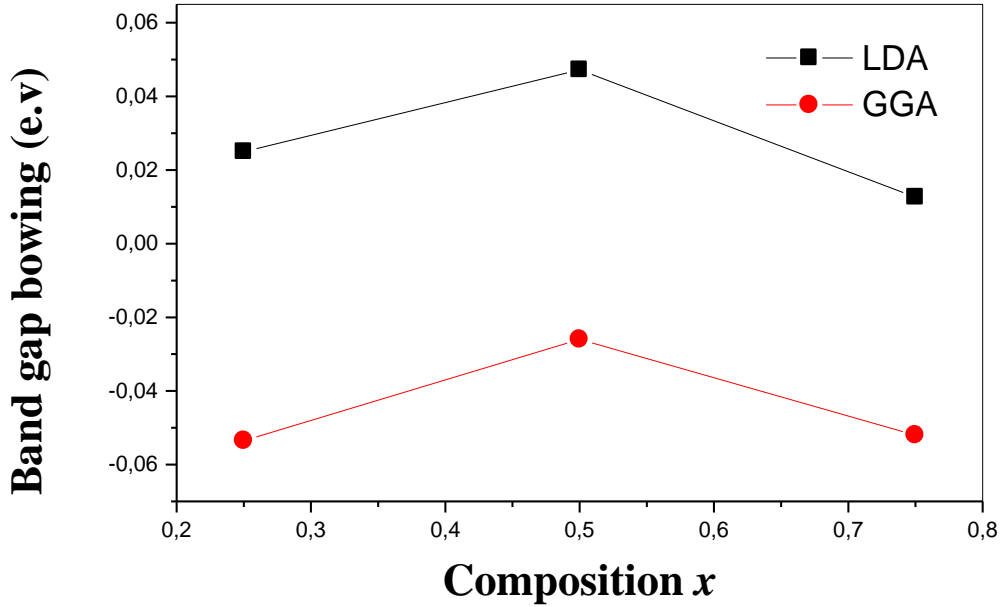


Figure III.15: Paramètre de courbure de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ en fonction de la concentration x .

III. 10. La masse effective de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$:

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 [53]. 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

$$m_0 \frac{dv}{dt} = F_i + F_e \quad (\text{III.13})$$

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

$$m_e \frac{dv}{dt} = F_e \quad (\text{III.14})$$

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.

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (\text{III.15})$$

Les fonctions d'ondes électroniques décrivant les électrons peuvent se mettre sous la forme d'une combinaison d'ondes progressives [52] :

$$\text{Avec } \mathbf{E}_{\mathbf{k}} = \hbar \omega_{\mathbf{k}}$$

L'électron dans un état \mathbf{k} est représenté par un paquet d'onde centré sur la pulsation $\omega_{\mathbf{k}}$. La vitesse de cet électron est égale à la vitesse de groupe du paquet d'ondes.

$$\mathbf{v}_{\mathbf{g}} = \mathbf{d}\omega / \mathbf{d}\mathbf{k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\mathbf{dE}}{\mathbf{d}\mathbf{k}} \quad (\text{III.16})$$

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

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{e} \left[\mathbf{E} + \frac{1}{c} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{g}} \mathbf{H} \right] \quad (\text{III.17})$$

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

$$\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} \quad (\text{III.18})$$

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

$$\boldsymbol{\gamma} = \frac{d\mathbf{v}_{\mathbf{g}}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{d\mathbf{E}}{d\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{d\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{E}}{dt} \quad (\text{III.19})$$

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

$$d\mathbf{E} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{g}} \cdot dt \quad \text{Ou} \quad \frac{d\mathbf{E}}{dt} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{g}} \quad (\text{III.20})$$

En portant l'expression (III-20) dans l'expression de l'accélération on obtient compte tenu de (III-16).

$$\boldsymbol{\gamma} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{d\mathbf{k}} (\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{g}}) = \mathbf{F} \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\mathbf{E}}{d\mathbf{k}^2} \quad (\text{III.21})$$

soit, en explicitant les coordonnées de $\boldsymbol{\gamma}$,

$$\gamma_i = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j (F_j \frac{\partial}{\partial k_j}) \frac{\partial E_n(k)}{\partial k_i} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k_j \partial k_i} F_j \quad (\text{III.22})$$

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 $\boldsymbol{\gamma} = \mathbf{m}^{-1} \mathbf{F}$ à condition d'affecter à l'électron une « masse » \mathbf{m}^* telle que

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k_j \partial k_i} \quad (\text{III.23})$$

La 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 [53].

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 [54].

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 [55].

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 III.22.

Les figures (III.16, III.17, III.18) représentent les valeurs des masses effectives des électrons de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ en fonction de la concentration x , pour les deux cas LDA et GGA et nos calculs sont mentionnés dans le tableau (III.8).

Nous pouvons dire que les trous sont beaucoup plus lourds que les électrons pour les trois concentrations ainsi le phénomène de transfert dans cette alliage $CdS_{1-x}Se_x$ devraient être dominés par les électrons.

Par comparaison, les valeurs de masses effectives obtenues par la GGA sont plus importantes que celle de la LDA.

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

Composition	m_e^*		m_{hh}^*		m_{lh}^*	
	Nos calculs		Nos calculs		Nos calculs	
$CdS_{1-x}Se_x$	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
0	0.008	0.008	6.658	7.160	0.881	2.513
0.25	0.005	0.007	5.581	8.569	1.720	3.134
0.50	0.006	0.006	5.287	8.160	1.596	2.510
0.75	0.006	0.007	5.522	8.490	1.677	2.624
1	0.010	0.011	7.048	10.63	0.840	1.311

Tableau III.8 : Masses effectives de l'électron (m_e^*), trou léger (m_{lh}^*) et trou lourd (m_{hh}^*) (en unité de la masse d'électron libre m_0), de l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$ en LDA et GGA.

