

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par:

MERINE ABDELKADER

Spécialité : Physique

Option : Physique et chimie des matériaux

Intitulé

Etude par la méthode du premier principe des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés SiX ($X=Ge, Sn$)

Soutenu : –

Devant le jury composé de :

Président : Mr Moulay Noureddine M.C.A UDL

Examineurs : Mr Bensaid Djillali M.C.A C.U de Ain-temouchent

Encadreur : Mr ABIDRI BOUALEM Prof UDL

Co-encadreur : Mr Ameri Mohamed Prof UDL

Année Universitaire : 2015/2016



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

**A mes parents, et ma femme et ma petite
fille, mes frères et toute la famille.**

A tous mes amis

**A tous ceux qui m'ont aidé durant ma vie
universitaire.**



Remerciements

Avant tous nous tenons à remercier Dieu.

Nous tenons à adresser nos plus vifs remerciements à l'ensemble
Du jury qui nous a honoré par sa présence, je tiens à remercier
Mr: ABIDRI BOUALEM et Mr. AMERI Mohammed pour l'aide
précieuse qu'il nous ont apporté pour mener ce modeste travail.

Nous les remercions vivement pour leurs constante disponibilité à
Notre égard.

Nous remercions aussi tous les enseignants qui ont contribués à
Notre formation, et ainsi tous les gens de près et de loin qui ont aidé
à l'élaboration de ce sujet.

Abstract

In the present work we employ all-electron full-potential linearized muffin-tin orbital method (FP-LMTO) within the frame of density functional theory (DFT), to calculate first the equilibrium lattice parameters, and to investigate the structural, electronic and elastic properties of the binary compounds SiX (X= Sn,Ge). The exchange correlation energy is described in the local density approximation (LDA) approach using the Perdew-Wang parameterization. The equilibrium lattice parameters obtained are in in good agreement with experimental data and those by others theoretical calculations. The elastic stiffness coefficients C11, C12, C44, the bulk modulus and its derivative were determined for both compounds. The calculations on structural properties shown that SiSn, and SiGe adopt the Zinc blende structure or (B3). From the results on the electronic properties, we can note that these materials have semi-conducteur behavior.

Key-words: FP-LMTO, DFT, LSDA+U, SiX (X= Sn, Ge)

Résumé

Dans ce travail, nous utilisons la méthode linéarisée Muffin-Tin orbital (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Pour calculer d'abord les paramètres de réseau d'équilibre, et d'étudier les propriétés structurales, élastique et électroniques des composés binaires SiX (X= Sn,Ge).L'énergie d'échange-corrélation est décrite dans les deux approximations de densité locale (LDA) en utilisant la paramétrisation Perdew-Wang. Les paramètres de maille d'équilibre obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales et celles des autres calculs théoriques. Les coefficients élastiques C11, C12, C44, le module de la compressibilité et de sa dérivée ont été déterminés pour les deux composés. Les calculs des propriétés structurales ont montré que SiSn et SiGe adoptent la structure Zinc Blende (B3). Les résultats relatifs aux propriétés électroniques, montrent clairement un comportement semi-conducteur des composés à base de silicium.

Mots-clefs : FP-LMTO, DFT, LSDA+U, SiX (X= Sn, Ge)

Table des matières

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

Chapitre I : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1 Introduction	5
I.2 Equation de Schrödinger	5
I.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	7
I.4 Approximation de Hartree-Fonck.....	8
I.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	9
I.5.1. Théorèmes de Hoedberg et kohn.....	10
I.5.2. Les équations de Kohner Sham.....	11
I.5.3. Les fonctionnelle d'échange –corrélation.....	13
I.5.3.a. L'approximation de la densité locale (LDA).....	15
I.5.3.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	17
I.6. Résolution des équation de Kohn-Sham.....	18
Références du chapitre I.....	20

Chapitre II : La méthode de calcul FP- LMTO

II.1. Introduction	22
II.2. L'approximation Muffin-Tin (FP-LMTO).....	22
II.3.Principe de base	23
II.3.1. Fonction de base	23
II.4. Sphères muffin-tin	25
II.4.1. Transformés de Fourier de la Pseudo LMTOS.....	26
II.5. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel fonctions ».....	29
II.5.1. Propriétés de base	29
II.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	31
II.5.3. Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel	32
II.6. Augmentation dans la méthode	34
II.7. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie –MD)	35
II.8. La contribution d'échange et de corrélation	36
II.9. Les fonctions d'ondes	37
II.10. Calcul de la densité de charge	37
II.10.1. Densité du cœur	38
II.11. Harmoniques sphériques	38
II.12. Augmentation dans les méthodes LAPW et LMTO	40
II.13. Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO.....	41
Références du chapitre II.....	45

Chapitre III : Présentation des résultats et discussion

III.1. Introduction	47
III.2. Détails de calcul	47
III.3. Propriétés structurales	48
III.3.1. Structure NaCl-B1.....	49
III.3.2. Structure CsCl-B2.....	50
III.3.3. Structure Zinc Blende.....	51
III.3.4. Recherche de la stabilité structurale.....	51
III.4. Propriétés mécaniques	64
III.4.1. Coefficients élastiques	64
III.4.2. Température de Debye	56
III.5. Propriétés électroniques.....	59
III.5.1. La structure de bande	61
III.5.2. La densité d'état électronique	62
III.5.3. La densité de Charge	64
Références du chapitre III.....	65
IV. Conclusion Générale	66

Liste des figures

Figure I.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)...	19
Figure II.1. Potentiel Muffin-Tin.....	22
Figure II.3. : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.....	44
Figure III.1 : Visualisation de la structure NaCl-B1.....	49
Figure III.2 : structure Cs Cl-B2	50
Figure III.3 : structure ZB-B3.....	51
Figure III.4 : variation de l'énergie totale de SiSn en fonction du volume les structure NaCl-B1 ,CsCl-B2, ZB-B3.....	52
Figure III.5: variation de l'énergie totale de SiGe en fonction du volume dans les structure NaCl-B1 ,CsCl-B2, ZB-B3.....	52
Figure III.6.a : <i>Energie totale en fonction de delta au carrée pour SiSn.....</i>	58
Figure III.6.b : <i>Energie totale en fonction de delta au carrée pour SiSn</i>	59
Figure III.7 : Première zone de Brillouin d'un réseau cfc	60
Figure III.8.a : Structure de bande de SiSn dans sa phase d'équilibre B3.....	61
Figure III.8.b : Structure de bande de SiGe dans sa phase d'équilibre B3.....	62
Figure III.9.a : Représentation 3D des densités totales et partie les d'état partielle de SiSn.....	63
Figure III.9.b : Représentation 3D des densités totales et partielles d'état partielle de SiGe.....	63
Figure.III.10.a : Contours des densités de charge de SiSn en phase B3 dans le plan (100).....	65
Figure.III.10.b: Contours des densités de charge de SiGe en phase B3 dans le plan (100).....	65

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Propriétés statiques de SiSn en phase NaCl(B1), CsCl (B2) et Zinc blende (B3) : Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 53

Tableau III.2: Propriétés statiques de SiGe en phase NaCl(B1), CsCl (B2) et Zinc blende (B3) : Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 53

Tableau III.3 : les valeurs des constantes élastiques de SiX(X=Sn , Ge)59

Introduction Générale

Introduction Générale

La Science des Matériaux a pour objectif d'étudier, d'utiliser et de développer les propriétés de la matière en vue d'applications technologiques.

Les semi-conducteurs constituent une classe à part de ces matériaux : ils ont bouleversés le monde de la micro-électronique. Les applications technologiques sont dans tous les domaines : électroniques (transistors, microprocesseur), et optoélectroniques (diodes électroluminescentes, Laser, phonocapteurs, etc.), magnétisme (stockage de l'information, aimants permanent).

Les premiers semi-conducteurs étaient à base de Si et Ge puis on est passé aux nitrures, qu'on a dopés aux métaux de transitions. Ces dernières comportant des états d, permettaient d'obtenir des propriétés jusqu'à là insoupçonnées.

Plusieurs études ont été effectuées sur les propriétés de SiSn, SiGe en utilisant les méthodes LAPW et LMTO, à fin d'étudier la structure électronique de SiSn, SiGe dans la structure NaCl.

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs relativistes des propriétés du SiSn, SiGe et nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques. Nous avons aussi rapporté les propriétés mécaniques qui sont très peu étudiées.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend plusieurs parties.

Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité et DFT.

