

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

ABDELHADI Sofiane .

Spécialité : Physique.

Option : Physique et chimie des matériaux,

Intitulée

Etude des propriétés Structurales, Electroniques, Optiques et Thermoélectriques des composés binaires II-VI, ZnSe, MgSe et leurs alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe$ par la méthode Fp-LMTO

Soutenu le.....

Devant le jury composé de :

Président :	Mr ABAR	Boucif	PROF	UDL- SBA
Examineurs:	Mr BENCHERIF	Kaddour	MCA	U-Ain Témouchent
	Mr HEBRI	Salem	MCA	ENS- Oran
Invité :	Mr BENSAID	Djillali	PROF	U-Ain Témouchent

Directeur de thèse : Mr ABID Hamza PROF UDL- SBA

Année universitaire : 2021-2022

Dédicace

Je dédie ce travail

A la mémoire de ma grand- mère

A ma mère et mon père

A mes Frères et Sœurs

*A mes Chères neveux, **Wassime, Rayane***

A mon épouse

A toute ma famille

Remerciement

Pour réussir tout travail entrepris dans la vie sollicitons la bénédiction du Dieu le tout puissant. Merci à Dieu. Ensuite vient celle de nos proches à mes parents, mon père qui est à la fois un protecteur et un soutien, ma mère à laquelle nous devons tout, je les remercie tous les deux pour m'avoir conduit là où je suis, vient ensuite celle qui m'a orienté, conseillé, apporté tout le nécessaire pour réaliser ce modeste travail, mon encadreur : Professeur Abid Hamza que je ne saurai jamais assez remercier pour les efforts auxquels il a consenti.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à tous les membres ont collaboré de près ou de loin, je citerai : Messieurs les membres du jury : Mr Abar Boucif, Professeur à l'université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès, Mr Hebri Salem, Maître conférence à l'école Normale supérieure d'Oran, Mr Bensaid Djillali, Professeur à l'université Belhadj Bouchaïb, Ain témouchent, Mr Benchrif Kaddour, Maître de conférence à l'université Belhadj Bouchaïb, Ain témouchent, ainsi que Mr Abid Hamza, Professeur de l'université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès. Je tiens à remercier également monsieur Bensaid Djillali de m'avoir aidé dans mes travaux scientifiques, il a su me faire profiter de son abondante expérience, tant théorique que pratique, tout en me laissant une autonomie importante. Je le remercie aussi pour la grande confiance qu'il m'a accordée tout au long de cette thèse. Son esprit visionnaire et ses qualités humaines ont beaucoup contribué à la réalisation de ce travail. Je le remercie aussi Mme Missaoui Djallila pour ses conseils, ses corrections du manuscrit. A tous les professeurs qui m'ont accompagnés dans mon cursus et qui ont apportés un plus à ma formation universitaire, ainsi mes frères et sœurs, mes camarades avec qui nous avons passé un bon moment de notre vie, particulièrement à mes collègues, Mr Lakhdar Djaafar, Mr Achour Abderaouf qui ont ménagé aucun effort pour l'appui moral qu'il m'a témoigné et les encouragements offerts aux moments les plus durs parce qu'il faut l'avouer nous en avons connu et nous en connaissons tous.

Je dédie ce modeste travail de réflexion qui sera pour moi une issue me permettant d'accéder à d'autres promotions dans ma vie future inshallah, à tous ceux qui s'y intéresseront et en prendront compte.

NOMENCLATURE

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

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

v_m La vitesse de son moyenne

Quelques constantes

h	Constante de Planck : $6,626\ 18(4) \cdot 10^{-34}$ J.s $\hbar = h/2\pi$
m_e	Masse d'électron : $9,109\ 53(5) \cdot 10^{-31}$ kg
e	Charge élémentaire : $1,602\ 189\ (5) \cdot 10^{-19}$ Coulomb
a_0	Rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1(5) \cdot 10^{-10}$ m
C	Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58(1)$ m.s ⁻¹
K_b	Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K ⁻¹)

Indices et exposants

<i>Fond</i>	Relatif à l'état fondamental.
<i>MT</i>	Muffin-Tin.
<i>F</i>	Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.
<i>H.K</i>	Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.
<i>K.S</i>	Relatif à la théorie de Kohn et Sham.
<i>DFT</i>	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
<i>LDA</i>	Approximation de la densité local.
<i>GGA</i>	Approximation du gradient généralisé.

Sommaire

Introduction générale.....	02
Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de densité	
I.1. Introduction	05
I.2.l'équation à plusieurs corps	05
I.3. Approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique	07
I.4. Approximation du Champ Auto-Coherent (Self-consistent)	10
I.4.1. Approximation de Hartree	10
I.4.2. Approximation de Hartree-Fock	11
I.4.3. Approximation de Hartree-Fock-Slater	13
I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité	13
I.5.1. Fondements de la théorie	13
I.5.2. Théorèmes de Hohenberget Kohn	14
I.5.3. Méthodologie de Kohn-Kham	18
I.6. Cycle Auto-Cohérent	21
I.7. Approximation pour énergie d'échange et corrélation.....	23
I.7.1. Approximation (LDA).....	23
I.7.2. Approximation des gradients généralisés (GGA)	25
I.7.2.1. Méta GGA.....	26
I.7.3.Fonctionnelles hybrides.....	27
I.7.4.Approximation LDA+U.....	27
I.8. Méthodes de pseudo potentiel	28
Bibliographie.....	30

Chapitre II : Introduction à la méthode FP-LMTO

II.1. Méthode FP-LMTO	33
II.1.1. Introduction	33
II.1.2. Instruction de base	34
II.1.3. Fonctions de base	35
II.1.4. Sphères Muffin-tin	36
II.1.5. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs	38
II.1.6. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions »	40
II.1.7. Propriétés de base	40
II.1.8. Formalisme des fonctions de Hankel lissées	42
II.1.9. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel	43
II.1.10. Intégrales analytiques de deux centres	45
II.1.11. développement autour d'un site	46
II.1.12. Augmentation dans la méthode	47
II.1.13. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT)	48
II.1.14. La contribution d'échange et de corrélation	49
II.1.15. Les fonctions d'onde.....	50
II.1.16. Calcul de la densité de charge	50
II.1.17. Harmoniques sphériques	51
II.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).....	52
II.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	52
II.2.1.1. Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....	52
II.2.1.2. Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées(APW).....	53
II.2.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	56
II.2.2.1. Avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW	57
II.2.3. Développement en orbitales locales.....	58
II.2.3.1. Méthode LAPW+lo.....	58
II.2.3.2. Méthode APW+lo.....	59

II.2.4. Principe de la méthode FP-LAPW.....	60
II.3. Augmentation LAPW et LMTO	60
II.4. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	62
II.5. Code wien2k	63
II.5.1. Initialisation de calcul.....	64
II.5.1.1 Programme NN	64
II.5.1.2 SGroup.....	65
II.5.1.3. SYMMETRY	65
II.5.1.4. LSTART	65
II.5.1.5. KGEN	65
II.5.1.6. DSTART	65
II.5.2. Calcul auto-cohérent(SCF)	65
II.5.2.1. LAPW0 (POTENTIELS).....	66
II.5.2.2. LAPW1(BANDES)	66
II.5.2.3.LAPW2(RHO).....	66
II.5.2.4. LCORE	66
II.5.2.5 MIXER	66
Bibliographie.....	68

Chapitre III : Alliage & Présentation Des matériaux

III.1.Introduction.....	71
III.2.Définition d'un alliage	71
III.3. Classification des alliages.....	71
III.3.1. Alliage binaire	72
III.3.2. Alliage ternaire	72
III.3.3. Alliage quaternaire	72
III.4. Préparation des alliages.....	72

III.5. Modélisation des alliages ternaires.....	73
III.6. Les principes structures étudiées	73
III.6.1.La structure Zinc-Blende	73
III. 6.2. La structure NaCl	74
III.6.3. La structure Wursite.....	74
III.7. Présentation des matériaux.....	75
III.7.1. Zinc.....	75
III. 7.2. Magnésium.....	77
III.7.3. Sélénium.....	79
III.8. L'intérêt technologiques.....	80

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction	82
IV.2. Détail de calcul	82
IV.3. Propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des deux binaires MgSe, ZnSe.....	83
IV.3.1.Propriétés structurales de Sélénium de Magnésium (MgSe).....	83
IV.3.2 Propriétés structurales de Sélénium de Zinc(ZnSe)	87
IV.4. Propriétés électronique des deux binaires MgSe, ZnSe.....	91
IV.4.1. Structure de bandes et densité d'états (DOS).....	91
IV.4.1.1. Sélénium de Magnésium (MgSe).....	91
IV.4.1.2 Sélénium de Zinc (ZnSe)	94
IV.5. Propriétés optiques des deux binaire binaires MgSe, ZnSe.....	97
IV.5.1. La fonction diélectrique.....	98
IV.5.2. Indice de réfraction.....	99
IV.6. Propriétés thermodynamiques des deux binaires MgSe, ZnSe.....	102
IV6.1. Capacité calorifique.....	102
IV.6.1.1. Influence de la température sur les capacités calorifiques.....	104

IV.6.2. Modèle de Debye de la densité d'états.....	104
IV.6.3. Dilatation thermiques.....	106
IV.7. Propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe$	112
IV.7.1. Introduction.....	112
IV.7.2. Méthode de calcul.....	113
IV.7.3. Propriétés structurales de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$	114
IV.7.4. Propriétés électroniques de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$	118
IV.7.5. Propriétés optiques de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$	123
IV.7.6. Propriétés thermodynamiques de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$	125
IV.7.7. Propriétés thermoélectriques de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$	130
Bibliographie.....	138
Conclusion générale	141

LISTE DES FIGURES

Fig I.1 Algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer	09
Fig I.2 Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	22
Fig I.3 Représentation schématique de la méthode des Pseudo potentiels.	29
Fig II.1 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse	41
Fig II.2 Construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel.....	44
Fig II.3. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.....	53
Fig II.4. Représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.....	61
Fig II.5 L'organigramme des programmes du cod wien2K.....	67

Fig III.1 Structure cristalline du Zinc-blende.....	74
Fig III.2 Structure cristalline de Rock –salt.....	74
Fig III.3 Structure cristalline de Wursite.....	75
Fig III.4. Zinc.....	76
Fig III.5 Utilisations principales du zinc, par type de produit et par secteur d'activités.....	77
Fig III.6 Magnésium	78
FigIV.1.a.Variation de l'énergie totale de MgSe (NaCl) en fonction du volume	84
FigIV.1.b.Variation de l'énergie totale de MgSe en fonction du volume dans la structure Zinc blende	85
Fig IV.1.c.Variation de l'énergie totale de MgSe en fonction du volume dans la structure Wurzite	86
FigIV.1.d.Variation de l'énergie totale de MgSe en fonction du volume pour différents structures.....	86
FigIV.2.a.Variation de l'énergie totale de ZnSe (Zinc Blende) en fonction du volume	88
Fig IV.2.b.Variation de l'énergie totale de ZnSe en fonction du volume dans la structure NaCl	89
Fig IV.2.c. Variation de l'énergie totale de ZnSe en fonction du volume dans la structure Wurzite	89
Fig IV.2.d. Variation de l'énergie totale de ZnSe en fonction du volume pour différents structures.....	90
Fig IV.3. Différence de l'enthalpie (ev), en fonction la pression (GPa).....	91
Fig IV.4 Structure de Bande MgSe (NaCl)	92
Fig IV.5 densité d'état (DOS) totale et partielle de MgSe en phase Rock-salt	93
Fig IV.5.a Mg 3s-3p-3d	93
Fig IV.5.b Se 4s-4p-4d	94
Fig IV.6 Structure de Bandes ZnSe (Zinc blende)	95
Fig IV.7 densité d'état (DOS) totale et partielle de ZnSe en phase Zinc blende	96
Fig IV.7.a Zn: 4s-4p-3d	96

Fig IV.7.b Se: 4s-4p-4d	97
Fig IV.8 Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des deux binaire MgSe,ZnSe.....	100
Fig IV.9 Variation du module de compresibilité en fonction de température de ZnSe, pour différentes pressions.....	108
Fig IV.10 Variation du module de compresibilité en fonction de température de MgSe, pour différentes pressions.....	109
Fig IV.11 Variation de la capacité calorifique en fonction de température de ZnSe, pour différentes pressions.....	109
Fig IV.12 Variation de la capacité calorifique en fonction de température de MgSe, pour différentes pressions.....	110
Fig IV.13. Variation du coefficient de la dilatation thermque (α) en fonction de température de ZnSe, pour différentes pressions.....	110
Fig IV.14. Variation du coefficient de la dilatation thermque (α) en fonction de température de MgSe, pour différentes pressions.....	111
Fig IV.15. Variation de l'entropie (S) en fonction de température de ZnSe, pour différentes pression.....	111
Fig IV.16. Variation de l'entropie (S) en fonction de température de MgSe, pour différente sprression.....	112
Fig IV.17.a. Variation de l'énergie totale du $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour $x=0.25$ en fonction du volume (Zinc blende).....	115
Fig IV.17.b. Variation de l'énergie totale du $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour $x=0.5$ en fonction du volume (Zinc blende).....	116
Fig IV.17.c. Variation de l'énergie totale du $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour $x=0.75$ en fonction du volume (Zinc blende).....	116

Fig IV.18 Variation des paramètres du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ en fonction de la concentration x	118
Fig IV.19.a. Structure de bandes du $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Se$ (Zinc blende).....	119
Fig IV.19.b. Structure de bandes du $Zn_{0.50}Mg_{0.50}Se$ (Zinc blende)	120
Fig IV.19.c. Structure de bandes du $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Se$ (Zinc blende).....	120
Fig IV.20. Énergie du gap direct et indirect du $Zn_{1-x}Mg_xSe$ en fonction de la concentration x	121
Fig IV.21. Variation du paramètre de courbure en fonction de la concentration x de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$	122
Fig IV.22 Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour différentes concentrations x	124
Fig IV.23 Variation de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ en fonction de la concentration x	125
Fig IV.24 Variation du module de compressibilité en fonction de la température de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour différentes pressions.....	126
Fig IV.25 Variation de la capacité calorifique en fonction de la température de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour différentes pressions.....	127
Fig IV.26. Variation du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour différentes pressions	128
Fig IV.27.a. Variation de l'entropie (S) en fonction de la température ($x=0.25$) de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour différentes pressions.....	129
Fig IV.27.b. Variation de l'entropie (S) en fonction de la température ($x=0.5$) de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour différentes pressions.....	129
Fig IV.27.c. Variation de l'entropie (S) en fonction de la température ($x=0.75$) de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour différentes pressions.....	130

Fig.IV.28. Variation du coefficient Seebeck (S) en fonction de potentiel chimique134	134
de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour différentes concentrations x ($x=0.25, 0.5, 0.75$).	
Fig.IV.29. Variation de la conductivité électrique (σ/τ) en fonction136	136
de potentiel chimique de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour différentes concentrations x ($x=0.25, 0.5, 0.75$).	
Fig.IV.30. Variation du facteur de mérite en fonction de potentiel chimique de $Zn_{1-x}Mg_xSe$	
pour différentes concentrations x ($x=0.25, 0.5, 0.75$).....137	137

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1. Propriétés chimiques de magnésium78	78
Tableau III .2. Caractéristiques atomiques et physiques de Sélénium80	80
Tableau IV.1. Paramètres constitutifs de MgSe utilisés dans nos calculs effectués	
par la méthode FPLMTO.83	83
Tableau IV.2. Propriétés statiques de MgSe en phase NaCl : Paramètre du réseau a_0 ,	
module de rigidité B_0 et sa dérivée B'_084	84
Tableau IV.3. Propriétés statiques de MgSe (Structure zinc blende et wurzite)85	85
Tableau IV.4. Paramètres constitutifs de ZnSe utilisés dans nos calculs effectués	
par la méthode FPLMTO.87	87
Tableau IV.5. Propriétés statiques de ZnSe en phase Zinc blende: Paramètre du réseau a_0 ,	
Module de rigidité B_0 et sa dérivée B'_087	87
Tableau IV.6. Propriétés statiques de ZnSe (NaCl et wurzite)88	88
Tableau IV.7. Pression de transition structurale, P_t et volume V_t/V_0 est le volume	
A l'équilibre de ZnSe dans la phase NaCl90	90
Tableau IV.8. Valeur des énergies de bande interdite de MgSe dans la phase	
Rock-salt calculés avec la LDA aux points spéciaux91	91
Tableau IV.9. Valeurs de différentes transitions de bandes interdites de MgSe	
dans la phase Rock-salt (énergie en eV).92	92
Tableau IV.10 Valeur des énergies de bandes interdite de ZnSe dans la phase	

Zinc Blende calculés avec la LDA aux points spéciaux	95
Tableau IV.11 Valeurs de différentes transitions de bandes interdites de ZnSe dans la phase Rock-salt (énergie en eV)	95
Tableau IV-12: Constante diélectrique $\epsilon(0)$, indice de réfraction $n(0)$ des deux binaire MgSe, ZnSe dans les deux phases zinc blende et Rock-salt.....	101
Tableau IV.13 Paramètres constitutifs de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO	115
Tableau IV.14 Propriétés statiques du $Zn_{1-x}Mg_xSe$: paramètre du réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dériv B'_0	117
Tableau IV.15 Energie du gap directe et indirecte de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour les trois concentration $x = (0.25, 0.5, 0.75)$ en(eV).....	119
Tableau IV.16: Décomposition du bowing optique des gaps direct de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour les trois concentration $x = (0,25, 0,50$ et $0.75)$	122
Tableau IV.17. Fonction diélectrique, indice de réfraction pour différentes valeurs de concentration x	124
Tableau (IV.18) : Conductivité électrique, coefficient Seebeck, facteur de puissance et facteur de mérite pour $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ($x=0.25, 0.5,0.75$) à 300K.	133

INTRODUCTION GENERALE :

I.1. Introduction

La physique est la science qui tente de comprendre, modéliser et d'expliquer les phénomènes naturels de l'univers. Actuellement, le progrès technologiques et industriel dépend fortement de l'état d'avancement des matériaux qui englobe certain nombre de domaines, parmi lesquels les matériaux composites et semi-conducteurs. La compréhension des propriétés physiques des matériaux a été toujours un objectif des chercheurs en ce domaine. Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêts sur le plan de la connaissance fondamentale et de diverses applications.

Depuis l'apparition des premiers dispositifs électroniques tels que la diode et le transistor dans les années 50, les recherches sur les matériaux semi-conducteurs se sont développées à un grand rythme, et ont fait l'objet d'études théoriques et expérimentales particulièrement approfondies, et cela en raison de leur impact sur l'industrie en général, et grâce aux nouvelles techniques de croissance fines. L'optoélectronique moderne est capable de réaliser et de commercialiser à bas prix, des diodes lasers très efficaces (LD) et des diodes électroluminescentes (LED) basées sur des éléments de la colonne IV de la table périodique et des semi-conducteurs II-V et III-V qui fonctionnent ou qui opèrent dans l'intervalle $\approx 2-2.2$ eV. En effet, ces familles de matériaux II-VI présentent une spécificité par rapport aux semi-conducteur III-V, à savoir de grandes énergies de liaison excitonique ce qui les rend intéressantes pour l'optique visible-proche UV ainsi que pour des études physique en microcavités par exemple.

La réalisation de nouveaux matériaux semi-conducteurs avec des propriétés intéressantes peut être élargie et améliorée en utilisant non seulement des matériaux purs listés dans le tableau périodique, mais aussi les alliages et les super-réseaux de ces composés, ce qui donne la possibilité de moduler le paramètre du réseau et le gap des super-réseaux et des alliages en changeant simplement la composition de l'alliage.

De nos jours, les semi-conducteurs II-VI et leurs hétérostructures et plus particulièrement le MgSe et ZnSe et leurs alliages ZnMgSe ont suscité une attention particulière de la part des théoriciens pour leur intérêt technologique et leurs applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques. Ils sont sélectionnés comme des matériaux prometteurs pour la fabrication des composés optoélectroniques opérant dans la région spectrale bleue.

La recherche en physique s'exerce généralement suivant deux modes, théoriques et expérimentales. Les dernières décennies ont vu que la simulation s'impose comme une troisième approche. C'est grâce à la simulation, et la montée en puissance des ressources informatique qu'on a pu explorer les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques de la matière. Les simulations permettent surtout

de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique. On peut en effet tout à fait créer dans l'ordinateur des empilements atomiques qui n'ont jamais été observés dans la nature et étudier leurs propriétés physiques, en commençant par leur stabilité. Ces techniques sont en générale basées sur des méthodes de calculs tel que la simulation numérique qui représente aux coté de l'expérience et de la théorie, un moyen d'accès supplémentaires à la compréhension des systèmes physiques, où elle permet en effet la résolution approchée du problème mathématique qui ne peut pas être traité analytiquement. Les méthodes de premiers principes (ab-initio) sont largement répandues en raison de leurs succès pour la détermination des propriétés d'équilibre de matériaux. Ces méthodes ont donné des résultats satisfaisants comparés aux résultats expérimentaux. Parmi ces méthodes (ab-initio), la méthode linéaire des orbitales muffin_tin (FP-LMTO) est l'une des plus précises actuellement. La méconnaissance des propriétés des matériaux binaires MgSe et ZnSe éléments parents du ternaire ZnMgSe nous pousse à utiliser cette méthode de type ab-initio pour calculer leurs propriétés structurales, électroniques, thermodynamique.

L'objectif de ce travail est de faire une étude théorique systématique (étude des propriétés structurales, électronique, optique, thermodynamique...) des composés ZnSe-MgSe ainsi que leurs alliages ZnMgSe. Le but étant d'avoir une idée claire et générale sur les propriétés structurales et électroniques, optique et thermoélectrique de l'alliage ZnMgSe.

Notre travail est subdivisé en quatre chapitres : dans le premier cadre, on commence par une présentation théorique dans lequel a été effectué ce travail, elle est composée de deux chapitres (théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT), et la méthode FP-LMTO). Les fondements de la théorie DFT sont exposés ; les équations de Kohn et Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus. Puis nous résumerons le principe de la méthode utilisée (FP-LMTO) dans nos calculs. Le second cadre se base sur deux chapitres, le troisième est consacré pour les matériaux utilisés et leurs alliages et le quatrième résume nos résultats, leur interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

Nous finalisons ce mémoire par une conclusion générale.

CHAPITRE 1 :
THEORIE DE LA
FONCTIONNELLE
DE DENSITE (DFT)

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

I.1. Introduction

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les noyaux 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

I.2. Equation à plusieurs corps

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par divers approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$H_T \psi(\vec{r}, t) = E \psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I-1})$$

Dans laquelle :

- H_T Représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps.

La fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps.

- $\{\vec{r}\}$ Représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques respectivement.

De manière à simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite. Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

$$H_T \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (\text{I-2})$$

Où E représente l'énergie du système.

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, H associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électron) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, \hat{T} et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes \hat{V} :

$$\hat{H}_t = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (\text{I-3})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total, peut s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I-4})$$

Dans laquelle les termes T_n , T_e , V_{n-n} , V_{n-e} , V_{e-e} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{Énergie cinétique des N noyaux de masse } M_n$$

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

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Énergie potentiel d'attraction noyaux- électron.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Énergie potentiel de répulsion entre les électrons}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{Énergie <cinétique des M électrons de masse } m_e .$$

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-5})$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interactions électromagnétiques. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de 10^{25} électrons qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de 10^{24} cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- ❖ L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- ❖ L'approximation de Hartree-fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation)
- ❖ Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation) [1].

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique

L'approximation de Born-Oppenheimer, offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs ab-initio, s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport de la masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion m_e/M_e est toujours inférieur de $5 \cdot 10^{-4}$ et est ordinairement inférieur à 10^{-5} (pour des atomes plus lourds que le calcium). Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose de ce fait que la relaxation électronique soit instantanément relative aux mouvements nucléaires.

Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on puisse envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système peut dans ce cas être écrite comme le produit d'une

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

fonction d'onde décrivant les noyaux, $\phi(\vec{R})$ et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques $\psi_R(\vec{r})$:

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{R})\psi_R(\vec{r}) \quad (\text{I-6})$$

Où $\vec{R} = \{\vec{R}_I\}$ est le jeu de toutes les coordonnées nucléaires et $\vec{r} = \{\vec{r}_I\}$ est la même quantité pour tous les électrons contenus dans le système.

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont privés de leur statut dynamique et sont réduits à une charge positive qui est devenue externe au nuage électronique. Le problème à (N+M) corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement et se déplaçant dans un potentiel maintenant externe aux noyaux. Dans le cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de façon adiabatiques. Le traitement consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) non-adiabatiques (interaction électron-phonon). Les conséquences de cette double simplification peuvent être mesurées en évaluant l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système (équation (I-4) et (I-5)) et le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équation (I-7) et (I-8)) :

$$H_e = T_n + T_e + V_{n-n} + (V_{n-e} + V_{e-e} = C^{est}) \quad (\text{I-7})$$

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1} \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \left(+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} = cst \right) \quad (\text{I-8})$$

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($T_n = 0$), la corrélation sans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée et le terme d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau devient une constante évaluée simplement pour une géométrie déterminée. Les parties non constantes de l'hamiltonien issues de cette

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique sont ainsi l'énergie du gaz électron, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux.

Il convient de noter toutefois que cette approximation n'a un sens de validité que dans le cadre des processus chimiques adiabatiques (processus chimiques dans lesquels le système n'effectue aucune transition d'un état électronique à un autre). Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique permet de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger « l'équation électronique » restant à résoudre un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle. Le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu par des calculs utilisant les ressources informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels[1].

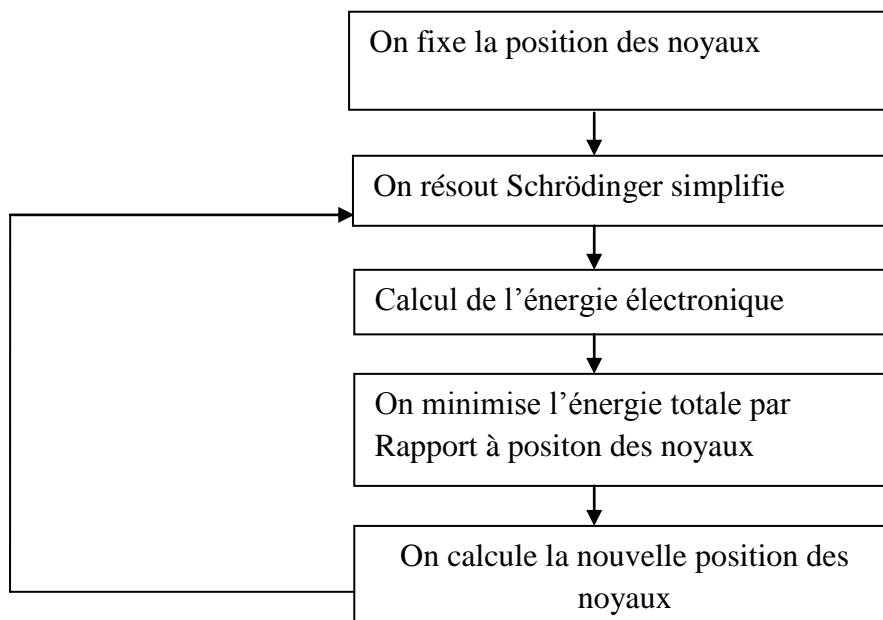


Figure (I.1): Algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer

I.4. Approximation du Champ Auto-Cohérent (Self-consistent)

I.4.1. Approximation de Hartree

La résolution de la partie électronique est impossible du fait d'un grand nombre de particules mis en jeu. Le traitement consiste à réduire le problème de N corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique $\phi(\{\vec{r}_I\})$ comme le produit directe des fonctions d'onde à une particule

$$\phi_i(\vec{r}_i) \Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\dots\dots\psi_N(r_N) \quad (\text{I-9})$$

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen crée par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree, s'écrit sous la forme :

$$h_i \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-10})$$

Où l'hamiltonien h à un électron s'écrit :

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_i(\vec{r}) + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (\text{I-11})$$

Où : $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ Représente à la fois le potentiel du aux interactions noyaux-noyaux et celle des autres électrons-noyaux dans le système, et

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (\text{I-12})$$

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Est le potentiel de Hartree pour le i ème électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons- électrons avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons dans l'équation est donnée par

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-13})$$

Ou la somme est faite sur les N_e état mono-électroniques occupés.

En substituant les équations on trouve les équations de Hartree pour un système électronique :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{ext}(\vec{r})\right)\varphi_i(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-14})$$

Le potentiel de Hartree $V_i(\vec{r})$, donne par l'équation, qui détermine les fonctions d'ondes mono-électroniques $\varphi_i(\vec{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation (I-13). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérent.

Mais trouver une solution auto-cohérente avec la formulation de Hartree est une tâche très ardue surtout si le nombre d'électrons N_e mis en jeu très souvent. On suppose que la densité mono-électronique $\rho_i(\vec{r})$ est égale à la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-15})$$

Ainsi, le potentiel subi par chaque électron est le même, mais on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect surtout pour des systèmes localisés tels que les atomes [2]

I.4.2. Approximation de Hartree-Fock

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

En 1930 Fock à montré que les solutions de l'hamiltonien 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 :

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{I-16})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de même nombre quantique 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 le 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 »

$$\varphi(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \sigma_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \sigma_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}) \\ \varphi_1(\vec{r}_1 \sigma_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \sigma_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(\vec{r}_1 \sigma_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \sigma_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I-17})$$

ou $\vec{\sigma}$ représente le spin

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

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^{N_e} \delta_{\sigma_i} \int d^3 \vec{r}' \frac{\varphi_i(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-18})$$

Ces équations de Hartree –Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électron. Les interactions électron- électron produisent des termes

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

d'énergie supplémentaire en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock, qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon wingner.

Toute une catégorie de méthode dite d'interaction de configuration (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 configuration croit rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes.

En principe l'AHF 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 spin antiparallèles [2].

I.4.3. Approximation de Hartree-Fock-Slater

Slater approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I-19})$$

Ou α est un paramètre sans dimensions et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette méthode X_α de Slater soulève deux points essentiels : premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'AHF (due au fait qu'il est local), deuxièmement il donne une forme simple qui conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma mono électronique est l'approximation locale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous exposons ci- dessous. [2]

I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.5.1. Fondements de la théorie

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basé sur le postulat de Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme fonctionnelle de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes. Mais le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires ont en fait un modèle trop simpliste lorsqu'il à été proposé

Hohenberg et Kohn, en 1964, ont repris la théorie de Thomas et fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E_0(\rho) E[\rho(r)]$ associée à un principe variationnel, ce qui à permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications ont ensuite été possibles grâce aux travaux de kohn et Sham. En 1965, cela a permis la résolution de l'équation mono électronique analogue aux équations de Hartree-Fock à partir de laquelle il est possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale. [3]

I.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et kohn formulés en 1964, ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

Premier théorème :

Si on considère un gaz d'électron, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante.

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien H de la forme de celui utilisé au début, le potentiel externe $V(r)$ est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho(\vec{r})$ du système. Comme $\rho(\vec{r})$ détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système. On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Donc la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $\rho(\vec{r})$

Etant donné que $\rho(\vec{r})$ est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres Ψ de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système, si N est le nombre d'électrons du système, on a donc :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N \quad (\text{I-20})$$

Connaissant la densité électronique $\rho(\vec{r})$ d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale $E[\rho(r)]$ Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho V(\vec{r}) dr + V_{ee}[\rho] = \int \rho V(r) dr + F_{HK} \quad (\text{I-21})$$

Ou $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle prenant en compte tous les effets inter électroniques, elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié. La connaissance de $F_{HK}[\rho]$ permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations [4, 5, 6,7]

Deuxième théorème

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ pour une densité électronique d'essai $\tilde{\rho}(\vec{r})$, tel que $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N$ on a toujours $E[\rho(\vec{r})] < E[\tilde{\rho}(\vec{r})]$

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que $E[\rho(\vec{r})]$ admet un extremum il faut que sa dérivé fonctionnelle s'annule.

D'après la définition

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

$$\delta E_v = \int \frac{\delta E_v}{\delta \rho} d\rho dr = 0 \quad (\text{I-22})$$

La relation $\delta E_v = 0$ est vérifiée si :

$$\frac{\delta E_v}{\delta \rho} = 0$$

La résolution du problème consiste des lors à rechercher à minimiser $E_v[\rho]$ avec la contrainte $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N$. On résout le problème une fois encore par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange. Soit :

$$G[\rho] = \int \rho(r) dr - N \quad (\text{I-23})$$

La contrainte devient $G[\rho] = 0$, et si on introduit une fonctionnelle auxiliaire $A[\rho] = 0$

Tel que :

$$G[\rho] = E_v[\rho] - \mu G[\rho] \quad (\text{I-24})$$

Ou μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = 0 \quad (\text{I-25})$$

Soit :

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (\text{I-26})$$

Il faut calculer la dérivée fonctionnelle $A[\rho]$:

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

$$\begin{aligned}\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} &= \frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = \frac{\delta E_v}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} \left[\int \rho(r) dr \right] \\ &= \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu\end{aligned}\tag{I-25}$$

(I-27) Si l'on remplace l'expression ci-dessus dans l'expression de $\delta A[\rho]$, il vient :

$$\begin{aligned}\delta A[\rho] &= \int \left[\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \\ \Leftrightarrow \int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr &= \int \mu \delta \rho dr \\ \Leftrightarrow \int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} &= \mu\end{aligned}\tag{I-28}$$

Et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de $E_v[\rho]$ d'après les équations (II-2), il vient :

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta E_{HK}[\rho]}{\delta \rho}\tag{I-29}$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (II-10), on obtient l'équation fondamental de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta E_{HK}[\rho]}{\delta \rho}\tag{I-30}$$

Où la quantité μ est appelée « potentiel chimiques » du système.

Les théorèmes de Hohenberg et kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème. [4, 5, 6, 7]

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

I.5.3. Méthodologie de Kohn-Sham

Kohn et Sham proposent une approche qui est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en théorie exploitable d'un point de vue pratique.

