

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté de Sciences de la Matière

Mémoire

Présenté par

AIT MOUMEN Hadjer

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Génie de Matériaux

Sujet :

Etude des propriétés structurales et électroniques de l'alliage
 $Be_xZn_{1-x}S$ par la méthode ab initio

Soutenue le 31 Mai 2016

Devant le jury:

Mr A.Belarbi

Pr

Président

Mr D.Senouci

MCA

Examineur

Mr A.ADJEDJ

MCB

Directeur de Mémoire

Année universitaire : 2015-2016

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de recherches, Mr. ADJEDJ AZEDDINE, pour sa patience, et surtout pour sa confiance, ses remarques et ses conseils, sa disponibilité et sa bienveillance.

Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je voudrais également remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour toutes leurs remarques et critiques

Je tiens aussi à remercier tout le personnel et les enseignants du département pour leur soutien inestimable.

A tous mes enseignants qui m'ont initié aux valeurs authentiques, en signe d'un profond respect et d'un profond amour !!!

Merci à vous tous

DEDICACES

Je dédie ce travail à ...

La mémoire de mon Père.

Mes très chères mères FATIHA ET DALILA

Affables, honorables, aimables : vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'avez pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Vos prières et vos bénédictions m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous mérites pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

Mon très cher frère

Mon cher frère qui m'est le père et la mère, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous.

Mon ange gardien et mon fidèle accompagnant dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse.

Mes chères sœurs FATIMA, AMIRA, CELIA et RACHA

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous.

*Vous êtes toujours dans mon cœur. Je vous remercie pour votre hospitalité sans égal et votre affection si sincère.
Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

Mon cher et dynamique professeur assistant

SAHRAOUI ABDELKADER

Un remerciement particulier et sincère pour tous vos efforts fournis.

Vous avez toujours été présent.

Que ce travail soit un témoignage de ma gratitude et mon profond respect.

*Mes chers amis NABILA, DALILA, HOCINE et
WALID*

Et mes chers collègues

Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des frères, sœurs et des amis sur qui je peux compter.

En témoignage de l'amitié qui nous unie et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : généralités sur les semi-conducteurs