Dans le deuxième, nous rappelons le principe de la méthode FP-LMTO.

Dans le troisième chapitre nous effectuerons une étude des propriétés structurales (Paramètres de réseau, modules de compressibilités et ses dérivées), puis nous calculerons les propriétés électroniques (Structures de bandes) qui permettent la détermination des énergies de gap qui nous permet de déduire leur comportement ; et aussi les propriétés mécaniques dans la structure NaCl.

Enfin nous terminerons ce mémoire par une conclusion.

Chapitre.I

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I. Introduction

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

I.1. Equation de Schrödinger

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

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

Où :

E : est l'énergie totale du système

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} : l'hamiltonien du système

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer

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

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

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

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

Où :

Ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.3) dont les premières sont celles de *Hartree* [2] et *Hartree-Fock* [3] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*.

I.1.2. Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock [2] a montré que les solutions de l'hamiltonien (1.2) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

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

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

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

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

où σ représente le spin.

La fonction ϕ donnée par l'équation (1.4) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

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

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

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

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

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

I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

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

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas [4] et Fermi [5] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de *Hartree-Fock* à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. *Dirac* a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de *Thomas* et *Fermi* une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

I.2.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.2.2. Les équations de Kohn et Sham

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

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

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

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

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i=1, \dots, N \quad (I.10) \quad (I.12)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

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

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

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

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

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

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

I.2.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

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

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

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

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\left| \frac{1}{r-r'} \right|$.

Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

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

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

I.2.3.a. L'approximation de la densité locale (LDA)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.2.3.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

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

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

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

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

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

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

1.2.4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham (I.11) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (*KS*) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (I.25)$$

Où les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par

l'organigramme de la Figure I.1. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (I.26)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.15).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I.27)$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

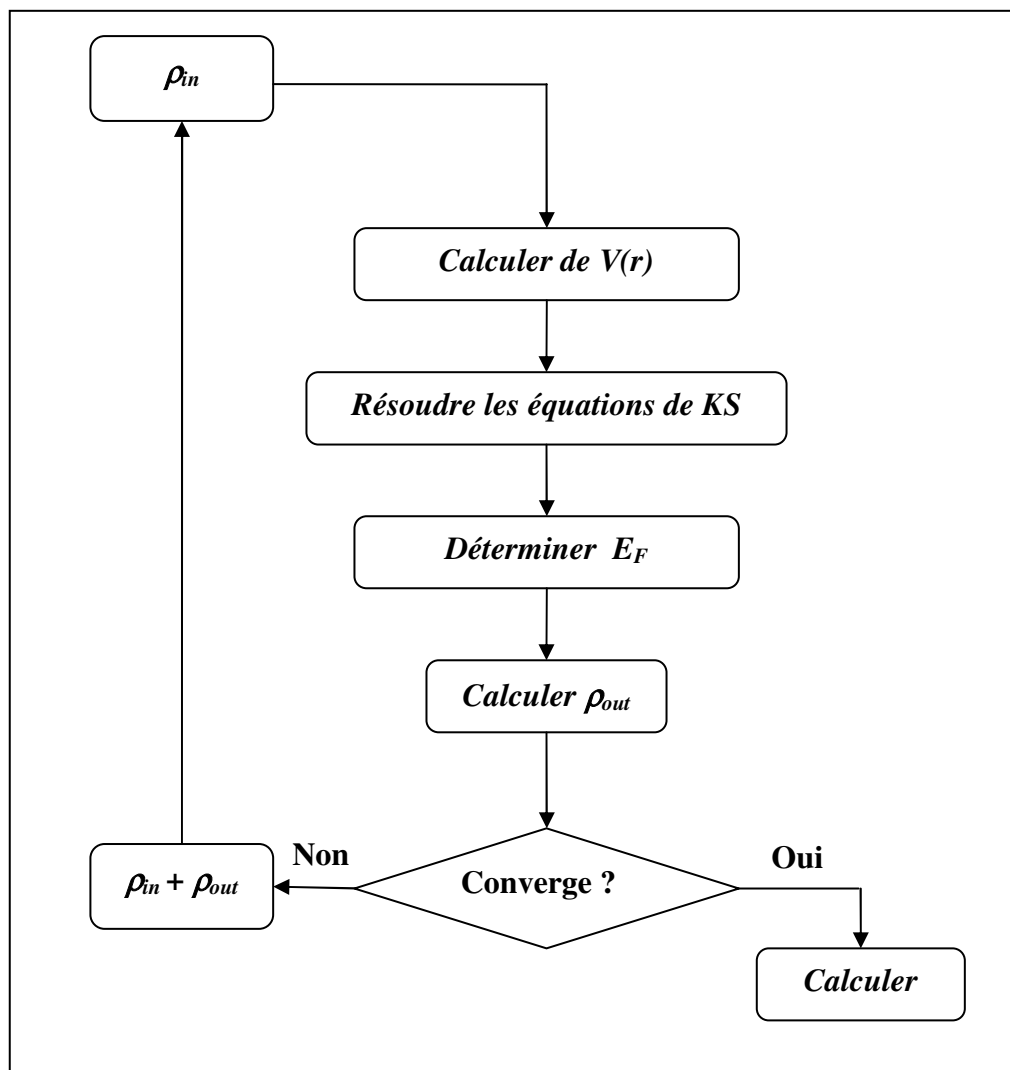


Figure I.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Références du Chapitre I.

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

Chapitre.II

La méthode de calcul FP-LMTO

La méthode de calcul FP-LMTO

II. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons un aperçu de la méthode que nous avons utilisée pour réaliser ce travail. Nous avons opté pour la méthode linéaire des orbitales muffin-tin « FP-LMTO » afin d'investiguer les propriétés structurales, élastiques et électronique des alliages composés à base de Si, Sn, Ge. Cette méthode s'inscrit dans le cadre de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Signalons que cette méthode a fait l'objet d'un grand succès dans la prédiction des propriétés physiques, ainsi dans les domaines des sciences des matériaux, cette méthode reste un outil puissant ;

II.1 L'approximation Muffin-Tin (MT) :

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [Janak, Weinberger], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où varie très lentement

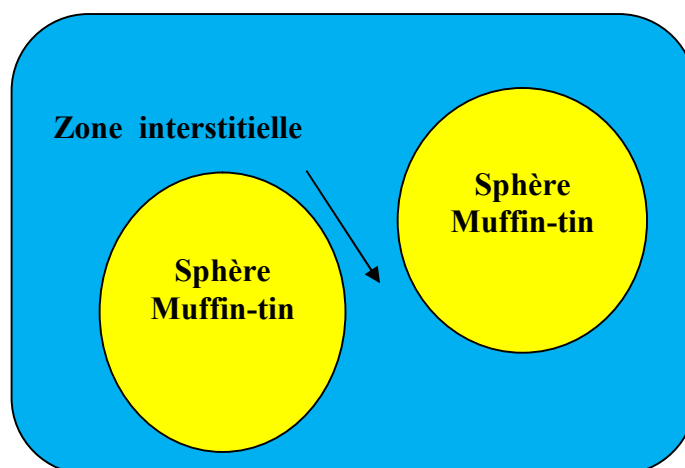


Figure II.1. Potentiel Muffin-Tin

II.2. Principe de base :

Dans le paragraphe précédent on a décrit l'approximation Muffin-tin qui suppose que l'espace cristallin est divisé en sphère d'atomes centrés et la région constante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II} - 1)$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II} - 2)$$

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

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

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

Et le problème de la valeur propre est

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

II.2.1 Fonction de base :

L'espace est divisé en sphère muffin-tin chevauchées (où légèrement chevauchées) \mathcal{S}_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle \mathcal{Q}_{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 Helmholtz :

$(-\nabla^2 - \varepsilon) f(r, \varepsilon) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = k_v^2$

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de bases kappa sont normalement utilisées afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème. La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full 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 MTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directes 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, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

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

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{Lk\tau}(r_\tau) & r_\tau > S \end{cases} \quad (\text{II} - 6)$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire Φ_v et $\Phi_{v'}$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.3 Sphères muffin-tin :

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lkr}(r-R-\tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r-R-\tau) \quad (\text{II} - 7)$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r-R-\tau) = - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II} - 8)$$

Pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau'L\tau}^k$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{l'\tau'} = \frac{1}{\text{Sr}(2l+1)}$ on obtient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II} - 9)$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{Lk\tau}(r_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$, où $\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_ν et ϕ_ν 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 :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II} - 10)$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = H_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II} - 11)$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lkr}^H(r_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad (\text{II} - 12)$$

$$\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad (\text{II} - 13)$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II} - 14)$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II} - 15)$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II} - 16)$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II} - 17)$$

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

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{\nu lk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} \dot{\phi}_{\nu lk\tau} \right\} = 1 \quad (\text{II} - 18)$$

$$\int_0^{S_\tau} \dot{\phi}_{\nu lk\tau}(r) \phi_{\nu lk\tau}(r) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{II} - 19)$$

II.3.1 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 H_{kRL}^K [1]. La représentation du pseudo LMTO X_{kRL}^k sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivante :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{Lk\tau}(r_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k+G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{II} - 20)$$

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

La fonction de Hankel considérée est $H_{kl}(r) = H_{kl}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kl}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour les grandes valeurs de k . la partie divergente de $H_{kl}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaines sphères 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 [2],

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 à été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [1]. 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 [4] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [5]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2) \tilde{H}_{kl}(r) = al \left(\frac{r}{s} \right)' e^{-r^2 \eta^2 + k^2 l \eta^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (\text{II} - 21)$$

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

$a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!!$ le paramètre le plus important est η . Il est choisi de telle sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . la solution [3] 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 [3] peut être calculé suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi} (2l-1)!!} r_l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2+k^2/4\xi^2} d\xi \quad (\text{II} - 22)$$

Quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{2s^{l+1}}{\pi (2l-1)!!} \int_0^{\infty} k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2-k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (\text{II} - 23)$$

Le pseudo LMTO [4] sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRl}(k+G) = \frac{4\pi S_R^{l+1} |k+G|^l}{\Omega_c (2l-1)!! |k+G|^2 - k^2} e^{\left(\frac{k^2 - |k+G|^2}{4\eta_{Rl}^2} \right)} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)R} \quad (\text{II} - 24)$$

Où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{Rl} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire [4] 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. 5. 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 valeur singulière 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. 5. 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 [5,6] peut être prise de la figure (II. 1). Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui

montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement l_r près de $r = 0$. Une fois multiplier par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, 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. Grace 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.

II. 5. 2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

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

$$(\Delta + \varepsilon) h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II} - 25)$$

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (\text{II} - 26)$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp(-r^2 / R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^{-1} pour $r \rightarrow 0$.

Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s , p , etc. ceux-ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = r^{-1} Y_L$ est un polynôme en x , y et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivés partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x , y et z respectivement, l'opérateur

recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cette opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (\text{II} - 27)$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [7].

II. 5. 3. Les avantages des fonctions enveloppe 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, notons 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 moléculaires. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (II.2), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions de Hankel, cette forme

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

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

$$V_{ij}^{IR} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (\text{II} - 28)$$

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 lisses 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'espacement 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 matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II. 6. Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation 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 [4], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique

et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [8] 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 opérant les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II. 7. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) :

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

contributions suivantes (II – 29)

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^k = H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad (\text{II – 30})$$

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^K = O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT}$$

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 la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

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

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II – 31})$$

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II – 32})$$

- L'Hamiltonien de la partie NMT est donnée par :

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | V^{NMT} | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II} - 33)$$

- La contribution de la région interstitielle est :

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \Omega_{\text{int}} \quad (\text{II} - 34)$$

II. 8. La contribution d'échange et de corrélation :

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

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\tau})i^l Y_L(\hat{r}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II} - 35)$$

Alors ;

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{II} - 36)$$

Où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(r_{\tau})i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II} - 37)$$

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

$$V^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau})i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II} - 38)$$

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

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

II. 9. Les fonctions d'ondes :

La fonction d'onde décrite par l'équation (II-36) 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.

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{II} - 39)$$

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

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{II} - 40)$$

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

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{L'k'} S_{L'\tau L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II} - 41)$$

II. 10. Calcul de la densité de charge :

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

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

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}^*(r_\tau) i^{l''} Y_{L''}^*(\hat{r}_\tau) \quad (\text{II} - 42)$$

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 des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II} - 43)$$

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

$$T_{l'm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m_1 m_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k l m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II} - 44)$$

II. 10. 1. Densité du cœur :

D'après Mattheiss, la densité du cœur [9] est une superposition de densités atomiques ρ^c obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{\tau_0} - R - \tau + \tau_0) = \rho_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) + \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{\tau_0} - \Delta) \quad (\text{II} - 45)$$

Où $\Delta = R + \delta$ et $\delta = \tau - \tau_0$, aussi elle peut s'écrire en termes d'expansion en harmoniques sphériques :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_L \tilde{\rho}_{L\tau_0}^c(r_{\tau_0}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau_0}) \quad (\text{II} - 46)$$

II. 11. Harmoniques sphériques :

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

$$Y_{ml}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II} - 47)$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{m'l'}^*(\hat{r}) Y_{ml}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{ll'} \delta_{m'm} \quad (\text{II} - 48)$$

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 :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II} - 49)$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_{L''} Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II} - 50)$$

$$C_{l'm'lm}^{l''-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l''-m'} = (-1)^{m-m'} C_{lml'm'}^{l''m'-m} \quad (\text{II} - 51)$$

II. 12. Augmentation LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base,

le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphériques sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchements et les éléments de la matrice de 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 solides »

$$H_L(r) = h_l(kr)Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II-52})$$

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 présentés dans la figure (II.3).

II. 13. 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 semblables 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 et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être 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.

$$-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r) \quad (\text{II-53})$$

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 fournis 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.

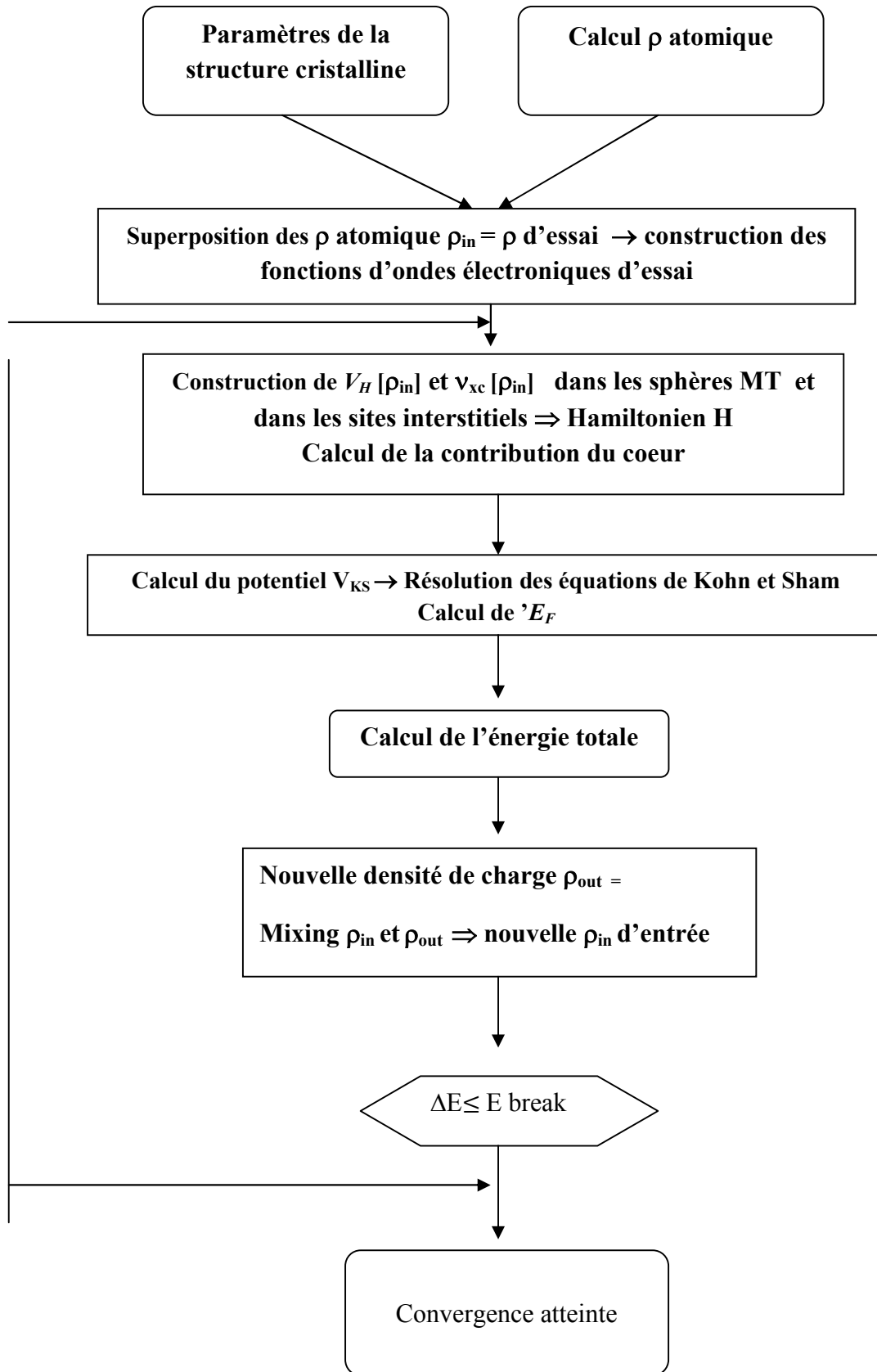
En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

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 indiqués.