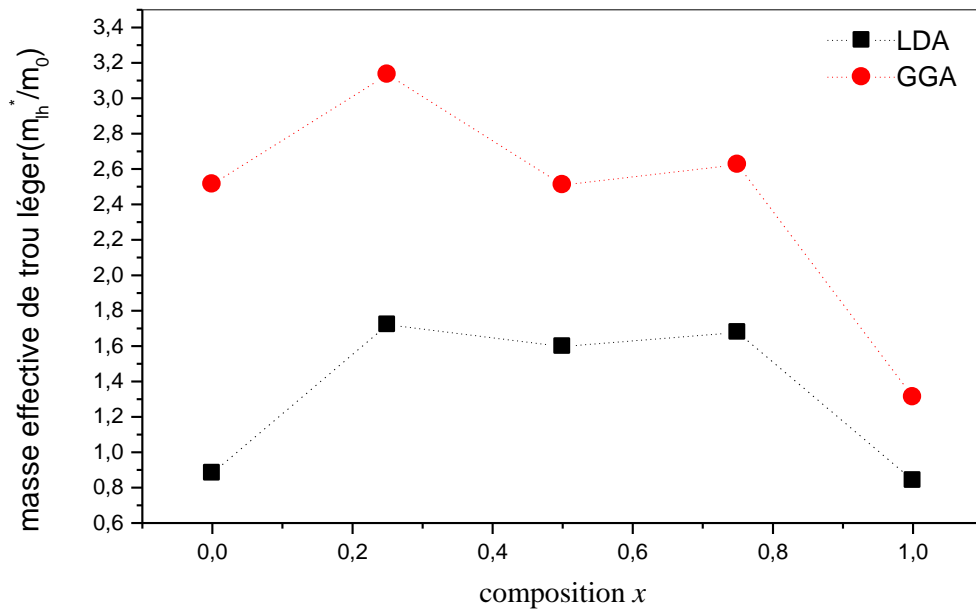


Figure III.16: Variation de la masse effective de trou léger en fonction de la concentration x , en LDA et GGA de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$.

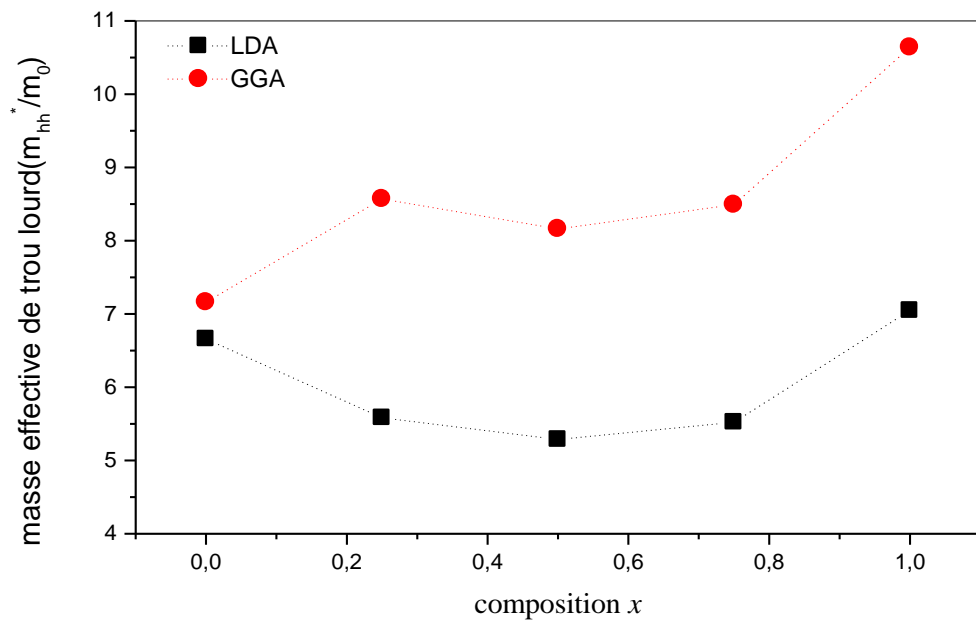


Figure III.17 : Variation de la masse effective de trou lourd en fonction de la concentration x , en LDA et GGA de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$.

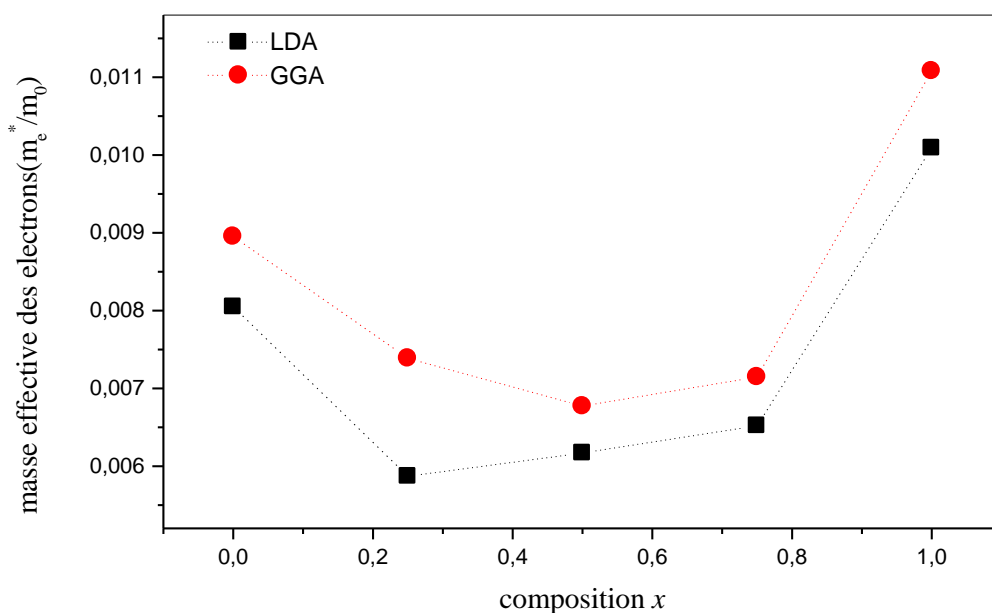


Figure III.18 : Variation de la masse effective des électrons en fonction de la concentration x , en LDA et GGA de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$.

III .11. Propriétés thermodynamiques :

III.11.1.La thermodynamique :

La thermodynamique est la science qui s'intéresse aux rapports qui existent au sein de la matière entre des propriétés très générales telles que l'énergie, la pression ou la température, ainsi qu'à la façon dont évolue l'état de ces systèmes.

Le mot thermodynamique est apparu vers les années 1850. C'est en effet au 19^{ème} siècle que s'est développé cette science sous l'impulsion de savants tels que Laplace, Carnot Clausius, et bien d'autres. Le développement de cette science durant la 19^{ème} siècle a accompagné le développement des divers moteurs thermiques.

Dans cette partie consacrée à l'étude des propriétés thermiques du composé ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ sous haute température et haute pression, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye.

Dans un premier temps, un ensemble de calcul de l'énergie totale en fonction du volume unitaire ($E(V)$), dans l'approximation statique, a été réalisé et équipé du numérique EOS afin de déterminer ses paramètres structuraux à la température ambiante et à la pression

zéro, puis tirer les propriétés macroscopiques comme fonction de la pression et de la température des relations thermodynamiques classiques.

Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température de 0 à 800 K, où le modèle de quasi-harmonique reste entièrement valable.

En outre, les propriétés thermodynamiques soumis à l'effet de haute pression et haute température pour étudier les propriétés thermodynamique de l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ nous appliquons le modèle de debye quasi harmonique dans le programme GIBBS [56]

Le modèle de debye quasi harmonique nous permet d'obtenir toute les quantité thermodynamique a partir des propriétés des énergies et volume calculé à l'équilibre.

La fonction GIBBS $G^*(V;P,T)$ est exprimé comme suit :

$$G^*(V;P,T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}} [\Theta_D(V) ; T] \quad (\text{III.24})$$

Où $E(v)$ est l'énergie totale par cellule unitaire correspond à la constante hydrostatique de la pression, $\Theta_D(V)$ est la température de debye, et A_{vib} est la vibration de l'énergie libre.

Selon le modèle de debye quasi-harmonique de la densité des états de phonons on peut écrire : A_{vib} [57] :

$$A_{\text{vib}}(\Theta_D, T) = Nk_B T \left[\frac{9\Theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \right) - D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \right] \quad (\text{III.25})$$

Où n est le nombre d'atomes par unité de formule K_B est la constante de Boltzmann, $D(\Theta_D/T)$ qui représente l'intégrale de debye.

Pour un solide isotrope Θ_D est exprimé par : [56-58]

$$\Theta_D = \frac{h}{K_B} \left(6\pi^2 n V^{\frac{1}{3}} \right)^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III.26})$$

Où M est la masse moléculaire par cellule unitaire et B_s est le module de mesure de la compressibilité adiabatique du cristal, qui approximé par une compressibilité statique comme suit : [59]

$$B_s \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III.27})$$

$f(\sigma)$ et B_s sont données par réfs. [60—61]

L'équation de GIBBS G^* en fonction de $(V;P,T)$ peut être minimiser par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad \text{(III.28)}$$

D'après l'équation III.23 nous obtenons l'équation thermique (EOS) $V(P,T)$ la capacité thermique du volume constant C_v et le coefficient thermique de dilatation α sont donnés par : [62]

$$C_v = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{(3\theta_D)}{e^{-\frac{\theta_D}{T}} - 1} \right] \quad \text{(III.29)}$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{B_T T} \quad \text{(III.30)}$$

ou γ est le paramètre de Gruneisen, est définit come suit :

$$\gamma = - \frac{d \ln(\theta_D(V))}{d \ln V} \quad \text{(III.31)}$$

À travers le modèle de Debye quasi-harmonique, il est possible de calculer les quantités thermodynamiques de toutes les températures de l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ à partir des données E, V calculée à $T = 0$ et $P = 0$.

La chaleur spécifique de matériau est essentiellement due au mouvement vibratoire des ions. Cependant une petite partie de la chaleur est due au mouvement des électrons libres, qui devient importante à haute température, la chaleur spécifique est une autre propriété thermique important, car il détermine la quantité de chaleur nécessaire. La capacité calorifique de substance est une mesure de la façon dont la substance magasins chaleur. Chaque fois que nous fournissons chaleur à la matière, il provoque nécessairement une augmentation de la température. Ce dernier paramètre nous fournit essentiellement un aperçu de ses propriétés vibratoires qui sont nécessaires pour de nombreuses applications.

Nous montrons la variation de la capacité calorifique (C_v), la température de Debye (Θ_D), l'entropie (S), l'intérieur l'énergie (U), l'énergie libre de Gibbs (G) fonction de la température (T) du composés binaires CdS , $CdSe$ et l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$) en

utilisant le gradient généralisé approximation (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA) dans les figure (III.19, III.20, III.21, III.22, III.23).

Dans la figure (III.19) , nous présentons le schéma de la capacité calorifique en fonction de température de CdS, CdSe et $CdS_{1-x}Se_x$ à . Il se trouve que lorsque $T < 300$ K, la capacité calorifique C_V est fonction de la température et de la pression. A plus haute température ($T > 300$ K) C_V tend vers la limite Petit et Dulong, qui est commun à toutes les matières solides à haute température.

A haute température s'approche de CdS: 44,496 J / mol.K (LDA), 45,098 J / mol.K (GGA), CdSe: 45.994 J / mol.K (LDA), 46,515 J / mol.K (GGA), $Cd_{1-x}Se_x$: $x = 0,25$, 137,568 J / mol.K (LDA), 143.394J / mol. K (GGA), $x = 0,5$, 138,293 J / mol.K (LDA), 148,404 J / mol.K (GGA), $x = 0,75$, 145,959 J / mol.K (LDA), 151,707 J / mol.K (GGA).

La température de Debye θ_D est un paramètre important, caractérise les propriétés thermiques des matières solides. C'est la température à laquelle le cristal se comporte classiquement, parce que les vibrations thermiques deviennent plus importantes que les effets quantiques.

La figure (III.20) montre l'évolution de la température de Debye θ_D avec la température pour les deux composés binaires CdS, CdSe et l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ en utilisant la GGA et la LDA .On voit que θ_D est à peu près constant de 0 à 100 K et décroît linéairement lorsque la température augmente. Pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression.

Notre calcul de θ_D à pression nulle et la température ambiante est égale : CdS: 459,33 K (LDA), 430,87 K (GGA), CdSe: 385,75 K (LDA), 357,6 K (GGA), $CdS_{1-x}Se_x$: $x = 0,25$, 852,06 K (LDA), 799,47 K (GGA), $x = 0,5$, 845,52 K (LDA), 753,92 K (GGA), $x = 0,75$, 776,2 K (LDA), 723,6 K (GGA). Cela pourrait être une indication que le modèle quasi-harmonique de Debye est une alternative très raisonnable pour tenir compte des effets thermiques sans tâche coûteuse en termes de calcul temps.

La figure (III.21) , représente la variation de l'entropie(S) en fonction de la température pour les composés binaires CdS, CdSe et l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ en utilisant la LDA et la GGA. On nous montre que l'entropie (S) augmente avec l'augmentation de la température. À une température donnée l'entropie (S) augmente fortement avec l'augmentation de la température jusqu'à 200 K. Au-dessus de cette température, (S) se

rapproche peu à peu à une augmentation linéaire de la température améliorée. Pour les deux composés binaires CdS, CdSe et l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ en utilisant la LDA et la GGA.