Introduction

I Généralités sur les semi-conducteurs.....1

I.1.1 Différents types de Semi conducteurs.....1

I.1.1.1 Semi conducteur intrinsèque.....1

I.1.1.2 Semi conducteur extrinsèque.....1

I.1.1.2.a Semi conducteur Type n.....1

I.1.1.2 .b Semi conducteur Type p.....2

I.1.2 Gap direct et gap indirect.....2

I.2 Les semi-conducteurs II-VI.....3

I.2.1 Classification des alliages.....4

I.2.1.1 Les semi-conducteurs binaires.....4

I.2.1.2 Les alliages ternaires.....4

I.2.1.3 Alliage quaternaire.....4

I.2.2 Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI.....5

I.2.2.1 Structure cristalline.....5

I.2.2.1.1 Structure de blende.....5

I.2.2.1.2. Structure wurtzite.....6

I.2.2.2 la constante de maille et le bande interdite.....6

I.2.2.3 Première zone de Brillouin.....8

I.2.2.3.1 Les points de haute symétrie.....8

I.2.2.3.2 Les lignes de haute symétrie.....9

I.2.3 Propriétés électroniques.....9

Chapitre II : méthode de calcul

II.1 Théorie de la densité fonctionnelle.....11

II.1.1 Introduction.....11

II.1.2 Problématique.....11

II.1.3. Approximation de Born-Openheimer.....12

II.1.4 Approximation de Hartree.....13

II.1.5	Approximation Hartree-Fock.....	14
II.1.6	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	16
II.1.6.1	Théorème de Hohenberg et Kohn.....	16
II.1.6.2	Equations de Kohn et Sham.....	17
II.1.7	La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	19
II.1.7.1	Approximation de la Densité locale (LDA).....	19
II.1.7.2	Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation).....	20
II.2	La méthode de calcul FP-LMTO.....	20
II.2.1	Introduction.....	20
II.2.2	L'approximation Muffin-Tin (MT).....	21
II.2.3	Instruction de base.....	21
II.2.3.1	Fonction de base.....	22
II.2.4	Sphères muffin-tin.....	23
II.2.4.1	Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs.....	24
II.2.5	Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions».....	26
II.2.5.1	Propriétés de base.....	26
II.2.5.2	Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	27
II.2.5.3	Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel.....	28
II.2.6	Augmentation dans la méthode.....	30
II.2.7	Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD).....	31
II.2.8	La contribution d'échange et de corrélation.....	31
II.2.9	Les fonctions d'ondes.....	32
II.2.10	Calcul de la densité de charge.....	33
II.2.10.1	Densité du cœur.....	33
II.2.11	Harmoniques sphériques.....	33
II.2.12	Le cycle auto-cohérent.....	34
II.2.13	Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	36
Chapitre III : résultats et discussions		
	Introduction.....	37
III.1	Composés binaires.....	37
III.1.1	Détail de calcul.....	37
III.1.2	Propriétés structurales.....	39

III.1.2.1 Propriétés Structurales de Sulfure de Zinc.....	39
III.1.2.2 Propriétés Structurales de Sulfure de Béryllium.....	43
III.1.3 Les propriétés électroniques.....	47
III.1.3.1 Structure de bandes électroniques.....	47
III.1.3.2 Les densités d'états totales de <i>BeS</i> et <i>ZnS</i>	49
<i>III.2 Alliages ternaires</i>	<i>51</i>
<i>III.2.1 Théorie des alliages</i>	<i>51</i>
III.2.2 La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages Semi-conducteurs $AB_{1-x}C_x$	51
III.2.3 Les propriétés structurales.....	52
III.2.4.1 Les propriétés électroniques.....	56
III.2.4.2 La densité d'état.....	58
Conclusion	

Liste des tableaux

Tableau. I.1 : Morceaux choisis du tableau périodique (en gras : éléments II et VI).....	3
Tableau. 1.2: Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI.....	6
Tableau.III.1 paramètres constitutifs de ZnS utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO dans les quatre structure.....	40
Tableau.III.2 Les paramètres structuraux, paramètres du réseau a (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa), et sa dérivé B'_0 du ZnS dans les structures Würtzite, Zinc-blinde, NaCl, CsCl.....	41
Tableau.III.3 paramètres constitutifs de BeS utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO dans les quatre structure.....	44
Tableau. III.4. Les paramètres structuraux, paramètres du réseau a (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa), et sa dérivé B'_0 du ZnS dans les structures Würtzite, Zinc-blinde, NaCl, CsCl.....	46
Tableau.III.5 Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase zinc-blende de ZnS et BeS calculées avec la LDA aux points spéciaux.....	49
Tableau.III.6 Paramètres constitutifs des alliages $Be_xZn_{1-x}S$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.....	53
Tableau.III.7. Energie du gap du l'alliage (Zinc-Blende) en fonction de la concentration x $E_F^I(eV)$: énergie du gap direct.....	56

Liste des figures

Figure. I.1 Transitions inter bandes a) directe b) indirecte.....	3
Figure. I.2.a Structure cubique (Blende) des composés II-VI.....	4
Figure. I.2.b Structure hexagonale (Wurtzite) des composés II-VI.....	5
Figure. I.3 Energie de la bande interdite de plusieurs familles de semi-conducteurs en fonction de la constante de maille.....	6
Figure I.4: Première zone de Brillouin de la structure zinc blende.....	7
Figure I.5 : Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direc.....	t9
Figure. II.1 Interdépendance des équations de Kohn et sham.....	17
Figure. II.2: Potentiel Muffin-Tin.....	21
Figure. II.3 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse.....	27
Figure. II.4 Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO35	
Figure.III.1 Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab.....	38
Figure.III.2 la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires ZnS dans les structures B1, B2, B3, B4.....	42
Figure.III.3 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures du ZnS, en utilisant la LDA.....	42
Figure.III.4 la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires BeS dans les structures B1, B2, B3, B4.....	45
Figure.III.5 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures du BeS, en utilisant la LDA.....	45
Figure.III.6 La structure de bande électronique de BeS dans la structure zinc-blende (B3) calculés par la LDA.....	48
Fig.III.7 La structure de bande électronique de ZnS dans la structure zinc-blende (B3) calculés par la LDA.....	48
Fig.III.8 Densité d'état totale du BeS et ZnS en phase Zinc-Blende (B3) avec la LDA.....	50
Fig.III.9 Variation de l'énergie totale du $\text{Be}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{S}$, $\text{Be}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ et $\text{Be}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ en fonction de volume dans la phase (Zinc-blende) (B_3) dans LDA.....	50