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

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



Références du chapitre II

- [1] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133(1965)
- [2] E. Weigner. phys. Rev. 46.1001 . (1934).
- [3] D.M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 ,566(1980)
- [4] J.P. Perdew and A. Zenger. Phys. Rev. B .23 ,5048 (1981)
- [5] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4,2064 (1971)
- [6] J. P. Perdew and Y. Wang. Phys. rev. B45 .13244(1992)
- [7] J.P. Perdew. J.A. Charavy. S H. Vosko. K. A Jackson. M. R. Pedresson. D.J. Singh and C. Fiolhais. Phys. Rev. B46,6671(1992)
- [8] J.P. perdew. S. Bruke and M. Ernzerhof. Phys. Rev Lett. 77,3865(1996)
- [9] J.P. perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33,8800 (1986)

Chapitre.III

Présentation des résultats et discussion

Présentation des résultats et discussion

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats obtenus par le code LMTART qui est l'implémentation de la méthode FP-LMTO en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et la paramétrisation de Perdew-Wang. Nous avons étudié les propriétés structurales et notamment la structure la plus stable des binaires SiX ($\text{X}=\text{Sn}, \text{Ge}$), nous avons aussi déterminé le coefficient de compressibilité et sa dérivée de chaque composé. Cette étude est complétée par l'étude des propriétés élastiques. Enfin nous sommes intéressé à l'étude des propriétés électroniques et en particulier les structures de bandes afin de déterminer leur comportement semi-conducteur ou métallique.

III.2. Détails de calcul

Afin d'étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques de nos composés binaires SiX ($\text{X}=\text{Sn}, \text{Ge}$), nous avons réalisé nos calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisés (FP-LMTO) basés sur la méthode des ondes planes linéarisés implémentée dans le code Mstudio Mindlab [1]. Nous rappelons que pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA [2]. Cette approche nous conduit à l'obtention de résultats en bon accord avec d'autres résultats.

III.3. Propriétés structurales

Sachant que la phase la plus stable que peut acquérir un matériau est celle qui présente la plus faible valeur de son énergie totale. En effet certains matériaux se cristallisent sous différentes structures et possèdent la possibilité de se transformer d'une structure à une autre sous l'effet d'une éventuelle pression ou température fournie par l'extérieur. C'est dans ce contexte que nous proposons de déterminer sa structure la plus stable ou la phase d'équilibre. Les calculs de l'énergie totale nous permet d'avoir les propriétés statiques d'équilibre, et de déterminer quelques paramètres notamment le paramètre du réseau, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' . L'étude des propriétés structurales de nos matériaux SiX ($X=\text{Sn,Ge}$) est effectuée par le choix de trois structures voisines : la structure B1 de type NaCl et la structure B2 de type CsCl et B3 de type zinc blende que nous allons les décrire dans le paragraphe suivant :

III.3.1.1. Structure B1-NaCl

La structure B1 se présente sous forme de deux CFC décalé l'un par rapport à l'autre de $a/2$ le long d'une arête [3]. Les vecteurs primitifs de la maille élémentaire sont :

$$(0,1/2,1/2), (1/2, 0,1/2), (1/2,1/2,0)$$

Les vecteurs de base sont :

$$\text{Si} : (0, 0,0),$$

$$\text{X (X= Si,Ge)} : (1/2,1/2,1/2),$$

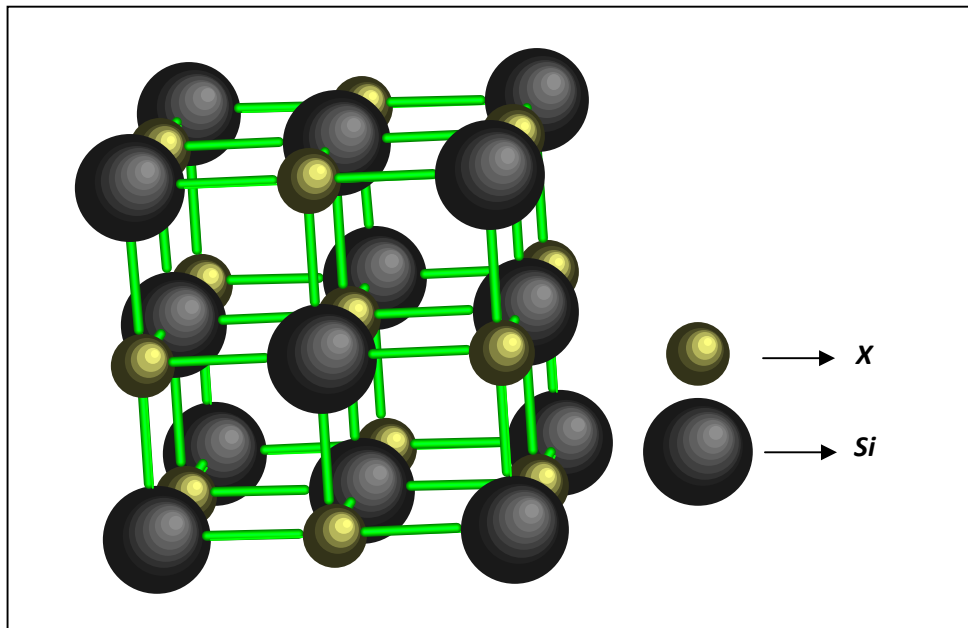


Figure III.1 : Visualisation de la structure NaCl-B1

III.3.1.2 Structure B2-CsCl

La structure B2-CsCl est représentée sur la figure III.2. [3] Les vecteurs primitifs de la maille élémentaire sont :

$$(1, 0,0), (0, 1,0), (0, 0,1)$$

Les vecteurs de base sont :

$$\text{Si} : (0, 0,0),$$

$$\text{X (X= Si,Ge)} : (1/2,1/2,1/2)$$

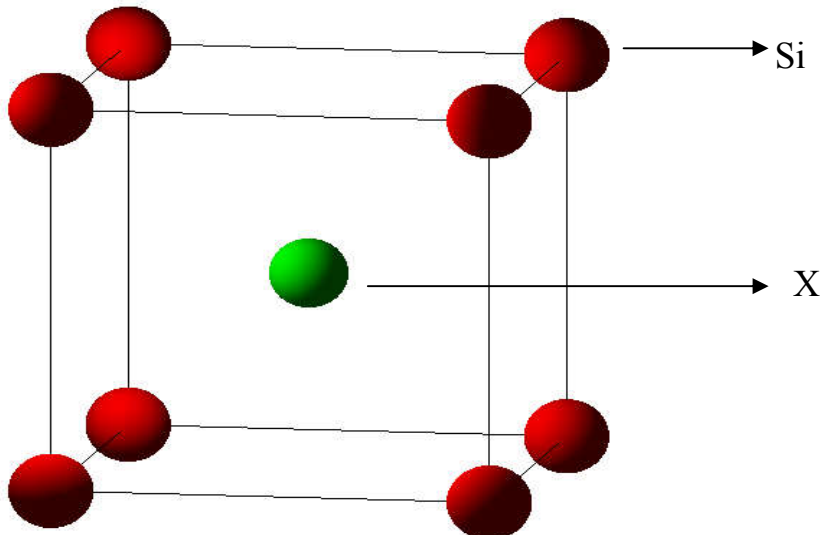


Figure III.2 : Visualisation de la structure CsCl-B2

III.3.3. Structure Zinc-Blende (ZB) :