Dans la figure (III.22), on représente la variation de l'énergie interne (U) en fonction de la température pour les composés binaires CdS, CdSe et l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ en utilisant la LDA et la GGA. On nous montre que l'énergie interne augmente avec l'augmentation de la température. À une température donnée l'énergie interne (U) augmente fortement avec l'augmentation de la température jusqu'à 200 K. Au-dessus de cette température, (S) se rapproche peu à peu à une augmentation linéaire de la température améliorée. Pour les deux composés binaires CdS, CdSe et l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ en utilisant la GGA et la LDA

Dans la figure (III.23), on représente la variation de l'énergie libre de Gibbs (G) en fonction de la température pour les composés binaires CdS, CdSe et l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ en utilisant la LDA et la GGA. On nous montre que l'énergie interne diminue avec l'augmentation de la température. À une température donnée l'énergie libre de Gibbs (G) diminue progressivement avec l'augmentation de la température jusqu'à 200 K. Au-dessus de cette température, (G) se rapproche peu à peu à une diminution linéaire de la température améliorée. Pour les deux composés binaires CdS, CdSe et l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ en utilisant la GGA et la LDA.

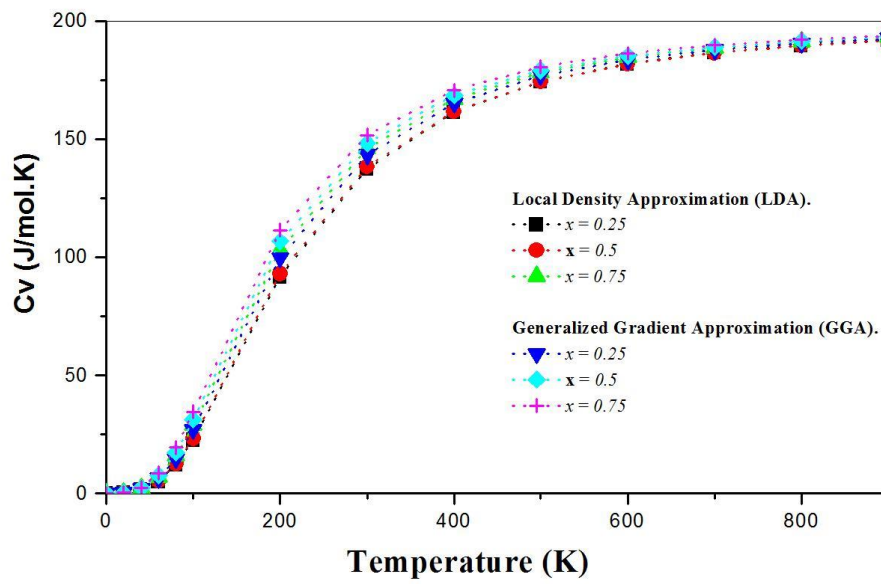
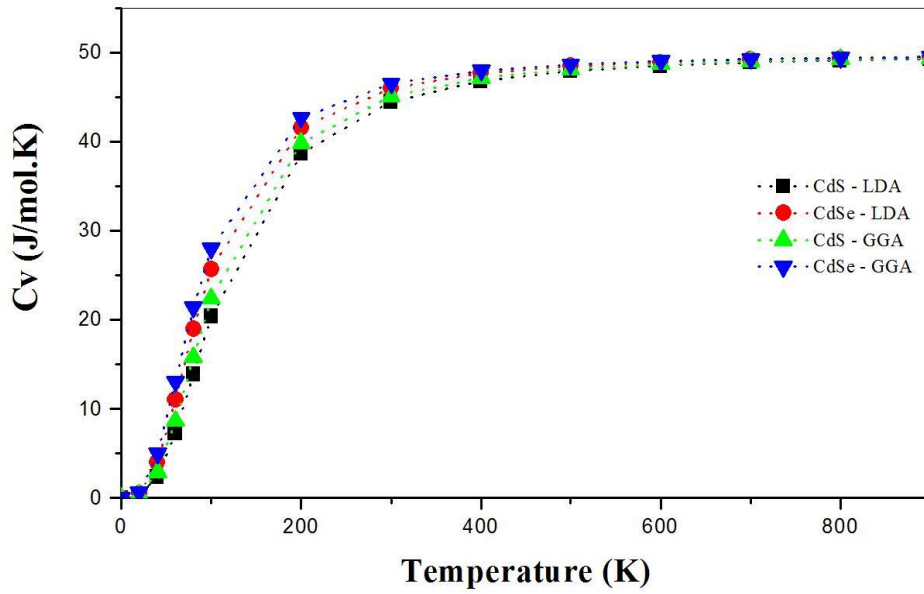


Figure III.19 : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour les composés binaires CdS, CdSe et l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$)

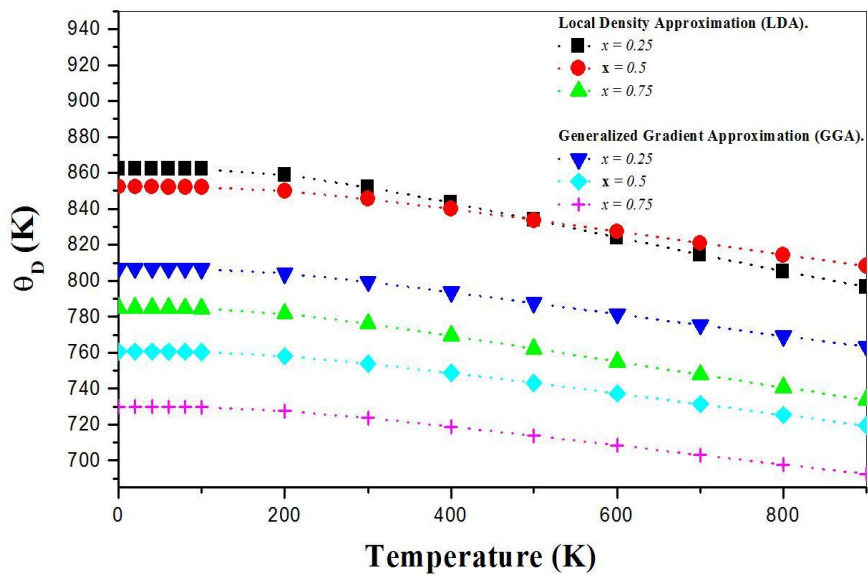
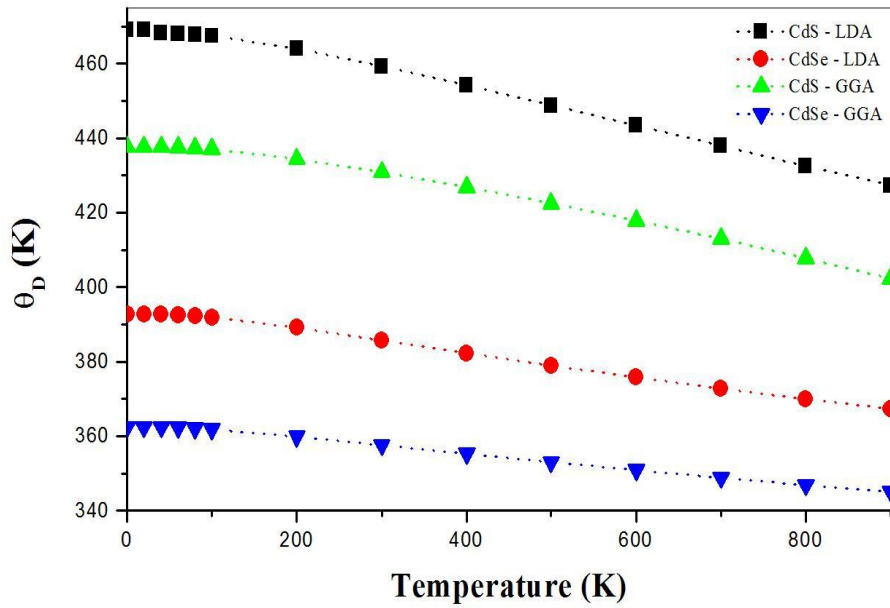