Fig.III.10 Variation de paramètre de réseau en fonction de la concentration x pour $Be_xZn_{1-x}S$ en utilisant l'approximation LDA, comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard.....	55
Fig.III.11 Variation de module de compressibilité en fonction de la concentration x pour $Be_xZn_{1-x}S$ en utilisant l'approximation LDA, comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard.....	55
Fig.III.12 Structure de bandes du $Be_{0.25}Zn_{0.75}S$, $Be_{0.5}Zn_{0.5}S$ et $Be_{0.75}Zn_{0.25}S$ (Zinc-blende) (B_3): Au paramètre de réseau à l'équilibre par l'approximation LDA.....	57
Fig.III.13 La densité d'état du $Be_{0.25}Zn_{0.75}S$, $Be_{0.5}Zn_{0.5}S$ et $Be_{0.75}Zn_{0.25}S$ (Zinc-blende) (B_3): Au paramètre de réseau à l'équilibre par l'approximation LDA.....	58

Introduction générale

Introduction générale

Le développement de nouveaux matériaux électroniques et optoélectroniques dépend non seulement de génie matériaux à un niveau pratique, mais aussi sur une compréhension claire des propriétés des matériaux. Ces propriétés déterminent l'utilité fondamentale des matériaux dans une application. De nouvelles propriétés physiques jusqu'alors inexistantes dans les matériaux massifs et dans les alliages des mêmes matériaux, ont été découvertes. Celles-ci dépendent de plusieurs facteurs, reliés autant aux matériaux constituants qu'aux méthodes de préparation et de traitement, mais surtout à l'existence et l'état des interfaces et aux interactions entre les couches individuelles. La science des matériaux est un domaine de la physique s'attachant à comprendre et d'écrire les propriétés d'un système en phase solide, liquide ou gazeuse, et à caractériser les transitions entre ces différents états de la matière. L'un des modèles de base permettant de d'écrire l'état solide est le concept de cristal parfait. En tant que modèle, cette description est une simplification de l'état solide.

Former des alliages, est l'une des façons faciles à modifier artificiellement les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs. Donc, il est possible de combiner deux différents composés avec différentes largeurs de bande interdite optique et de rigidités différents, afin d'obtenir un nouveau matériau avec des propriétés intermédiaires. La connaissance de différentes propriétés physiques et chimiques des matériaux et leurs diverses applications technologiques a toujours été un domaine d'intérêt à la société scientifique. Le domaine de la matière condensée est extrêmement cultivé depuis la découverte de jonction *pn*. Une des plus grandes réalisations de la matière condensée est le remplacement de plusieurs éléments de circuit par une puce de semi-conducteur unique, appelé circuit intégré. L'utilisation de semi-conducteurs ont amélioré la qualité des appareils électroniques et ont également réduit leurs tailles. Les semi-conducteurs et matériaux magnétiques sont les deux principaux piliers de l'industrie électronique et présente un bloc de construction de base des appareils électroniques à l'état solide [1, 2, 3]. Depuis que les semi-conducteurs à bande interdite directe sont exploités pour réaliser des composants optoélectroniques, notamment des émetteurs (diodes électroluminescentes, lasers,...) ou des photodétecteurs, les besoins en matériaux couvrant des gammes de longueur d'onde de plus en plus diverses n'ont fait qu'augmenter. Cela a dynamisé la recherche de nouveaux systèmes de matériaux pour couvrir les gammes de longueur d'onde recherchées. Une contrainte, de nature économique, a imposé de réaliser les composants sur les substrats des filières technologiques les plus matures (Silicium, GaAs, InP...) pour permettre des développements industriels rapides.