La structure B3-Zinc-blende est représentée sur la figure III.3. [3] Les vecteurs primitifs de la maille élémentaire sont :

$$(0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0)$$

Les vecteurs de base sont :

$$\text{Si} : (0, 0, 0),$$

$$\text{X (X= Si, Ge)} : (1/4, 1/4, 1/4)$$

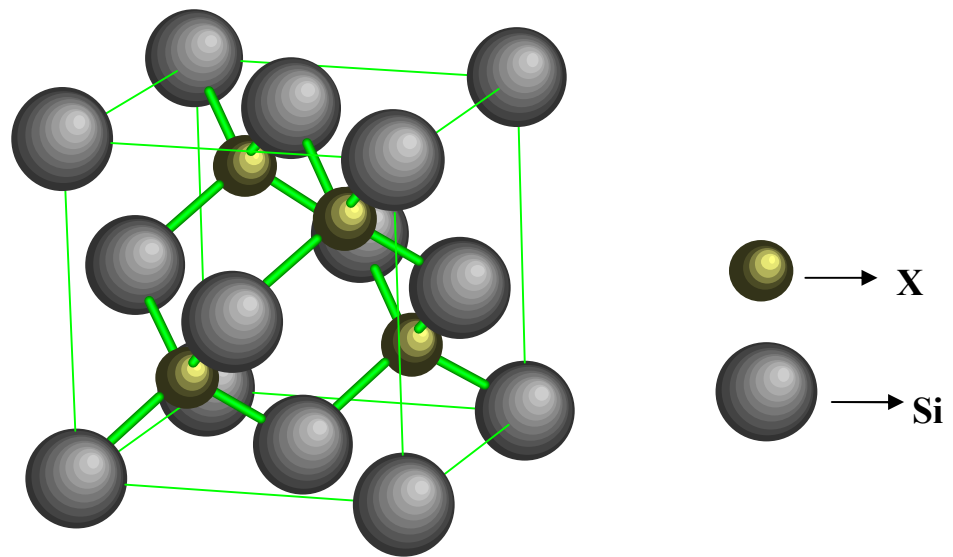


Figure III.3 : Visualisation de la structure ZincBlende (ZB)

III.3.4. Recherche de la stabilité structurale

La détermination des propriétés structurales est une étape très importante pour avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier du point de vue microscopique, et ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, etc...).

L'étude de ces propriétés structurales a pour but de déterminer les paramètres de structure du matériau, à savoir son paramètres de maille, son module de compression B_0 et sa dérivée B' , elle permet également de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de MurnaghaCen [4] :

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

(III.1)

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement ; l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

(III.2)

L'allure de nos courbes représente l'énergie totale en fonction du volume. Notons que l'énergie prise en considération a été convertie en électron-volts (eV), selon la conversion suivante : $1 \text{ u.a.} = 0.529177 \text{ A}^0$ et $1 \text{ Ry} = 13.605814 \text{ eV}$

L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille est représentée sur les figures (III.4 III.5) ci-dessous.. Notons que la variation de l'énergie est suivie dans les trois phases, B1 et B2, et B3 afin de mettre en évidence la structure la plus stable.

Les résultats obtenus concernant le paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B'_0 sont déduit à partir d'un ajustage « Fitting » de l'équation d'état d'un solide de la relation III.1 avec la courbe relative à la variation de l'énergie en fonction du volume de la structure la plus stable. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau (III.1). Ces résultats sont comparés systématiquement aux résultats expérimentaux et théoriques d'autres méthodes de calcul.

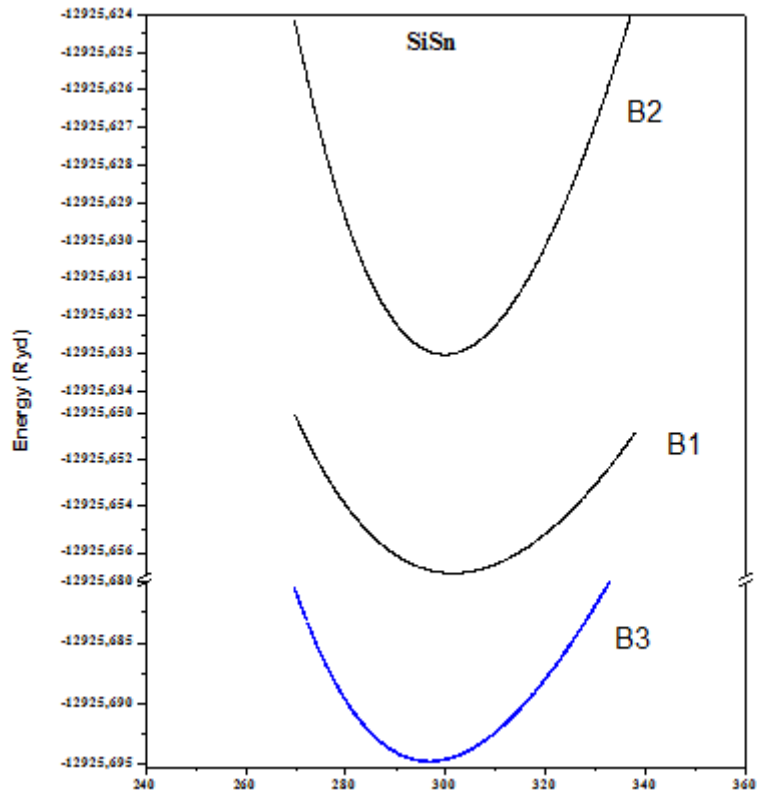


Figure III.4: Variation de l'énergie totale de SiSn en fonction du volume dans les structures ZB-B3, NaCl-B1 et CsCl-B2

Cette figure montre clairement que le binaire SiSn a une énergie minimale dans la structure **ZB-B3** d'où c'est la structure la plus stable.

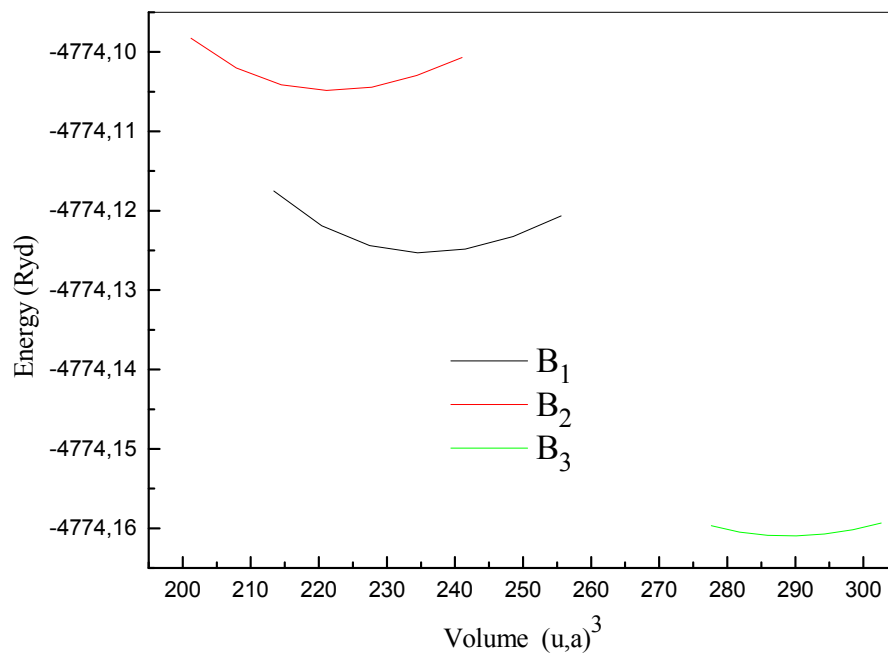


Figure III.5: Variation de l'énergie totale de SiGe en fonction du volume dans les structures NaCl-B1, CsCl-B2 et ZB- B3

D'après cette figure, la phase la plus stable est la phase ZB (B3) qui correspond l'énergie minimale.

Tableau (III-1) : Propriétés statiques de SiSn et SiGe en phase Zinc blende (B3) : Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 .