Figure III.20: Variation de la température Debye en fonction de la température pour les composés binaires CdS, CdSe et l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ ($x=0.25,0.5,0.75$)

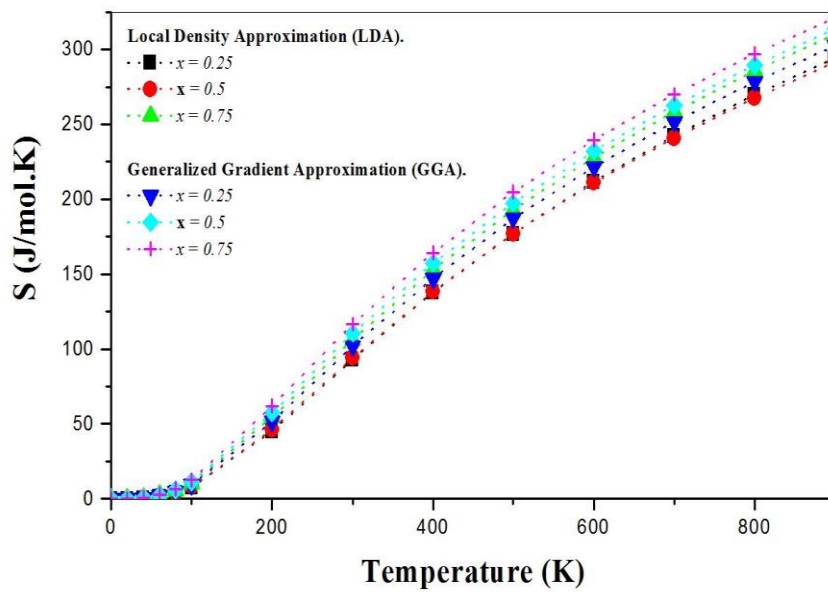
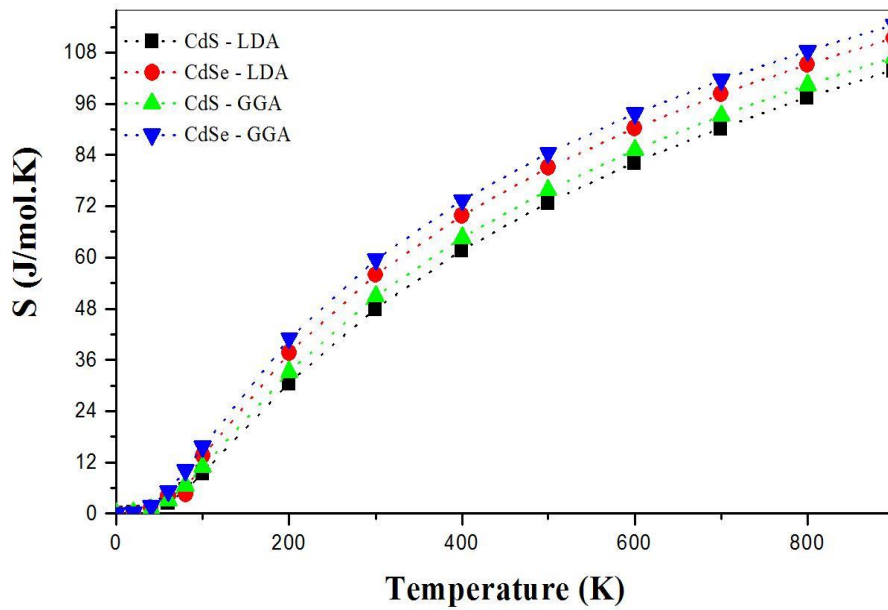


Figure III.21 : Variation de l'entropie en fonction de la température pour les composés binaires CdS, CdSe et l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) en utilisant la LDA et la GGA.