Introduction générale

Récemment, il y a un intérêt considérable pour les semi-conducteurs II-VI et leurs alliages dû à leur application dans les appareils photovoltaïques, comme cristaux électro-optiques et de leur application à la réalisation récente de diodes lumière. Cela a motivé plusieurs théoriciens à faire l'étude sur ces composées et leurs alliages. Les semi-conducteurs II-VI sont largement utilisés dans de nombreux dispositifs optiques et optoélectroniques, d'où leur compréhension est extrêmement importante. Les semi-conducteurs II-VI à larges bandes interdites sont des émetteurs efficaces dans la gamme spectrale bleu-UV et ils promettent d'être des systèmes probables pour remplacer des matériaux comme GaN dans la fabrication des diodes laser [4]. En dépit de quelques similitudes, chacun des semi-conducteurs II-VI possède ses propres propriétés physiques.

L'objet de ce travail est d'y apporter une étude à la compréhension des propriétés structurales et électroniques dans la théorie à l'échelle atomique des composées semi-conducteurs mixtes de type $A_xB_{1-x}C$ (les atomes A et B sont en substitution sur le même site) et C étant un sous-réseau parfait (soit cationique soit anionique), le but étant de développer des alliages plus rigides et d'améliorer la qualité de l'interface de ces alliages.

Ce mini-projet s'articule en deux chapitres, Le Premier offre un aperçu sur les concepts généraux sur les matériaux semi-conducteurs hôtes II-VI, leurs caractéristiques physiques et géométriques selon leur domaine d'application qui vont nous faire comprendre l'origine de la bande interdite.

Le deuxième chapitre, énumère le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de densité y sont exposés, en soulignant la partie la plus ambiguë de cette dernière, le terme d'échange-corrélation de l'énergie. La compréhension du rôle des interactions est certainement l'un des sujets les plus difficiles et les plus importants à résoudre dans la physique de la matière condensée. Dans l'étape suivante, nous présentons les deux approches permettant l'application de cette théorie ;

La méthode Full Potential Linearized Muffin-tin Orbital (*FPLMTO*) est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de *Kohn-Sham* dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire.

Et le dernier chapitre concerne les résultats et discussions.

CHAPITRE I

Introduction

Les semi-conducteurs désignent les matériaux capables de relayer du courant électrique en ayant des propriétés physiques à mi-chemin entre le métal et l'isolant. Ce sont des éléments essentiels de l'électronique et de l'informatique modernes puisqu'ils permettent de contrôler à la fois la direction du courant et son intensité. [5]. La famille des semi-conducteurs est très vaste puisqu'elle va des éléments de la colonne du tableau périodique IV, Si et Ge aux composés de plusieurs colonnes tels que : binaires ternaires, et quaternaires. Les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments II-VI sont caractérisés par une large bande interdite (gap énergétique) et ils se cristallisent dans la phase zinc blende. Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des dispositifs électroniques

I-Généralités sur les semi-conducteurs.

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant : dans un cristal parfait la conductivité à $T = 0K$ est nulle.

La différence entre un semi-conducteur et un isolant réside dans l'ordre de grandeur de la bande E_G interdite qui sépare la bande de valence de la bande de conduction

I.1.1 Différents types de Semi conducteurs.**I.1.1.1 Semi conducteur intrinsèque.**

Un semi conducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour 10^{13} atomes de l'élément semi conducteur).

I.1.1.2 Semi conducteur extrinsèque

Un semi conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi conducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de l'élément semi conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi conducteurs : type n et type p.

I.1.1.2.a Semi conducteur Type n : Considérons par exemple les semi conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons

de valence (phosphore, arsenic antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui se situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi conducteur est dit de type n.

I.1.1.2 .b Semi conducteur Type p: Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore aluminium ou gallium). Cet atome ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi-conducteur est dit de type p.