Le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité $\rho(\vec{r})$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction inter électronique comme des corrections aux autres termes. Des orbitales mono particule sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas- Fermi. [1,4].

La fonctionnelles de Hohenberg et kohn contient une composante d'énergie cinétique $T[\rho]$ et une composante d'énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$ Cette dernière peut comme il l'a déjà été démontré, se scinder en une partie classique (la répulsion coulombienne), et une partie d'origine quantique. Thomas et Fermi avaient proposé une approximation de $T[\rho]$, mais celle-ci, s'est révélée être insuffisante pour d'écrire de manière satisfaisante l'énergie cinétique des systèmes électroniques. Kohn et Sham ont proposé en 1965 de calculer une énergie cinétique approchée $T_s[\rho]$ en introduisant les orbitales. Des orbitales mono particules sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans la cadre de la théorie de Thomas- Fermi. [4, 5, 6, 7,8]

Cette méthode, plus indirecte, est donc basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique, une faible correction étant apportée dans un second temps. La formulation exacte de l'énergie cinétique pour l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i^N n_i \cdot \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (\text{I-31})$$

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Ou Ψ_i , les sont les spin orbitales naturelles du système et n_i est leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition $0 \leq n_i \leq 1$.

selon la théorie de Hohenberg-Kohn, l'énergie cinétique T est une fonctionnelle de la densité électronique totale donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i \cdot \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (\text{I-32})$$

Pour un système où les électrons sont sujets à des interactions, il y a néanmoins un nombre infini de termes dans les développements de T et de $\rho(\vec{r})$

Ces équations correspondent en fait au cas où $n_i=1$ pour N orbitales, et $n_i=0$ pour le reste. Cette condition n'est valable que pour les fonctions d'onde déterminantes décrivant un système à N électrons sans interactions. Afin d'avoir une unique décomposition en termes d'orbitales conduisant à une seule valeur exacte pour $T_s[\rho]$, Kohn et Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence sans interactions, et l'énergie cinétique est calculée selon l'expression :

$$T_s = \sum_i^N n_i \cdot \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \text{ Pour les } N \text{ orbitales}$$

La quantité $T[\rho] - T_s[\rho]$ étant cependant faible.

A priori $T_s[\rho]$ n'est pas l'énergie cinétique du système étudié, Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non-interagissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié. Pour cela, ils ont réécrit la fonctionnelle $F[\rho]$ de la manière suivante :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{XC}[\rho] \quad (\text{I-33})$$

Où $J[\rho]$ représente la partie classique (la répulsion coulombienne)

Avec :

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

$$V_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (\text{I-34})$$

La quantité $V_{xc}[\rho]$ est appelée « énergie d'échange-corrélation ». L'équation (II-2) devient alors :

$$\mu = V_{eff} + \frac{T_s[\rho]}{\delta\rho(r)} \quad (\text{I-35})$$

Avec le potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff} = V(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{HK}[\rho]}{\delta\rho} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{xc} \quad (\text{I-36})$$

ou $V_{xc}[\rho]$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$ par rapport à $\rho(\vec{r})$. L'équation (II-18) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électron non-interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de $v_{eff}(r)$.

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus interactif :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{I-37})$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \quad (\text{I-38})$$

Pratiquement, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $v_{eff}(r)$. En injectant $v_{eff}(r)$. Dans l'expression (II-19) on obtient une nouvelle densité électronique (II-20) (la convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

plus. i.e. Jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (i.e. . correspondant au critère de convergence fixé). [4, 5, 6,10]

Le cout de la résolution des équations de Kohn-Sham est formellement en (M^3). Cette caractéristique implique que la DFT est beaucoup plus appropriée pour le traitement des systèmes étendus (molécules de taille importante, solide) comparativement au formalisme Hartree-Fock dont le cout est exponentiel vis-à-vis du nombre d'électrons.

I.6. Cycle Auto-Cohérent

Commencer par une densité d'essai pour la première itération. On utilise typiquement une superposition des densités atomiques.

Faire un maillage 3D pour le calcul point par point de la densité et du potentiel d'échange-corrélation.

Calculer la matrice KS.

Résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS

Calculer la nouvelle densité.

Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), retourner à l'étape 1. Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.

Calculer les propriétés : fines du calcul. [6,5]

On peut présenter ce cycle par le schéma suivant :

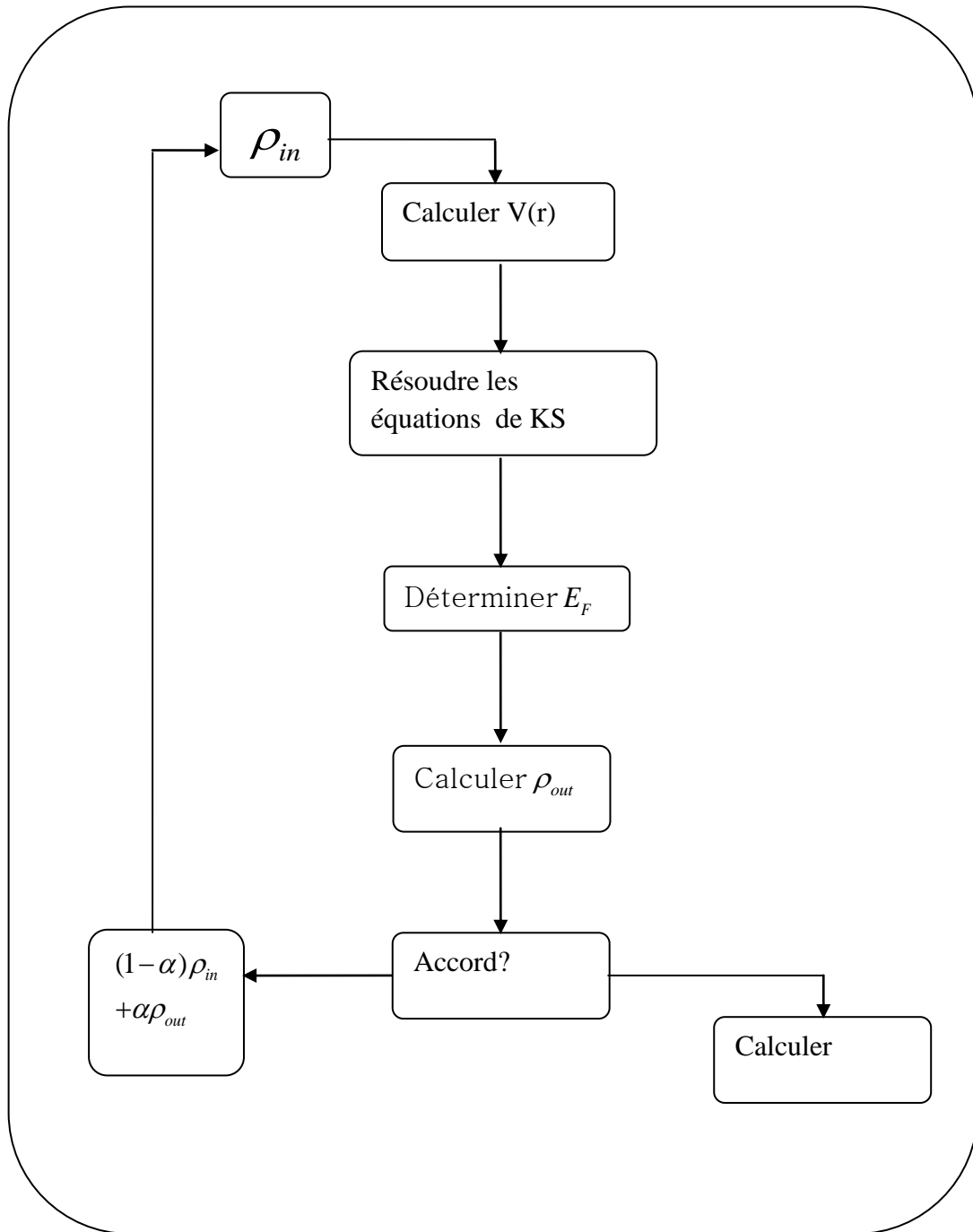


Figure (I.2): Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

I.7. Approximation pour Énergie d'échange et corrélation

De nombreuses approximations ont été développées E_{xc} puisque l'expression exacte de cette formule n'est pas encore trouvée. En effet, la fonctionnelle rassemble toutes les difficultés des problèmes à plusieurs corps. La forme de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation fixe la qualité du calcul en DFT, pourtant il n'y a pas de règle stricte concernant l'adéquation d'une fonctionnelle d'échange et de corrélation.[9]

I.7.1.Approximation (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniformes. En d'autres termes, cette approche consiste 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}

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ 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 uniforme.

La fonctionnelle d'échange- corrélation : la LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut être écrite selon l'expression :

$$E_{XC}^{LDA} [\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (I-39)$$

Dans laquelle $\varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho)$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(\vec{r})$

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

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

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I-40})$$

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniformes est donnée par la formule de Dirac :

$$E_x^{LDA}[\rho(r)] = -C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -C_x \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (\text{I-41})$$

Dans la quelle :

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la densité de spin locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)) \rho(r) d^3r \quad (\text{I-42})$$

L'approximation LSDA peut également être formulée à partir de la densité totale et de la polarisation de spin :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3} \left[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} \right] \quad (\text{I-43})$$

Dans laquelle $\zeta = \frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho^\uparrow + \rho^\downarrow}$ représente la polarisation de spin (différence normalisée entre ρ^\uparrow et ρ^\downarrow)

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Dans le cas le plus fréquent des systèmes à couches fermées, le formalisme LSDA est identique à celui de la LDA de sorte que l'on emploie très fréquemment le terme LSDA de façon générique pour désigner d'un point de vue globale l'approximation de la densité locale.

Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de LDA fonctionne relativement bien le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme mais également pour des cas plus inattendus comme les matériaux caractérisés par des liaisons iono-covalentes ou comportant des métaux de transition. En revanche, elle échoue dans les systèmes caractérisés par des densités électroniques variant fortement vis-à-vis de r tels que ceux impliquant des électrons. Appliquée à l'étude de molécules ou matériaux appropriés, la fonctionnelle LDA fournit généralement des accords satisfaisants avec l'expression concernant les propriétés structurale et vibrationnelle, les moments dipolaires les modules d'élasticité et la stabilité des phases (de structure similaire). Cependant, la LDA a tendance à sous-estimer l'énergie d'échange d'environ 10% et à surestimer l'énergie de corrélation d'un facteur proche de 100%. Ainsi, elle surestime généralement les énergies de liaison (les erreurs relatives sont typiquement de l'ordre de 20-30% et peuvent atteindre 50%) et prédit des longueurs de liaison à l'équilibre plus généralement faible. D'un point de vue général, les calculs de différences d'énergie totale, tels que l'évaluation des barrières de diffusion ou de réaction chimique sont sous-estimés en utilisant la fonctionnelle LDA.

Les améliorations de l'approche LDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle (non uniforme et non locale). Les fonctionnelles de type GGA, méta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.[1]

I.7.2. Approximation des gradients généralisée (GGA)

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSDA, l'approximation du gradient généralisée considère que des fonctions d'échange-corrélation dépendent non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Grâce à cette modification, la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électron. En revanche, les fonctionnelles GGA ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non locales étant donné, \vec{r} et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple pour l'énergie d'échange d'Hartree-Fock. Cette propriété non locale ne sera atteinte que par d'autres

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

catégories de fonctionnelles. Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I-44)$$

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

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. A titre d'exemple, l'ordre de grandeur de l'erreur relative commise au niveau du calcul d'énergies d'atomisation est abaissé à 3- 7 % lorsqu'on utilise une fonctionnelle de type GGA tandis qu'une fonctionnelle LDA conduit à des surestimations de l'ordre de 20-30%. Les fonctionnelles GGA tendent à améliorer les énergies totales, les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures distinctes et à allonger et assouplir les liaisons. Ce dernier effet corrige le frottement du résultat obtenu au niveau LDA. Les fonctionnelles de type GGA fournissent également une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticités et des propriétés magnétiques. Cependant la GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée.[1]

I.7.2.1. Méta GGA

L'approche de méta-GGA est une extension qui ajoute les laplaciens de la densité ainsi que les densités d'échange cinétique associées aux orbitales τ défini comme :

$$\tau(\vec{r}) = \sum_i^{\text{occupés}} \frac{1}{2} |\nabla\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (I.45)$$

Où les φ_i sont les orbitales auto-cohérents déterminés par Kohn et Sham [11].

Le calcul de la densité d'énergie cinétique orbitale est plus stable numériquement que le calcul de Laplacien de la densité. Une des premières tentatives pour inclure des fonctionnelles d'échange fut celle de Beck et Roussel [12]. Suite aux travaux de Proynov & Slahubqui ont étudié la même possibilité pour la fonctionnelle de corrélation.

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn-Sham en un point donné \vec{r} , et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point.

I.7.3. Fonctionnelles hybrides

La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte si on utilise des fonctionnelles DFT « pures » (LDA, GGA, meta-GGA) qui traitent le potentiel d'échange-corrélation, alors on fait l'appel aux fonctionnelles appelées « hybrides » .

Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT. La construction des fonctionnelles hybrides a constitué un bon avancement dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non local travers l'utilisation du terme exact de l'énergie d'échange.

Afin d'améliorer encore les performances de la DFT, une troisième génération de fonctionnelles a été définie. Ces fonctionnelles comportent un certain pourcentage de l'échange non local Hartree-Fock, l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{hybride} = \alpha E_x^{HF} + (1-\alpha)E_x^{LDA} + bE_x^{GGA} + E_c^{LDA} + cE_c^{GGA} \quad (I.46)$$

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW8. Ces fonctionnelles sont appelées fonctionnelles hybrides. Elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition [13].

I.7.4. Approximation LDA+U

Dans l'approche de Kohn et Sham, le problème le plus durable est le fait qu'il y a des méthodes non symétriques développées pour améliorer les fonctionnelles d'échange et de corrélation. Les problèmes sont plus durs dans les matériaux où les électrons ont des tendances d'être localisés et fortement en interactions, tel que les oxydes de métaux de transition. Ces

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

systèmes expliquent le phénomène associé à la corrélation tel que les transitions métal isolant[14]. Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la corrélation dite LDA+U (Anisimov, al 1991) [15], en combinant les calculs de l'approximation (GGA ou LDA) avec le terme de répulsion d'Hubbard U [16]. Les modèles de type Hamiltonien (modèle de Mott-Hubbard [17]ou d'impureté d'Anderson [18]par exemple) semblent être une voix plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations. Le modèle de Mott-Hubbard exprime de façon explicite l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de bande définie par l'intégrale de saut t) et la répulsion de Coulomb U entre les électrons appartenant à un même atome. C'est le rapport entre ces deux énergies qui va déterminer la nature localisée ou non d'un électron.

I.8. Méthode pseudo potentiel

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de cœur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Il est donc parfois avantageux de remplacer les électrons de cœur par des potentiels effectifs. La dimension du déterminant de Slater en est ainsi réduite, en tenant compte de l'effet des orbitales de cœur par l'ajout de termes supplémentaires dans l'hamiltonien agissant sur cet espace réduit. En ne traitant explicitement que les électrons de valence, on ne perd pratiquement aucune information sur les propriétés physico-chimiques des molécules, mais on réduit de façon significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds.

Afin de modéliser le potentiel $V(r)$ auquel sont soumis les électrons, plusieurs modèles ont été mis en place. Dans le cas des méthodes de type pseudo potentiel, on part des états atomiques de l'atome isolé : on choisit un rayon de courbure r_c qui va déterminer les états de cœur que l'on va conserver pour la détermination du pseudo potentiel. Ensuite, en développant les fonctions d'onde sur une base d'ondes planes et en imposant l'orthogonalité des états de valence et de cœur, on construit le pseudo potentiel.

Ensuite dans le cristal, le potentiel réel $V(r)$ est remplacé par ce pseudo potentiel V^{ps} lisse et variant doucement. Dans les régions proches des noyaux atomiques (région de cœur), ce pseudo potentiel ne coïncide donc pas du tout avec le potentiel réel, qui varie brutalement.

CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Il ne sera donc pas possible avec une telle approche de rendre compte des états de cœur. Dans les régions suffisamment éloignées des noyaux en revanche (région interstitielles), le pseudo potentiel reproduit le potentiel réel, les calculs sur les états de valence sont donc ainsi rendus possibles. [4 ,10]

Les pseudopotentiels ont les caractéristiques suivantes :

- ❖ Les valeurs propres de l'hamiltonien construit à partir du pseudopotentiels doivent être les mêmes que les valeurs propres de l'hamiltonien tout électron (pour les énergies des états de valence).
- ❖ A l'extérieur de la région de cœur, les pseudo- fonctions d'ondes et les fonctions d'onde all électron coïncident. Un exemple de pseudopotentiel et de pseudo fonction d'onde est donné par le graphe suivant :

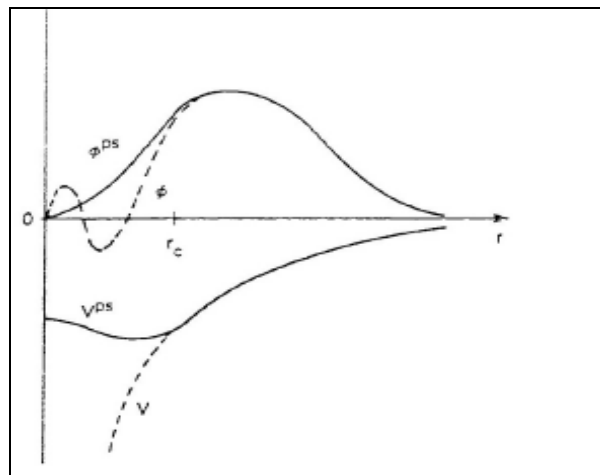


Figure (I.3): Représentation schématique de la méthode des Pseudo potentiels. V et f sont respectivement le potentiel et la Fonction d'onde réelle, tandis que V^{ps} et f^{ps} sont le Pseudo potentiel et la pseudo fonction d'onde.

Comme exemples de méthode de type pseudo potentiel, on peut citer la méthode OPW qui a été pionnière, les méthodes APW (Augmented Plane Waves), LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) ou KKR (Korriga-Kohn-Rostoken).

Bibliographie

- [1] C.Frayret, Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité p 222 (2004)
- [2] Modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes, université de bordeaux I, p,273,(2004)
- [3] D.A.Devito, Modélisation de réaction chimiques par des méthodes de chimie quantique, Université de Genève, p.196,(2003).
- [4] N.Vulliermet, Ivenstgation théorique de mécanisme de physisorption : application d'une méthodes de partition fondu sur la fonctionnelle de la densité.genve,p.127,(2000)
- [5] XANES, approche monélectrique, juin (2006)
- [6] M.Gerl.et J.Issi, Propriétés des matériaux, Presses Polytechniques est Universitaire Romandes,p.702,(1997)
- [7] V.Trinite, *Etude théorique des phases de titane*,p126.(2006)
- [8] C.Kitell, Physique de l'état solide,p.610,(1998).
- [9] V.I.Achille, Etude par modélisation Atomistique de l'incorporation de lathanides dans le reseau cristallin d'une apatite Phosphocalcique, institut de Portection et de Sureté Nucléaire, p 171,(1999).
- [10] J.W.Hill, R.H.Petrucci et M. Lamoureaux, Chimie Gnérale, Pearson Education, p913,(2002).
- [11] J. Christofer J. Cramer, *Essentials of Computational Chemitry* 2nd ed, Wiley (2004).
- [12] Frank Jensen, Introduction to Computatinal Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [13] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927).
- [14] R.M.Martin, "Electronic Structure.Cambridge university press, (2004).
- [15] V.I.Anisimov.J.Zaanen. et O.K.Andersen, " Band theorie and Mott insulators : Hubbard U instead of stoner I ", Phys. Rev. B44 : 943, (1991).
- [16] J.Kohanoff, "Electronic structure calculations for solids and molecules" (New York: Cambridge university press).

Bibliographie

[17] S. Lundqvist, and N. H. March, « Theory of the inhomogenous electron gas », Plenum, New York, (1983).

[18] R. M. Dreizler and J. Província, « Density functional methods in physics », Plenum, New York, (1985).

CHAPITRE II :

La méthode

FP-LMTO

&

FP-LAPW

II.1.Méthode FP-LMTO

II.1.1. Introduction

Historiquement, les méthodes MTO (Muffin-tin orbitals) ont été utilisées depuis longtemps dans les calculs ab initio de la structure électronique de la matière condensée. Au cours des années, plusieurs méthodes (MTO) ont été conçues et développées, le but final est de trouver qu'une méthode qui soit précise, faible et efficace pour calculer la structure de bande et les propriétés des cristaux.

En conséquence de l'augmentation rapide des moyens de calculs suivis par le développement des codes informatiques, ab initio de la structure électronique peuvent traiter des problèmes de plus en plus compliqués, étroitement liés aux applications, avec une exactitude suffisamment élevée. Durant les dernières décennies, la méthode LMTO (linear muffin-tin orbital) a été l'une des plus communément utilisée dans le calcul de la structure électronique. Pour augmenter le nombre de systèmes auxquels la méthode LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec une base symétrie, un certain nombre de techniques ont été développées, parmi lesquels on trouve la méthode FP-LMTO (Full Potentiel linear muffin-tin orbital)

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [1] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

-L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

-L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est sans aucun doute positif que si l'approximation de la sphère atomique est employée.

Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations

de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potentiel) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté. La méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas or les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [8] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov a pris les fonctions de Hankel en plus de l'introduction des transformées de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles

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

II.1.2. Instruction de base

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

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

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

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

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

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

et le problème de la valeur propre est

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

II.1.3. Fonctions de base

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en 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. Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz : $(-\nabla^2 - \mathcal{E})f(r, \mathcal{E}) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\mathcal{E}_v = k_v^2$. En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

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

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

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

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

et

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau)_{r_\tau > S_\tau} \quad (\text{II-7})$$

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

II.1.4. Sphères Muffin-tin

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

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

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

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

si:- les constantes de la structure $S_{L\tau}^k(k)$ se stabilisent

- la valeur de $\gamma_{L\tau} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)}$

alors la relation II.8 devient :

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

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que $J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$,

où $\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la

Condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

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

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

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

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

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

$$\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau, E_v) \quad (\text{II-14})$$

où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \phi_{vlk\tau} \dot{H}_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II-15})$$

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

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \phi_{vlk\tau} \dot{J}_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II-17})$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{vlk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II-18})$$

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

Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{\nu l k_\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{\nu l k_\tau} \cdot \phi_{\nu l k_\tau} \right\} = 1 \quad (\text{II-19})$$

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{\nu l k_\tau}(r_\tau) \phi_{\nu l k_\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{II-20})$$

II.1.5. Transformation de Fourier de la Pseudo LMTO

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < S_R$. Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{kRL} .

La représentation du pseudo LMTO $\left. \tilde{\chi}_{kRL} \right\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}(\mathbf{r}) = \sum_R e^{iKR} \tilde{H}_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k+G) e^{i(K+G)r} \quad (\text{II-21})$$

cb

Cette représentation correspond à la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $H_{kl}(r) = H_l(kr) i^l Y_{lm}(r)$ 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^{-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $H_l(kr)$ doit être remplacée à l'intérieur de certaines sphères 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 [3], la fonction croissante est fonction de Bessel J_{kl} et la dérivée de son énergie \dot{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 $\mathbf{J}_{kl}^{(n)}$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [4]. 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 [5]. Par contre S. Savrasov [6] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [7]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré

$$\text{la solution de l'équation : } (-\nabla^2 - k^2) \tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = a_l \left(\frac{r}{s}\right) e^{-r^2 \eta^2 + k^2 / \eta^2} i^l Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-22})$$

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

$$\text{que } a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!! . \text{ Le paramètre le plus important est } \eta. \text{ Il est choisi de telle sorte}$$

qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que

du rayon de la sphère s . La solution $\tilde{K}_{kl}(\mathbf{r})$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que

ses dérivées radiales quelque soit r . La fonction $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$ peut être calculée suivant l'erreur

comme un contour d'intégrale :

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

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

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

le pseudo LMTO $\tilde{\chi}_{kRI}(\mathbf{r})$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de

Fourier $\tilde{\chi}_{kRI}(k+G)$ sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRI}(k+G) = \frac{4\pi}{\Omega_c} \frac{s_R^{l+1}}{(2l-1)!!} \frac{|k+G|^l}{|k+G|^2 - K^2} \times e^{(K^2 - |k+G|^2)/4\eta_R^2} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)R} \quad (\text{II-25})$$

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

$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{S}_R) / \tilde{H}_{kl}(\mathbf{S}_R) = 1 + \delta$. L'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l=2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit. Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

II.1.6. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions »

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification 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 :

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

II.1.7. Propriétés de base

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [8,9] 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 r^l près de $r=0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace de même importance et 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 que la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grandes valeurs de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

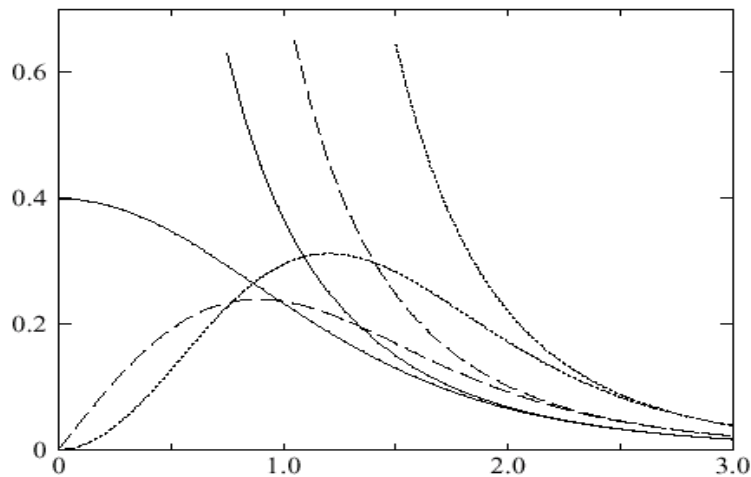


Figure (II.1): Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse

pour $l=0$ (lignes continues)

II.1.8. Formalisme des fonctions de Hankel lissées

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante :

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

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

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

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

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

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

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [9].

II.1.9. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

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

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

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

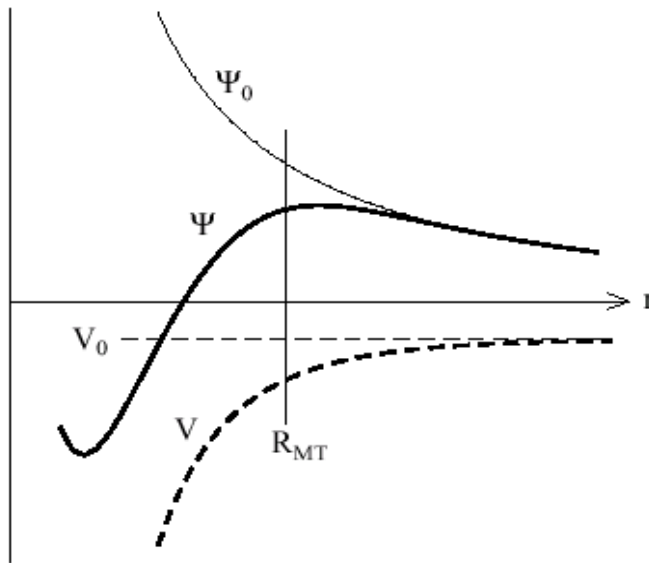


Figure (II.2) : Construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel.

Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel qui peuvent être calculées 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 en soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant les 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 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'espace demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissés sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II.1.10. Intégrale analytique de deux centres

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

$$\int \hat{f}(r)^* f_2(r) dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}^*(q) \hat{f}_2(q) dq \quad (\text{II-30})$$

et l'expression explicite pour la transformée de Fourier d'une fonction lissée de

Hankel $H_L(r)$ située à un certain emplacement R :

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

où $\gamma = R_{sm}^2/4$ est le quart du carré du rayon lisse. Quand les deux expressions sont multipliées, le résultat peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme de base, combinée avec des puissances additionnelles q^2 résultant de la factorisation de Clebesh-Gordon du $y_L(-iq)^* y_L(-iq)$. Ainsi le facteur de phase explique $(R_1 - R_2)$, le résultat final est que

l'intégrale désirée peut être exprimée comme une somme des fonctions lissées de Hankel et évaluée pour le vecteur reliant les deux emplacements. Les puissances supplémentaires de q^2 signifient que les fonctions $\Delta H_L, \Delta^2 H_L, \dots$ sont aussi nécessaires. En outre, l'expression résultante pour les intégrales de deux-centres est également valide pour les fonctions moléculaires et de Bloch-additionnées. La seule différence est que les fonctions de Bloch sont aussi substituées dans l'expression analytique finale. En plus de la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta$ aussi bien que les intégrales de Coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière.

II.1.11. Développement autour d'un site

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

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

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

Il faut construire des polynômes biorthogonaux à ces fonctions, c'est à dire, un ensemble de polynômes $P_{kl}(r)$ avec la propriété suivante :

$$\int G_{kl}(r) P_{kl}(r) dr = \delta_{kk} \delta_{ll} \quad (\text{II-33})$$

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

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

où

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

Ce développement, une fois tronqué à certaine petite valeur de k , est considérablement plus précis que les séries de Taylor. Parce que le développement converge lissement vers $f(r)$ dans la rangée où $g_0(r)$ est plus grande que d'autres termes qui sont incluses. Quand $f(r)$ est une fonction lissée de Hankel n'importe où dans l'espace, les intégrales définissant les coefficients d'expansion peuvent être faites analytiquement. Ceci assure le développement local désiré.

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

II.1.12. Augmentation dans la méthode

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisées 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 implicitement, bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être bien définies. 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 lisses « 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 [6], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel a un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II.1.13. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT)

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

$$H_{L'k'\tau Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{II-36})$$

$$O_{L'k'\tau Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{II-37})$$

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

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

$$H_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II-38})$$

$$O_{L'k'\tau Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau}^k \parallel \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II-39})$$

II.1.14. 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. Pour cela il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est à dire.

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

alors

$$V_{\tau}^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V_{\tau}^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV_{\tau}^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta \rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V_{\tau}^{xc}}{d^2 \rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta \rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{II-41})$$

où

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

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

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

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

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

II.1.15. Les fonctions d'onde

La fonction d'onde décrite par l'équation 3-4 est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) \quad (\text{II-44})$$

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

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad (\text{II-45})$$

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

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II-46})$$

II.1.16. Calcul de la densité de charge

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

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

$$\rho_\tau(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{L'} \rho_{L'\tau}(\mathbf{r}_\tau) i^l Y_{L'}\left(\hat{r}_\tau\right) \quad (\text{II-47})$$

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 $T_{L'kLk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients vibrationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II-48})$$

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

$$T_{lm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m' m_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l m_1 k' l m_2 k}^{\tilde{g}^{-1(i)}} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II-49})$$

II.1.17. Harmoniques sphériques

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

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II-50})$$

qui est ortho normalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{II-51})$$

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 est donnée par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{II-52})$$

où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_{L''}^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II-53})$$

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

$$C_{l'm'lm}^{l''m''} = C_{l'm-n'lm}^{l''m''} = (-1)^{m-m'} C_{lm'l'm'}^{l''m''} \quad (\text{II-54})$$

II.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [10], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [11, 12] (cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks [13]).

Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » et une région interstitielle (voir la figure (II.3)). Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{i\vec{k}\vec{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.55})$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-Potential LAPW ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière.

II.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

II.2.1.1. Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale.

En 1937, Slater expose la méthode des ondes planes augmentées APW (en anglais: Augmented Plane Wave) dans son article [14, 15], où il a supposé qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux que dans un atome isolé. Certainement, ils varient fortement, mais ils sont presque sphériques, alors que les électrons qui sont loin du noyau considérés comme libres, d'où leur comportement est représenté par des ondes planes. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin ». [16]

II .2.1.2. Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

Selon cette approximation, la cellule unitaire se divise en deux régions, illustrées sur la figure (II.3).

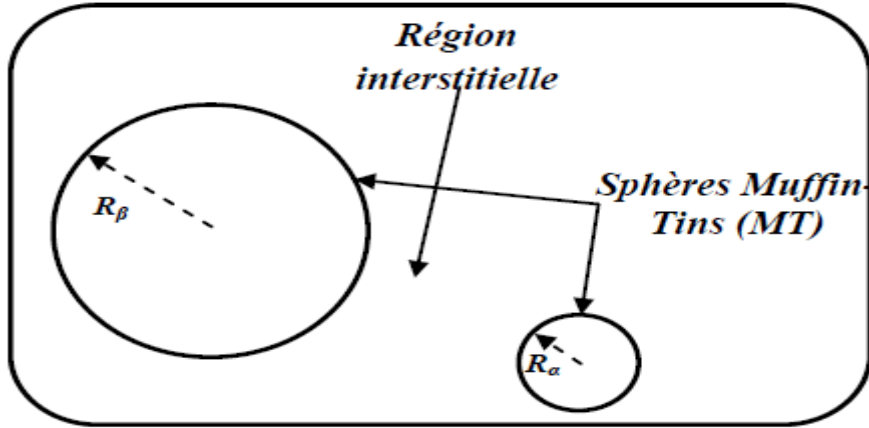


Figure (II.3): Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

❖ La première région décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin » [17] qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α (les sites atomiques) dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.

❖ La seconde décrit la région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (voir la figure (II.3), où le potentiel est lisse ou varie très lentement. Dans lesquelles, deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

✓ Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).

✓ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II). Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes φ_I et φ_S qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \varphi_s(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.56)$$

$\phi(\vec{r})$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^\alpha(r, E_l)$: La fonction radiale.

$Y_{lm}(\vec{r})$: L'harmonique sphérique

C_G, A_{lm} : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

\vec{k} : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin(ZIB).

\vec{G} : Le vecteur de réseau réciproque.

\vec{r} : Les positions à l'intérieur des sphères α et β .

R_α, R_β : Les sphères Muffin tin α et β .

La fonction $U_l^\alpha(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partier radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_{nl} \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.57})$$

$V(r)$ est la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin et E_{nl} l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.57) sont orthogonales à n'importe quel état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère [18] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.58})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement construit en utilisant l'équation (II.58) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

✓ Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

✓ Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est correspond à la valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} , doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(\mathbf{R}_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{ml}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II.59})$$

Où j_l sont les fonctions sphérique de Bessel 4π , provient de la surface des sphères Muffin-Tin. [17].