SiSn	Paramètre de réseau $a_0(\text{Å})$	Module de compressibilité B_0 (GPa)	B'_0
ZB-B3			
Nos calculs	5.98	60.27	5.19
Autres calculs	5.81 ^a , 5.96 ^b	72.47 ^a , 63 ^c	4.40 ^a
CsCl-(B2)			
Nos calculs	5.47	68.35	4.95
Autres calculs			
NaCl-(B1)			
Nos calculs	5.64	57.18	2.60
Autres calculs			

a) Réf [6]

b) Réf [7]

c) Réf [8]

Tableau (III-2) : Propriétés statiques de SiGe en phase NaCl(B1), CsCl (B2) et Zinc blende (B3) : Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0

SiGe	Paramètre de réseau $A_0(A^0)$	Module de compressibilité B_0 (GPa)	B'_0
ZB-B3			
Nos calculs	5.51	80.997	4.63
Autres calculs	5.46 ^a , 5.48 ^b	88.6 ^a , 89.4 ^b	4.34 ^a
CsCl-(B2)			
Nos calculs	5.10	76.587	3.96
Autres calculs			
NaCl-(B1)			
Nos calculs	5.15	88.2	4.46
Autres calculs			

a) Réf [6]

b) Réf [7]

III.4. Propriétés mécaniques

III.4.1. Coefficients élastiques

Les propriétés des matériaux dépendent dans une large mesure de leurs états de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin qui y sont liées. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres, et donc de recouvrement des orbitales atomiques.

Dans le domaine d'élasticité, les contraintes sont reliées par la loi de Hooke qui fait intervenir les coefficients d'élasticité du matériau. Ceci fait encore l'objet de controverses et les différentes mesures expérimentales donnent des résultats parfois très différents.

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes ; C_{11} , C_{12} et C_{44} . La détermination de ces constantes élastiques exige la connaissance de la courbure de l'énergie en fonction de la contrainte pour des déformations choisies de la cellule unité.

Le module de compressibilité B_0 de ce système peut être exprimé comme combinaison linéaire de C_{11} et C_{12} . La condition pour que le système soit stable mécaniquement les constantes qu'on vient de citer doivent vérifier les critères suivants [16]

$$B_0 > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{11} + 2 C_{12} > 0, C_{44} > 0$$

Pour calculer C_{11} et C_{12} nous appliquons un tenseur de contraintes orthorhombique [17, 18] qui transforme les vecteurs du réseau R en R' comme suit :

$$R' = [\varepsilon] R$$

Le tenseur de contrainte ε est donné en par :

$$\begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{III.3})$$

De plus l'énergie totale par volume unitaire en fonction de la distorsion δ est donnée par :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V_0 \delta^2 + 0 (\delta^4) \quad (\text{III.4})$$

Où, V_0 est le volume d'équilibre de la cellule unitaire et $E(0)$ l'énergie du réseau sans contrainte. Par ailleurs, le module de compressibilité est lié aux constantes C_{ij} suivant l'équation [19]:

$$\mathbf{B} = \frac{1}{3} (\mathbf{C}_{11} + 2 \mathbf{C}_{12}) \quad (\text{III.5})$$

De manière similaire, le calcul du module d'élasticité C_{44} est effectué en utilisant, le tenseur monoclinique :

$$\begin{bmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & \delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{III.6})$$

Dans ce cas, l'énergie totale est alors exprimée en fonction du déplacement par l'équation

$$\mathbf{E}(\delta) = \mathbf{E}(-\delta) = \mathbf{E}(0) + \frac{1}{2} C_{44} V_0 \delta^2 + 0 (\delta^4) \quad (\text{III.7})$$

Le calcul des modules d'élasticité C_{ij} commence avec le choix d'un ensemble de points δ_i , $\{i= 1, 2, \dots, M\}$. Nous avons choisi trois valeurs de δ : $\delta_1 = 0.01$, $\delta_2 = 0.03$ et $\delta_3 = 0.05$.

L'évolution de l'énergie totale en fonction de δ est une droite linéaire dans les deux cas, la pente de ces droite nous permet de déterminer les modules d'élasticité grâce à un lissage (Fitting) linéaire. Les résultats relatifs à la détermination des constantes élastique pour chaque composé sont regroupés dans les tableaux (III.3).

La détermination de certains paramètres s'impose, une fois que les constantes C_{ij} sont connus. En effet on peut facilement avoir accès au calcul des paramètres suivants :

Le module de cisaillement G ,

Le module de Yong E et enfin le rapport de Poisson γ qui sont donnés par :

- Module de cisaillement :

$$G = \frac{1}{5} (3 C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III.8})$$

- Module de Yong :

$$E = \frac{3 B G}{3 B + G} \quad (\text{III.9})$$

- Rapport de Poisson :

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3 B} \right) \quad (\text{III.10})$$

III.4.2. Température de Debye

Le modèle de Debye traite un ensemble de phonon qui obéit à la statistique de Bose-Einstein. Sachant que l'énergie d'un phonon est donné par :

$$E_n = \hbar \omega$$

$$\text{avec } \omega = C |\bar{k}|$$

\bar{k} étant le vecteur d'onde du phonon

Les vibrations aux limites du solide sont nulles, cela entraîne une quantification de la longueur d'onde associé aux phonons de même pour leurs fréquences.

A trois dimensions cette énergie a pour expression :

$$E^2 = \hbar^2 (C_S |\bar{k}|)^2 = \left(\frac{\hbar C_S}{2L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{III.11})$$

L'énergie totale du système est obtenue en intégrant sur toutes les énergies des phonons possibles en utilisant la fonction de distribution de Bose-Einstein donnée par l'expression:

$$F(E) = \frac{1}{\exp h\nu/K_B - 1} \quad \text{III.11} \quad (\text{III.12})$$

La capacité thermique C_V est alors obtenue par la dérivée de cette expression. On montre que ce paramètre est proportionnel au rapport de la température du milieu où les phonons se propagent et aussi d'une température critiques appelée température de Debye, qui a pour expression :

$$\theta_D = \frac{K_B}{h} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right] V_m^{1/3} \quad (\text{III.13})$$

h : Constante de Planck

K_B : Constante de Boltzmann

N_A : Nombre d'Avogadro

M : Masse molaire

ρ : Densité

n : Nombre d'atome dans une molécule.

V_m : Vitesse moyenne des phonons (ou du son)

Une expression approximative de la vitesse moyenne des phonons est déduite par Navires [20] en fonction de la vitesse transversale et longitudinale des phonons :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III.14})$$

On obtient alors V_t et V_l :

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III.15})$$

$$V_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{\rho}} \quad (\text{III.16})$$

où B et G Sont reliés aux constantes élastiques par les équations (III.11 et III.14) respectivement:

Avec les constantes G_V et G_R qui sont liés aux constantes élastiques par les relations suivantes :

$$G_V = \frac{(C_{11}-C_{12}+3C_{44})}{5} \quad (\text{III.17})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{[4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})]} \quad (\text{III.18})$$

Cependant il existe une autre méthode empirique pour retrouver la température de Debye [20]

$$\theta_D = 71.844 + 0.5031 \cdot C_{44} - 3.3766 \cdot 10^{-5} \cdot C_{44} \quad (\text{III.19})$$

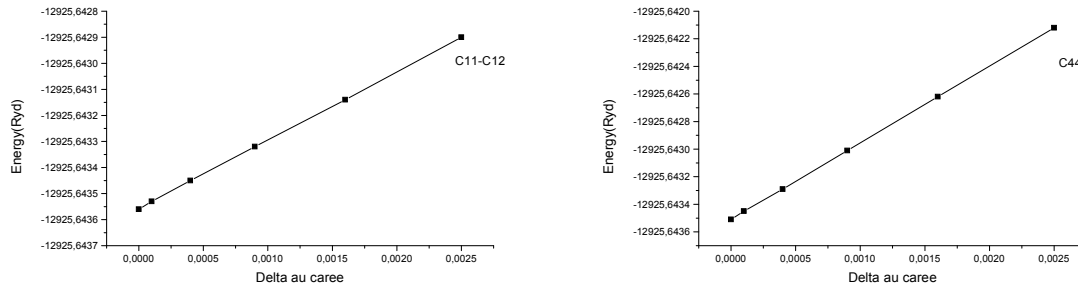


Figure III.6.a : Energie totale en fonction de delta au carrée pour SiSn

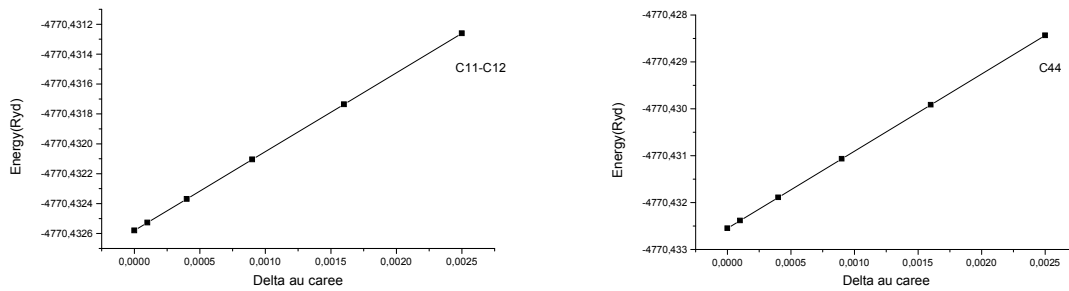


Figure III.6.b : Energie totale en fonction de delta au carrée pour SiGe

Tableau III.3 : Constantes élastiques de SiSn et SiGe

Référence	Matériaux	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	G(GPa)	E(GPa)	ν
Nos calculs	SiSn	131.2	43.4	47.5	46.06	113.41	0.231
Autres calculs		118.5 ^a	49.5 ^a	51.2 ^a	42.9 ^a	107.5 ^a	0.252 ^a
Nos calculs	SiGe	137.4	51.3	69.7	59.04	138.38	0.171
Autres calculs		150.2 ^a	57.8 ^a	75 ^a	61.75 ^a	150.3 ^a	0.216 ^a

a) Réf [6]