I.1.2 Gap direct et gap indirect

Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la BC et le maximum absolu de la BV. De ce point de vue, on distingue deux types fondamentaux de semi-conducteurs. Les semi-conducteurs dans lesquels le minimum de la BC et le maximum de la BV sont situés en des points différents de l'espace des \vec{k} , dans ce cas on dit que le semi-conducteur est à gap direct et les semi-conducteurs pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des \vec{k} dans ce cas on dit que le semi-conducteur est à gap indirect (figure I.1).

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique et par suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques.

Dans un semi-conducteur à gap direct, un électron peut sauter de la BV dans la BC sans changer de vecteur \vec{k} . Dans la 1ère zone de Brillouin; on dit alors que la transition est verticale dans l'espace des \vec{k} . Dans un semi-conducteur à gap indirect cette transition est nécessairement accompagnée d'un changement de vecteur \vec{k} . La transition est oblique dans l'espace des \vec{k} .

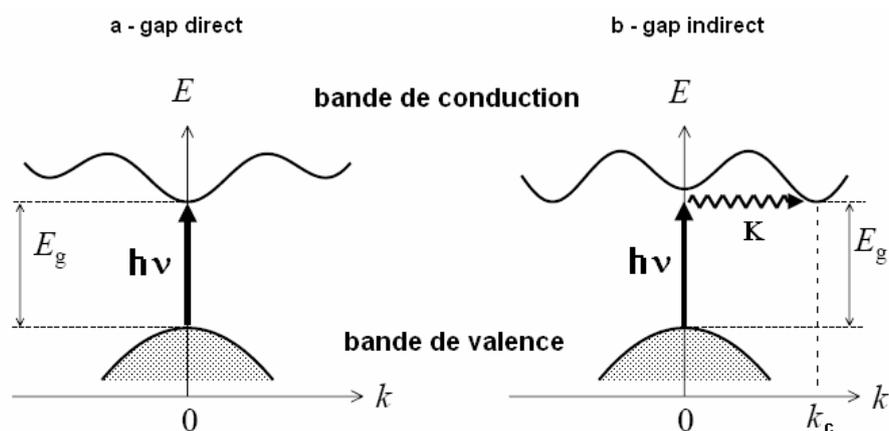


Fig. I.1 Transitions inter bandes a) directe b) indirecte

I.2 Les semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev (Tableau I.1).

Le sulfure de zinc (ZnS) et le tellure de cadmium ($CdTe$) en sont des exemples.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li ³	Be⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Ca²⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Zn³⁰	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Cd⁴⁸	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po⁸⁴	At ⁸⁵
	Hg⁸⁰					

Tab. I.1 : Morceaux choisis du tableau périodique (en gras : éléments II et VI).

La dernière orbitale s des atomes du groupe II ne possède que deux électrons; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe VI renferme six électrons de valence dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p. Un matériau II-VI comportera donc des

liaisons hybrides de type sp^3 où chaque cation (élément II) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément VI) et inversement.

Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [6].

I.2.1 Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI

I.2.1.1 Structure cristalline

Les semi-conducteurs II-VI peuvent avoir des structures cristallines de deux types : L'une est cubique zinc blende dite aussi sphalérite et l'autre hexagonale, dite aussi wurtzite, qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes.

Les deux structures sont stables à température ambiante [7].

I.2.1.1.1 Structure de blende

Tous les atomes $A^{II} B^{VI}$ peuvent former des cristaux de structure blende. Les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube.

La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F43m$ (n° 216).

Les atomes du type II sont situés en : $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du type VI en : $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$.

Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure I.2.a).

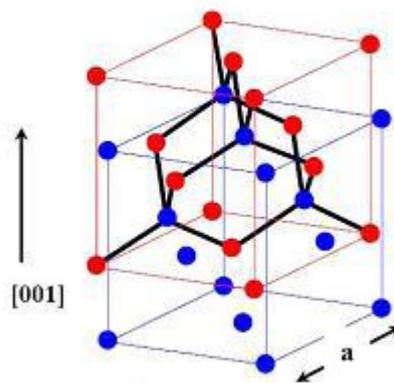


Fig. I.2.a Structure cubique (Blende) des composés II-VI [8].