A partir de cet équation (II.59), les A_{lm} coefficients sont déterminées à partir de ceux des ondes planes C_G et $l E$ (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation (II.59) contiennent le terme $U_l^\alpha(\mathbf{r})$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_l^\alpha(\mathbf{r})$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [18] et par Andersen [19]

II.2.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [20, 21], Koelling et Arbman [20-22] basé sur l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l comme dans la méthode APW (II.2) et la fonction $U_l(r)y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = 0 \quad (\text{II.60})$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW[23] :

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R \\ \varphi_s(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R \end{cases} \quad (\text{II.61})$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation, B_{lm} sont les coefficients qui correspondent à la fonction $U_l(r)$ et de même nature que les coefficients A_{lm} . Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin tin* ».

Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Alors que à la région des sphères « Muffin-tin » les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW.

Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor[23] où la fonction $U_l(r)$ peut être développée en fonction de dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l :

$$U_i(r, E) = U_i(r, E_i) + (E - E_0)\dot{U}_i(r - E_0) + O((E - E_i)^2) \quad (\text{II.62})$$

$$\text{Où : } \dot{U}_i(r, E_0) = \frac{\partial U_i(r)}{\partial E} \quad (\text{II.63})$$

$O((E - E_i)^2)$: représente l'erreur quadratique énergétique

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_i)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_i)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur de l'énergie E_i , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_i est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_i sera différente de zéro.

II.2.2.1. Avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

On peut les résumer en quelques points :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c-à-d suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales.
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variationnel.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

II.2.3. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [19]. Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes, mais ceci n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l pour calculer toutes les bandes d'énergie n'est pas suffisant, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [24,25] et les métaux de transition [26]. Pour pouvoir remédier cette situation, on a le choix : soit l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.3.1. Méthode LAPW+lo

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [27] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.64})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un "l" et un "m" donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.2.3.2. Méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+lo mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+lo acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [28] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+lo. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme était la méthode LAPW+lo) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'ondes suivantes :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.65})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+lo définies par :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.66})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [29].

II.2.4. Principe de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [40] combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge. Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tins, i.e. le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [20,30].

Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT quise développe sous la forme sui

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K V_k(r) e^{i\vec{k}\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.67})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_k(r) e^{i\vec{k}\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.68})$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

II.3. 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 seront 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 les intégrales de chevauchement, les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaires (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 dépendant du système, un grand nombre des fonctions de base sera souvent nécessaire. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée. Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide »

$H_L(\mathbf{r}) = h(k\mathbf{r}) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L=(l,m)$ et il est centré à un certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (II.4)

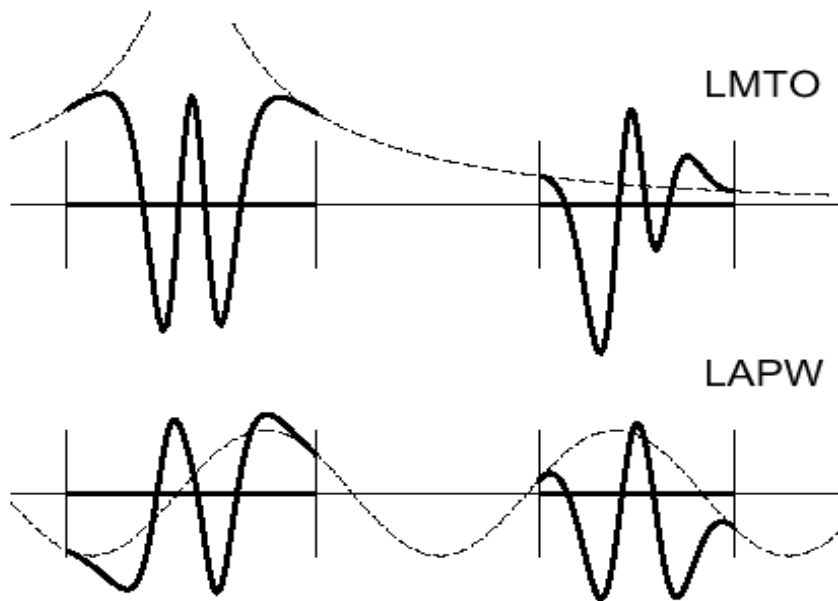


Figure (II.4): Représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.

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

II.4. 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 des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.

Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique l'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.

L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.

Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides et ne peuvent être directement fournies 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 les moments angulaires de coupures) doit être indiqué.

Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde. Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

II.5. Code wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémenté dans le code WIEN2k, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs 20. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien originel ont été développées (appelées, selon L'année de leur parution, Wien93, wien95 et wien97). Nous avons utilisé la version Wien2k (année 2000) qui a subi une amélioration

notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), et de convivialité (interface utilisateur)[31].

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles:

- Les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi
- La densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure
- Les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins
- La polarisation des spins (structures Ferro-, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite
- Le spectre d'émission et d'adsorption aux rayons X
- Les propriétés optiques

La procédure de calcul passe par trois étapes:

II.5.1 Initialisation de calcul

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans la figure (II.5). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans *cas.struct* on peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne, qui exécute la suite de sous-programmes suivants:

II.5.1.1 Programme NN :

Le programme NN est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris

égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur rayon de la sphère (équivalence des atomes) .le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé

II.5.1.2 SGROUP :

Le SGROUP détermine le groupe spatial (space group) de la structure qui est définie dans le fichier cas.stuct, et rend en sortie le fichier cas.srucl.sgroup.

II.5.1.3 SYMMETRY :

Le SYMMETRY est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier cas. Struct (type de réseau, positions atomiques,...etc) et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation Correspondantes.

II.5.1.4 LSTART :

Le LSTAR produit des densités électroniques des atomes libers et détermine comment les différents orbitales seront traitées dans les calcules de structure de bande (c'est -à -dire on choisit la méthode 5 (LSDA, perdew et Wang 92), 13,14 (deux GGA sperdew et al 96, et al92, respectivement).De plus ce sous-programme demande L'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale -6,0Ry[32].

II.5.1.5 KGEN :

Le KGEN génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.

II.5.1.6 DSTART :

Le DSTART produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou self-consistent) par une superposition de densités atomiques produites dans le sous -programme LSTART.

L'initialisations du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de linge *run_lapw* est constitué de cinq sous-programmes [31].

II.5.2 Calcul auto-cohérent(SCF)

La deuxième étape est le calcul SCF (Figure II.5). Cette étape est constituée des sous programmes sous forme cyclique

II.5.2.1 LAPW0 (POTENTIELS) :

LAPW0 est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation VXC ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid).

II.5.2.2 LAPW1(BANDES) :

LAPW1(BANDES) est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier *cas.vector*) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.

II.5.2.3 LAPW2(RHO) :

LAPW2 (RHO) utilise le fichier *cas.vector*, il calcule l'énergie de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier) [31].

II.5.2.4 LCORE :

LCORE calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.

II.5.2.5 MIXER :

MIXER est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutées pour produire la nouvelle densité totale qui sera utilisée à l'itération suivante.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution est passé dans le sous-programme LAPW0, LCORE et MIXER; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2. Le fichier *cas.scf* produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier) [25].

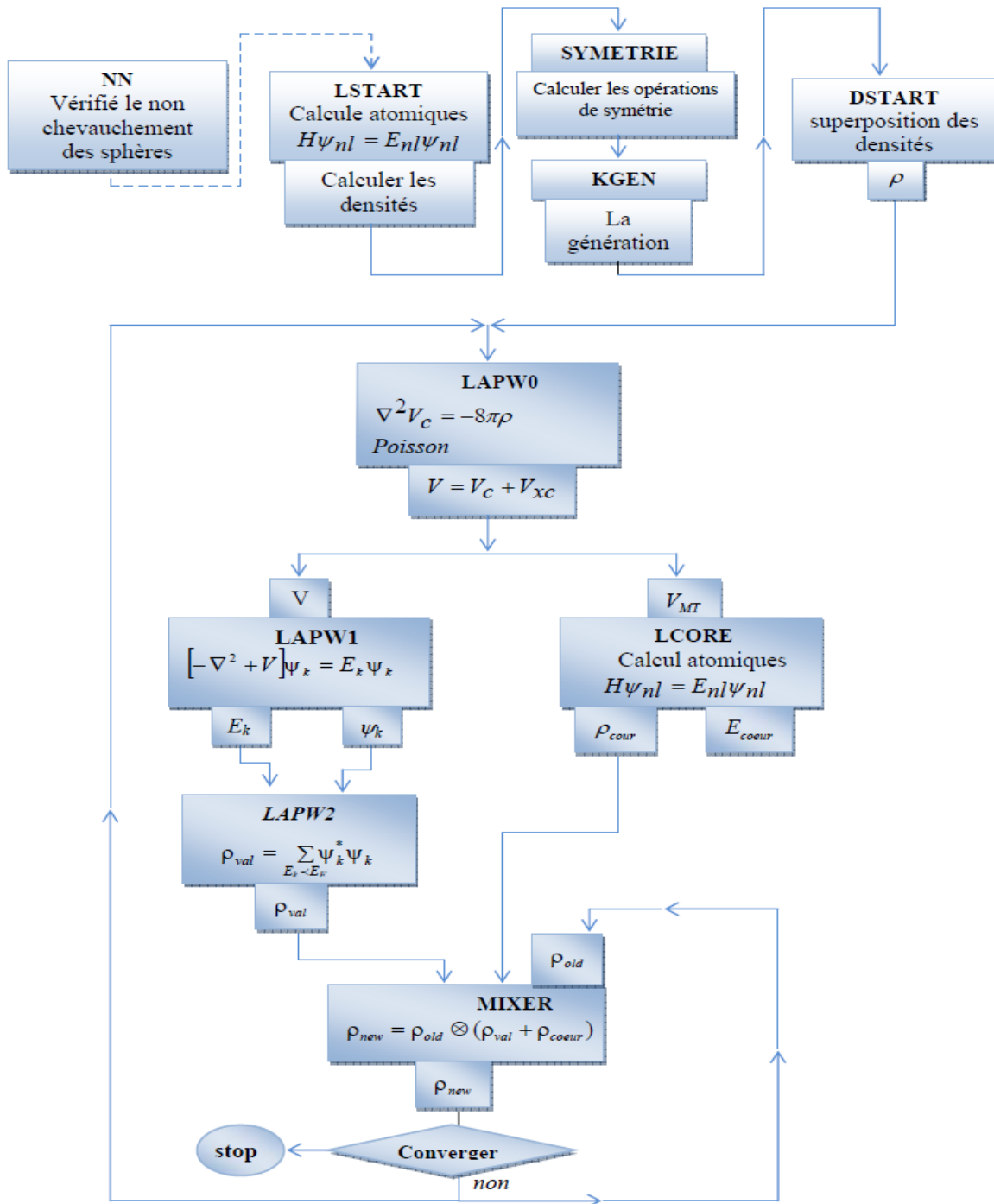


Figure (II.5): L'organigramme des programmes du code wien2K.

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

Bibliographie

Bibliographie

- [1].P.Hohenberg and W.Kohn,Phys.Rev.B 864, 136 (1964)
- [2].S.H.Vosko and L.Willk,Phys.Rev.B22,3812 (1992)
- [3].L.Morzuzzi, J.F.Janak, and A.R.Williams, Calculated Electronic Properties of Metals (Pergamon,New York,1978)
- [4].G.Weisz,Phys.Rev.149,504 (1966)
- [5].M.A.Gell, D.Ninno,M.Jaros,D.J.Wolford,T.F.Keuch,and.J.A.Bradley,Phys.Rev.B35,1196 (1987).
- [6].G.B.Bachelet,D.R.Haman,and M.Schluter, Phys.Rev.B26,4199(1982)
- [7].G.Bastard,Phys.Rev.B 30, 5693 (1981).
- [8].R.A.Morrow and K.R.Browntein,Phys.Rev.B30,678 (1984).
- [9].S.R.White,G.E.Margues, and L.J.Sham,J.Vac.Sci.Technol.21,544 (1982).
- [10]. K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids 54, 15 (1993).
- [11]. A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 39, 1760 (1989).
- [12]. R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 107 1 (1 986).
- [13]. R. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and Pui K. Lam, Phys. Rev. B 36,6058 (1987)
- [14]. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [15]. R.M. Martin, "Electronic Structure. Cambridge university press, (2004)
- [16] . Adrain P. Sutton, *electronic Structure of Materials*, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [17]. J.S Slater Wave function in a perdioidic potential,phy.Rev.51. p846-851.(1937).
- [18] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5,2041 (1975).
- [19]. O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, (1975).

Bibliographie

- [20] . S.Blugel et G.Bihlmayer, Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method. John von Neumann Institute for Computing, (2006)
- [21] . O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, (1975).
- [22]. J.M. Thijssen, Delft University of Technology, *Computational Physics*, Cambridge University press (1999).
- [23]. T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979)
- [24]. D. Singh, Phys. Rev. B 43,6388 (1991).
- [25]. D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [26]. S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [27]. D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [28]. E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [29]. G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [30]. D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [31].P.Blaha, K.Schwarz, P. Sorantin, ands. BTrickey,inphys.Commun.59.p399. (1990)
- [32].N.V Investigation théorique du mécanisme de physisorption:application d'une méthode de partition fondée sur La fonctionnelle de la densité ,Université de Genève.(2000)

CHAPITRE III:

Alliage &

Présentation

Des matériaux

CHAPITRE III : Alliage & Présentation des matériaux

III.1 Introduction

Depuis quelque année, un fort engouement est développé pour tout ce qui touche aux « nanotechnologie ». Historiquement c'est l'ors d'un discours devant l'assemblée de L'American Physical Society en décembre 1959 que le physicien Richar Feynmann a posé les jalons de ce qui était selon lui la prochain révolution en physique, à savoir, la possibilité de construire des objets atomes par atomes. (90)

Mais c'est à partir des années 90, que la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un progrès considérable grâce aux nouvelles méthodes de synthèse mises en œuvre, il est actuellement possible d'élaborer diverses architectures (atomiques ou moléculaires). L'intérêt croissant accorder à ce type de matériaux se justifie par le fait que ces derniers manifestent des propriétés physico-chimique inhabituelles (91-92). Cette particularité a conduit à de nombreuses applications pratiques et par conséquent à ouvert les portes d'un vaste domaine de recherche.

Une des possibilités qui parait prometteuse palier à cette architectures est l'utilisation d'un mélange de ces composés entres eux. Récemment les investigation dans ce domaine ont montré qu'on peut créer des nouvelles familles de semi-conducteur avec une nouvelle structure a large et étroit gap

III.2. Définition d'un alliage

La signification du mot alliage indique un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce mot était destiné durant une bonne période aux métaux, cette signification s'est très vite associée à d'autre matériaux.

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

Un alliage est un matériau qui donne la possibilité de varier l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et développer le domaine d'application, spécialement en micro-électronique.

Le résultat du progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologues a aidé à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages métalliques.

III.3. Classification des alliages

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

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

CHAPITRE III : Alliage & Présentation des matériaux

III.3.1. Alliage binaire : Il est de la forme AB

III.3.2. Alliage ternaire : Si deux éléments binaires AB et AC sont associés, le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit :

❖ Un alliage ternaire anionique AB_xC_{1-x}

Les atomes de substitution sont des anions ou appartiennent à la même colonne.

❖ Un alliage ternaire cationique $A_xB_{1-x}C$: Les atomes de substitution sont des cations. Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x

III.3.3. Alliage quaternaire

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

- Des solutions quadratiques de la forme : $A_{1-x}B_xC_yD_{1-x-y}$

- Des solutions triangulaires qui se divisent se leur tour en deux classes :

a- Des solutions purement anioniques sous la forme : $AB_xC_yD_{1-x-y}$

b- Des solutions purement cationiques sous la forme : $A_xB_yC_{1-x-y}D$

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

III.4. Préparation des alliages

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

- L'épitaxie en phase liquide (LPE).

CHAPITRE III : Alliage & Présentation des matériaux

- L'épitaxie en phase vapeur (VPE).
- La déposition chimique de la vapeur métallo-organique (MOCVD)
- La déposition chimique de la vapeur métallo-organique à faible pression (LP.MOCVD).
- L'épitaxie par jet Moléculaire (MBE).

III.5. Modélisation des alliages ternaires

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

$$P(x) = xP_{AC} + (1-x)P_{BC} + bx(1-x)$$

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

III.6. les principales structures étudiées

III.6.1. La structure Zinc-Blende

La structure cubique de Zinc-blende est représentée par deux cubiques faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre de quatre diagonales du cube, les atomes de Zn sont déposés sur l'un des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre. La maille conventionnelle est cubique.

Le réseau est cfc avec 4 atomes de ZnS par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve 4 atomes équidistants de l'espace opposé, disposés au sommet d'un tétraèdre régulier. Le groupe d'espace est $F432(d^2)$, l'étude dans cette structure n'est basée que sur le paramètre de maille a , d'où le calcul du volume de la cellule unitaire $V = a^3/4$

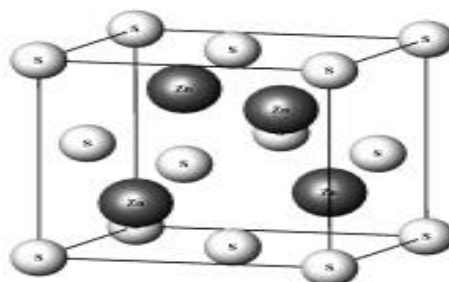


Figure (III.1): Structure cristallin de Zinc Blende

III.6.2. La structure Rock-Salt (NaCl)

Pour la structure Rock -Salt (NaCl), cette structure est formée par un réseau F d'ions Na et un réseau F d'ions Cl décalés de $a/2$ ($1/2, 0,0$).

La coordination des ions Na est 6 : chaque cation est au centre d'un octaèdre d'ions Cl. Chaque octaèdre est lié par tous ses sommets à un autre octaèdre. On retrouve bien le motif formulaire si on exprime l'entourage de chaque ion Cl et commun à 6 octaèdres.

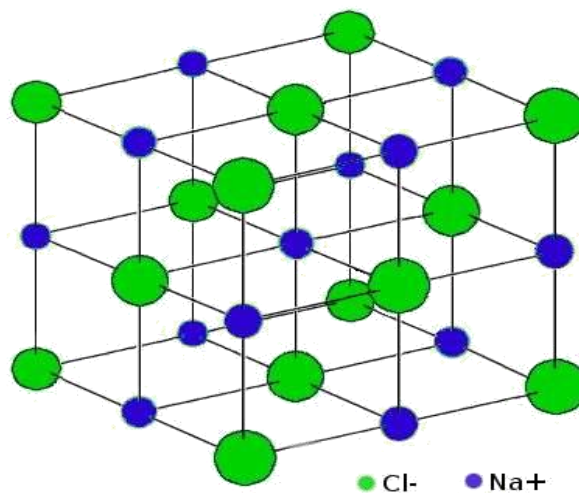


Figure (III.2) : Structure cristalline de Rock-salt(Na Cl)

III.6.3. La structure Wurzite

Cette structure est un membre du système cristallin hexagonal et constitué de zinc coordinence tétraédrique et des atomes de soufre qui sont empilés dans un motif. Les paramètres de maille de la Wurtzite sont :

$$a=b=3,81\text{\AA}=381\text{pm}$$

$$c= 6,23\text{\AA}= 623\text{pm}$$

Plusieurs autres composés peuvent prendre la structure de Wurtzite comme : ZnO, CdS, CdSe, GaN et d'autres semi-conducteurs. Dans la plupart de ces composés, la structure Wurtzite n'a pas la forme favorisée du cristal, mais la structure peut être favorisée dans certaines formes nano-cristal du matériau.

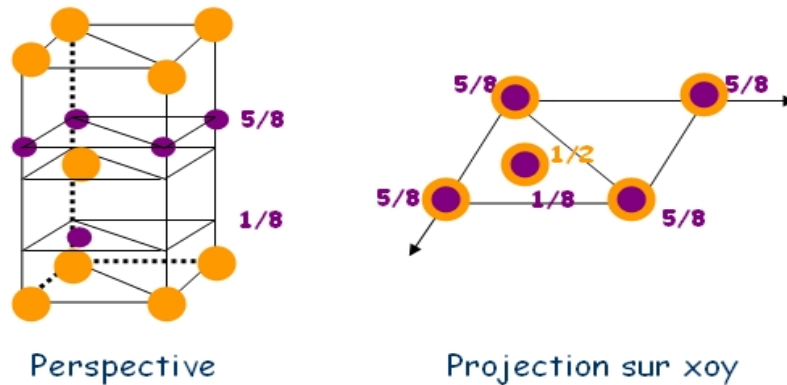


Figure (III.3) : Structure cristalline de Wursite

III.7. Présentations des matériaux

D'une manière appropriée au développement de la théorie avancée de la science, la technologie des semi-conducteurs a fait un grand progrès, au cours de ces dernières années. La science a été consacrée à la réalisation électronique et optoélectronique. En utilisant non seulement des matériaux listés sur le tableau périodique. Le domaine de réalisation des matériaux peut être largement agrandi, ce qui donne la possibilité de moduler le paramètre de réseau et le gap ou la composition des alliages.

De nos jours, l'optoélectronique est capable de produire des diodes émettrices de lumière qui fonctionnent dans le spectre visible.

III.7.1. Zinc

Le **zinc** est un élément chimique, de symbole Zn et de numéro atomique 30. Il est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol. Le zinc est un matériau souple et vivant qui se prête aisément au façonnage et au pliage. C'est un élément naturel extrait du minerai de la blende. La plupart du zinc est rejetée par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière, la combustion du charbon et des déchets. Ses caractéristiques physiques sont :

- masse volumique : $7,2 \text{ kg/dm}^3$,
- coefficient de dilatation : $2,2 \text{ mm/m}$ pour 100°C ,
- point de fusion : $419,5^\circ\text{C}$,
- température de recristallisation : 300°C .

CHAPITRE III : Alliage & Présentation des matériaux

Sa durabilité, sa souplesse d'utilisation et son esthétique, qui l'ont imposé comme matériau de construction, ont favorisé le développement de l'emploi architectural du zinc. Utilisé en construction neuve comme en réhabilitation, c'est un matériau noble qui pérennise et valorise les monuments anciens et les ouvrages les plus divers en les intégrant dans leur environnement quel qu'il soit. La souplesse mécanique et esthétique du zinc lui permet un mariage souvent original, parfois inattendu, mais toujours heureux, avec d'autres matériaux : Bois, Brique, Béton, Verre, Ardoise, Terre cuite, Pierre, Enduit, Céramique...

Le développement des utilisations du zinc dans l'industrie est avant tout lié aux propriétés chimiques de ce métal et notamment à son caractère fortement réducteur : protection contre la corrosion, piles alcalines. Par ailleurs, le point de fusion du zinc, relativement bas, permet la réalisation de pièces moulées complexes et fines lorsqu'il est utilisé sous forme d'alliages. On donne en figure (5), les utilisations principales du zinc, par type de produit et par secteur d'activités.

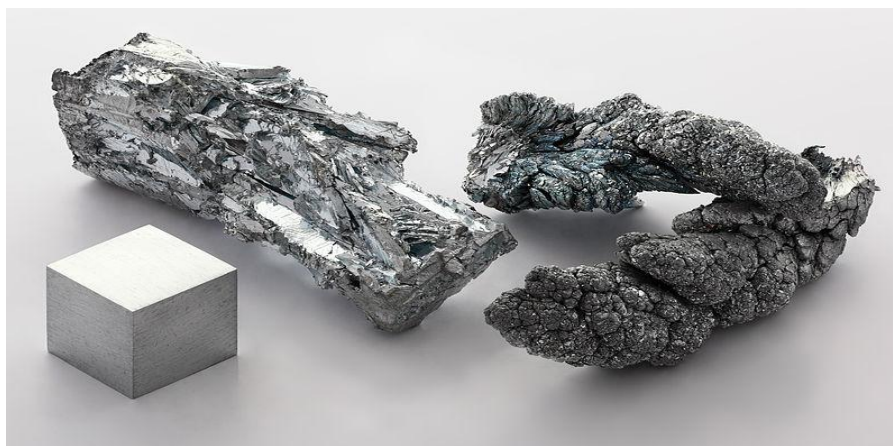


Figure (III.4) : Zinc

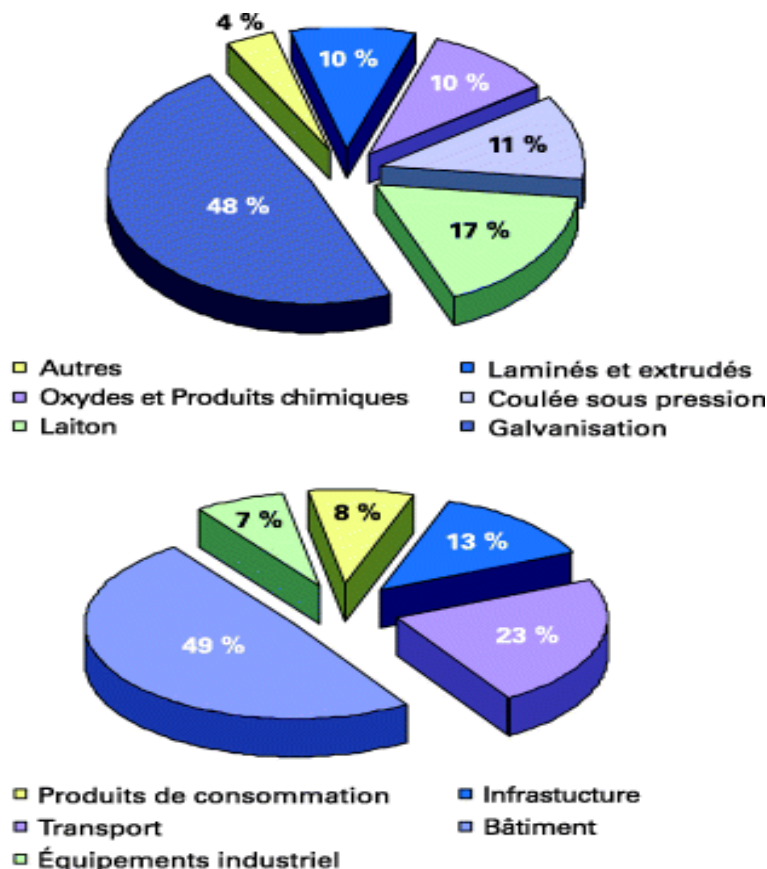


Figure (III.5): Utilisations principales du zinc, par type de produit et par secteur d'activités.

III.7.2. Magnésium

Le nom magnésium provient du nom grec d'un district de Thessalie appelé Magnesia. Cette ville était extrêmement riche en magnésium et ce sous différentes formes. En Angleterre, Joseph Black reconnut le magnésium comme un élément en 1755, et Sir Humphry Davy isola la forme métallique pure par électrolyse en 1808 à partir d'un mélange de magnésie et d'oxyde de mercure HgO. Le magnésium est un élément chimique, de symbole Mg et de numéro atomique 12, d'une masse atomique standard de 24,3050. Le magnésium est un métal alcalino-terreux. C'est le huitième élément le plus abondant de la croûte terrestre, le cinquième métal derrière l'aluminium, le fer, le calcium et le sodium. On le trouve sous :

- ❖ légumes verts (petits pois, haricots, brocolis)
- ❖ fruits et légumes secs (noix, noisettes, amandes, lentilles vertes, pois chiches, fèves...)
- ❖ céréales complètes (pain, riz, flocons d'avoine, graines de sésame...)
- ❖ fruits de mer

CHAPITRE III : Alliage & Présentation des matériaux

- ❖ chocolat : même si celui-ci est calorique il est tout de même très bon pour la santé : quelques carrés par jour suffisent. Attention cependant à ne pas en abuser et à privilégier le chocolat noir à plus de 70% de cacao
- ❖ L'eau minérale : on ne vous le dira jamais assez, pensez à boire 1.5 litres d'eau par jour. Certaines eaux minérales sont naturellement riches en magnésium.

Tableau (III.1) : Propriétés chimiques de magnésium

Caractéristiques atomiques	
Numéro atomique	12
Masse atomique	24,305 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,2
Masse volumique	1,74 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de Fusion	650 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,16 nm



Figure (III.6): Magnésium

La légèreté du magnésium et ses caractéristiques mécaniques le rendent précieux pour des usages particuliers comme la réalisation de petites mallettes résistantes, de boîtiers d'ordinateurs portables ou d'appareils photo haut de gamme. Utilisés principalement dans l'aéronautique, les alliages de magnésium commencent à s'étendre dans d'autres secteurs d'activités, notamment dans l'industrie automobile où la politique est actuellement de minimiser le poids des véhicules afin de réduire la consommation en carburant. Cependant, l'élaboration de ces alliages à base magnésium est difficile et dangereuse puisque le magnésium

CHAPITRE III : Alliage & Présentation des matériaux

finement divisé (gouttelettes de magnésium liquide, poudre de magnésium) peut s'enflammer ou exploser au contact avec l'atmosphère ou de l'eau, et aussi également utilisé comme réactif dans les industries chimiques et pharmaceutiques.

Le magnésium est un minéral essentiel au bon fonctionnement de l'organisme humain. Il participe à plus de 300 réactions métaboliques dans le corps. Il agit en association étroite avec le sodium, le potassium et le calcium, avec lesquels il doit rester en équilibre dans l'organisme. Le Magnésium contribue à la transmission nerveuse et à la relaxation musculaire après la contraction. Le rôle du magnésium est donc vital pour le cœur et la fonction cardiaque, en plus l'équilibre musculaire.

III.7.3. Sélénium

Le sélénium a été découvert en 1817 par Jöns Jakob Berzelius, qui a trouvé l'élément associé avec le tellure (appelé pour la Terre). Il a été découvert en tant que sous-produit de la production d'acide sulfurique. Il est venu à la connaissance médicale plus tard en raison de sa toxicité pour les êtres humains qui travaillent dans l'industrie. Il a également été reconnu comme une toxine importante vétérinaire. En 1954, les premiers indices de fonctions biologiques spécifiques de sélénium ont été découverts dans des micro-organismes. Son caractère essentiel pour la vie des mammifères a été découvert en 1957. Le sélénium est un élément chimique de numéro atomique 34, représentée par le symbole chimique Se, une masse atomique de 78,96. Il s'agit d'un non-métal, chimiquement lié à du soufre et de tellure, et se produit rarement à l'état élémentaire dans la nature. Croissance de la consommation de sélénium a été historiquement tirée par le développement constant de nouvelles utilisations. À l'heure actuelle, la plus grande utilisation du sélénium dans le monde entier est dans la fabrication de verre, suivie par les utilisations de produits chimiques et des pigments. Utilisation électroniques, en dépit d'un certain nombre d'applications continues. Le sélénium joue un rôle biologique, et il se trouve dans des composés organiques tels que le séléniure de diméthyle, sélénométhionine, la sélénocystéine, et méthylsélénocystéine. Dans ces composés le sélénium joue un rôle analogue à celui du soufre.

Les caractéristiques électriques du sélénium sont particulièrement intéressantes du fait qu'il est à la fois photovoltaïque (c'est-à-dire qu'il devient conducteur électrique lorsqu'il est exposé à la lumière ou aux radiations ultra-violettes) et photoconducteur (c'est-à-dire que la conductivité électrique augmente en même temps que l'éclairage). Grâce à ces propriétés, le sélénium a des applications dans l'industrie électronique (la fabrication de cellules photo-électriques et solaires, par exemple).

CHAPITRE III : Alliage & Présentation des matériaux

Tableau (III.2) : Caractéristiques atomiques et physiques de Sélénium

Caractéristiques atomiques	
Numéro atomique	34
Poids atomique (amu)	78,96
Structure de cristal	Hexagonale
Caractéristiques physiques	
Densité à 20C (g cm ⁻³)	4,79
Point de fusion (C)	217

III.8. L'intérêt technologique

L'intérêt technologique des semi-conducteurs provient du fait qu'il existe un nombre considérable de domaine d'utilisation. Ces applications sont fondées sur les propriétés physiques particulières de cette classe des matériaux, propriétés électroniques, optique, et même thermodynamique sont potentiellement favorable pour les applications technologiques dans le domaine optoélectronique (diode, laser, transistor). Donc ces matériaux nous simplifient considérablement la vie au plan scientifique et économique.

CHAPITRE IV :

RESULTATS

ET

DISCUSSIONS

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

IV.1.Introduction

Cette dernière partie contient les résultats et leurs discussions lors des études approfondies faites sur les propriétés structurales, électroniques, optique, thermodynamiques et thermoélectriques des binaires ZnSe, MgSe et leurs alliages $Zn_{1-x}Mg_xSe$ dans cette approche, les calculs des premiers principes, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont effectués par la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) ainsi la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA)

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. Ces dernières années, il est devenu possible de calculer l'énergie totale d'un solide avec une très grande précision, en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) (Kohn et Sham 1965) [1], dans le formalisme de la DFT (Hohenberg et Kohn 1964)[2]. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, etc...)

IV.2. Détail de calcul

Dans notre travail, nous avons effectué, sur les binaires ZnSe, MgSe dans les phases Zinc Blend, NaCl et Wursite des calculs des premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[3] en utilisant la méthode FP-LMTO. Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrée par Perdew et Zunger[4]. Et cela dans le but d'étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques (paramètre de réseau, module de compressibilité et sa dérivée, gap, indice de réfraction, coefficient de dilatation...) à l'équilibre pour chaque composé. En utilise le même processus de calcul pour notre ternaire ZnMgSe dans la phase Zinc Blend.

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres de réseau, $E_T = f(v)$ les propriétés structurales tels que le paramètre de réseau a_{th} le module de compressibilité B_{th} , et sa dérivée B'_{th} , sont déterminés par l'ajustement de

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

l'énergie totale obtenue $E_T(V)$ en utilisant l'équation empirique de Murnaghan [5] donnée par la formule suivante :

$$E_T = \frac{B_0 V (a)}{B_0'} \left[\frac{(V_0/V) B_0'}{B_0' - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B_0' - 1} \quad (IV-1)$$

où le module de compressibilité B_0 est : $B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2}$ (IV-2)

La constante de réseau à l'état d'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E(V)$. B et B_0 sont respectivement le module de compressibilité et sa dérivée. V est le volume de l'état fondamental.