III.5. Propriétés électroniques

III.5.1 La structure de bande

La zone de Brillouin des réseaux CFC a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube comme cela est illustré sur la figure (III.6). Elle présente un centre de symétrie à l'origine qui est noté Γ et des axes de symétrie :

- Les axes 100 à symétrie d'ordre 4 (Δ).
- Les axes 111 à symétrie d'ordre 6 (Λ).
- Les axes 110 à symétrie d'ordre 2 (Σ).

Les points d'intersection de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :

- Le point X de coordonnées $(\pi/a, 0, 0)$ sur les axes 100 .
- Le point L de coordonnées $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ sur les axes 111 .
- Le point K de coordonnées $(3\pi/2a, 3\pi/2a, 0)$ sur les axes 110 .

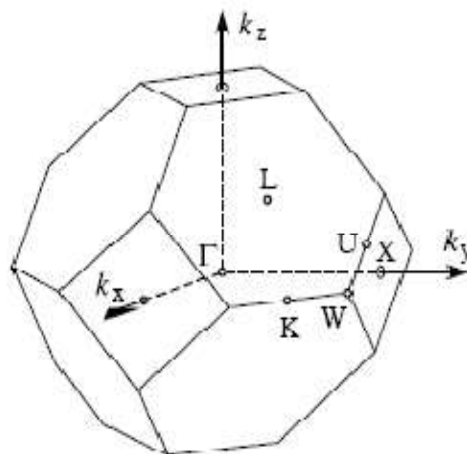


Figure III.7 : Première zone de Brillouin d'un réseau cfc.

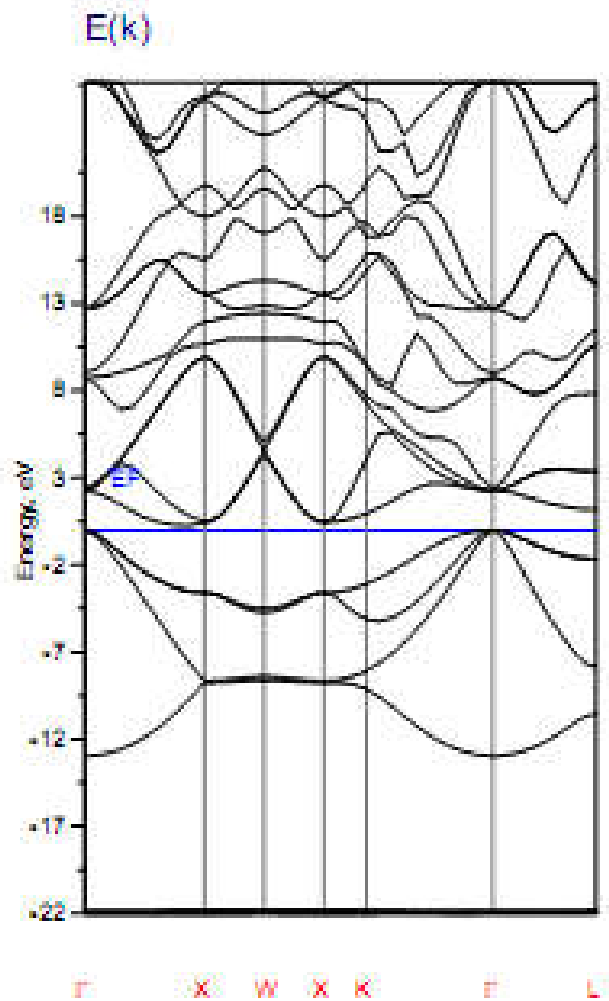


Figure III.8.a : La structure de bande de SiSn dans sa phase d'équilibre B3

La structure de bande de SiSn dans sa phase d'équilibre (NaCl) représentée sur la figure (III.7.a) ci-dessus, montre un gap indirect de transition ΓX , ce qui explique la nature semi-conducteur de ce matériau.

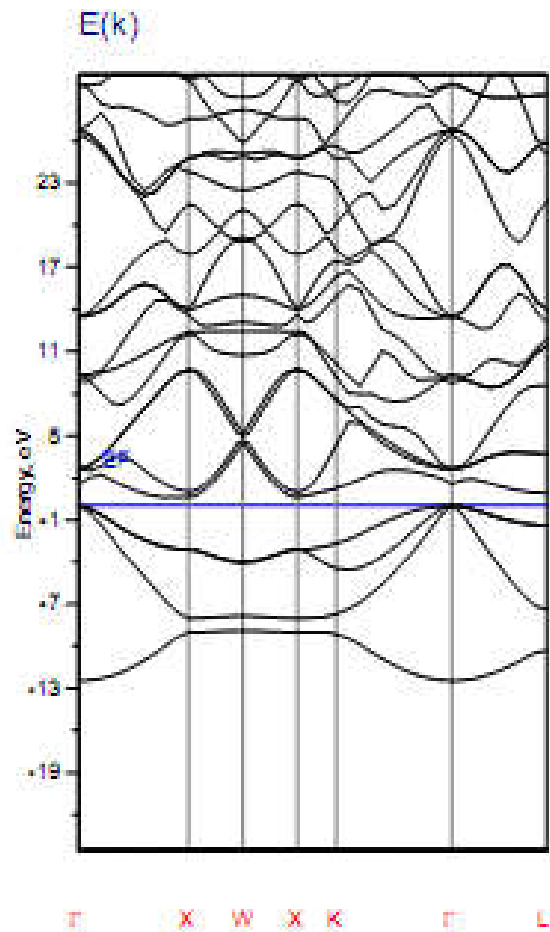


Figure III.8.b : La structure de bande de SiGe dans la structure B3

La figure III.8.b représente la structure de bande de SiGe dans sa phase d'équilibre (zinc-blende), cette structure montre la nature semi-conducteur de ce matériau due a un gap indirect entre la bande de valence et la bande de conduction et de transition ΓX .

III.5.2 La densité d'état électronique

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. la plupart des propriétés

de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les atomes.

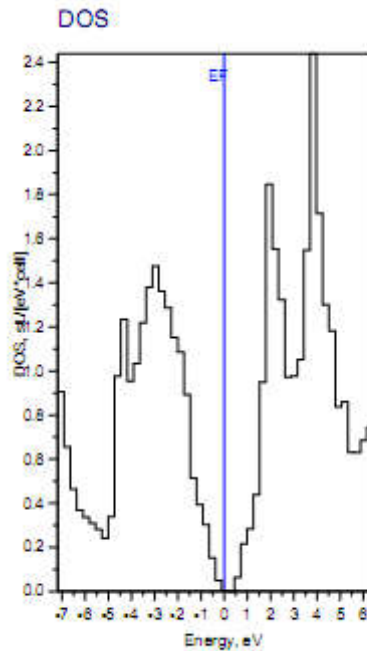


Figure III.9.a : La densité d'état partielle de SiSn dans la structure B3

La densité d'état totale TDOS et la densité d'état partielle PDOS du composant métallique SiSn obtenus à partir des calculs FP-LMTO dans la structure (B3) sont représentées sur les figures (III.8.a)

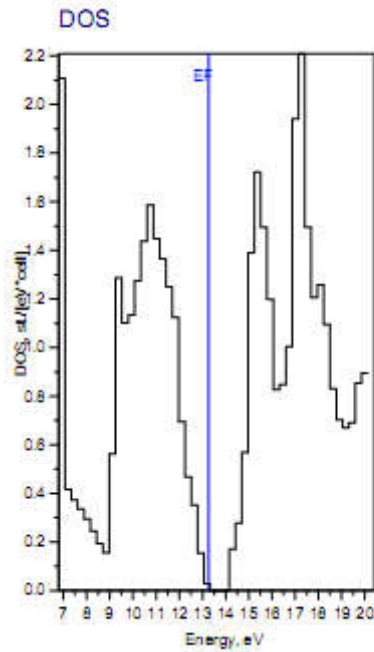


Figure III.9.b: La densité d'état partielle de SiGe dans la structure ZB-B3

Les figures au-dessus (III.9.b) représentent les traces TDOS et PDOS obtenus à partir des calculs FP-LMTO pour le composant semi-conducteur SiGe dans la structure zinc-blende (B3)

III.5.3. La densité de Charge

Une autre quantité utile pour l'étude des bandes d'énergie et des liaisons, c'est la densité de charge électronique qui joue un rôle central dans la DFT.