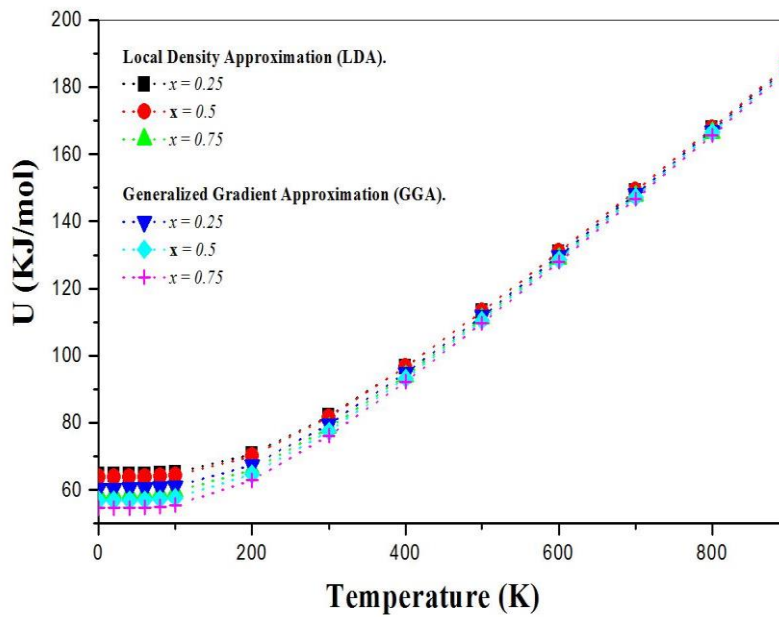
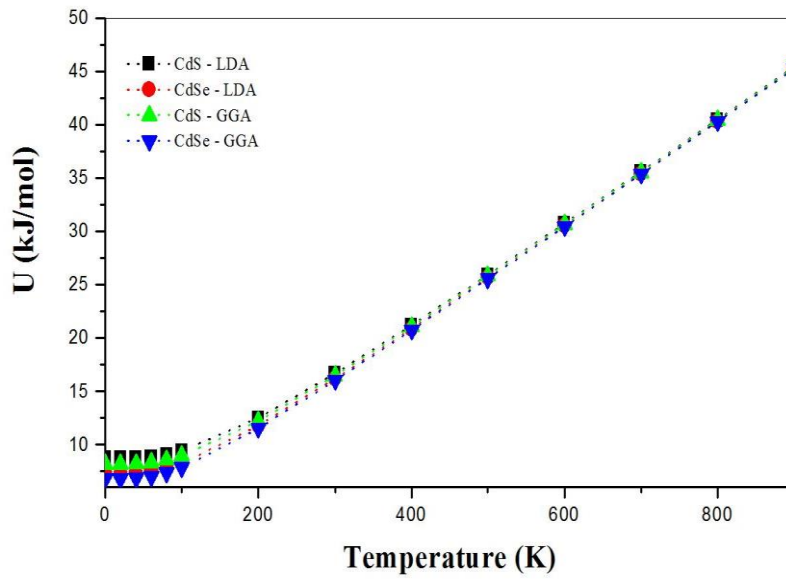


Figure III.22: Variation de l'énergie interne en fonction de la température pour les composés binaires CdS, CdSe et l'alliage ternaire $CdS_{1-x}Se_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) en utilisant la LDA et la GGA.

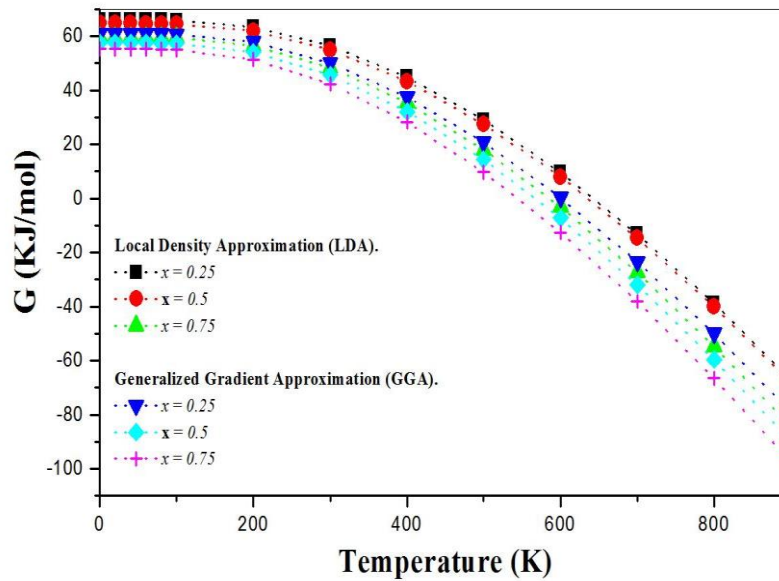
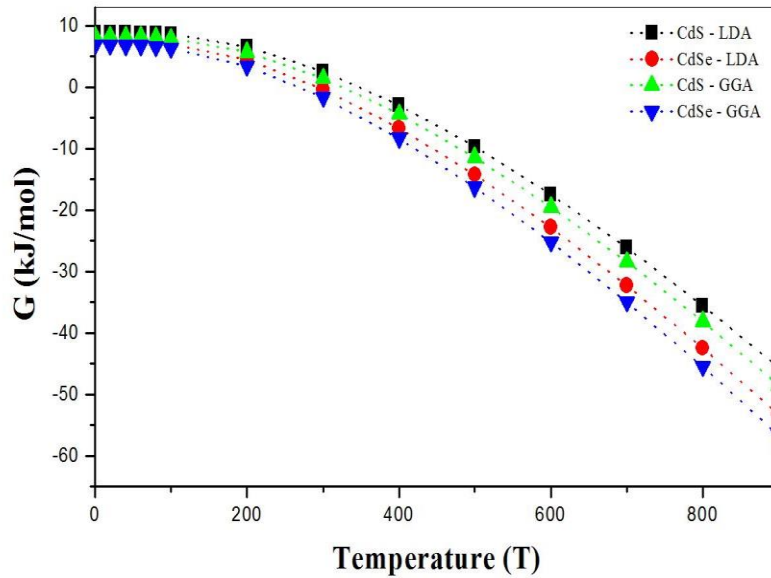


Figure III.23: Variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température pour les composés binaires CdS, CdSe et l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) en utilisant la LDA et la GGA.

References:

- [1] J.C.Slater, Phys. Rev.51,846 (1937).
- [2] C.Herring,Phys.Rev.57, 1169(1940).
- [4] K.Kassali, N.Bouarissa, Solid State Electron.44, 501 (2000).
- [5] M.Levinshtein, S.Rumyantsev, M.Shur (Eds), Handbook series on semiconductors parameters, vol.2, World Scientific, Singapour, (1999) and references cited therein.
- [6] M.Boucenna, N.Bouarissa, Czech.j. Phys.55,65 (20005).
- [7] F.Benmakhlouf and N.Bouarissa, International Journal of Modern Physics B, accepted, (2006).
- [8] J.P.Hirtz, Inst.Phys.Conf.Ser. 56 (1981).
- [9] J.H.Song, E.D.Simb, Y.S.Joha, Y.G.Kima, K.S.Baeka and S.K.Changa, Solid State Communications 128,413 (2003).
- [10] A.F.Wright, J.S.Nelson, Appl.PHYS.Lett.66, 3465 (1995).
- [11] N.Bouarissa, S.Bougouffa, A.kamli, Semicond.Sci. Technol. 20,265 (2005).
- [12] B.Freytag, P.Pavone and U.Rossler, Solid.State.Comm.94,103 (1995).
- [13] G.A.Saum, E.B.Hensley, "Fundamental Optical Absorption in the IIA-VIB Compounds" Phys. Rev. Vol, 113, No.4 (1959) 1019-1022.
- [14] H.Stanzel, T.Reisinger, K.Wolf, M.Kastner B.Hahn and W.Gebhardt, Phys.Stat.Sol(b) 187,303 (1995).
- [15] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev.B136 (1964) 864.
- [16] Perdew J.P. and Wang Y.1992 Phys.Rev. B45, 13244.
- [17] J.P.Perdew, S.Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. lett, 77, 3865 (1996).
- [18] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad.Sci. USA,30,5390 (1944).
- [19] O. Madelung, M. Schlz, H. Weiss, Landolt-Bomtein (Eds), Numerical Data and Functional Relation ships in Science and Technology. Vol, 17 Springer, Berlin (1982).
- [20] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, J. Chemistry, Phys. 123 (2005) 174101.
- [21] S. Zerroug, F. Ali. Sahraoui, N.Bouarissa, Eur. Physics. J. B 57 (2007) 9-14.
- [22] E. Deligoz, K.Colakoglu, Y.Ciftci, Phys. B 373 (2006) 124-130.
- [23] Djillali Bensaid, Mohammed Ameri, Nadia Benseddik, Ali Mir, Nour edinne Bouzouira, and Fethi Benzoudji, Hindawi Publishing Corporation,International Journal of Metals, 2014 (2014), 7.
- [24] M. Z. Huang and W. Y. Ching, Physical Review B, 47, (1993), 9449-9463.