IV.3. Propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des deux binaires MgSe, ZnSe

IV.3.1. Propriétés structurales de Sélénium de Magnésium (MgSe)

Dans notre calcul nous avons utilisé des rayons muffin-tin (RMT) différents pour les deux atomes que sont, le magnésium (Mg), le sélénium (Se). Les paramètres du calcul sont donnés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 Paramètres constitutifs de MgSe utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FPLMTO.

		NaCl	Zinc blende	Wurzite
PW		3942	5064	13152
RMT (u.a)	Mg	2.5	2.3	2.31
	Se	2.6	2.5	2.51
Cutoff (Ryd)		91.72	92.06	107.70

Fondamental de MgSe en fonction du volume et du réseau dans la structure NaCl. l'énergie totale a été calculée pour différentes valeurs du volume, comprises entre 126.0658 et 334.6412 ((u.a)³) et a été ajustée à l'aide de l'équation (IV.1). Le paramètre du réseau à

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

l'équilibre est de l'ordre 5.4118 Å. Les valeurs du module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B'_0 sont respectivement de 73.03 GPa et de 3.37646 (Tableau IV.2).

Tableau IV.2. Propriétés statiques de MgSe en phase NaCl : Paramètre du réseau a_0 ,
Module de rigidité B_0 et sa dérivée B'_0 .

	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
Nos calculs	5.4118	73.03	3.37646
Résultats expérimentaux	5.47 [6]	62.80 [6]	4.10 [6]
Autres calculs	5.46 [7]	65.00 [7]	3.90 [7]
	5.40 [6]	74.80 [7]	3.52 [7]

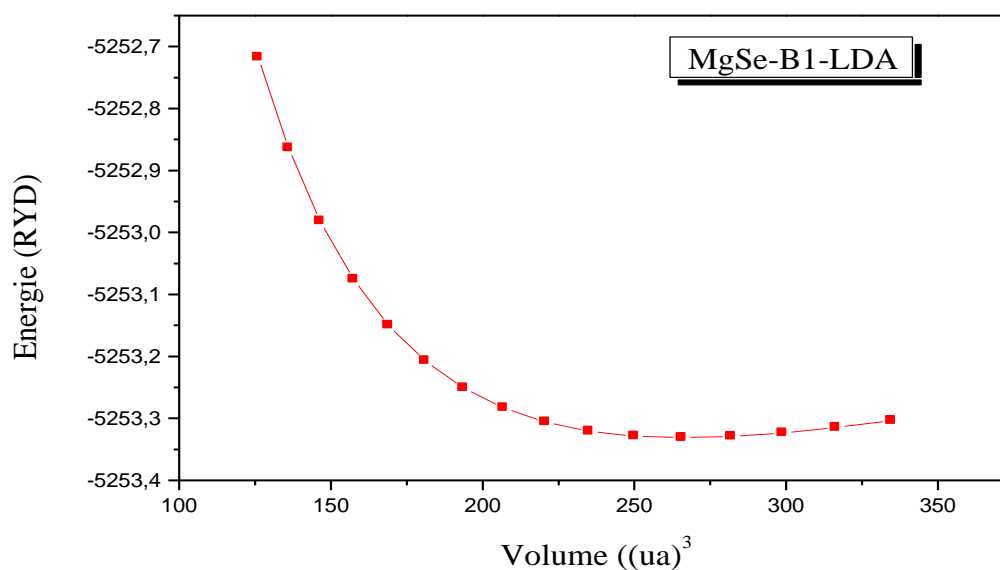


Figure (IV.1.a) : Variation de l'énergie totale de MgSe (NaCl) en fonction du volume

Notre but est de déterminer quelle est la structure la plus stable vers laquelle évolue, le MgSe est caractérisé par une faible valeur de l'ionocité. Sur le tableau (IV.3) et les figures (IV.1.b), (IV.1.c), (IV.1.d) nous avons représenté à l'état fondamental la variation de l'énergie totale de

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

MgSe en fonction du volume, dans deux différentes structures zinc blende, et wurzite. Les valeurs des propriétés statiques calculées sont données dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Propriétés statiques de MgSe (Structure zinc blende et wurzite)

	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'	c/a
Zinc blende Nos calculs	5.88	61.01	3.02286	
Autres calculs	5.89 [8]			
	5.89 [6]	54.8 [6]	4.27 [6]	
	5.92 [7]	49.0 [7]	3.75 [7]	
Wurzite Nos calculs	4.16	45.72	3.8456	1.6483
Autres calculs	4.15 [9]			1.622
	4.17 [9]	52.2 [6]	4.31 [6]	1.632 [6]
	4.14 [10]	48.2 [6]	4.10 [10]	1.643 [10]

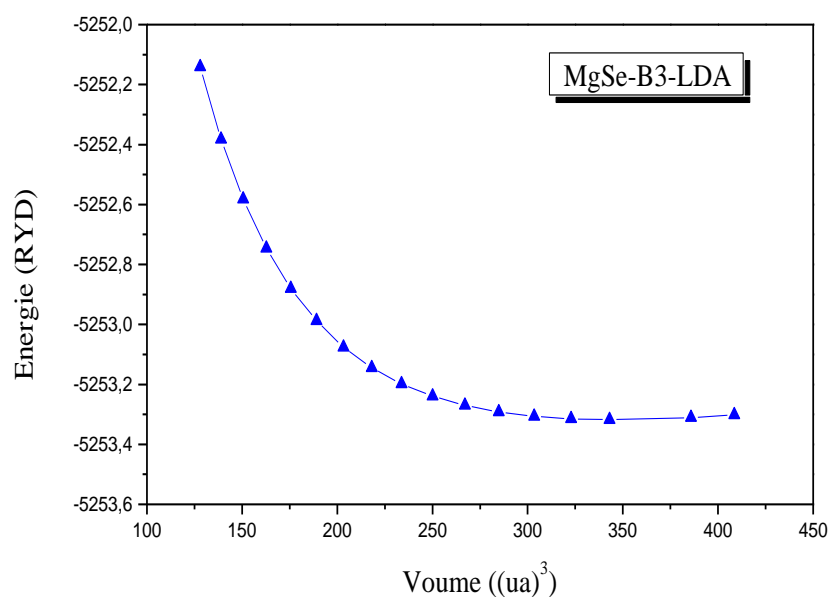


Figure (IV.1.b): Variation de l'énergie totale de MgSe en fonction du volume dans la structure Zinc blende

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

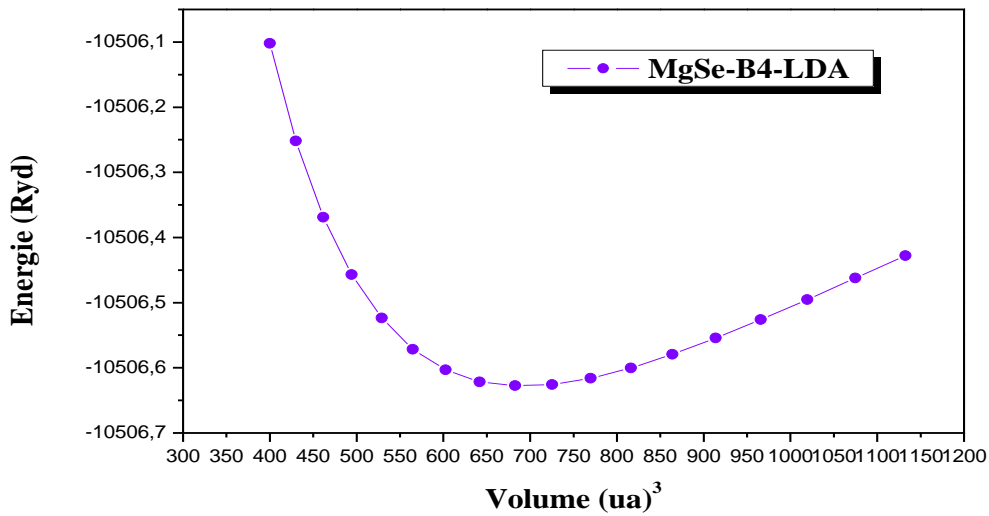


Figure (IV.1.c) : Variation de l'énergie totale de MgSe en fonction du volume dans la structure Wurzite

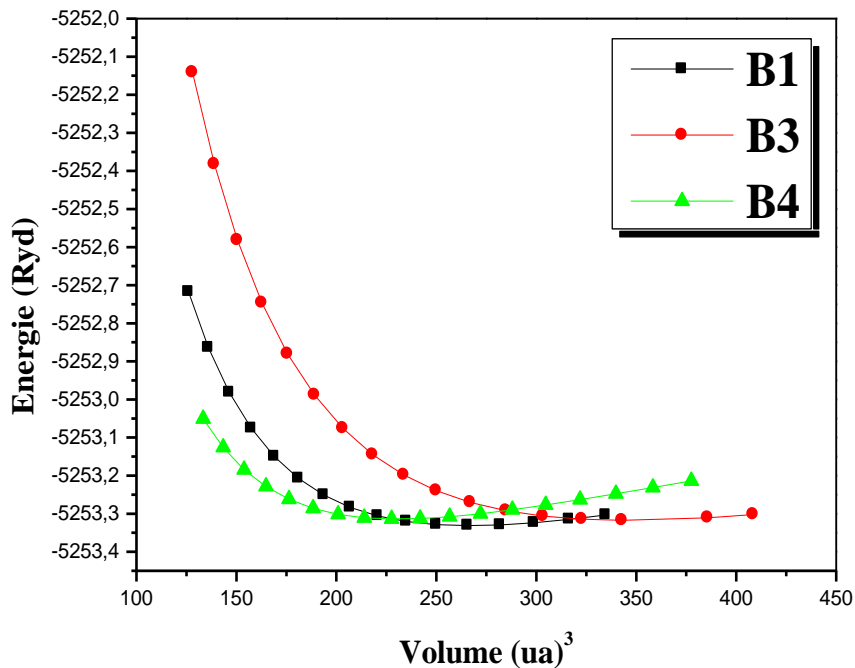


Figure (IV.1.d) : Variation de l'énergie totale de MgSe en fonction du volume pour différentes structures.

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

IV.3.2. Propriétés structurales du Sélénium de Zinc (ZnSe)

Dans notre calcul nous avons utilisé des rayons muffin-tin (RMT) différents pour les deux atomes que sont, le Zinc (Zn), le sélénium (Se). Les paramètres du calcul sont donnés dans le tableau (IV.4).

Tableau IV.4. Paramètres constitutifs de ZnSe utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FPLMTO.

		NaCl	Zinc blende	Wurzite
PW		3942	5064	13466
RMT (u.a)	Zn	2.37	2.20	2.20
	Se	2.57	2.39	2.38
Cutoff (Ryd)		97.97	100.61	119.85

Fondamental de ZnSe en fonction du volume et du réseau dans la structure Zinc blende. l'énergie totale a été calculée pour différentes valeurs du volume, comprises entre 164.4952 et 397.0962 ((u.a)³) et a été ajustée à l'aide de l'équation (IV.1). Le paramètre du réseau à l'équilibre est de l'ordre 5.6254 Å. Les valeurs du module de compressibilité B_0 et de sa dérivée première B_0' sont respectivement de 67.48 GPa et de 3.82477 (Tableau IV.5).

Tableau IV.5. Propriétés statiques de ZnSe en phase Zinc blende: Paramètre du réseau a_0 , Module de rigidité B_0 et sa dérivée B_0' .

	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
Nos calculs	5.6254	67.48	3.82477
Résultats expérimentaux	5.667 [11]	64.7 [11]	4.77 [11]
Autres calculs	5.66 [12] 5.618 [13]	69.3 [12] 67.6 [13]	4.67 [13]

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

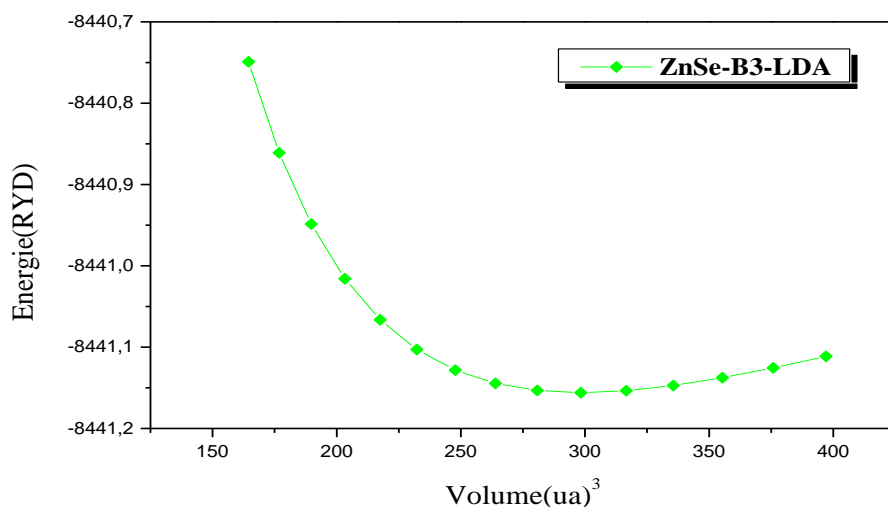


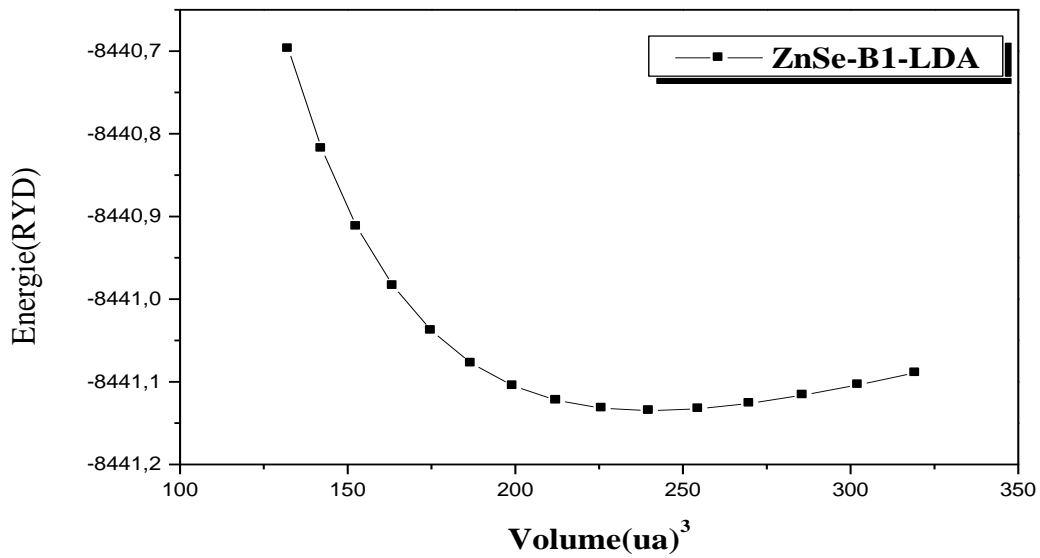
Figure (IV.2.a) : Variation de l'énergie totale de ZnSe (Zinc Blende) en fonction du volume

Notre but est de déterminer quelle est la structure la plus stable vers laquelle évolue ZnSe caractérisé par une faible valeur de l'ionicté. Sur le tableau (IV.6) et les figures (IV.2.b), (IV.2.c), (IV.2.d) nous avons représenté à l'état fondamental la variation de l'énergie totale de ZnSe en fonction du volume, dans deux différentes structures zinc blende, wurzite. Les valeurs des propriétés statiques calculées sont données dans le tableau (IV.6).

Tableau (IV.6): Propriétés statiques de ZnSe (NaCl et wurzite)

	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'	c/a
NaCl Nos calculs	5.2362	88.07	3.8612	
Wurzite Nos calculs	3.9520	61.16	4.0522	1.6928

CHAPITRE VI : Résultats et discussions



Figure(IV.2.b) :Variation de l'énergie totale de ZnSe en fonction du volume dans la structure NaCl

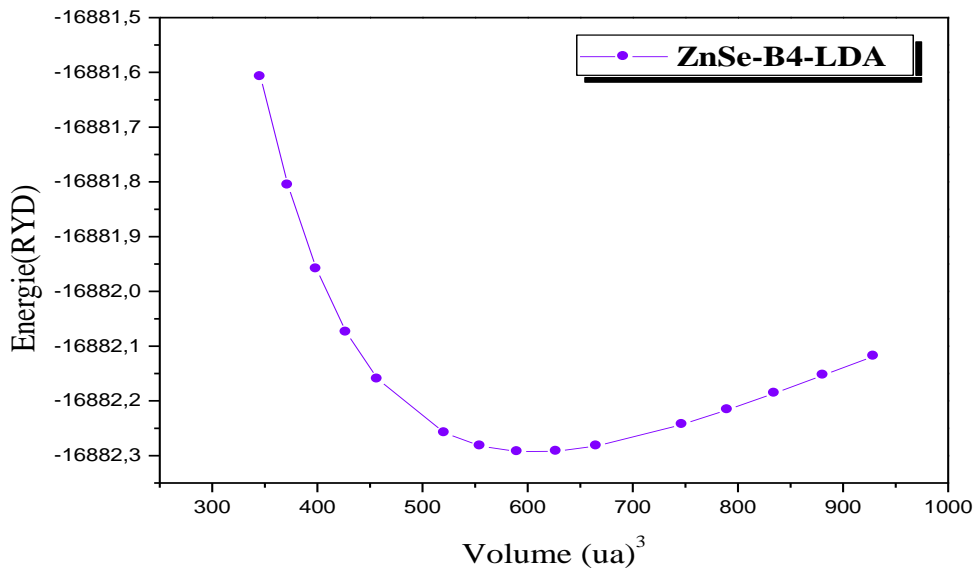


Figure (IV.2.c) : Variation de l'énergie totale de ZnSe en fonction du volume dans la structure Wurzite

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

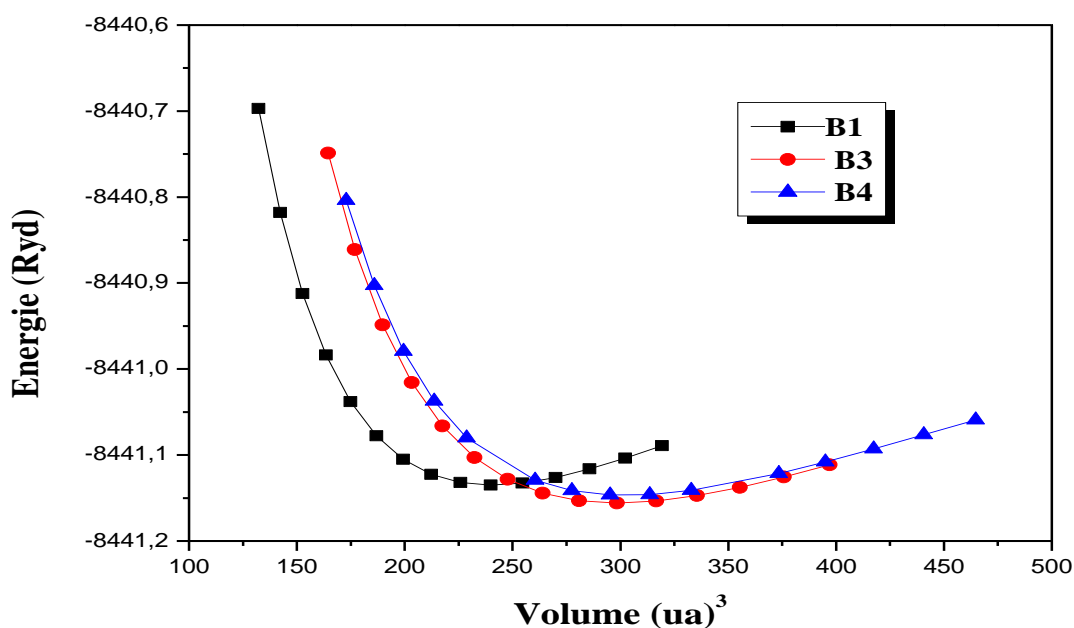


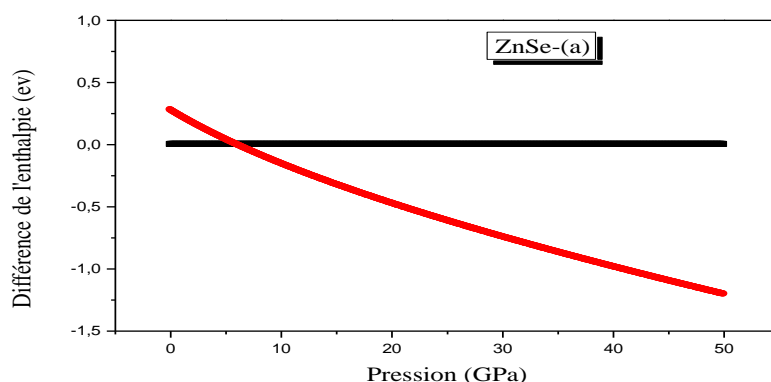
Figure (IV.2.d) : Variation de l'énergie totale de ZnSe en fonction du volume pour différentes structures.

D'après la figure (IV.1.d), nous constatons que le composé binaire MgSe cristallise dans la structure rock-salt et sous l'effet de la pression hydrostatique il peut transiter en premier lieu vers la phase Zinc blende, la pressions calculées de MgSe (NaCl) vers MgSe(ZB) est 5.4317GPa pour un volume de 259.826 (u.a). Les résultats sont donnés dans le Tableau (IV.7) et représentés dans la figure (IV.3)

Tableau IV.7. Pression de transition structurale, P_t et volume V_t/V_0 est le volume à l'équilibre de MgSe dans la phase zinc-blende

	$P_t(\text{GPa})$	$V_t(\text{u.a})^3$	V_t/V_0	$\Delta V\%$
NaCl	5.4317	259.82622	1.0726	7.26

CHAPITRE VI : Résultats et discussions



Figure(IV.3): Différence de l'enthalpie (ev), en fonction la pression(GPa)

IV.4. Propriétés électronique des deux binaires ZnSe,MgSe

IV.4.1. Structure de bandes et densité d'états (DOS)

IV.4.1.1. Sélénium de Magnésium MgSe

Pour comprendre le comportement électrique des matériaux semi-conducteur est généralement modélisé à l'aide de la théorie de bande. Selon celle-ci un matériau semi-conducteur possède deux bande séparées par une bande interdite, appelée couramment par son équivalent anglais plus court « gap » qui caractérisé par son énergie « E_g » entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence, c'est un paramètre essentiel dans le domaine optoélectronique

D'après la figure (IV.4), nous remarquons que le binaire MgSe dans la phase Rock-salt est un semi-conducteur à gap indirect au point Γ ($\Gamma \rightarrow x$) avec une valeur de 1.702395 eV et autre gap indirect au point X ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) d'une valeur de 4.516197 eV

Tableau IV.8: Valeur des énergies des bandes interdites de MgSe dans la phase Rock-salt calculés avec la LDA aux points spéciaux

Rock-salt	E_x^Γ	E_Γ^Γ
E_g (ev)	1.702395	4.516197

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

Dans la figure (IV.4) nous avons représenté la structure de bande de semi-conducteur binaire : MgSe calculé par la méthode Fp-LMTO

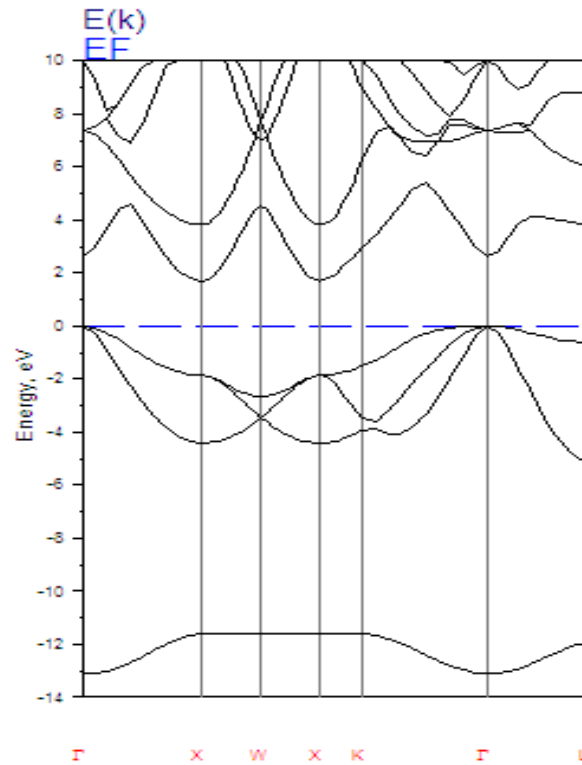


Figure (IV.4): Structure de Bande MgSe (NaCl)

Dans le tableau (IV.9), on représente la majorité des transitions aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin de semi-conducteur binaires MgSe calculé par la méthode Fp-LMTO et comparé par d'autres résultats théoriques.

Tableau IV.9 : Valeurs de différentes transitions de bandes interdites de MgSe dans la phase Rock-salt (Energie en eV).

Transitions	Nous calculs	Théoriques	Expériences
$\Gamma \rightarrow X$	1.702395	1.5 [14]	3.3 [15]
$\Gamma \rightarrow \Gamma$	2.636855	2.5 [14], 4.21 [16]	3.6 [17]
$\Gamma \rightarrow \omega$	4.516197		
$X \rightarrow X$	3.558114	3.5 [14], 5.47 [16]	
$X \rightarrow \Gamma$	4.492574	4.05 [18]	

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

La densité d'états totale (DOS) de MgSe (Rock-salt) à l'équilibre est exposée à la figure (IV.5). Nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importantes.

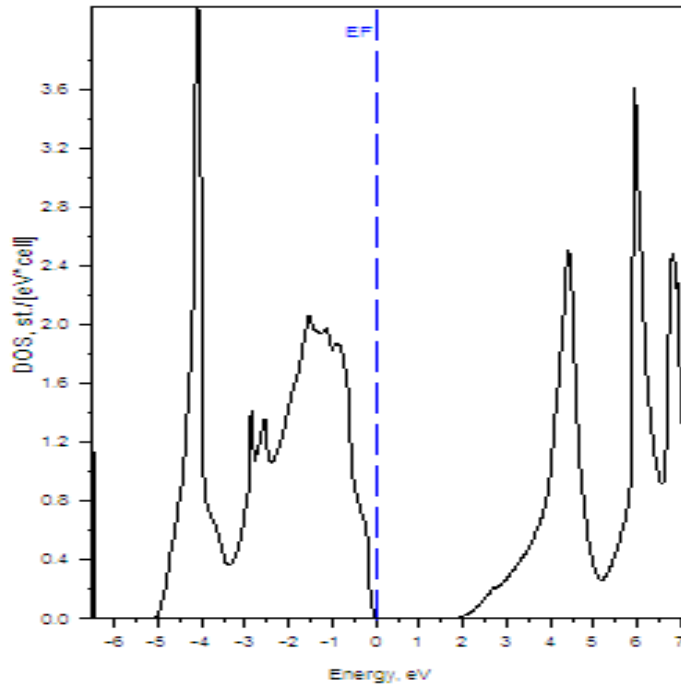


Figure (IV.5): Densité d'état (DOS) totale et partielle de MgSe en phase Rock-salt

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) projetées, entre -6 et 7 eV calculées respectivement par la LDA illustrées respectivement sur les figures(IV.5.a), (IV.5.b), le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

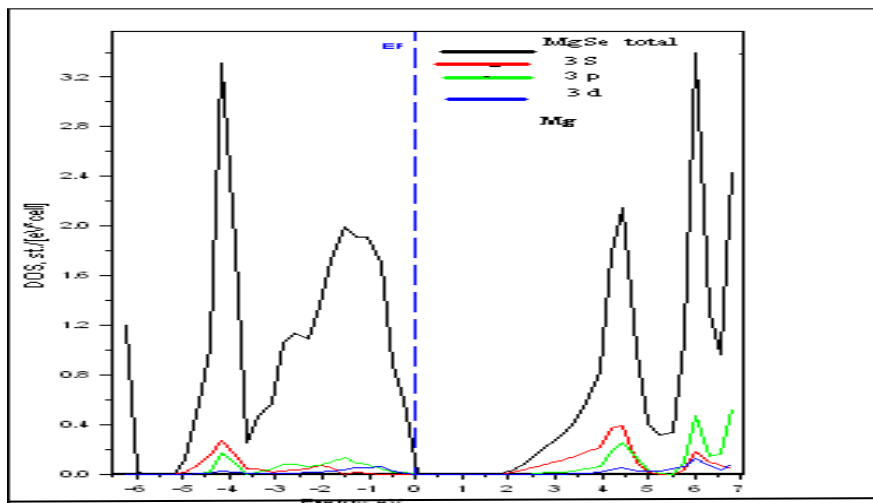


Figure (IV.5.a): Mg 3s-3p-3d

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

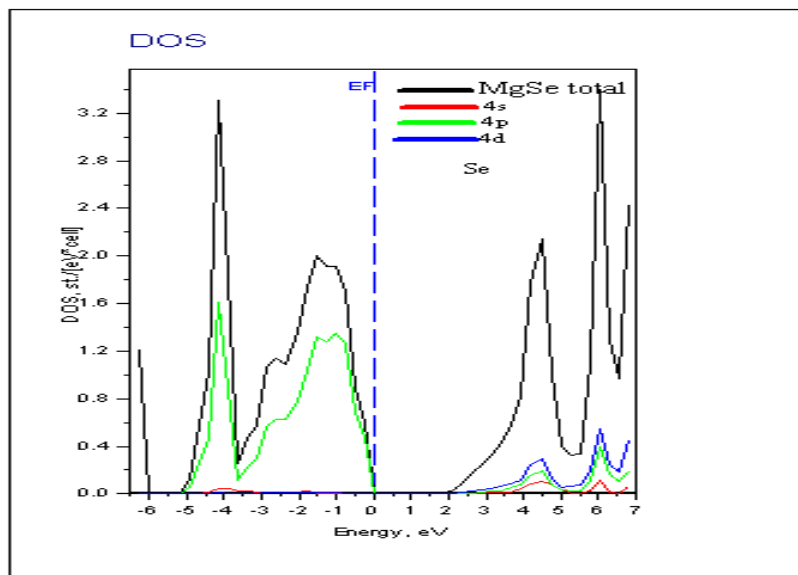


Figure (IV.5.b): Se 4s-4p-4d

De manière générale, nous remarquons que la densité d'état totale présente deux régions dans la bande de conduction. Les densités d'états partielles de MgSe montrent que le bas de la bande de conduction (de 2 à 5) eV est dominée par les états 3s-Mg. La deuxième région de (5.5 à 6.8) eV est constituée essentiellement par des états 3p-Mg, et une contribution non importante d'état 3d-Mg, nous remarquons aussi une faible contribution des états 3s-Mg et p-Mg dans la bande de valence

Concernant l'atome Sélénium figure (IV.5.b), les densités montrent que la bande de valence est divisée en deux régions. Le bas de la bande de valence du MgSe dérive essentiellement de l'atome Sélénium de (-5,0) eV dominée par l'état 4p-Se alors que l'autre bande de conduction est dérivée principalement des orbitales 4d-4p-Se (3.5, 6.8) avec une contribution moins importante des états 4s-Se.

IV.4.1.2 .Sélénium de Zinc ZnSe

Le Sélénium de Zinc ZnSe est un composé de groupe II-VI qui cristallise dans la phase Zinc Blende. Au cours des dernières années, ses propriétés électriques ont été mises en évidence. Notre participation au calcul théorique sur la structure électronique de ZnSe. Tableau (IV-10) indique un gap direct près de Γ ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) avec une valeur de 1.152179 eV et un gap indirect près de Γ ($\Gamma \rightarrow \mathbf{x}$) avec une valeur de 2.818255 eV. La figure (IV.6) expose la topologie de la structure de Bande de ZnSe. Nos calculs des énergies en différents points de symétrie.

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

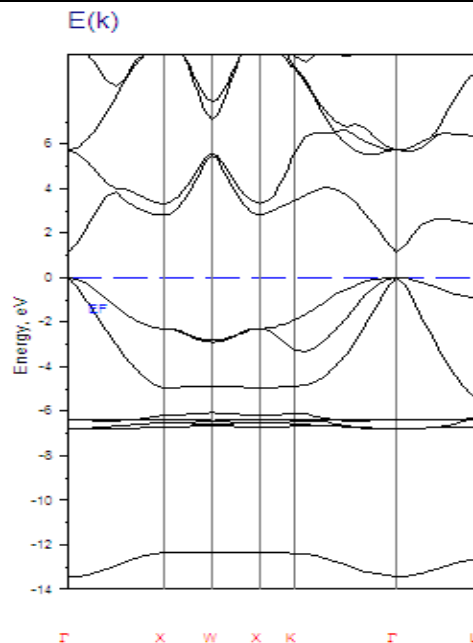
Tableau IV.10: Valeur des énergies des bandes interdites de ZnSe dans la phase Zinc Blende calculées avec la LDA aux points spéciaux

Zinc Blende	E_{Γ}^{Γ}	E_x^{Γ}
	1.152179 (ev)	2.818255 (ev)

Dans le tableau IV.11, on représente la majorité des transitions aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin de semi-conducteur binaires ZnSe calculé par la méthode Fp-LMTO et comparé par d'autres résultats théoriques.

Tableau (IV.11): Valeurs de différentes transitions de bandes interdites de ZnSe dans la phase Zinc-Blende (énergie en eV).

Transitions	Nous calculs	Théoriques	Expériences
$\Gamma \rightarrow \Gamma$	1.152179	1.19 1.048[20], 1.31 [16]	2.82 [19]
$\Gamma \rightarrow X$	2.818255	3.399	3.4 [22,23]
$X \rightarrow X$	5.097464	6.30 [21]	
$\Gamma \rightarrow \omega$	5.5080		
$\Gamma \rightarrow L$	2.417778	3.122	3.8 [22,23]
$X \rightarrow \omega$	2.689745		



Figure(IV.6): Structure de Bandes ZnSe (Zinc blende)

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

La densité d'états total (DOS) de ZnSe (Zinc Blende) à l'équilibre est exposée à la figure (IV.7) Nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importante.