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan où selon une direction ; nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature de la liaison dans le matériau, à savoir le caractère ionique ou covalent de la liaison.

On définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge « e » dans une certaine région de l'espace :

$$\rho(r) = e|\Psi(r)|^2 \quad (\text{III.20})$$

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

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\Psi(r)|^2 \quad (\text{III.21})$$

Vu l'importance de la connaissance de la nature chimique de la liaison dans le matériau, et dans le but d'étudier son effet, nous avons calculé la distribution de charge de nos composés dans la structure B1 (NaCl) dans les plans (100), dans la zone de Brillouin en utilisant l'approche LDA+U.

Les figures (III.9.a, III.9.b 9) représentent le contour de la densité de charge de valence totale pour les deux composés binaire SiSn et SiGe dans la phase B3 .

Le contour de la densité de charge pour les deux matériaux indique le caractère ionique prédominant dans les liaisons chimiques. Ce caractère est accompagné par un transfert de charge important d'un atome vers l'autre .

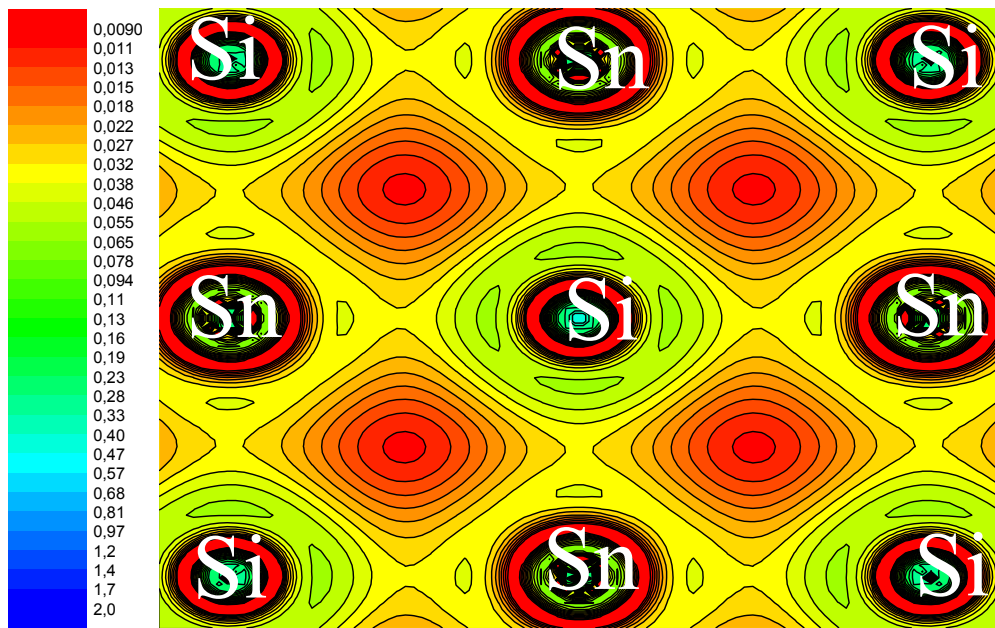


Figure.III.10.a : Contours des densités de charge de SiSn en phase B3 dans le plan(100)

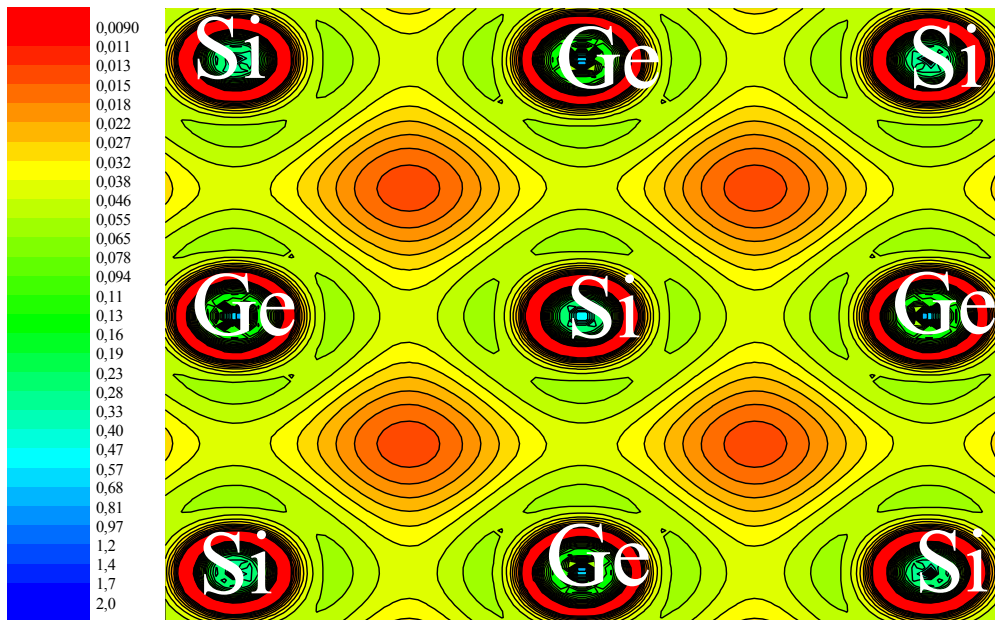


Figure.III.10.b: Contours des densités de charge de SiGe en phase B3 dans le plan (100)

Références du chapitre III:

[1] WWW.physics.ucdavis.edu/~mindlab/.

[2] D. Singh, Phys. Rev. B. 43.9881,(1991).

[3] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Seventh Edition (John Wiley & Sons, New York, Chichester, (1996).

[4] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30,5390,(1944).

[5] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos and B.M. Klein, Phys. Rev.B,10311 (1990); erratum ibid 42,5362,(1991).

.

[6] Xudong Zhang, Caihong Ying. Super lattice and Microstructures 52 (2012)459-469

[7] C.R.S da Silva. Phase Transition in the $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ solid state Commun .120(2001).

Conclusion Générale

Conclusion

Dans ce travail, en utilisant la méthode (FP-LMTO), nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et les propriétés mécanique ; la structure de bande, la densité d'états, la densité de charge, l'effet de la pression de SiSn et SiGe dans leurs structures.

Les propriétés structurales ont été calculées pour les trois structures NaCl, zinc blende et CsCl, en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA).

Les résultats obtenus sont en générale en bon accord avec d'autres calculs ab initio. Cependant les paramètres du réseau obtenus montrent une sous estimation par rapport aux données expérimentales.

Nous avons déduit que les matériaux SiSn et SiGe cristallisent dans la Zinc blende. Et nous avons fait les calculs des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des matériaux SiSn et SiGe dans la structure Zinc blende, en utilisant la LDA.

Pour les propriétés électroniques, et en commençant par la structure de SiSn, SiGe, nos calculs ont donné un gap indirect de transition ΓX , qui signifie qu'ils sont des semi-conducteurs .

Le calcul de la densité de charge a montré le caractère ionique de la liaison.

Enfin une partie de ce mémoire a été consacrée à l'étude des propriétés mécaniques, Dans le domaine d'élasticité, les contraintes sont reliées par la loi de Hooke qui fait intervenir les coefficients d'élasticité du matériau.

Conclusion Générale

Ceci fait encore l'objet de controverses les différentes mesures expérimentales donnent des résultats parfois très différents.