- [25] S. Ouendadjia, S. Ghemida, H. Meradjia and F. El-Haj Hassan, *Computational Materials Science*, 50, (2011), 1460-1466.
- [26] M. B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag and G. Merad, *Phys- ics Letters A*, 272, (2000), 113-118.
- [27] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria and R. L. Martin, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 123, 2005, Ar-ticle ID: 174101.
- [28] Z. Nourbakh, *Journal of Alloys and Compounds*, 505, (2010), 698-711.
- [29] Mohammed Ameri, Meriem Fodil and F. Z. Aoumeur-Benkabou, *Materials Sciences and Applications*, 3, (2012), 768-778.
- [30] S. Ouendadjia, S. Ghemid, H. Meradjia, F. El Haj Hassan, *Computational Materials Science* 48 (2010) 206–211.
- [31] M. Cardona, *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 10, pp. 2151–2155, 1961.
- [32] K. L. Heng, S.J. Chua, P. Wu, *Chem. Mat.*12 (2000) 1648.
- [33] C. Chauvet, E. Tournié, J.P. Faurie, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 5332.
- [34] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, M. Cardona, V. Wegener, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 10071.
- [35] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, 72 (1994) 534.
- [36] D. J. Stukel, *Phys. Rev. B*, 2 (1970) 1852.
- [37] K. C. Hass, R. J. Lempert and H. Enrieich, *Phys. Rev. Lett.* 52, 77 (1983).
- [38] J. C. Milkelsen, Jrand. J. Byse, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982). *Phys. Rev. B* 28, 7130 (1983).
- [39] H. Oyanagi, Y. Takeda, T. Matsu Shita, T. Ishiguro, T. Yao and A. Sasaki, *Solide State Commun* 67, 453, (1988).
- [40] Y. Takedat, H. Oyanagi and Asasaki, *Appel. Phys.* 68, 4513 (1990).
- [41] J. A. Van Vechten and T. K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* 1, 3351 (1970).
- [42] C.Nordheim, *Phys k* 9, (607,641) (1931).
- [43] R.Parmenter, *Phys. Rev.* 97,587 (1955).
- [44] S.Krishnamurthy, ASaher and A.B.Chen, *Phys Rev.Lett.* 55,320 (1985).
- [45] G.P.Srivastava,J.L.Martins and Zunger,” Atomic structure and ordering in semiconductor alloys”,*Phys.Rev. B* 31, 2561-2564 (*Rapid Commun*) (1985).
- [46] J.E.Bernard and Zunger, *Phys.Rev.B*34, 5992 (1986).
- [47] S.H.Wei,L.G.Ferreira, J.E. Bernard and Zunger, *Phys.Rev.B*42, 9622 (1990).
- [48] S.H.Wei, and Zunger, *Phys.Rev.B*43, 1662, (1991).

- [49] L. Z. Vegard, “Formation of mixed crystals by solid-phase contact”, *Z. Phys.* B5 S.Y., Vol. 5, No. 5, pp. 393-395, (1921).
- [50] J. E. Bernard & A. Zunger, “optical bowing in zinc chalcogenide semiconductor alloy”, *Phys. Rev. B*, Vol. 34, No. 8, pp. 5992- 5995, (1986).
- [51] L. Z. Vegard, “Formation of mixed crystals by solid-phase contact”, *Z. Phys.* B5 S.Y., Vol. 5, No. 5, pp. 393-395, (1921).
- [52] H. Mathieu, « Physique des semi-conducteurs et composants électroniques » édition Dunod, Paris (2001).
- [53] H. T. Diep, « Physique de la matière condensée » édition Dunod, Paris (2003).
- [54] E. Rosencher & B. Vinter, « Optoélectronique » édition Dunod, Paris (2002).
- [55] K. Kassali, Thèse de doctorat d'état, université de Ferhat Abbas-Setif (2004).
- [56] M. A. Blanco, E. Francisco, and V. Luaña; GIBBS: Isothermalisobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasiharmonic Debye model; *Comput. Phys. Commun.* 158, 57 (2004).
- [57] M. A. Blanco, A. M. Pendas, E. Francisco, J. M. Recio, and R. Franco; Thermo dynamical properties of solids from microscopic theory: Applications to MgF₂ and Al₂O₃; *J. Molecular Structure Theochem.* 368, 245 (1996).
- [58] M. Florez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, and A. M. Pendas; First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides; *Phys. Rev. B* 66, 144112 (2002).
- [59] S. Fahy, K. J. Chang, S. G. Louis, and M. L. Cohen; Ab initio calculation of pressure coefficients of band gaps of silicon: Comparison of the local-density approximation and quasiparticle results; *Phys. Rev. B* 39, 7840 (1989).
- [60] E. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco, and A. M. Pendas; Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF₂; *J. Phys. Chem.* 102, 1595 (1998).
- [61] E. Francisco, M. A. Blanco, and G. Sanjurjo; Atomistic simulation of SrF₂ polymorphs; *Phys. Rev. B* 63, 094107 (2001).
- [62] R. Hill; The elastic behavior of a crystalline aggregate; *Proc. Phys. Soc. London A* 65, 349 (1952).

Conclusion

Conclusion générale

Dans ce travail, en utilisant une méthode ab-initio dite méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaires $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$. Dans sa version LDA, approximation de la densité locale aussi bien que dans sa version GGA, approximation du gradient généralisé.