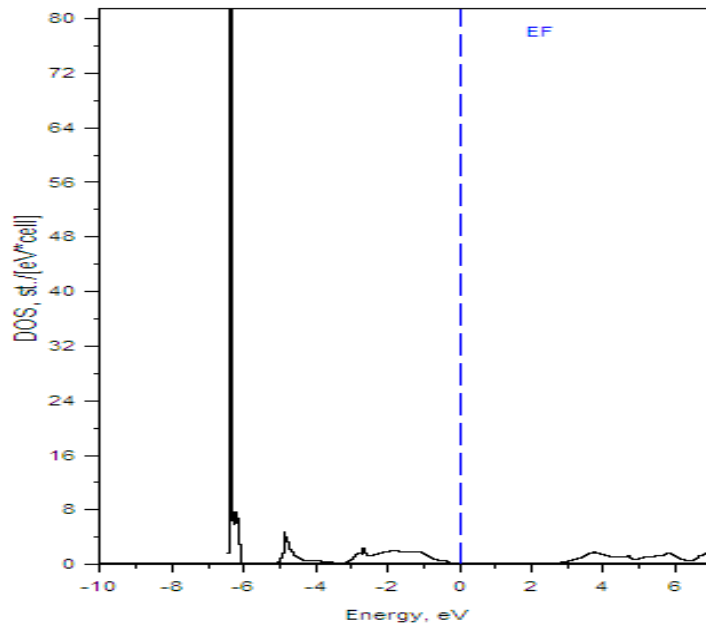


Figure (IV.7): Densité d'état (DOS) totale et partielle de ZnSe en phase Zinc blende

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) projetées, entre (-6 et 7)eV calculées respectivement par la LDA illustrées respectivement sur les figures(IV.7.a),(IV.7.b), le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

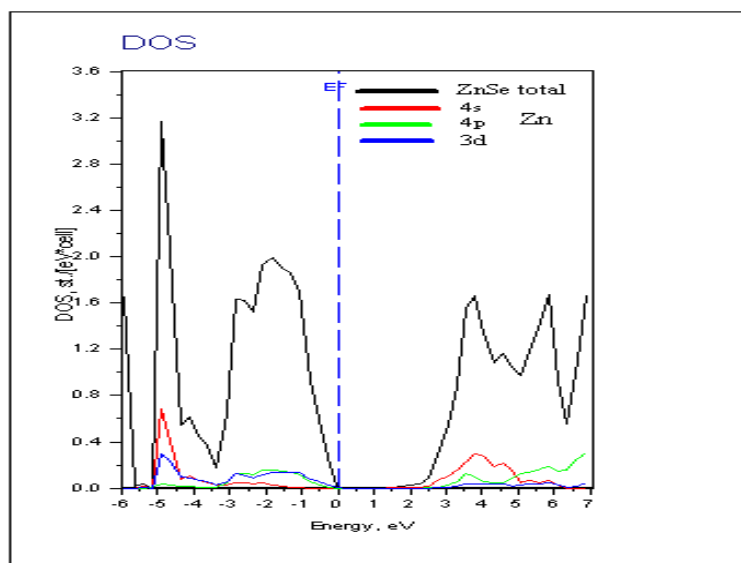


Figure (IV.7.a): Zn: 4s-4p-3d

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

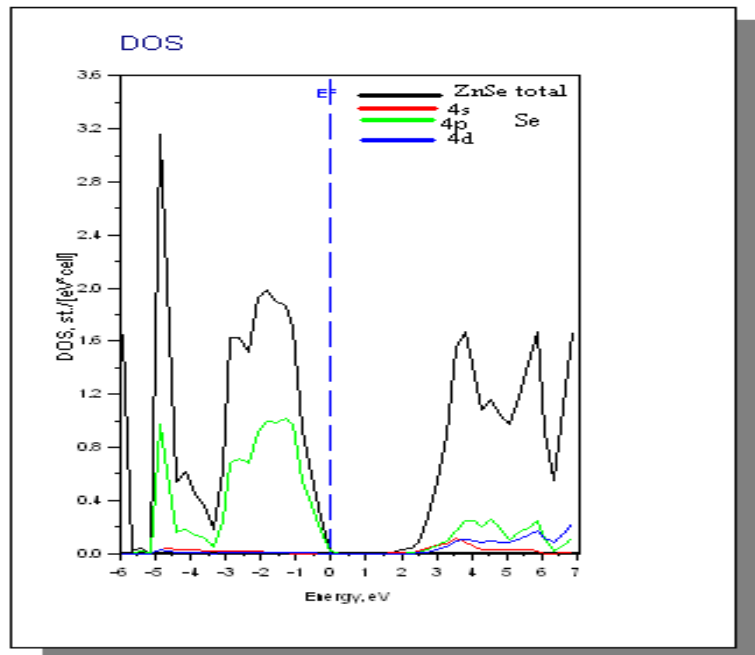


Figure (IV.7. b): Se: 4s-4p-4d

De manière générale, nous remarquons que la densité d'état totale présente deux régions dans la bande de valence. Les densités d'états partielles de ZnSe montrent que le bas de la bande de valence de (-5,-4.5) eV est dominé par les états 4s-Zn, Suit par des états 4p-Zn de (-5,3) eV, et une contribution moins importante d'état 4p-Zn, nous remarquons aussi une faible contribution des états 4s-Zn de (2.5,5) eV et 4p-Zn dans la bande de conduction.

Concernant l'atome Sélénium figure (IV.7.b), les densités montrent que la bande de valence est divisée en deux régions. Le bas de la bande de valence du ZnSe dérive essentiellement de l'atome Sélénium de (-5,0) eV dominées par l'état 4p-Se avec une très faible contribution des états 4s-4d-Se, alors que l'autre bande de conduction est dominée principalement des états 4p-Se de (2,6.5) eV suivi par une autre contribution moins importante des états 4d-4s-Se.

IV.5. Propriétés optiques des deux binaires MgSe, ZnSe

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un outil puissant dans notre compréhension des propriétés des matériaux.

Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition du matériau.

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons.

La connaissance de l'indice de réfraction est importante pour l'élaboration des structures des dispositifs d'optoélectroniques. Les semi conducteurs (II-VI) sont des matériaux qui ont un grand intérêt pour les applications optoélectroniques [24] pour cela on a calculé leur propriétés optiques.

IV.5.1. La fonction diélectrique

La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l'impulsion. Elle met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire, donnée par [25]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV-3})$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est donnée par la relation suivante [26] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{\varphi_i, \varphi_f} \int \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{fk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle|^2 f_{ik} (1 - f_{fk}) \delta[E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega] \quad (\text{IV-4})$$

Avec e : la charge de l'électron et m sa masse, φ_{ik} est l'état initial rempli d'énergie E_i et φ_{fk} est l'état final vide d'énergie E_f .

La sommation au dessus de la zone irréductible de Brillouin dans l'équation est calculée en utilisant l'interpolation tétraédrique [27]. Les éléments de la matrice (valeurs propres et vecteurs propres) sont calculés dans la partie irréductible de la zone de Brillouin [28].

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ du constant diélectrique dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption. On peut tirer les transitions inter-bandes directs à partir de l'identification avec la structure de bandes d'énergie.

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

La partie réelle est déterminée à partir de $\epsilon_2(\omega)$, elles sont liées par la relation de Kramers-Kronig [29] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{IV-5}).$$

En utilisant la structure de bandes, il sera intéressant d'identifier les transitions inter-bandes qui sont responsables de la structure de fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. Comme la LDA sous-estime la largeur du gap, les positions des structures observées sur nos courbes de variation des propriétés optiques devraient être inférieures à celles déduites des spectres expérimentaux.

IV.5.2. Indice de réfraction

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe. Cette quantité $n^*(\omega) = n(\omega) + i K(\omega)$ peut être obtenue facilement car on connaît la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

Où l'indice de réfraction réel $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction que l'on appelle également l'indice d'atténuation $K(\omega)$ peuvent être donnés par les deux équations suivantes [30]:

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV-6})$$

Pour des faibles fréquences ($\omega \approx 0$) la relation (IV-6) devient :

$$n(0) = \sqrt{\epsilon(0)} \quad (\text{IV-7})$$

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique sont représentées sur les Figures (IV-8) pour le ZnSe et MgSe dans la phase zinc blende et Rok-salt respectivement

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

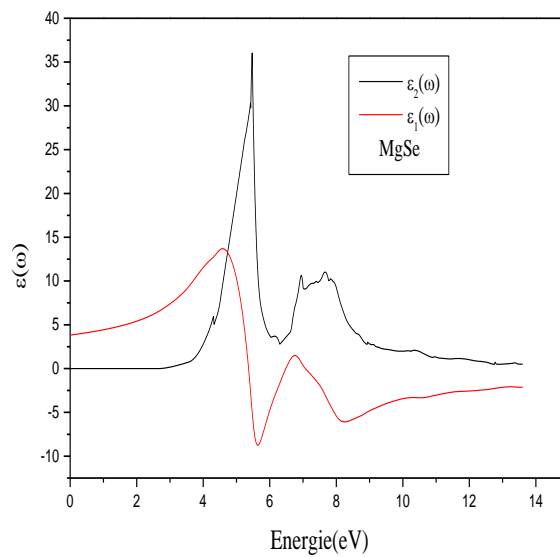
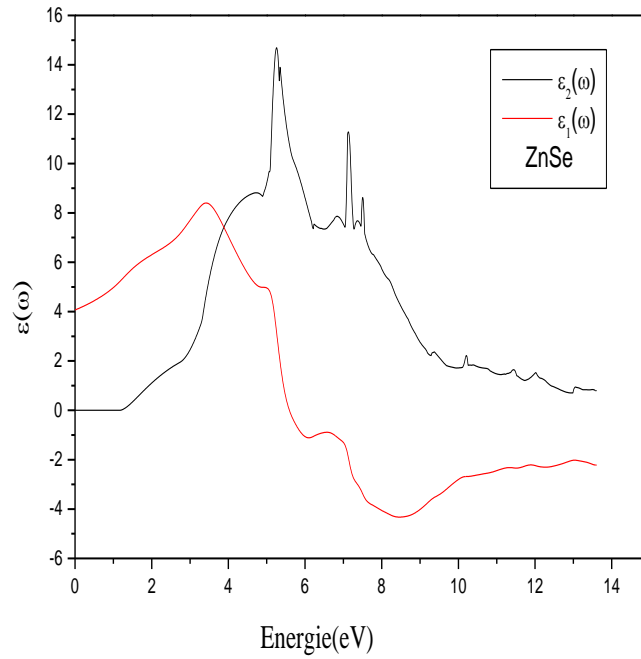


Figure (IV.8): Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des deux binaire ZnSe, MgSe

Notre analyse du spectre d'absorption pour le ZnSe dans la phase zinc blende montre que, l'énergie de seuil (les premiers points critiques) de la fonction diélectrique se trouve à environ

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

[0-14] eV. Ces points sont les énergies ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) qui donnent le seuil des transitions optiques directes entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction. Dans le cas de la partie imaginaire nous avons noté l'existence d'un pic important situé à 5.28 eV, cette situation aussi observé avec un déplacement vers les hautes énergies jusqu'à 7.13 eV, au-delà de ces points, la courbe décroît graduellement avec des faibles pics. La seconde courbe montre l'existence d'un seul pic situé à 3.43 eV de la partie réelle de la fonction d'indice de réfraction.

A partir de ce point cette partie connaît une variation brutale par rapport à l'augmentation de l'énergie jusqu'à atteindre une valeur minimale, le spectre devient négatif environ 8.52 eV, un minimum suivi par une lente progression.

Pour le MgSe, ce matériau varie dans la gamme d'énergie [0-14] eV, qui correspondent au gap optique indirecte ($\Gamma \rightarrow \mathbf{x}$) dans sa structure Rock-salt. Les spectres sont similaires avec des petites différences dans les détails (la position et la hauteur des pics). La partie imaginaire ayant un pic plus élevé de 5.46 eV. Au-delà de ce point, la courbe décroît rapidement jusqu'à atteindre une énergie de 3.02 eV, suivi par une faible majoration des pics. De la même manière mais d'une façon moins importante la partie réelle possède un pic de 4.55 eV, le pic principal est suivi par une structure oscillant autour de zéro puis le spectre devient négatif suivi par un allongement tend vers zéro.

On constate que ZnSe dans la phase Zinc-blend est plus riche au pic d'absorption que MgSe dans la phase Rock-salt.

Les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon(0)$, et de l'indice de réfraction $\eta(0)$ pour les deux binaires MgSe et ZnSe dans les deux phases Rock-salt et Zinc-blende respectivement sont données dans le tableau (IV -12), comparé par d'autres calculs.

Tableau (IV-12): Constante diélectrique $\epsilon(0)$, indice de réfraction $\eta(0)$ des deux binaires MgSe, ZnSe dans les deux phases zinc blende et Rock-salt

	Structure		$\epsilon(0)$	$\eta(0)$
		Nos calculs		
MgSe	Rock-salt	Nos calculs	2.96	1.72
			1.98[45]	2.03[32]
			7.65[46]	1.4[45]
ZnSe	Zinc-blend	Nos calculs	4.06	2.01
			5.05 [31]	2.49[32]

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

Connaitre l'indice de réfraction d'un matériau est très important pour la réalisation des dispositifs électroniques tels que les guides d'ondes, les cellules solaires,... etc. L'indice de réfraction se définit à partir de la constante diélectrique. En général, il est lié au gap énergétique du matériau, plus le gap est grand, plus l'indice est petit.

IV.6. Propriétés thermodynamiques des deux binaires ZnSe,MgSe

La thermodynamique est une science qui naît à la fin du 17^{ème} siècle. L'essentiel à l'époque était de construire des machines indispensables à l'industrie naissante. La motivation initiale était donc de répondre à un besoin industriel essentiel à l'époque : trouver les conditions optimales pour transformer la chaleur en travail. On trouve dans cette phrase les trois (03) mots fondateurs de la thermodynamique. Ce non (thermodynamique) vient du grec signifiant respectivement chaleur et force. On peut décrire la thermodynamique de deux (02) manières ou selon deux (02) aspects différents :

- a. L'aspect macroscopique : on s'intéresse aux propriétés de la matière d'une manière où le système à l'échelle globale ou macroscopique, alors les propriétés sont décrites par des variables d'état macroscopiques (P , V , T , m , ...).
- b. L'aspect microscopique : on s'intéresse aux propriétés de la matière à l'échelle microscopique ou atomique en utilisant comme variables les grandeurs cinétiques individuelles des molécules ou des atomes (P_i , V_i , E_i , ...)

Du point vu théorique, le calcul de ces variables par des approches du premier principe, représente un des objectifs principaux de la physique et chimie du solide.

IV.6.1. Capacité calorifique :

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever de un degré la température d'une substance.

Bien évidemment, l'accumulation d'énergie par les molécules dépend de plusieurs facteurs dont la température. Une façon commode de suivre cette accumulation d'énergie interne est de mesurer les capacités calorifiques ou encore les chaleurs latentes. On définit deux grandeurs macroscopiques que sont les capacités calorifiques à pression et à volume constant soit respectivement C_p et C_v . Les grandeurs molaires sont surmontées d'une barre horizontale,

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

$$C_P = \frac{dH}{dT} \quad \text{et} \quad C_V = \frac{dE}{dT} \quad (\text{IV-8})$$

ou mieux encore

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad \text{et} \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad (\text{IV-9})$$

La capacité calorifique à pression constante C_P , est égale à la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à la température à pression constante. De même, La capacité calorifique à volume constant, C_V , est égale à la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la température à volume constant.

La quantité de chaleur requise pour élever n moles de substances de la température T' à la température T'' à pression constante est donc :

$$Q_P = n \int_{T'}^{T''} \overline{C_P} dT = n \overline{C_P} \Delta T \quad (\text{IV.10})$$

Si la capacité calorifique molaire à pression constante,

$\overline{C_P}$ est indépendante de T (constant) sur l'intervalle de température considéré. De la même manière,

$$Q_V = n \int_{T'}^{T''} \overline{C_V} dT = n \overline{C_V} \Delta T \quad (\text{IV-11})$$

si la capacité calorifique molaire à volume constant, la grandeur $\overline{C_V}$ est indépendante de T (constant) sur l'intervalle de température considéré. On sait aussi que :

$$H = E + PV \quad \text{ou encore} \quad E = H - PV$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} \Rightarrow C_P = C_V + \frac{d(PV)}{dT} \quad (\text{IV-12})$$

Pour les solides et les liquides, la variation du produit PV avec la température est négligeable. Par conséquent, en phase condensée, les capacités calorifiques à volume et à pression constants ont des valeurs voisines :

$C_P = C_V$. Loi de DULONG (1785-1838) et PETIT (1791-1820) la loi énoncée en 1819 :

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

La capacité calorifique molaire des divers éléments à la température normale est voisine de $25 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.

IV.6.1.1. Influence de la température sur les capacités calorifiques :

Les capacités calorifiques d'un composé varient avec la température : $C_p = f(T)$ et $C_v = f(T)$. Il en est bien entendu de même avec les grandeurs molaires. On sait calculer théoriquement ces valeurs (voir, par exemple un cours de mécanique statistique). Historiquement, les mesures des capacités calorifiques étant aisément

accessibles et mesurables par calorimétrie, on les a plutôt mesurées. Ces données apparaissent, par exemple, dans le " Handbook of Chemistry " sous la forme de coefficients applicables à des formules du type.

$$\overline{C_p} = a' + b' T + c' T^2 + d' T^3 \quad (\text{IV-13})$$

ou encore

$$\overline{C_p} = a + bT + cT^{-2} \quad (\text{IV-14})$$

IV.6.2. Modèle de Debye de la densité d'états :

Dans l'approximation de Debye, la vitesse du son est considérée comme constante pour chaque type de polarisation, la relation de dispersion s'écrit :

$$\omega = vK \quad (\text{IV-15})$$

Où v est la vitesse du son.

$$D(\omega) = V\omega^2 / 2\pi v^3 \quad (\text{IV-16})$$

S'il ya N mailles élémentaires, le nombre total de modes de phonons acoustiques est N. La fréquence de coupure ω_D est définie comme

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 v^3 N/V \quad (\text{IV.17})$$

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

A cette fréquence correspond un vecteur d'onde de coupure dans l'espace de K :

$$K_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2 v^3 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{IV-18})$$

Dans le modèle de Debye, les vecteurs d'onde plus grands que K_D ne sont pas autorisés.

Le nombre de modes tels que $K \leq K_D$ correspond au nombre de degrés de liberté d'un réseau monoatomique.

L'énergie thermique est donnée par :

$$U = \int d\omega D(\omega) n(\omega) \hbar \omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{V \omega^2}{2\pi v^3} \right) \left(\frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{T}} - 1} \right) \quad (\text{IV-19})$$

Pour chaque type de polarisation, pour abrégé, nous supposons que la vitesse des phonons est indépendante de la polarisation nous multiplions donc (IV-19) par 3 pour obtenir :

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{T}} - 1} = \frac{3V K_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (\text{IV-20})$$

où $x = \frac{\hbar \omega}{T} = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$ et $x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} = \frac{\theta}{T}$ (IV-21)

Ceci définit la température de Debye θ en fonction de ω_D définie par (IV-17). Nous pouvons exprimer θ sous la forme :

$$\theta = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \left(\frac{6\pi^2 v^3 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\hbar}{k_B} \quad (\text{IV-22})$$

D'où l'énergie total du réseau :

$$U = 9N k_B T \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (\text{IV-23})$$

Où N est le nombre d'atomes et $x_D = \frac{\theta}{T}$. On trouve très facilement la capacité calorifique en dérivant l'expression médiane de (IV-20) par rapport à la température donc :

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

$$C_v = \frac{3V\hbar^2}{2\pi v^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^2} \quad (\text{IV-24})$$

IV.6.3. Dilatation thermique :

Nous pouvons comprendre l'origine de la dilatation thermique en considérant, pour un oscillateur classique, l'effet des termes anharmoniques de l'énergie potentielle, liée à la distance moyenne entre les atomes d'une paire, à une température T. Prenons, pour l'énergie potentielle des atomes déplacés de x par rapport à leur distance d'équilibre à 0 K, l'expression :

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4 \quad (\text{IV-25})$$

Avec c,g,f positifs .Le terme en x^3 représente l'asymétrie de la répulsion mutuelle des atomes et les termes x^4 l'affaiblissement de la vibration aux fortes amplitudes .le minimum pour x=0 n'est pas minimum absolu , mais pour de petites oscillations cette expression fournit une représentation adaptée du potentiel interatomique. Calculons de déplacement moyen en utilisant la de Boltzmann, qui pondère les valeurs possibles de x par leur probabilité thermodynamique:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dx x e^{-\beta U(x)}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\beta U(x)}} \quad (\text{IV-26})$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$ pour des déplacement tels que les termes anharmoniques de l'énergie restent par rapport à $k_B T$ nous pouvons développer les intégrales sous formes :

$$\int dx x e^{-\beta U} = \int dx e^{-\beta cx^2} (x + \beta gx^4 + \beta fx^5) = \left(\frac{3\pi^{\frac{1}{2}}}{4}\right) \left(\frac{g}{c^2}\right) \beta^{-1/2} \quad (\text{IV-27})$$

$$\int dx e^{-\beta U} = \int dx e^{-\beta cx^2} = (\pi/\beta c)^{1/2} \quad (\text{IV-28})$$

La dilatation thermique est donc :

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T \quad (\text{IV-29})$$

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

Lorsque un matériau est destiné à une application technologique, il devient nécessaire d'étudier le comportement de ce dernier sous l'effet d'une perturbation extérieure telle que la pression, le champ électrique...etc. Dans le domaine des sciences des matériaux, l'effet de la pression est de réduire (compression) ou augmenter (dilatation) le volume par changement des distances interatomiques, variations angulaires ou apparition des nouvelles transitions de phase.

Dans notre étude, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye [33-34], les résultats sont ensuite ajustés par une équation d'état (EOS) numériques afin de déterminer les propriétés macroscopiques ($P, \alpha, C_v \dots$) en fonction de la température de deux composés binaires ZnSe et MgSe dans la phase Zinc-Blende et Rock-salt

La figure (IV.9) montre la variation relative du module de compressibilité en fonction de la température pour ZnSe, MgSe à plusieurs pressions. Nous notons à partir de cette figure que le module de compression décroît graduellement. Pour des températures $T > 1000$ K, le module de compression (B_0) de ZnSe, MgSe décroît linéairement avec l'augmentation de la température pour la phase Zinc blend et Rock-salt, s'explique par l'augmentation du volume des matériaux étudiés. À température $T=300$ K et pression $P=0$ GPa, le module de compressibilité est égal à 75.32 et 45.34 GPa pour ZnSe et MgSe dans la phase zinc blende et Rock-salt respectivement.

La connaissance de la capacité calorifique d'une substance ne fournit pas seulement une donnée essentielle de ces propriétés vibrationnelles mais elle est également nécessaire dans beaucoup d'applications. Pour un matériau C_v défini comme la dérivée de son énergie interne U par rapport à la température à volume constant. La variation de la capacité calorifique est schématisée sur la figure (IV.10), il apparaît que C_v affiche le même comportement sous température pour les deux composés ZnSe, MgSe. Elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit. Ce comportement est commun à tous les solides à haute température, par contre aux températures suffisamment basses, C_v augmente rapidement avec T , elle est proportionnelle à (T^3) . Les valeurs de C_v obtenues à $T=300$ K et $P=0$ GPa sont égales à 46.84 et 46.80 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour ZnSe et MgSe dans la phase zinc blende et Rock-salt respectivement.

Sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure de désordre d'un système. La variation de l'entropie (S) par rapport à la température est présentée sur la figure (IV.11), il apparaît que l'entropie affiche le même comportement sous température

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

pour les deux composés. A des températures très basses, nous montrons que S croît lentement, quand $T > 1000$ K, l'entropie augmente fortement avec l'augmentation de la température pour les deux composés dans les deux phases Zinc blende et Rock-salt et devient semblable à un comportement sous-linéaire (l'entropie proportionnelle à T^α , $\alpha < 1$). Les valeurs calculées de l'entropie à $T=300$ K et $P=0$ GPa sont égales à 91.99 et 61.96 $\text{j}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour ZnSe et MgSe dans la phase zinc blende et Rock-salt respectivement.

Les solides se dilatent au chauffage et se contractent de façon inverse au cours de leur refroidissement. La figure (IV.12) montre la variation de coefficient de dilatation en fonction de la température pour différentes pressions. Les coefficients de dilatation croissent fortement avec l'augmentation de la température jusqu'à 750 K. Au-dessus de cette température α se rapproche peu à peu à une augmentation linéaire de la température pour les deux composés ZnSe, MgSe. Les valeurs calculées de l'entropie à $T=300$ K et $P=0$ GPa sont égales à 356725.268 et 531345.985 K^{-1} pour ZnSe et MgSe dans la phase zinc blende et Rock-salt respectivement

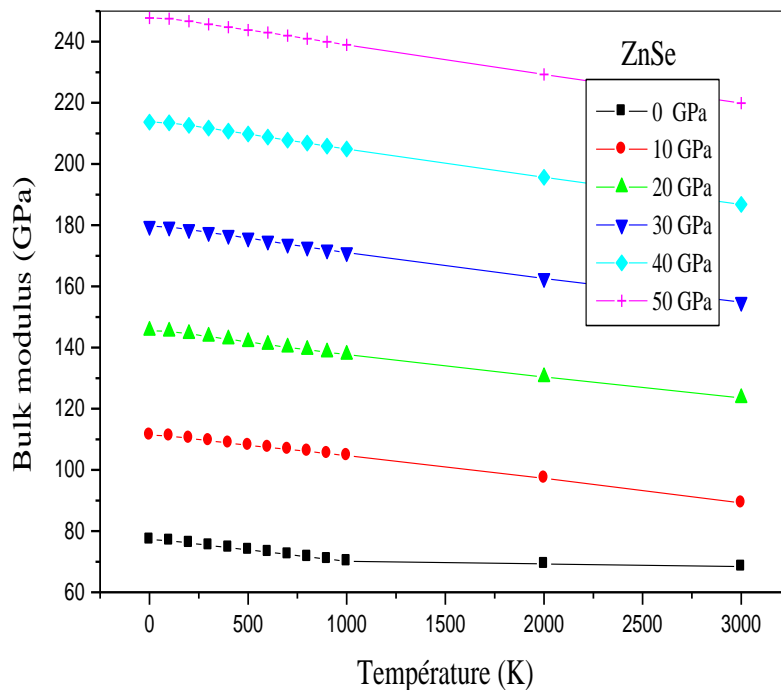


Figure (IV.9): Variation du module de compressibilité en fonction de la température de ZnSe, pour différentes pressions.

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

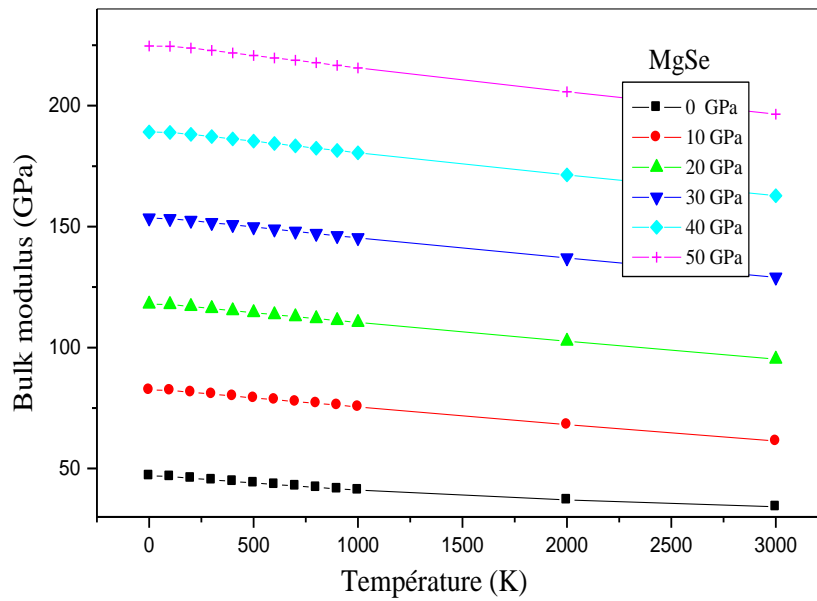


Figure (IV.10): Variation du module de compressibilité en fonction de la température de MgSe, pour différentes pressions.

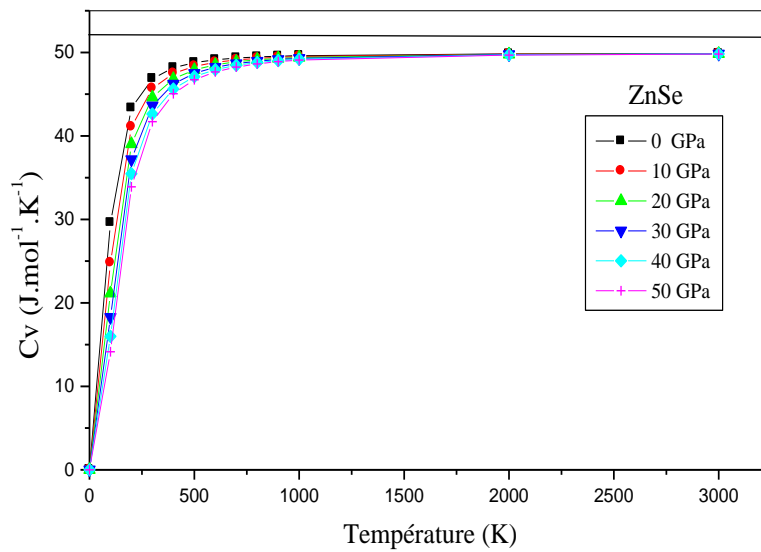


Figure (IV.11): Variation de la capacité calorifique en fonction de température de ZnSe, pour différentes pressions

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

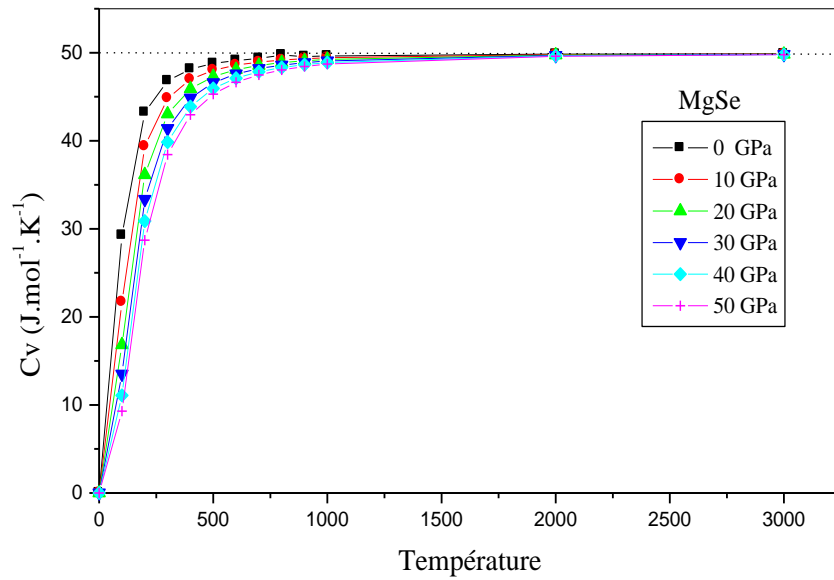


Figure (IV.12): Variation de la capacité calorifique en fonction de température de MgSe pour différentes pressions

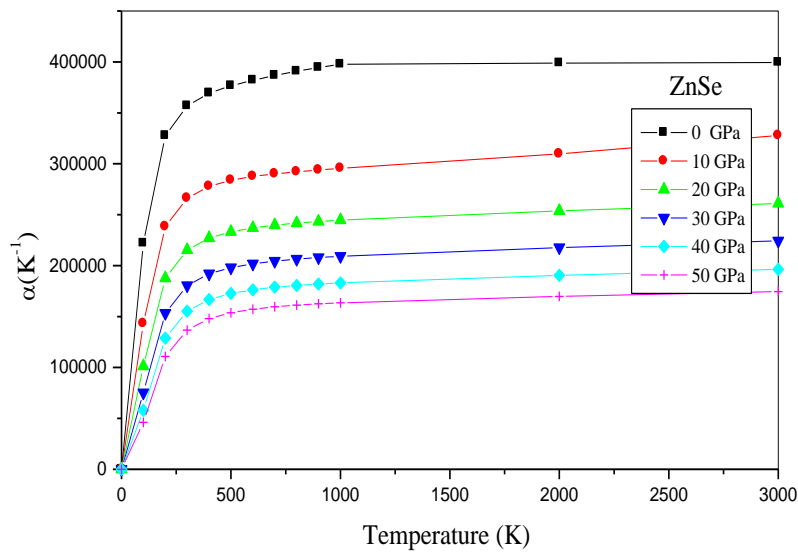


Figure (IV.13): Variation du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de température de ZnSe, pour différentes pressions

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

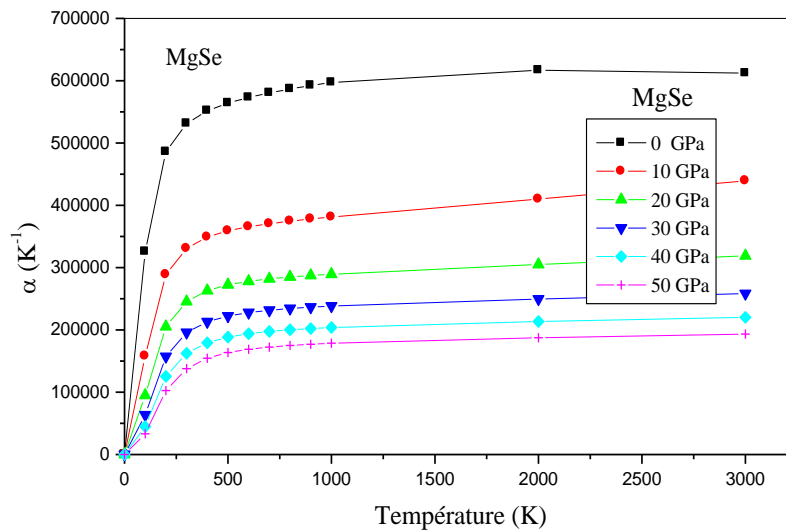


Figure (IV.14): Variation du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de température de MgSe, pour différentes pressions

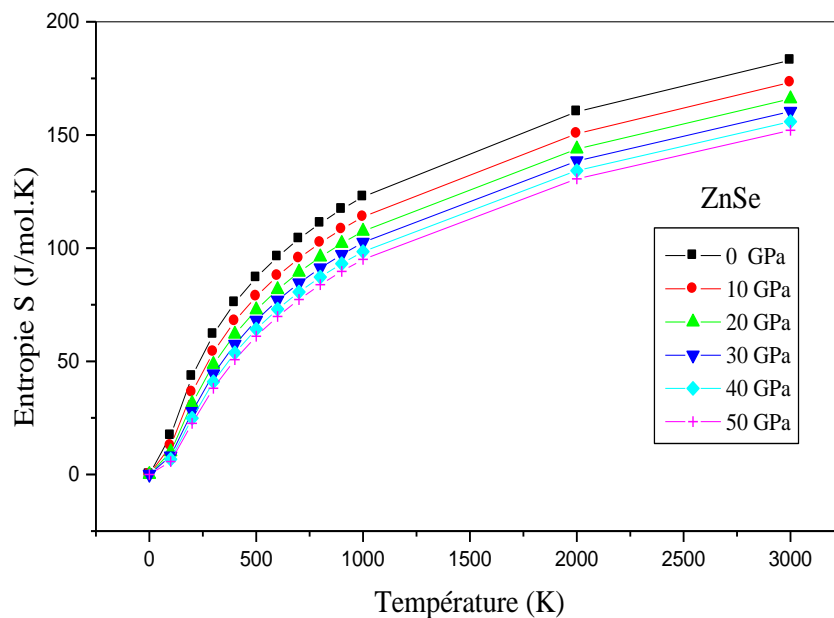


Figure (IV.15): Variation L'entropie (S) en fonction de température de ZnSe, pour différentes pressions

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

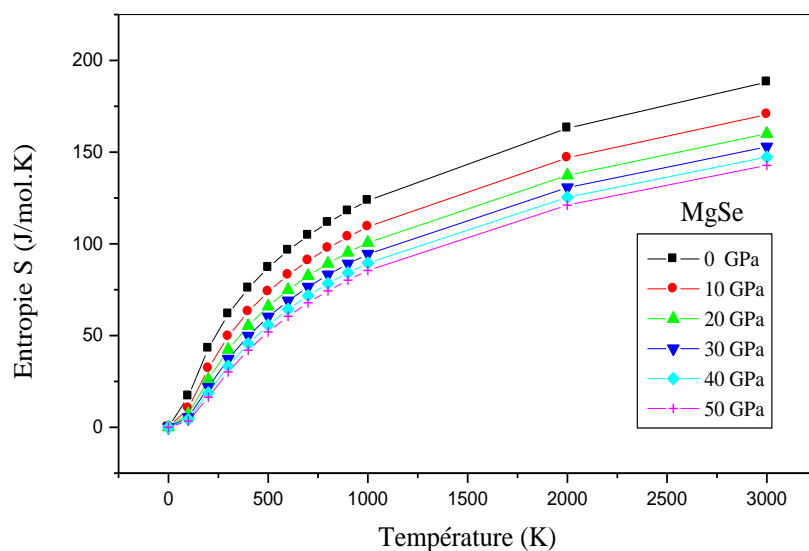


Figure (IV.16): Variation L'entropie (S) en fonction de température de MgSe, pour différentes pressions

IV.7. Propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe$

IV.7.1. Introduction

Les semi-conducteurs à larges gaps font actuellement l'objet de beaucoup de recherches intéressantes en raison de leurs applications dans les nouveaux mécanismes des technologies électroniques et optoélectroniques. Au plan international, l'activité des semi-conducteurs II-VI à large bande interdite s'est concentrée ces dernières années essentiellement autour de ZnSe et de ses hétérostructures en vue de la réalisation d'émetteurs dans le bleu. Ainsi que sa miscibilité complète avec les autres composés II-VI contenant le Mg tel que MgSe.

En effet ces familles de matériaux II-V présentent une spécificité par rapport aux semi-conducteurs III-V, à savoir de grandes énergies de liaison excitonique ce qui les rend intéressantes pour l'optique visible –proche UV ainsi que pour des études physiques en microcavités par exemple.

Néanmoins, la courte durée de vie de ces composés dans les applications technologiques reste un problème posé. Une des possibilités qui paraît prometteuse pour pallier à ce problème est

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

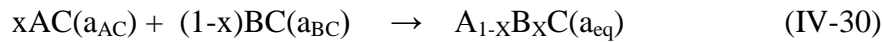
l'utilisation d'un mélange de ces deux composés. Récemment les investigations dans ce domaine ont montré que ce mélange possédant la structure zinc-blende a permis de créer une nouvelle famille de semi-conducteurs à large gap $Zn_{1-x}Mg_xSe$ dans la structure zinc-blende.

Dans le chapitre précédent nous avons présenté les résultats des propriétés structurales, et électroniques, optiques et thermodynamiques des deux binaires ZnSe, MgSe. Nos calculs seront étendus sur les mêmes propriétés de leur ternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe$.

IV.7.2. Méthode de calcul

Les méthodes traditionnelles, comme l'approximation du cristal virtuel (VCA) [35] et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [36], fournissent un nombre limité de grandeurs physiques avec une faible précision. Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développée par Zunger et al. [37-38] qui rend bien compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes.

Dans le cas général :



où, à l'équilibre, a_{AC} et a_{BC} sont les pas des réseaux des matériaux parents AC et BC, a_{eq} le pas du réseau de l'alliage. Le réseau du composé AC est ensuite dilaté et celui de BC comprimé. Le pas du réseau a de l'alliage devient une fonction de x .

$$a(x) = a(A_xB_{1-x}C) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (IV-31)$$

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

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (IV-32)$$

b_{VD} représente la déformation du volume (VD) de chaque composé (effet équivalent à une pression hydrostatique) :

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

$$b_{VD} = \frac{E_{AC}(a_{AC}) - E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a_{BC}) - E_{BC}(a)}{x} \quad (IV-33)$$

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

$$b_{CE} = \frac{E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a)}{x} - \frac{E_{ABC}(a)}{x(1-x)} \quad (IV-34)$$

et b_{SR} la relaxation de la liaison structurale de l'alliage :

$$b_{SR} = \frac{E_{ABC}(a) - E_{ABC}(a_{aq})}{x(1-x)} \quad (IV-35)$$

Tous les termes dans les équations (V-32), (V-34) sont déterminés séparément à partir d'un calcul auto-cohérent de la structure de bandes. La résolution de ces équations exige la connaissance expérimentale du pas du réseau des composés AC et BC, ainsi que de la valeur de $a(x)$ calculée à partir de la relation (IV-31), ce qui est équivalent à l'application de la loi de Vegard [39] pour $x=0.5$.

Dans le cas de Bernard et Zunger [40] considèrent un alliage du type $A_{1-x}B_xC$ à une concentration unique $x=1/2$.

IV.7.3. Propriétés structurales de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$

De la même manière nous avons employé la méthode FP-LMTO pour étudier l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$. Ces calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA), avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le tableau (IV.13) contient les paramètres de ce calcul, l'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (Cutoff), les nombres d'ondes planes utilisées (PW), et le rayon de la sphère MT (RMT)

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

Tableau (IV.13): Paramètres constitutifs de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO

	PW	Cutoff(Ry)	RMT (u.a)		
			Mg	Mg	Mg
$Zn_{0.25}Mg_{0.75}Se$	33400	161.1948	2.01	2.01	2.01
$Zn_{0.50}Mg_{0.50}Se$	33400	157.5542	2.08	2.08	2.08
$Zn_{0.75}Mg_{0.25}Se$	33400	142.3038	2.16	2.16	2.16

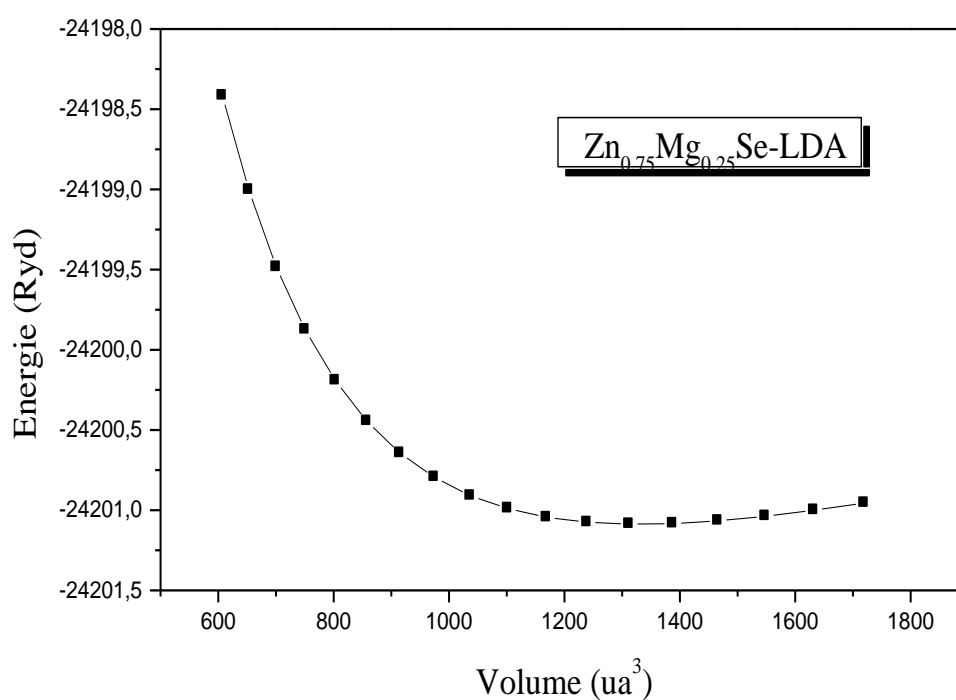


Figure (IV.17.a): Variation de l'énergie totale du $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour $x=0.25$ en fonction du volume (Zinc blende).

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

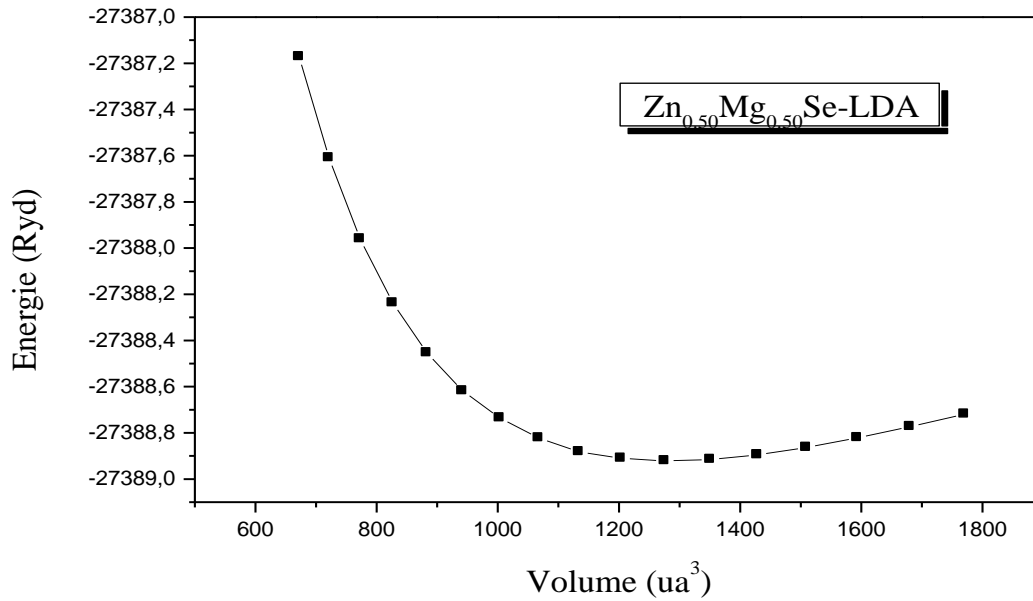


Figure (IV.17.b): Variation de l'énergie totale du $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ pour $x=0.50$ en fonction du volume (Zinc blende).

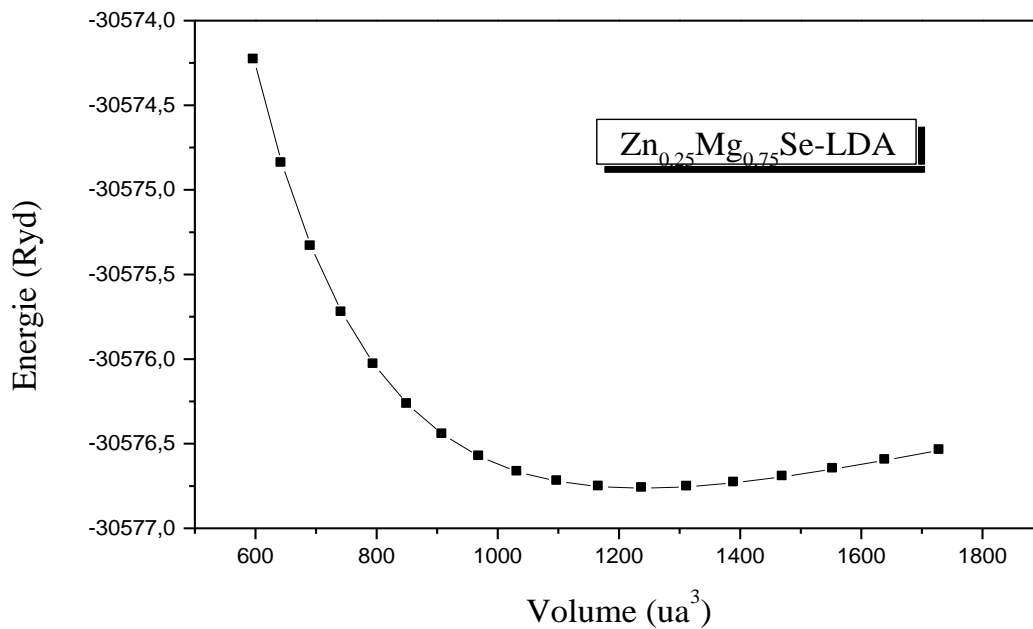


Figure (IV.17.c): Variation de l'énergie totale du $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ pour $x=0.75$ en fonction du volume (Zinc blende).

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5] afin de calculer le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 .

Les résultats sont donnés dans le tableau (IV.14) et comparés avec d'autres résultats expérimentaux et par un calculs ab-initio, la valeur du pas du réseau pour la concentration $x=0.5$ de la l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$ est de 5.877\AA , pour le module de rigidité de l'ordre 56.60 GPa .

Tableau (IV.14): Propriétés statiques du $Zn_{1-x}Mg_xSe$: paramètre du réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivé B'_0 .

		$a_0(\text{\AA})$		$B_0(\text{GPa})$		B'_0
	X	nos calculs	autres calculs	nos calculs	autres calculs	nos calculs
$Zn_{1-x}Mg_xSe$	0.25	5.7006	5.815[41]	62.34	52.96 [41]	3.62339
	0.5	5.7668	5.877[41]	56.60	49.18 [41]	3.65435
	0.75	5.8298	5.938[41]	52.61	47.99 [41]	3.34483

En utilisant les résultats du tableau (IV.14), nous avons calculé la variation du paramètre du réseau et le module de compressibilité en fonction de la concentration x pour l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe$ par la loi de Vegard [39]. Les résultats sont illustrées sur la figures (IV-18), nous observons une croissance du paramètre du réseau en fonction de concentration x , contrairement à la variation du module de compressibilité qui suit une diminution dans ces valeurs. Ceci est dû au fait que la taille de l'atome de Mg est plus petite que celle de l'atome de Zn. Une relation analytique entre la concentration x du paramètre de réseau $a_0(\text{\AA})$ et module de masse B (GPa) est donnée par l'ajustement quadratique:

$$Zn_{1-x}Mg_xSe \rightarrow \begin{cases} a(\text{\AA}) = 5.6278 + 0.2715x + 0.0077x^2 \\ B(\text{GPa}) = 67.4902 - 21.7222x + 1.7142x^2 \end{cases} \text{(IV - 36)}$$

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

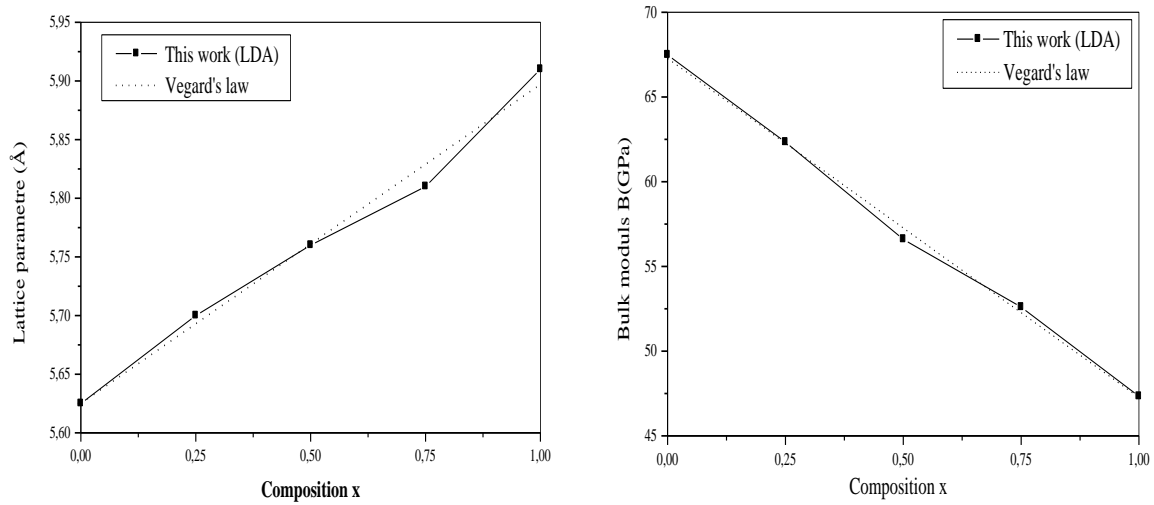


Figure (IV.18): Variation du parameter du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ en fonction de concentration x .

IV.7.4. Propriétés électroniques de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$

Dans cette section nous décrivons comment il est possible de calculer des propriétés électroniques importantes dans la fabrication des composés optoélectroniques. Cette importance réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et comprendre la nature de ces matériaux pour une exploitation optimale. Ces propriétés comprennent la structure de bande, bowing... etc.

Nous avons tracé les structures des bandes à l'équilibre, le niveau de Fermi (E_F) qui sépare la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) est ajusté en tant que niveau d'énergie nulle pour différentes valeurs de x , indiquées par la ligne horizontale. Nous avons calculé la structure de bande de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour différentes concentrations ($0 \leq x \leq 1$). Nos calculs indiquent une topologie similaire pour l'ensemble des trois concentrations (0.25, 0.5, 0.75) sont affichées respectivement dans les figures (IV.19.a), (IV.19.b) et (IV.19.c) qui montreront clairement que notre alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe$ possède un gap direct avec un minimum de la bande de conduction au point Γ pour les trois concentrations : 1,46 eV, 1,73 eV et 2,05 eV respectivement dans la phase zinc blende à l'équilibre (Tableau IV.15).

La substitution de Mg n'a pas affecté la nature de l'écart de bande direct du composé, mais a augmenté l'énergie de l'espace, comme il est montré dans la figure 2. Les données présentées

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

dans le tableau(IV.15) indiquent que les valeurs calculées pour les écarts de bande sont plus proches de l'expérimentation que d'autres calculées. La raison de l'utilisation de la méthode Fp-LMTO par l'approximation de la densité locale (LDA).DFT sous-estime toujours les écarts de la bande. Cette variation de l'écart de bande fournit des résultats prometteurs pour l'utilisation du ce matériaux dans les dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans une région visible à ultraviolette.

Tableau (IV.15):Energie du gap directe et indirecte de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour les trois concentration x (0.25,0.5,0.75) en (ev)

	X	E^{Γ} (eV)	Autres calculs	E^x_{Γ} (eV)
		Nos calculs		Nos calculs
$Zn_{1-x}Mg_xSe$	0.25	1.4665	1.427[41]	3.9678
	0.50	1.7364	1.710[41] 3.32 [42]	4.2138
	0.75	2.0580	2.027[41]	4.2586

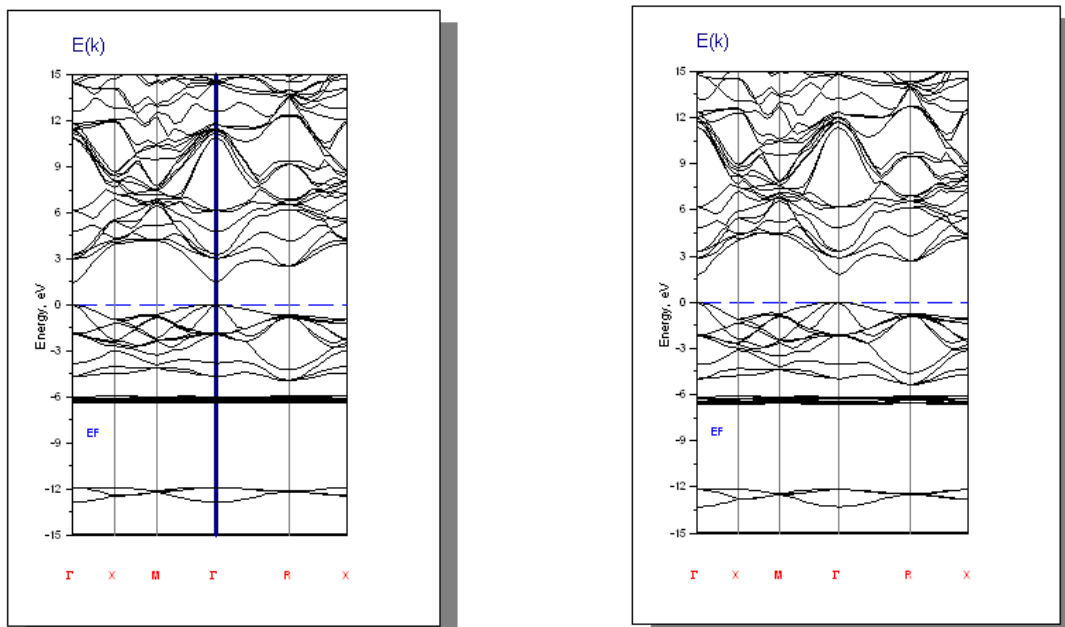


Figure (IV.19.a) : Structure de bandes du $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Se$ (Zinc blende)

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

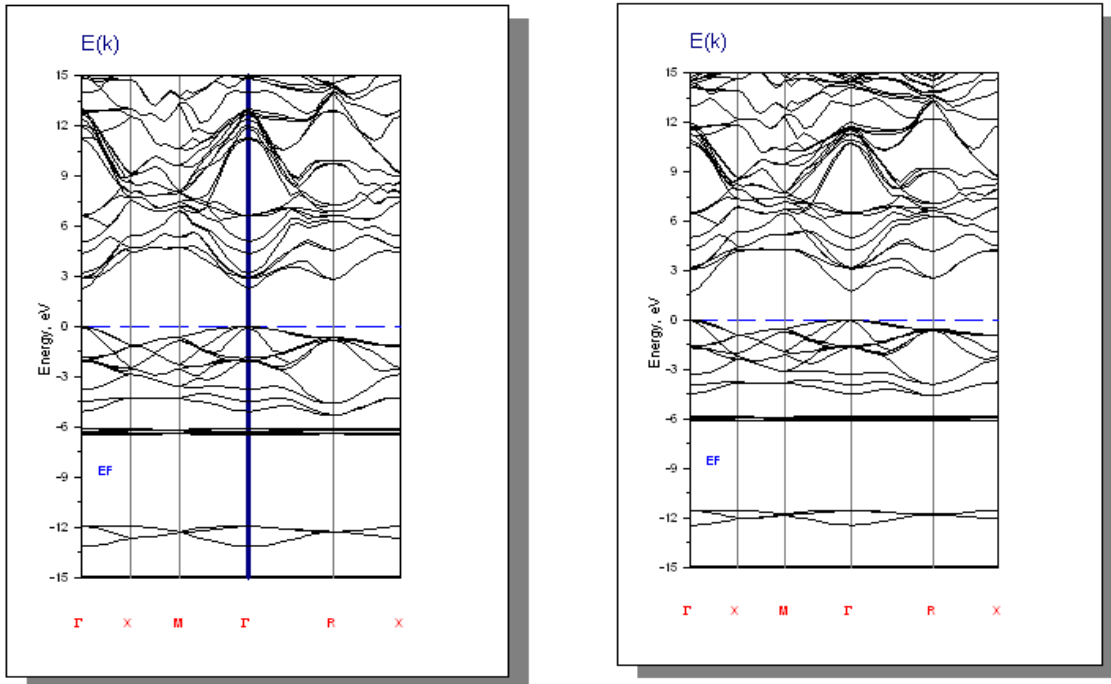


Figure (IV.19.b) : Structure de bandes du $\text{Zn}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Se}$ (Zinc blende)

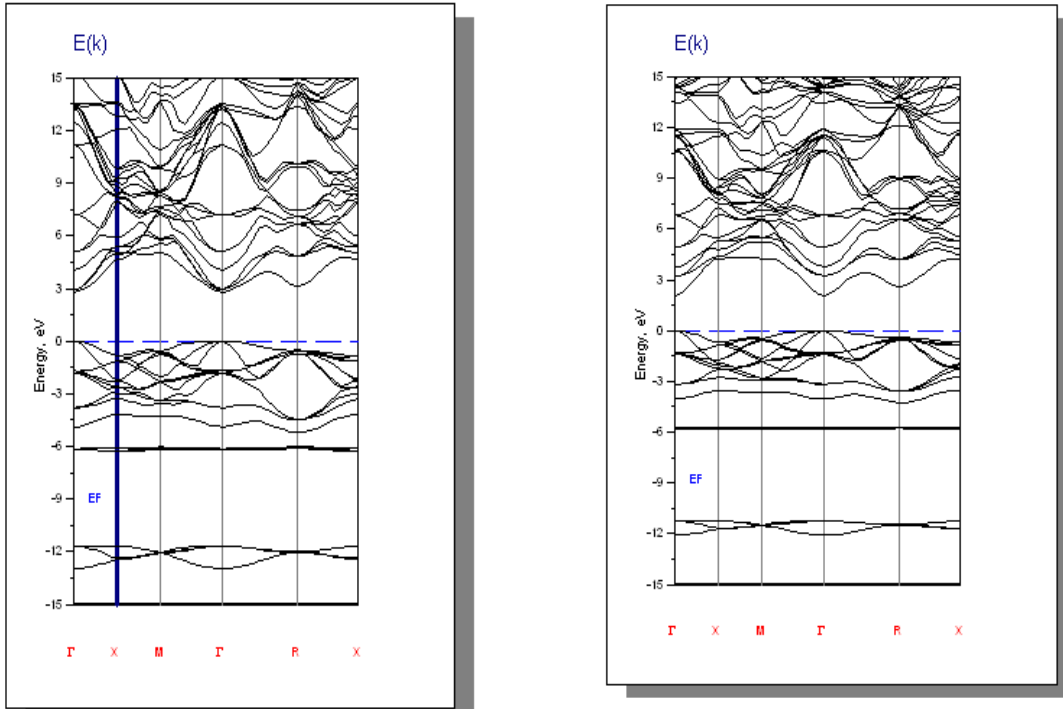


Figure (IV.19.c) : Structure de bandes du $\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$ (Zinc blende)

La figure (IV.20) représente l'augmentation de l'énergie du gap direct et indirecte en fonction de la concentration x (Mg), de 1,15 à 2,05 ev et de 2,81 à 4,25 ev respectivement,

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

pour $x = 0$ à $x = 0,75$ au delà de cette concentration le gap indirecte diminue à 3,64 pour $x = 1$ car le matériau change sa structure du mélange de Zinc-Blend en NaCl, ce changement d'écart énergétique est une résultats très prometteur du point de vue dans l'application de ces alliages dans les dispositifs optoélectroniques et luminescents.

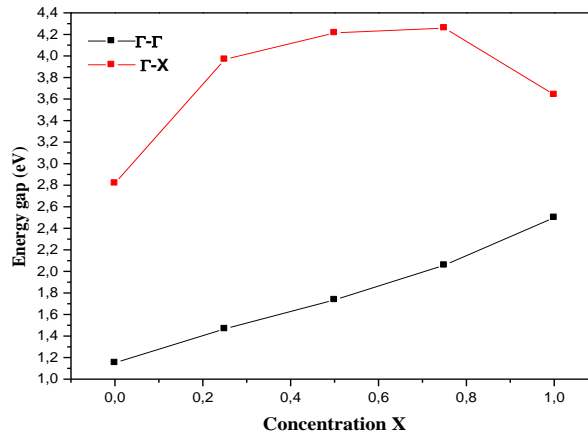


Figure (IV.20): Energie du gap direct et indirect du $Zn_{1-x}Mg_xSe$ en fonction de la concentration x

Les courbes correspondent à des interpolations quadratiques leurs expressions (IV-37) obtenues par un ajustement de la fonction polynômiales de degré deux :

$$Zn_{1-x}Mg_xSe \rightarrow \begin{cases} E^{\Gamma-\Gamma} = 1.1671 + 0.3988x + 0.3771x^2 \\ E^{\Gamma-X} = 2.8511 + 5.0428x - 4.2628x^2 \end{cases} \text{ (IV - 37)}$$

Le bowing total est obtenu à partir de l'équation (IV.32). Les résultats sont donnés dans le tableau (IV.16). On remarque que : Pour les trois cas de concentrations la relaxation structurale de charge est plus forte que la contribution de la déformation volumique, cette différence est due à l'écart des anions atomiques. L'échange de charge (CR) reste faible pour les trois cas de concentrations du moment on atteint la concentration moyenne au voisinage de $x=0.50$, nous remarquons que la déformation volumique a accru. Ce qui est normal, compte tenu de la différence entre le paramètre de maille des deux composés. Nous remarquons, en outre que nos résultats sont comparables à ceux de Baaziz[41].

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

Tableau (IV.16): Décomposition du bowing optique des gaps direct de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ $x=0,25, 0,50$ et $0,75$

		X	Nos calculs
$Zn_{1-x}Mg_xSe$	b_{VD}	0.25	-0.406688
	b_{CE}		0.524191997
	b_{SR}		4.565541333
	b		4.68304533
	b_{VD}	0.5	0.508738
	b_{CE}		-1.236734
	b_{SR}		2.205216
	b		1.47722
	b_{VD}	0.75	1.476894667
	b_{CE}		-4.09752933
	b_{SR}		3.995152
	b		1.374517337

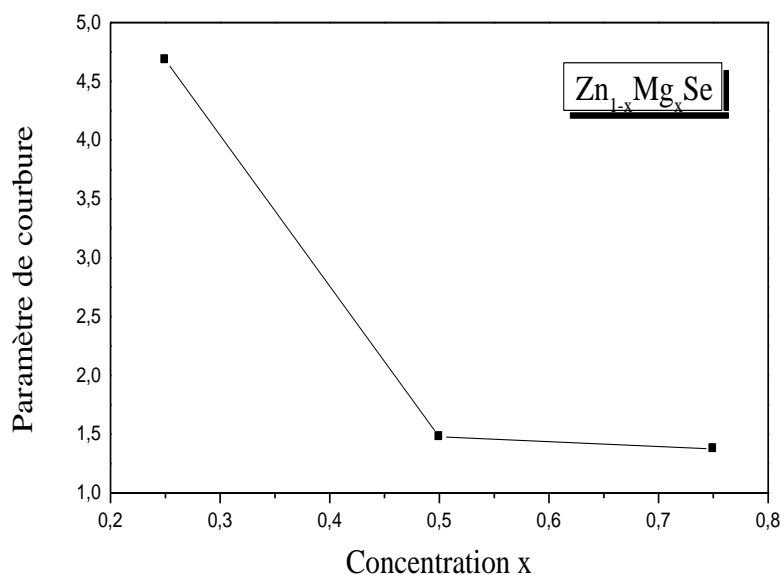


Figure (IV.21): Variation du paramètre de courbure en fonction de la concentration de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

D'après la figure (IV.21) nous remarquons dans l'intervalle [0.25-0.5] un désaccord de maille très bbcc important. Le bowing a ce moment et caractériser par une relaxation structurale de charge très forte jusqu'à la concentration $x=0.5$ au-delà de cette dernière la relaxation structurale va décroître, suivie par une augmentation lente de la déformation volumique, l'échange de charge reste faible pour les trois concentrations.

IV.7.5. Propriétés optiques de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$

Après avoir calculé la structure de bande Nous allons étudier les propriétés optiques d'un solide, L'optoélectronique est un domaine qui touche les phénomènes optiques en relation avec les porteurs de charges, L'avancement significatif était rendu sur les matériaux à gap directs, qui fonctionnent ou qui opèrent dans l'intervalle (plus que 2-2.2 eV) pour leur intérêt technologique et leurs applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques telle que les lasers, les diodes, les fibres optiques.....etc.

Nous avons effectué un calcul de la fonction diélectrique imaginaire dépendante de la fréquence et de la fonction diélectrique réelle. Les effets de l'utilisation des points k dans la zone de Brillouin ont déjà été discutés dans les travaux antérieurs de Khan et al [1]. L'information des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet le calcul de fonctions optiques importantes. Dans ce travail, nous présentons également une analyse de la fonction diélectrique selon l'indice de réfraction $n(\omega)$.