- ❖ Nous avons en premier lieu étudié les propriétés des deux binaires CdS et CdSe, pour ces derniers, les propriétés structurales calculées sont en bon accord avec les calculs théoriques mais nous notons que la LDA sous-estime légèrement la constante de réseau et surestime le module de compressibilité par rapport à celles trouvés expérimentalement. Cependant ; en utilisant la GGA, les valeurs des constantes de réseau sont surestimées par rapport à celles obtenus expérimentalement.
- ❖ Nos calculs sur les propriétés électronique de nos binaires (CdS et CdSe) indique la présence d'un gap direct suivant Γ - Γ pour les deux composés ; les énergies du gap obtenus sont aussi sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ceci est normal puisque la LDA et la GGA sous-estiment le gap d'énergie.
- ❖ Pour l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ et en commençant par les propriétés structurales, nous avons trouvé pour les deux approximations LDA et GGA, une déviation ascendante des paramètres du réseau et une déviation descendante des modules de compressibilité.
- ❖ Nous avons calculé, le bowing de l'alliage ternaire formé à partir des deux binaire (CdS et CdSe) en se basant sur la technique de Zunger , nous avons déduit que la

contribution (transfert de charge) et plus importante que la déformation de volume et la relaxation structurale.

- ❖ Nos calculs sur la masse effective des éléments et des trous de l'alliage ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, indique que les trous sont beaucoup plus lourds que les électrons pour toutes les concentrations x , ainsi le phénomène de transport dans cet alliage devrait être dominé par les électrons.
- ❖ Nous avons contrôlé la variation de la topologie de la structure bande sous l'effet de la pression hydrostatique allant de 0 à 900 GPa. La topologie des courbes reste inchangée, mais on remarque qu'il y a une augmentation de l'énergie gap lorsque la pression augmente. L'effet de l'augmentation de la température sur le paramètre de maille est la même que la diminution de la pression. On montre que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température.
- ❖ On remarque que θ_D décroît linéairement lorsque la température augmente. Pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression.

Les calculs présentés dans cette thèse l'originalité d'être effectués avec méthode FP-LMTO. La fiabilité de nos résultats montre que cette méthode est bien, en général, un outil efficace pour la compréhension, le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux.

Abstract:

The structural, electronic and thermodynamic properties of binary II-VI semiconductors CdS, CdSe and their alloy CdS_{1-x}Se_x in B3 (zinc blend) phase are investigated to elaborate the effect of substitution of Se in CdS in the range $0 \leq x \leq 1$. For this purpose, first principal density functional calculations are used via the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO). The exchange and correlation energy is described in the generalized gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA). The effect of composition on lattice constant, bulk modulus and band gap is investigated. The equilibrium structural parameters for CdS_{1-x}Se_x are obtained from the total energy minimization calculations. The electronic structures of CdS_{1-x}Se_x are calculated and analyzed in terms of the contribution of S s and p, Se s and Cd s and p states. Using the approach of Zunger and co-workers, the microscopy origin of band gap bowing has been explained. The electron (hole) and valence effective masses are also calculated. Moreover, we have performed the thermodynamics properties for CdS_{1-x}Se_x ($0,0 \leq x \leq 1,0$) using the quasi-harmonic Debye model. The temperature variation of the heat capacity (CV), the Debye temperature (Θ_D), the entropy (S), the internal energy (U) and the Gibbs free energy (G) using the LDA and GGA. Accordance is found from the comparison of our results with other experimental and theoretical calculations.

Keywords: Structural properties, Electronic and thermodynamic, effective masses, FP-LMTO, Ternary alloy.

Résumé :

Les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de binaire semi-conducteurs II-VI CdS, CdSe et leur alliage ternaire CdS_{1-x}Se_x ($0,0 \leq x \leq 1,0$) ont été étudiées dans la phase zinc blend. A cet effet, Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul du potentiel total-linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales. Nous avons étudié L'effet de la composition sur les propriétés structurales tels que le paramètre d'équilibre, le module de compressibilité, l'énergie du gap, et la masse effective. En utilisant l'approche de Zunger et ces collègues, les origines microscopiques de bande interdite ont été détaillées et expliqué. Les électrons et les trous de valence sont également calculés. En outre, nous avons effectué les propriétés thermodynamiques pour les composés binaires CdS CdSe et l'alliage ternaire Cd_{1-x}Se_x ($0,0 \leq x \leq 1,0$) en utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique. La variation de température de la capacité calorifique (CV), la température de Debye (Θ_D), l'entropie (S), l'énergie interne (U) et de l'énergie libre de Gibbs (G) par l'approximation LDA et GGA à la pression 0 GPa et températures (de 0 à 900 K). un accord raisonnable est trouvé de la comparaison de nos résultats avec d'autres calculs théoriques et expérimentaux.

Mots Clés : Propriétés structurales électroniques et thermodynamiques, Masses effective, FP-LMTO, Alliage ternaire.

ملخص :

يتم دراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية للمركب الثلاثي CdS_{1-x}Se_x باستخدام طريقة (FP-LMTO) والتي تركز على نظرية كثافة الدالية (DFT). في هذه النظرية قمنا باستخدام تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حد كمون التبادل و الترابط (XC). لقد قمنا بدراسة تأثير معامل التركيز على ثابت الشبكة، ثابت الصلابة فاصل الطاقة و الكتلة الفعالة. تحولات ثابت الشبكة من قانون Vegard و ثابت الصلابة الذي يتغير خطيا مع معامل التركيز قد تمت ملاحظتها للمركب الثلاثي. باستخدام الطريقة التقريبية Zunger و زملاء العمل تم تقدير عامل الانحناء و تفسيره . وبالإضافة إلى ذلك أجرينا الخصائص الحرارية لمركبات الثنائية CdS, CdSe, المركب الثلاثي CdS_{1-x}Se_x ($0.0 \leq x \leq 1.0$) باستخدام نموذج ديبياي شبه التوافقي. تبين درجة الحرارة في السعة الحرارية (VC)، ودرجة حرارة ديبياي ((S, Θ_D)) الكون الطاقة الداخلية (U) والطاقة جيبس مجانية (G) من خلال تقريب LDA , GGA. علاوة على ذلك، هناك تطابق مرضي بين نتائج المحصل عليها و بين المعطيات التجريبية و النظرية المتوفرة

الكلمات المفتاحية: الخصائص البنيوية الالكترونية و الحرارية، الكتلة الفعالة، مركب ثلاثي.