La partie imaginaire calculée de la fonction diélectrique pour $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ($x = 0,25, 0,5$ et $0,75$) dans la gamme d'énergie 0-12 eV est illustrée à la figure (IV.22). Il est déduit de la figure (IV.22) que pour $x = 0,25, 0,50, 0,75$ et 1.0 les points critiques dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique sont situés à environ (3.73,3,49,3,21,4.06,2,96) respectivement. L'origine de ces points est étroitement liée aux écarts de bande directs $E_{g\Gamma-\Gamma}$ (1.93, 1.86,1.79,2.01.1.95), ev de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour les valeurs correspondantes de $x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 . Les parties réelles étudiées de la fonction diélectrique complexe $\epsilon_1(\omega)$ pour $Zn_{1-x}Mg_xSe$ sont présentées dans le tableau (IV.17). Nous voyons à partir de la figure que la constante diélectrique statique, $\epsilon_1(\omega)$, est fortement Dépend de l'écart de bande du composé. Les valeurs calculées de $\epsilon_1(\omega)$ pour $Zn_{1-x}Mg_xSe$ à $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 sont 6.47, 5.06,

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

4.92, 4.73 et 5.19 pour les intervalles de bande directs correspondants 2.54, 2.24, 2.21, 2.17, Et 2,27 eV, respectivement.

Ces données démontrent que le seuil d'énergie plus petit donne une plus grande valeur $\epsilon_1(0)$. Les valeurs calculées de la constante diélectrique optique $\epsilon(\omega)$ et de l'indice de réfraction (n) sont présentées dans le tableau 3, la comparaison avec les données disponibles a été effectuée dans la mesure du possible. Par rapport à d'autres calculs, il semble que les valeurs de $n(\omega)$ obtenues à partir de la méthode FP-LMTO pour les composés du point final concordent avec les résultats théoriques, ainsi que l'indice de réfraction $n(\omega) = \sqrt{\epsilon}$ à zéro pression. Il est à noter que ϵ est obtenu à partir de la limite de fréquence zéro de $\epsilon_1(\omega)$, et qu'il correspond à la partie électronique de la constante diélectrique statique du matériau, de sorte que l'indice de réfraction peut être facilement obtenu à partir de composants de la fonction diélectrique complexe. La détermination de l'indice de réfraction peut être bénéfique de manière significative pour les applications avancées de ce alliage.

Tableau (IV.17). Fonction diélectrique, indice de réfraction pour différentes valeurs de concentration x

X	Refractive index n	Optical dielectric constant ϵ
0	2.01 2.49[32]	4.06 5.05[31]
0.25	1.93	3.73
0.5	1.86	3.49
0.75	1.79	3.21
1	1.72 1.4 [43], 2.03 [32]	2.96 , 1.98[43],7.65[44]

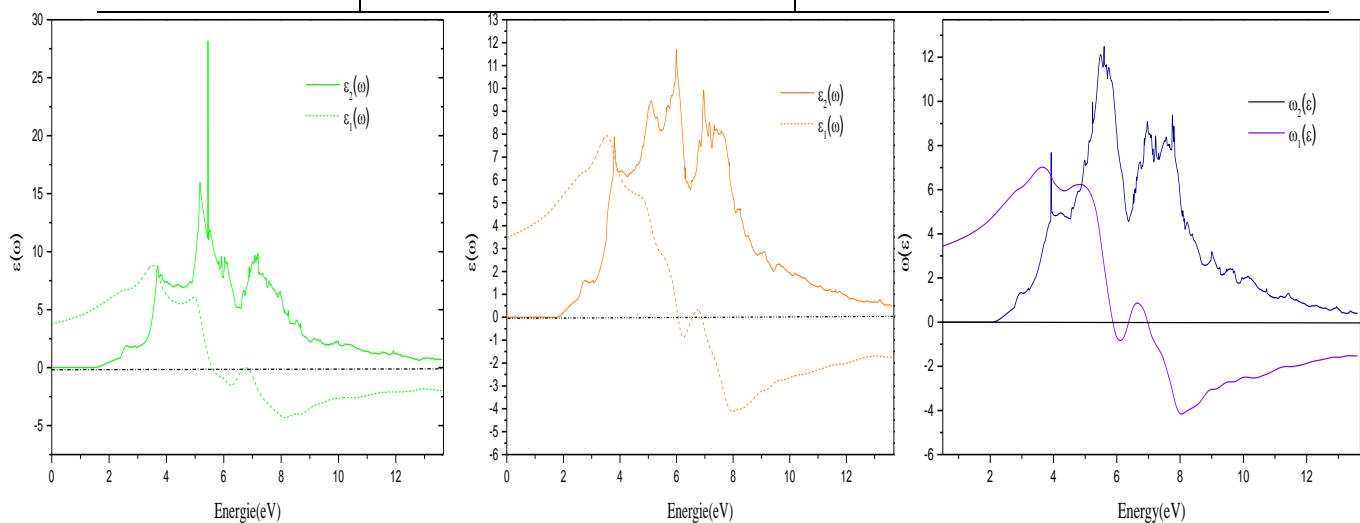


Figure (IV.22): Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ Pour différentes concentration x

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

La figure(IV.23) montre la variation des valeurs de la fonction diélectriques et l'indice de réfraction calculées pour différentes concentrations x , nous voyons une décroissance des deux paramètres avec la croissance de la concentration en (Mg), ce qui est logique, la fonction diélectrique est directement liée à l'indice de réfraction. Deux paramètres d'importance fondamentale dans de nombreux aspects des propriétés des matériaux.

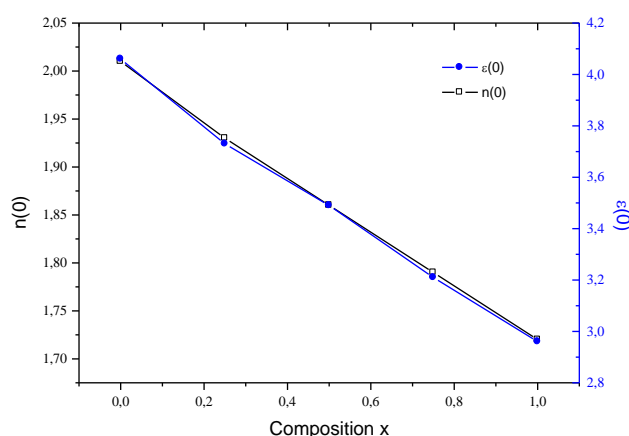


Figure (IV.23): Variation de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ en fonction concentration x

IV.7.6. Propriétés thermodynamiques de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$

La détermination des propriétés thermodynamiques permet d'une part de progresser sur la compréhension et la prédiction des comportements de matériaux existants ou nouveaux (stabilités chimique et thermique, stabilité comportement mécanique, phases et microstructures,...) et d'autre part de fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés d'élaboration de ces mêmes matériaux et l'analyse de leur futur comportement dans leur environnement.

Dans cette partie, notre étude est focalisée sur la détermination de la stabilité thermodynamique de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$. Les calculs sont effectués par une approche ab-initio, basé sur l'approximation quasi-harmonique de Debye [37-38]. Dans un premier temps, nous avons fait un calcul de module de compressibilité en fonction de la température ($T(k)$), afin de déterminer d'autres propriétés macroscopiques. Les propriétés thermiques sont

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

déterminées dans la gamme de température de 0 à 3000 K, où le modèle de quasi-harmonique reste entièrement valable.

Le module de compressibilité est une propriété d'un matériau qui définit sa résistance au changement de volume lorsqu'il est comprimé. La figure (IV.24), montre la variation du module compressibilité de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ par rapport à la température à une pression donnée. On peut remarquer que se module est à peu près constant de (0 à 1000 K) pour les trois concentrations et décroît linéairement lorsque la température augmente pour $T > 1000$ K. La compressibilité augmente avec l'augmentation de la température à une pression donnée et à une diminution de pression, à une température donnée. Par exemple à une pression de 300 K et 0 GPa, le module de masse de $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Se$ varie selon l'équation:

$$\begin{cases} B = 6.21 \times 10^{-4}P^2 + 3.634P + 60.234 & (T = 300K) \\ B = -2.2 \times 10^{-8}T^2 + 0.002T + 60.65 & (P = 0GPa) \end{cases} \quad (Zn_{0.75}Mg_{0.25}Se) \quad (IV - 38)$$

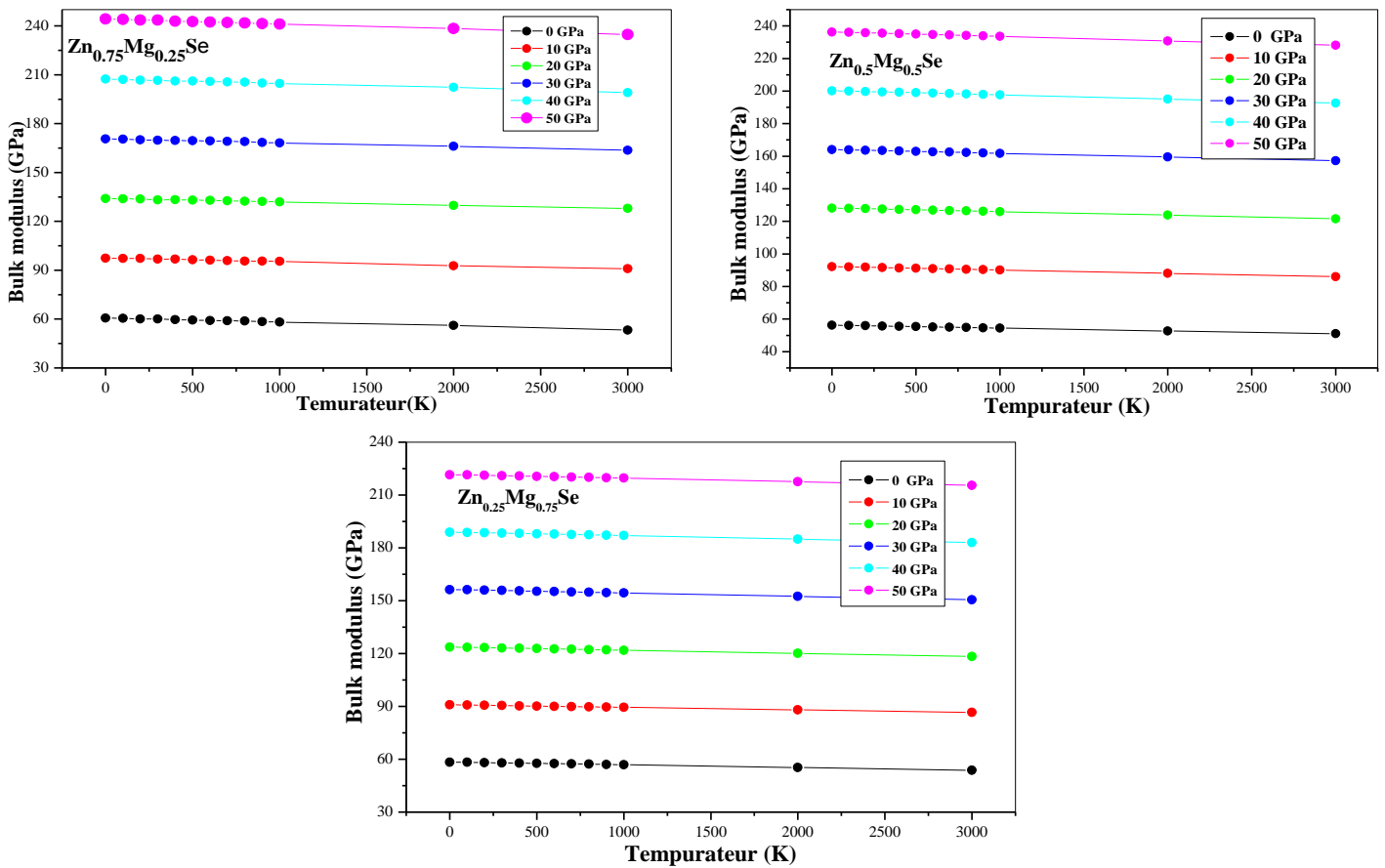


Figure (IV.24): Variation du module de compressibilité en fonction de la température de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ($x=0.25, 0.5$ and 0.75) pour différentes pressions.

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

La capacité calorifique est la quantité d'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température. La variation des capacités calorifiques C_v par rapport à la température aux pressions 0, 20, 40 et 60 GPa est illustrée sur la figure (IV-25), à basse de température de 0 à 250 K, les C_v augmentent exponentiellement (T^3) et la différence entre eux n'est pas très importante. À haute température ($T > 500$ K), la capacité calorifique (C_v) obéisse tend à la limite Petit et Dulong, qui est commune à tous les solides à haute température [45-32]. À haute température, le C_v tend à s'approcher de $49,34 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour les trois concentrations $x = 0,25, 0,5$ et $0,75$, d'autre part, les capacités calorifiques C_v pour le matériau parent ZnSe et MgSe sont $49,63$ et $49,26 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ respectivement. À une pression de 300 K et 0 GPa, un ajustement polynomial de troisième ordre de (C_v-T-P) pour le capacité calorifique de $\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Se}$ varie selon l'équation:

$$\begin{cases} C_v = -9.25 \times 10^{-7} P^3 + 1.534 P^2 - 0.05 P + 48.79 & (T = 300\text{K}) \\ C_v = 1.03 \times 10^{-8} T^3 - 5.27 \times 10^{-5} T^2 + 0.074 T + 22.69 & (P = 0\text{GPa}) \end{cases} \text{ (Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Se) (IV - 39)}$$

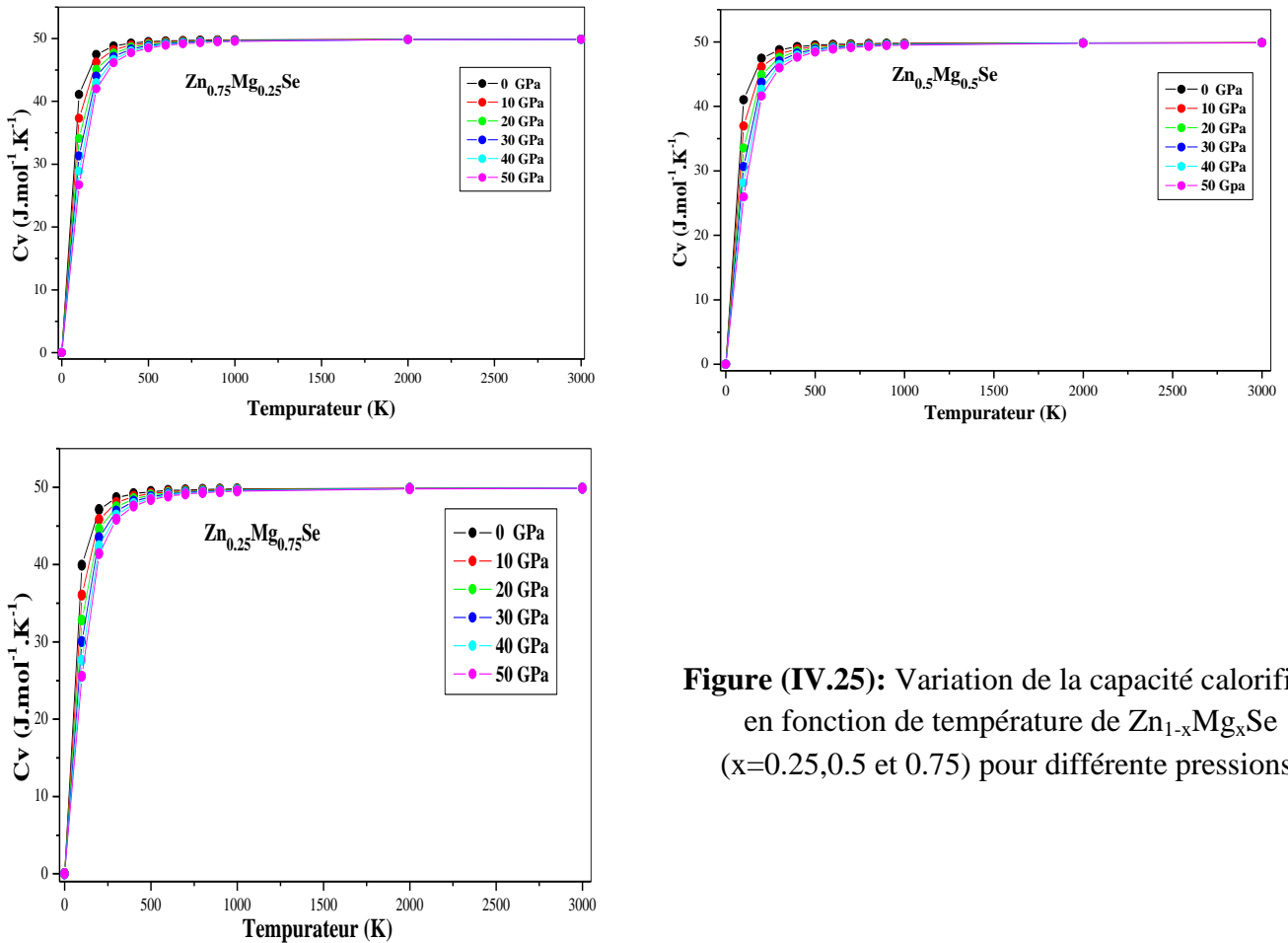


Figure (IV.25): Variation de la capacité calorifique en fonction de température de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) pour différentes pressions.

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

Le coefficient d'expansion mesure l'augmentation relative du volume d'un système. Quand est un seul paramètre, habituellement la pression ou la température, mais aussi la concentration est plus variée. Les variations de la dilatation thermique (α), en fonction de la température à diverse pressions, sont représentées sur la figure (IV.26) pour $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ($x = 0,25,0.5$ et 0.75), nous constatons à basse température, α augmente rapidement avec la température à zéro pression. La pente de la dilatation thermique α diminue progressivement à des températures plus élevées à toutes les pressions sauf à $P = 0$. Il convient de noter que le coefficient de dilatation thermique α diminue avec l'augmentation de pression. Par exemple :

$$\alpha(x = 0,75) < \alpha(x = 0,5) < \alpha(x = 0,25) < \alpha(x = 0) < \alpha(x = 1)$$

À 300 K et 0 GPa de pression, un ajustement polynomial de troisième ordre de (α -T-P) pour le coefficient de dilatation de $Zn_{0,75}Mg_{0,25}Se$ varie selon l'équation:

$$\begin{cases} \alpha = -1.06P^3 + 116,486 - 4776,017P + 121711,766 (T = 300K) \\ \alpha = 2.59 \times 10^{-5}T^3 - 0,132T^2 + 191,459T + 56243,703 (P = 0GPa) \end{cases} (Zn_{0,75}Mg_{0,25}Se) \text{ (IV-40)}$$

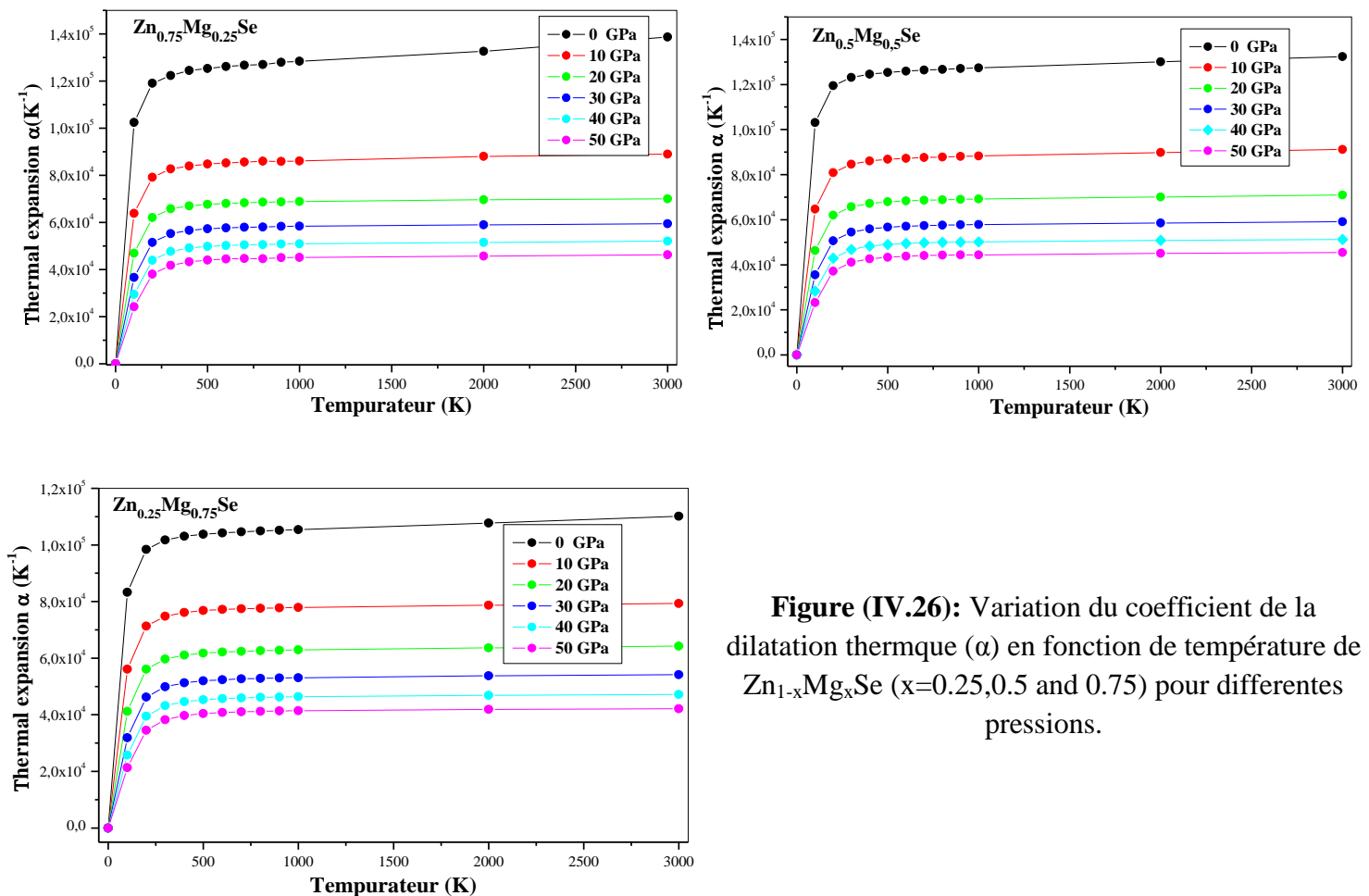


Figure (IV.26): Variation du coefficient de la dilatation thermique (α) en fonction de température de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ($x=0.25,0.5$ and 0.75) pour différentes pressions.

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

En thermodynamique classique, l'entropie est une fonction d'état : elle peut être interprétée comme la mesure du degré de désordre d'un système au niveau microscopique, plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, liés entre eux. La figure (IV.27) montre une lente augmentation de la variation de l'entropie (S) en fonction de la température pour différentes pressions de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour les trois concentrations (0.25,0.5,0.75), une lente augmentation de l'entropie pour des faibles températures, au-delà de $T > 1000$ K, l'entropie croît rapidement et diminue avec la pression, l'entropie est plus sensible à la température et la pression.

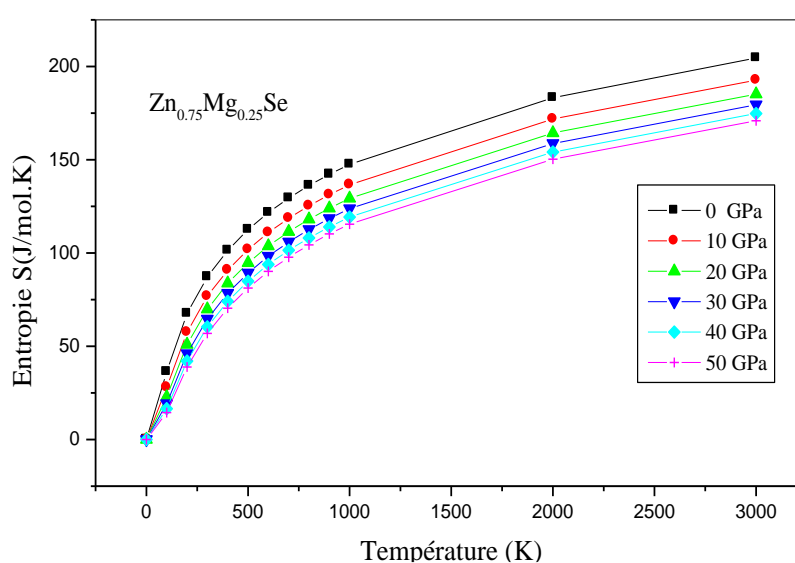


Figure (IV.27.a): Variation de l'entropie (S) en fonction de la température de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ($x=0.25$) pour différentes pressions.

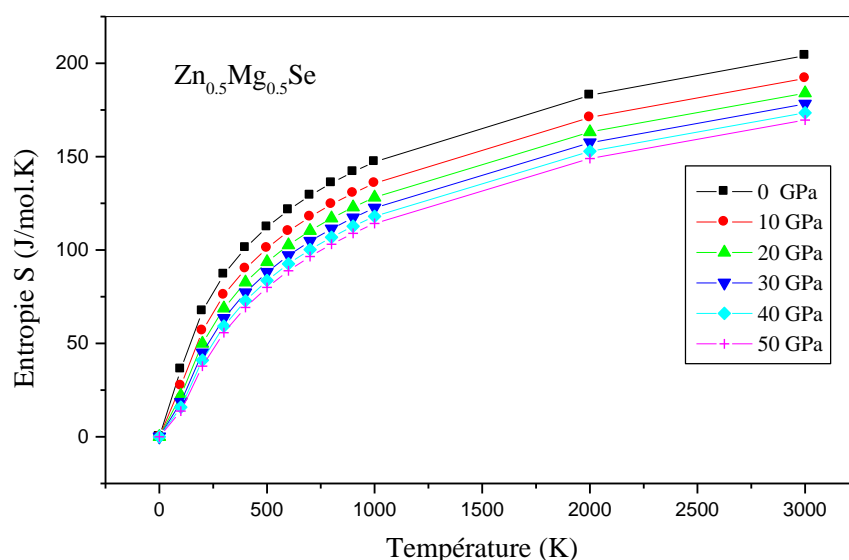


Figure (IV.27.b): Variation de l'entropie (S) en fonction de la température de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ($x=0.5$) pour différentes pressions.

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

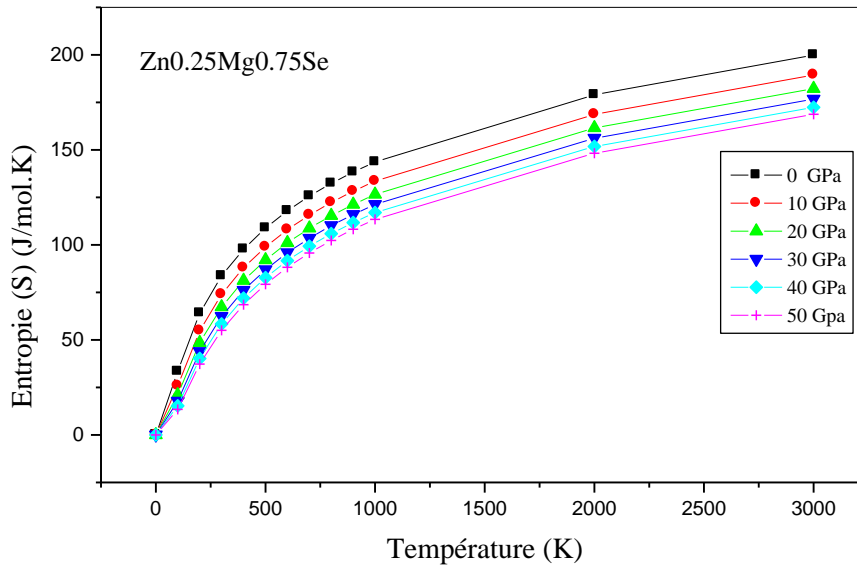


Figure (IV.27.c): Variation de l'entropie (S) en fonction de la température de Zn_{1-x}Mg_xSe (x=0.75) pour différentes pressions.

IV.7.7. Propriétés thermoélectriques de l'alliage Zn_{1-x}Mg_xSe

Sur la base de la théorie semi-classique de Boltzmann combinée à des approximations de bande rigide et de temps de relaxation constant, nous avons calculé les caractéristiques thermoélectriques telles que le coefficient de seebeck **S**, la conductivité électrique **σ** et le facteur de puissance **PF** avec un maillage de 15000 points k en utilisant le code BolzTraP 2 [46]. Les semi-conducteurs II-IV dopés avec des métaux de transition sont considérés comme des matériaux promoteurs pour des applications thermoélectriques pour convertir la chaleur résiduelle en électricité. La performance thermoélectrique d'un matériau se mesure par un ZT (facteur de mérite) élevé, et donc un grand facteur de puissance et une faible conductivité thermique ($\kappa = \kappa_L + \kappa_e$, avec κ_e est la contribution électronique). Le facteur de puissance et la conductivité thermique sont liés par le coefficient Seebeck. Ces deux paramètres en termes de température (T) et de potentiel chimique (μ) sont donnés par les expressions suivantes :

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (IV - 41)$$

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (IV - 42)$$

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

$$k_{\alpha\beta}^e(T, \mu) = \frac{1}{\Omega e^2 T} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (IV - 43)$$

Avec :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{e^2}{N} \sum_{i,k} \tau_{i,k} v_{\alpha}(i, k) v_{\beta}(i, k) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k}) \quad (IV - 44)$$

où α et β représentent les indices tensoriels. Les symboles $\varepsilon(k), \tau(k), v(k), f, e$ et Ω représentent respectivement l'énergie de bande, le temps de relaxation, la vitesse de bande, la fonction de Fermi, la charge électronique et le volume de la cellule.

Le facteur de puissance et le facteur de mérite s'expriment comme suit :

$$PF = \sigma S^2 \quad (IV - 45)$$

$$ZT = \frac{PF}{\kappa_L + \kappa_e} T \quad (IV - 46)$$

Dans la figure (IV.28), nous avons tracé le coefficient Seebeck pour les trois concentrations à quatre températures arbitraires ($T = 300, 400, 500$ et 600 K). Les deux pics de S sont également pour les deux types de porteurs de charge (positif pour le type n et négatif pour le type p).

Une légère augmentation de l'amplitude de la valeur maximale de S avec la température est observée pour les trois concentrations. Cette situation est évoquée lorsque $\mu - \varepsilon_f \sim 0$, suite à cette tendance $S \sim 0$, du fait de la concentration de dopage qui devient plus importante. Les valeurs maximales de $|S|$ à $T = 500$ K sont $1,4419$ mV/K, $1,58363$ mV/K et $1,50483$ mV/K pour $x = 0,25, 0,5$ et $0,75$, respectivement. A température ambiante, le coefficient Seebeck $|S|$ pour la concentration $x=0,125$ et $0,25$ est en bon accord avec le semi-conducteur hôte ZnSe (voir tableau IV.18)

Les écarts de conductivité électrique (σ/τ) avec $\mu - \varepsilon_f$, et à quatre températures sont présentés dans la figure (IV.29) complémentaire. Nous avons observé la même tendance de (σ/τ) et T pour les trois concentrations $0,25, 0,5$ et $0,75$. Une bonne performance thermoélectrique nécessite une conductivité électrique élevée, il est clair qu'à $T = 300$ k, le σ/τ est le plus élevé au voisinage de EF. Une température élevée (T) provoque une augmentation de la mobilité, et par conséquent une augmentation significative de la diffusion des porteurs se produit, conduisant à une réduction de la conductivité électrique.

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

A partir de la figure (IV.29) supplémentaire, nous avons montré que la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) dépend du potentiel chimique à une certaine valeur de la température. On observe une tendance significative de (κ_e/τ) avec la température. L'amplitude maximale de (κ_e/τ) est trouvée pour le potentiel chimique positif, où les électrons sont porteurs majoritaires. Le (κ_e/τ) max est égal à **3,63417x10¹⁵** w/mks pour la concentration $x = 0,25$ à température ambiante. Ainsi, nous concluons que nos résultats sont en bon accord par rapport aux valeurs trouvées par B. Derkowska-Zielinska et al, [51], avec un écart de 10,15 %. pour des $\mu - \epsilon_f$ compris entre -0,05 et 0,05, le (κ_e/τ) est très faible ce qui conduit à un facteur de mérite ZT très élevé.

Nous présentons dans la figure 5 supplémentaire, les facteurs de puissance pour le ZnSe substitué par Mg à trois concentrations en fonction de ($\mu - \epsilon_f$) dans la gamme de 300 à 600 K avec un intervalle de température de 100 K.

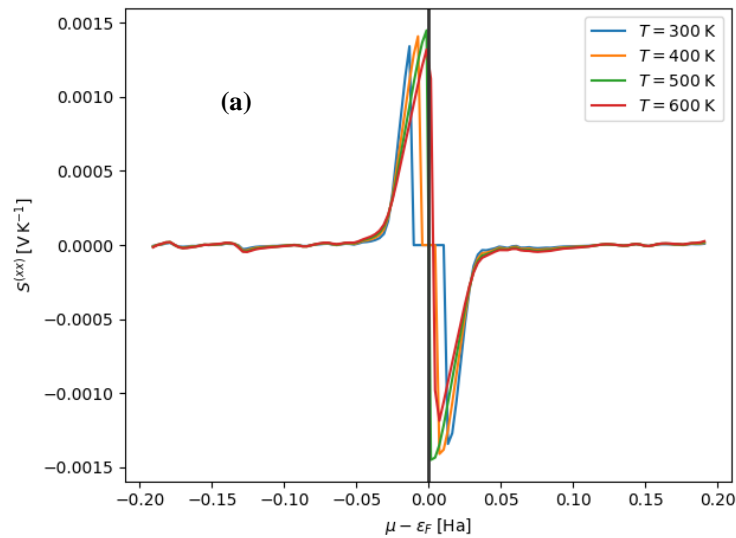
La meilleure performance thermoélectrique se trouve à la température $T = 600$ K, où le PFmax atteint la valeur de **657,649 GWm⁻¹ K⁻² s⁻¹** en unités de τ pour une concentration $x = 0,75$ de Mg. Par exemple, si l'on a choisi un temps de relaxation usuel $\tau = 10^{-14}$ s [48], l'idée de base est que l'approximation du temps de relaxation déterminant la conductivité électrique ne s'écarte pas beaucoup de l'échelle d'énergie kBT [49], la valeur maximale de PF égal à $6,57 \times 10^{-3} / \text{Km}^2$. On remarque que la valeur du facteur de puissance montre un bon accord qualitatif par rapport à la famille des matériaux de type Heuslers. Nos résultats indiquent un taux élevé de performance thermoélectrique. La performance thermoélectrique du matériau est évaluée par le calcul du facteur de mérite. La figure (IV.30) montre la variation de ZT avec un potentiel chimique pour quatre températures arbitraires. Le ZT atteint une valeur maximale égale à 0,9968 à température ambiante pour la concentration $x = 0,25$, ce qui correspond à un potentiel chimique $\mu - E_F = -0,145$ eV et 0,133 eV, respectivement. Cette valeur ZT augmente légèrement lorsque Mg est ajouté au semi-conducteur hôte. Nous remarquons que ZT diminue lorsque T est élevé. Les matériaux à bonnes composantes thermoélectriques sont associés à une valeur proche de l'unité ($ZT=1$). Un grand ZT se compose d'une grande valeur de S, ρ et d'une petite valeur de conductivité thermique (κ). Cette tendance est loin de la réalité en raison de la difficulté de contrôler les trois paramètres en même temps. Le tableau (IV.8) illustre quelques valeurs du coefficient thermique à température ambiante. on remarque que l'intégration de Mg dans le cristal massif ZnSe a un effet considérable pour améliorer le facteur de puissance et par conséquent le ZT, puisque nous avons relevé le ZT de

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

près de 50% par rapport à la valeur trouvée dans la littérature ($ZT=0.021[50]$) . Selon les valeurs trouvées, lorsque le semi-conducteur hôte devient riche en Mg, ses performances thermiques sont très bonnes.

Tableau (IV.18) : Conductivité électrique, coefficient Seebeck, facteur de puissance et facteur de mérite à 300K pour de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ($x=0.25,0.5,0.75$) à 300K.

$Zn_{1-x}Mg_xSe$	$\sigma(10^4 \text{ Sm}^{-1})$	$S(\mu\text{V K}^{-1})$	$PF(10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2})$	ZT
$x = 0$ (ZnSe)		178[47]	1.48[50]	0.021[50]
$x = 0.125$		141.6	1.82	0.9956
$x = 0.25$	3.2016	161.32	1.2375	0.9968
$x = 0.5$	4.9332	213.58	0.729	0.997
$x = 0.75$	5.8334	264.944	1.7525	0.998



CHAPITRE VI : Résultats et discussions

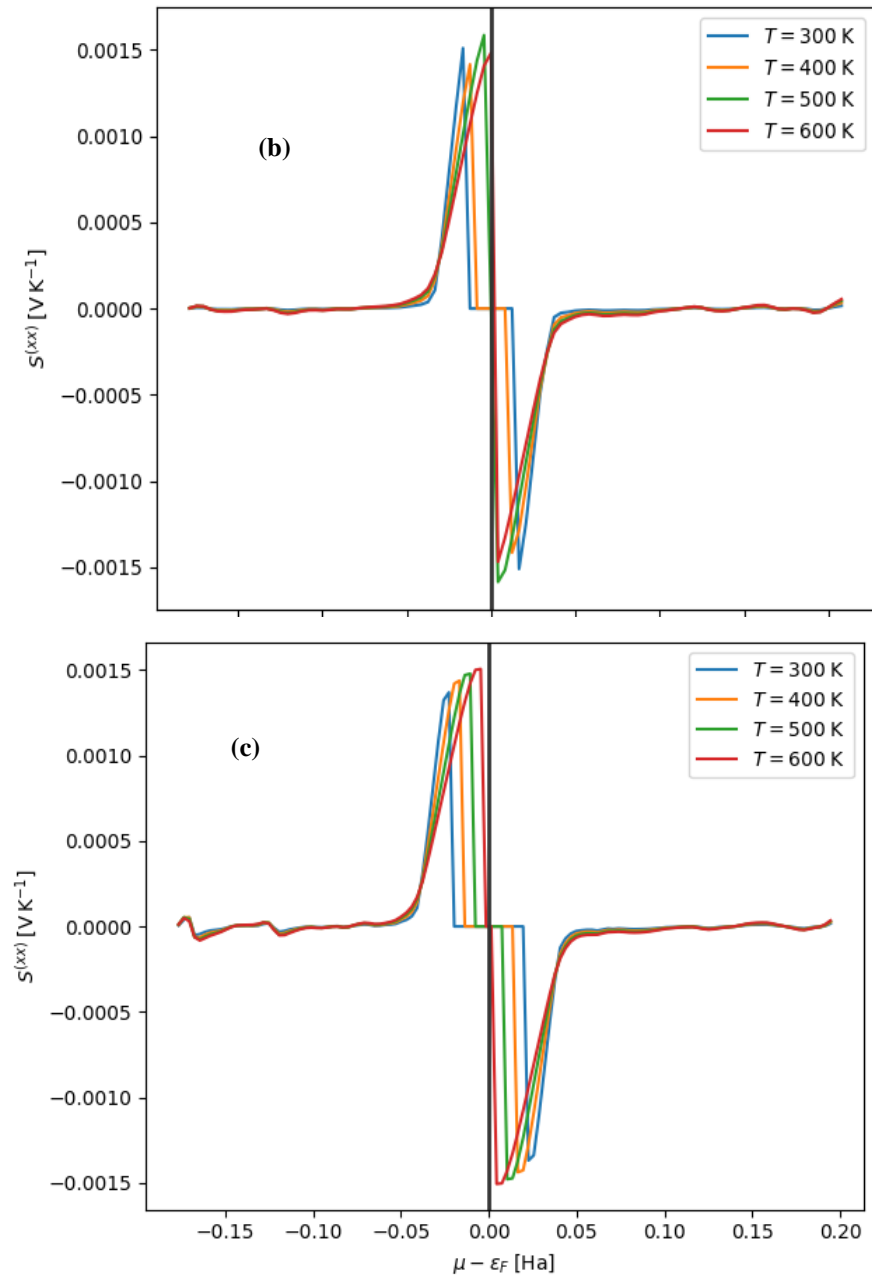
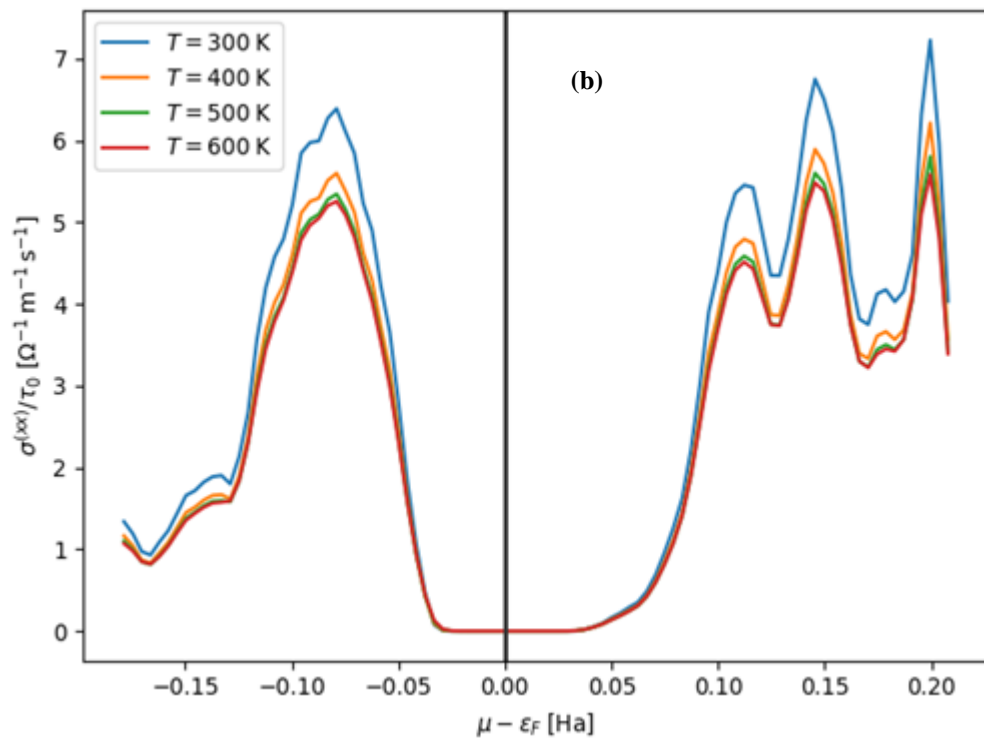
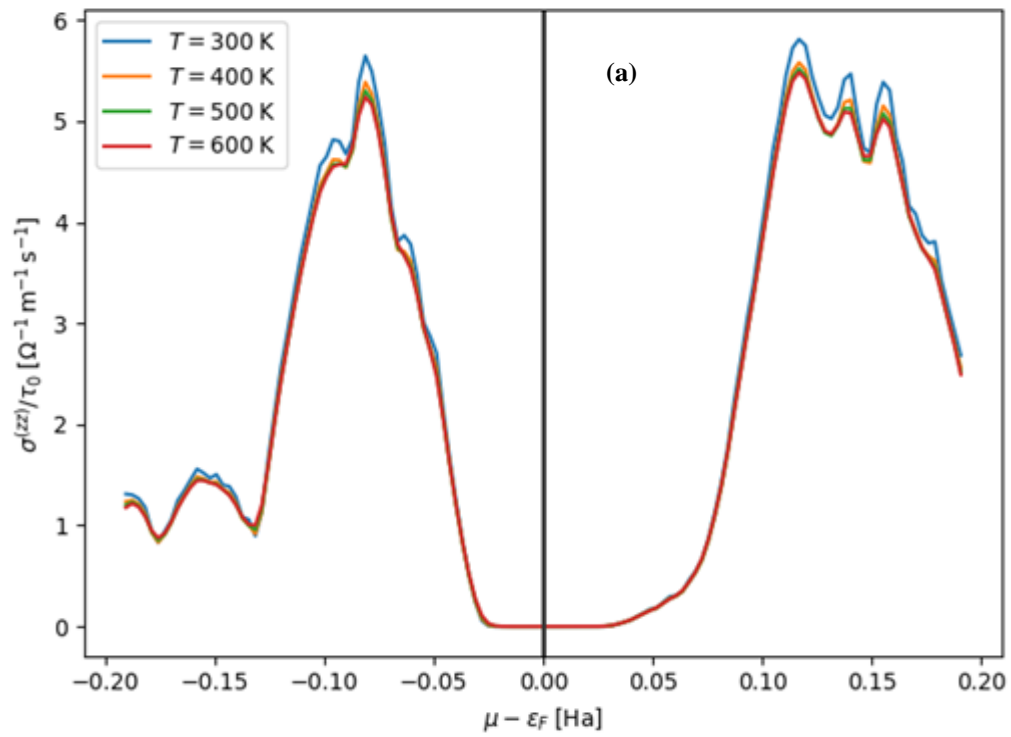


Figure (IV.28): Variation du coefficient Seebeck (S) en fonction de potentiel chimique de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour différentes concentrations x ($x=0.25, 0.5, 0.75$).

CHAPITRE VI : Résultats et discussions



CHAPITRE VI : Résultats et discussions

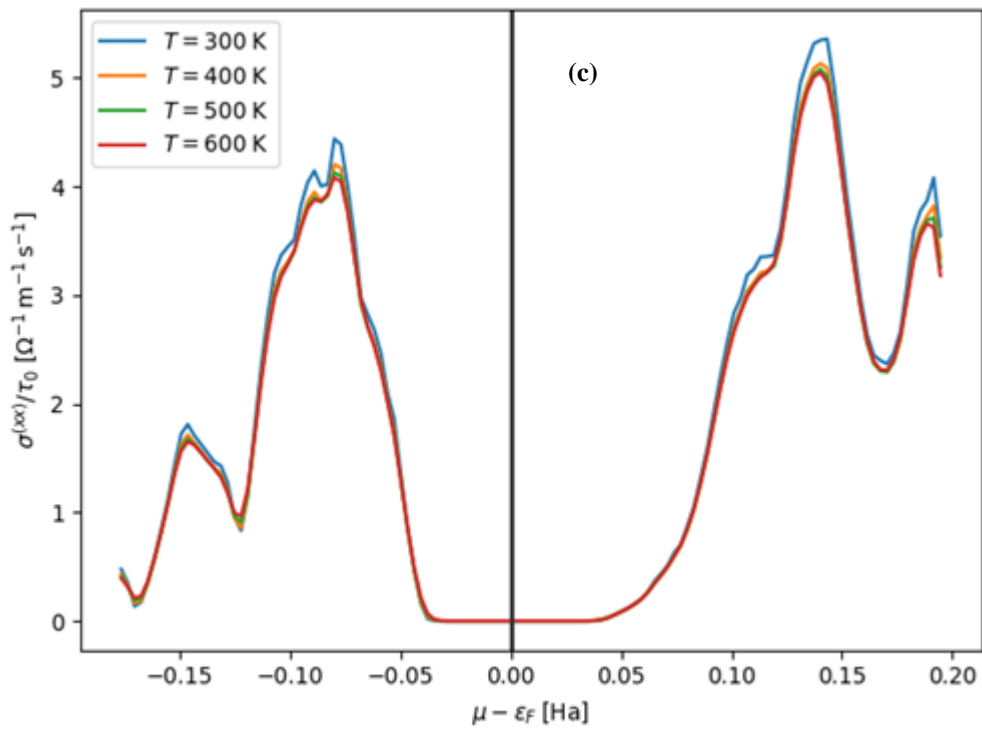
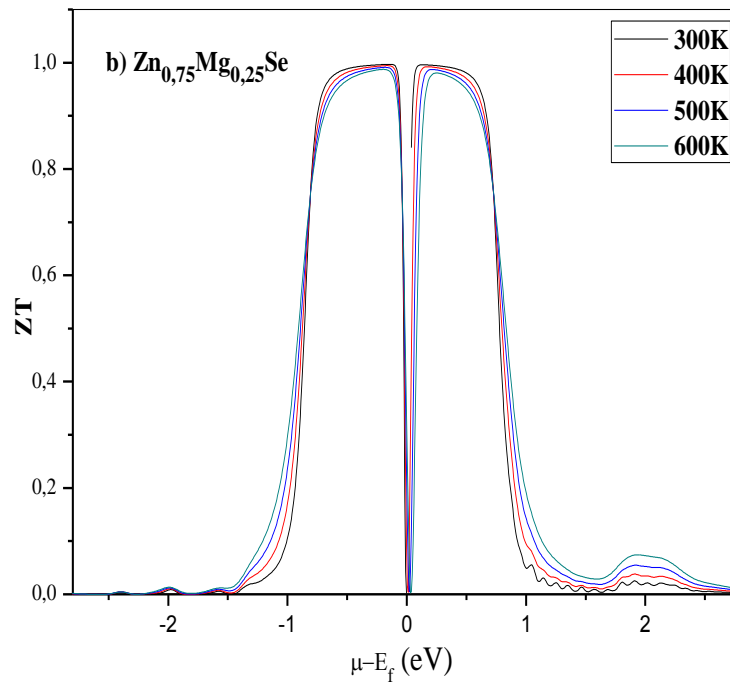


Figure (IV.29): Variation de la conductivité électrique (σ/τ) en fonction de potentiel chimique de Zn_{1-x}Mg_xSe pour différentes concentrations x (x=0.25, 0.5, 0.75).



CHAPITRE VI : Résultats et discussions

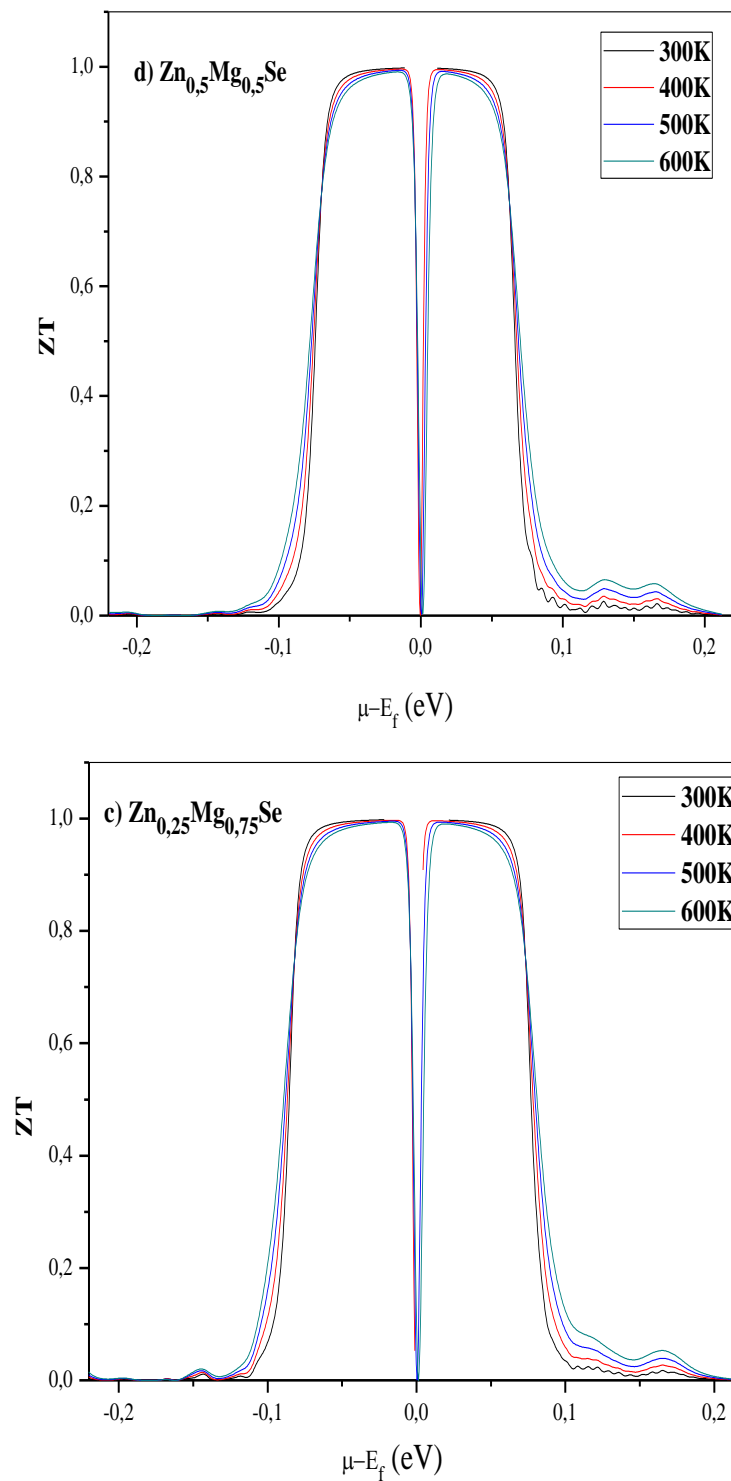


Figure (IV.30): Variation du facteur de mérite en fonction de potentiel chimique de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ pour différentes concentrations x ($x=0.25, 0.5, 0.75$).

Bibliographie

Bibliographie

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review A*, vol.140, no. 4, pp. oA1133–A1138, (1965).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.* vol 136. Pp 864-871. (1964)
- [3] For a review, "see *Théorie of the Inhomogeneous Electron Gas*" (eds.Lunqvist,S. and march,S.H.).Plenum, New York, (1983).
- [4] Perdew JP,Wang Y. *Phys Rev B*.46:pp 12947. (1992)
- [5] F. D. Murnaghan, "the Compressibility of Media under Extreme Pressures", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*,Vol. 30 pp. 244-247, (1944).
- [6] D.Rached,N.Benkhetou, B.Soudini, B.Abbar, N.Sekkal, M. Driz, *Phys.Star.Sol.(b)* pp 240-565.(2003).
- [7] S.Duran. S. Bago. H.M.Tutuncu. G.P. Srivastava. *Phys. Rev. B* 73 pp201-205.(2006).
- [8] A.L.Ruoff.Ti.Li.A.C.Ho.M.F.Pai.H.Luo.R.G.Greene.C.Narayana.J.C.Molstard,S.S.Trail. F.J.Disalvo.P.E.van Camp.*Phys.Rev.Lett*.81 pp 2723. (1998).
- [9] H.Mittendorf,*Z.Phys.Chem*.128 . pp 417. (1927).
- [10] S.G.Lee, K.J.Chang.*Phys.Rev.B*52 pp1918. (1995)
- [11] Lee BH. *J Appl Phys*,41,pp 2988. (1970).
- [12] Jamieson JC, Demarest HH. *J Phys Chem Solids*,41.pp903. (1980).
- [13] Casali RA, Christensen NE. *Solid State Commun*, 108.pp793. (1998).
- [14] G.Kalpana et al/*physica B*222 pp223-228. (1996).
- [15] A.M.Saitaa and S.Baroni,thesis susbentted For the degree of doctor philosophie Théorical Study of Structural Thermodynamic ans electronic propriétés of aquaterray semiconductor alloys (Zn,Mg) (S,Se)
- [16] Z.Charifi,N.Bouerissa/*Matériaux Science and Engineering B*131. pp 162-168. (2006)
- [17] J.Szatkoski,F.Firszt,H.Meczynska, and S.legowski,*Acta.Phys.Pol.A*84.pp531. (1993)
- [18] N.Bouarissa,R.N.West.H.Aourag,*Phys,Stat.Sol (b)* 188.pp723.(1995)
- [19] J.R.Cheliokowsty,M.L.cohen,*Phys.Rev.B*14. pp 556. (1976)
- [20] B.N.Brahimi,A.E.Merad,M.R.Boufatah 561(2008).
- [21] K.kassali.N.Bourrissa,*Mater,Chem.Phys* 76. pp 255. (2002).
- [22] M.Cardona,G.Harbeke,*Phys.Rev.A*137. pp 1467. (1965)
- [23] A.Ebina M.yomamoto,T.Takahaski ,*Phys,Rev.B*6 pp 3786.(1972)

Bibliographie

- [24] A. Bouhamadou, Khenata, F. Zegrar, H. Beltache, A. H. Reshak “Ab-Initio study of structural, electronic, elastic and high pressure properties of barium chalcogenides”. *Computational materials Science*, 38, pp 263-270, (2006).
- [25] N. V. Smith, *Phys. Rev. B* 3, pp1862 (1971).
- [26] H. Ehrenreich, H. R. Philips, *Phys. Rev.* 123, pp1622 (1962).
- [27] P. E. Blochl, O. Jepsen, O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* 49, pp16223 (1994).
- [28] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, pp5188 (1976).
- [29] F. Wooten, *Optical properties of solids*, Academic press, New York, (1972).
- [30] T. Peng and J. Piprek, *Electronics, letters* 32, pp24 (1996).
- [31] Z. Huang, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B*, 47, pp 9449. (1993)
- [32] R. Reddy, *Defence Sci. J.*, 53 (3), pp239. (2003).
- [33] Z. zybowicz m, kozielski m, firszt f, legowski s, meczynska h, szatkowski j, paszkowicz w, *Opto-Electron. Rev.*, 7 (2), pp103. (1999)
- [34] Peng f, fu h.z, yang x.d, *physica b*, 403, pp2851. (2008)
- [35] R. H. Parmenter, *Phys. Rev.* 97, pp587 (1955).
- [36] S. Krishnamurthy, A. Sher and A. B. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 55, pp320 (1985).
- [37] G. P. Srivastava, J. L. Martins and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 31, pp 2561 (1985).
- [38] S-H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 43, pp1662 (1991).
- [39] J. C. Wooley, « *Compound Semiconductors* » edited by R. K. Willardson and H. L. Goering Reinhold, New York, , p.3. (1962)
- [40] J. E. Mgrnard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 34, pp 5992 (1986).
- [41] Z. Charifi, F. EL. Haj Hassan, H. Baaziz, Sh. Khosravizdeh, S. Hashemifer and H. A. Kbarzadeh, *J. P. ys. Condens. Mather* vol 17. pp 7077-7088. (2005).
- [42] Charifiz, Baaziz Hand Bouarissa N. *Mater. Chemi. Phys* 84. pp273. (2004).
- [43] D. Bensaid et al, *Materials Science-Poland*, 32(4), , pp. 719-728. (2014).
- [44] M. Szybowicz et al., *Opto-lectron. Rev.*, 7 (2), pp103. (1999).
- [45] Y. Duan, H. Shi, Lixia Qin, *Phys. Lett. A* 372 .pp 2930. (2008).
- [46] Georg K. H. Madsen, Jesús Carrete, Matthieu J. Verstraete, *Computer Physics communications*, Volume 231, October 2018, Pages 140-145
- [47] J. Ding, C. Liu, L. Xi et al, *Journal of Materiomics* 7 (2021) 310-319
- [48] Wei Chen & all *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4414-4426
- [49] D. J. Singh, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, 81, 1–6.
- [50] B. K. Reddy, M. M. Reddy, R. Venugopal, and D. R. Reddy, *Radiation Effects and Defects in Solids* 145, 133–142 (1998).

Bibliographie

[51] B. Derkowska-Zielinska & all *Materials Chemistry and Physics* 186 (2017) 541e545

Conclusion générale

Pour arriver à concrétiser notre objectif, tout d'abord on va souligner l'intérêt et l'originalité de notre travail par cette conclusion. Pour cela, on va citer les différents points qu'on a traités avec les déductions correspondantes montrant ainsi l'intérêt et la nouveauté.

Nous avons effectué une étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaire II-VI, ZnSe, MgSe et leur alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe$ dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) type ab-initio, par la méthode FP-LMTO, et FP-LAPW pour différentes phases en utilisant deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

La première partie nous l'avons consacré aux propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des deux composés ZnSe, MgSe à base Sélénium (paramètre du réseau, module de compressibilité, et sa dérivée, gap, indice de réfraction, module de dilatation...), dans les deux phases Zinc-blend et Rock-salt. Les calculs obtenus montrent que les deux binaires ZnSe, MgSe cristallisant dans la phase Zinc blende et Rock-salt respectivement, et sous l'effet d'une pression hydrostatique, nous avons déduit que le MgSe subit une transition de phase vers une nouvelle phase (Zinc-blende), cette transition apparait autour de 5.43GPa. Pour les paramètres du réseau et le module de compressibilité et sa dérivée, une bonne concordance de nos résultats avec les données expérimentales et théoriques, mais légèrement sont tous sous estimés par rapport au données expérimentaux, à cause de l'utilisation de la LDA

D'un côté, notre calcul sur la structure électronique de MgSe et ZnSe, indique la présence d'un gap fondamental indirect pour MgSe ($\Gamma \rightarrow x$) et un gap direct pour ZnSe ($\Gamma \rightarrow \Gamma$). Ces résultats sont en accord avec ceux de Baaziz et Ameri. Ensuite nous avons calculé les densités d'états totales et partielles (DOS) des deux binaires MgSe et ZnSe. Nous avons pu distinguer deux régions de valence importantes, une première région au voisinage de l'origine, due à une participation forte de l'orbitale p, et plus profonde pour l'orbitale s. La seconde est la bande de conduction qui résulte d'une présence majoritaire de l'orbitale p.

Pour étudier le comportement des matériaux MgSe, ZnSe vis-à-vis de la lumière, nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique et l'indice de réfraction. L'analyse de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ confirme l'existence d'un gap d'énergie

Conclusion générale

entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point Γ . Nos calculs montrent une caractérisation du binaire ZnSe par sa richesse du spectre d'absorption par rapport MgSe.

Un autre point important que nous avons abordé dans ce travail a été de calculer les propriétés thermodynamiques (module de compression, capacité calorifique, l'entropie...) sous l'effet de la température et pour différentes pression des deux composés ZnSe, MgSe, dans les deux phases Zinc blende et Rock-salt respectivement

Notre contribution à l'étude de ces matériaux ZnSe, MgSe, n'est que le début pour étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques de leur alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pour les trois concentrations ($x = 0,25, 0,5$ et $0,75$). Pour ce qui est de l'étude des propriétés structurales de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe$, nous avons calculé le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée première, pour les trois concentrations ($x=0,25, 0,5, 0,75$) cela pour la structure Zinc Blende. Selon la loi de Vegard, on na trouvé des variations presque linéaire pour les paramètres des réseaux et module de compressibilités en fonction des concentrations ($0 < x < 1$).

La méthode FP-LMTO s'avère être puissante pour prédire les propriétés électroniques de notre alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe$. Ce matériau étudié est trouvé être un semi-conducteur à gap direct pour les trois concentrations ($0,25, 0,5, 0,75$). Nous avons utilisé la technique de Zunger pour étudier l'origine du bowing optique pour les trois concentrations, on note que la relaxation structurale est forte pour les trois concentrations, il devient clair que la contribution de relaxation structurale est plus importante que celle de l'échange de charge et déformation volumiques. Ces propriétés restent un outil puissant pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques.

Pas ailleurs notre composé possède des propriétés optiques, nous avons décelé à partir des schémas de bandes les différentes transitions optiques responsables de l'apparition des différentes structure sur la courbe de la partie imaginaire et réelle de la constante diélectrique. Nous avons également étudié la variation de la constante diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de la concentration x , on remarque une diminution de ces deux facteurs avec l'augmentation de la teneur en Mg, tandis que l'écart de bande augmente. Les résultats obtenus sont prédictifs et servent de bonnes références pour de futurs travaux expérimentaux

Conclusion générale

Le calcul des propriétés thermodynamiques de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ basé sur le modèle quasi harmonique de Debye, certaines quantités thermodynamiques basiques telles que le module de compressibilité, la capacité thermique spécifique, le coefficient de dilatation thermique et l'entropie en fonction de la température sont calculés à la pression de 0 à 50GPa et à la température de 0-3000 K pour les trois concentrations $x = 0,25, 0,5$ et $0,75$. On achève cette thèse par un étude des caractéristiques thermoélectriques qui s'appui sur la théorie semi-classique de Boltzmann combinée à des approximations de bande rigide et de temps de relaxation constant, telles que le coefficient de seebeck S , la conductivité électrique σ et le facteur de puissance PF . Une bonne performance thermoélectrique nécessite une conductivité électrique élevée, où la meilleure performance thermoélectrique se trouve à la température $T = 600$ K, le PF_{max} atteint la valeur de **$657,649 \text{ GWm}^{-1} \text{ K}^{-2} \text{ s}^{-1}$** pour une concentration $x = 0,75$ de Mg. L'analyse de nos résultats confirme l'importance de ces alliages pour les applications optoélectroniques, ce qui donne la possibilité de réaliser des diodes laser à hautes performances. On peut conclure aussi que :

- Les composées binaires ont acquis une importance considérable. Ils sont à la base de tous les composants optoélectroniques directement ou indirectement.
- Les composés binaires sont utilisés plus comme base pour les composés ternaires et quaternaires et pour réaliser les hétérojonctions.

Malgré nos minutieuses recherches, La fiabilité de nos résultats montre que ces méthodes restent un outil adéquat, efficace et puissant pour le calcul des propriétés des matériaux.

Conclusion générale

Résumé

L'objectif de cette thèse de faire une étude des propriétés structurales et électroniques, optiques, thermodynamiques, et thermoélectriques des deux binaire ZnSe, MgSe et leur alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe$. Cette étude s'appuiera sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par deux l'approximation (LDA) et (GGA). Les paramètres structuraux sont déterminés par l'équation de Murnaghan. D'après les résultats nous constatons que notre matériau $Zn_{1-x}Mg_xSe$ est un semi-conducteur de gap direct, nous avons aussi calculé et expliquer les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction et fonction diélectrique, les calculs des propriétés thermodynamiques basées sur l'approximation quasi-harmonique de Debye. Notre travail a été enrichi par l'étude de certaines propriétés thermoélectriques telles que, coefficient Seebeck, facteur de puissance...etc, ce qui donne la possibilité de réaliser des diodes laser à hautes performances. Une cohérence a été montrée entre nos résultats et ceux d'autres calculs théoriques et d'autres données expérimentales.

Mots clés : MgSe; ZnSe; LDA;GGA ; Alliage; Murnaghan; propriétés; Debye.

الملخص :

الهدف من الأطروحة هو القيام بدراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية والضوئية و الترموحرارية للمركبات الثنائية ZnSe, MgSe, والثنائية $Zn_{1-x}Mg_xSe$. هذه الدراسة تركز على نظرية DFT باستعمال تقريب كثافة الموضع (LDA) و (GGA). تحديد الخصائص البنيوية تم باستخدام معادلة مورناغان. وفقا لنتائج الخصائص الالكترونية نستنتج ان $Zn_{1-x}Mg_xSe$ عبارة عن شبه ناقل ذو فجوة مباشرة قمنا أيضا بحساب وشرح الخصائص الضوئية مثل معامل الانكسار. اما فيما يخص حساب الخصائص الترموحرارية تم بالاعتماد على نموذج شبه توافقي يسمى دباي. تم اثراء عملنا من خلال دراسة بعض الخصائص الكهروحرارية على سبيل المثال معامل سيببيك ، عامل القدرة... الخ. تم تصنيف هذه المواد كمواد واعدة لصناعة المكونات البصرية و الالكترونية. وقد لوحظ تناسق بين نتائجنا و الحسابات النظرية و غيرها من الحسابات التجريبية الأخرى.

الكلمات المفتاحية: MgSe; ZnSe; LDA; GGA ; خليط ; الخصائص; دباي. مورناغان.

Abstract :

The objective of this thesis is to study the structurals, electronics, optics, thermodynamics and thermoélectriques properties of two ZnSe, MgSe, binary and $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ternary alloys. This study will be based on the functional theory of density (DFT). The exchange and correlation energy is described by two approximations (LDA) and (GGA). The structurals parameters are determined by the equation Murnaghan. From the results we find that the our material $Zn_{1-x}Mg_xSe$ is semi-conducteur have direct gap, we also calculate and explain the optical properties such as refractive index and dielectric function. For the calculations of the thermodynamic properties is based on the quasi-harmonic model of Debye. Our work has been enriched by the study of some thermoelectric properties, for example, Seebeck coefficient, power factor...etc. This material is selected as promising materials for the manufacture of optoelectronic compounds. A consistency has been shown between our results and those of other theoretical calculations and other experimental data.

Keywords: MgSe; ZnSe; LDA; GGA ;Alloys; properties;; Debye; Murnaghan.