● élément métallique ● élément non métallique

1.2.1.1.2. Structure wurtzite

Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre c . De même que pour la structure cubique, un atome du type II est entouré de quatre atomes de type VI disposés au sommet d'un tétraèdre régulier (figure I.2.b). La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie du groupe d'espace hexagonal $P63mc$ (n° 186).

Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : $(0,0,0)$ et $(2/3,1/3,1/2)$, et les atomes du type VI occupent les positions $(0,0,u)$ et $(2/3,1/3,1/2+u)$, avec $u = 3/8$.

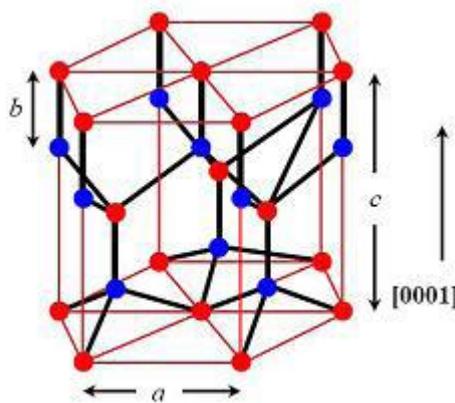


Fig. I.2.b Structure hexagonale (Wurtzite) des composés II-VI [8].

1.2.1.2 la constante de maille et le bande interdite

La constante de maille est définie comme étant la distance séparant deux mailles consécutives, notée a sur la (figure I.1.3) [9]. Les bandes interdites et les constantes de maille des principaux semi-conducteurs sont représentées dans la (figure I.3) Les points indiquent les valeurs pour les binaires et les lignes uniquement l'évolution de ces paramètres en fonction matériau. [10].

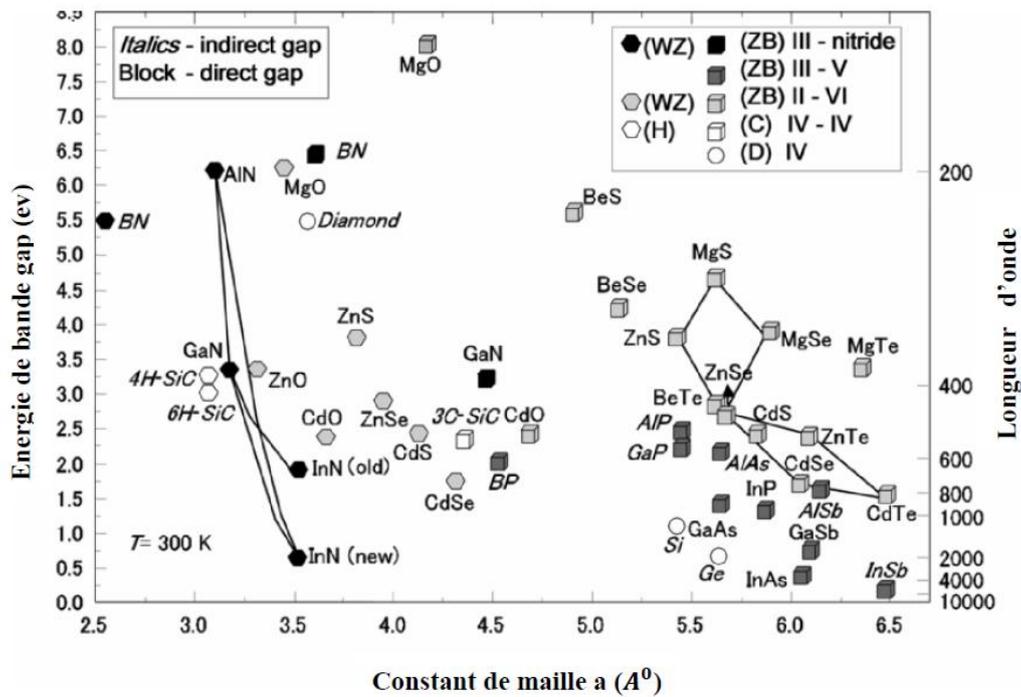


Fig. I.3 Energie de la bande interdite de plusieurs familles de semi-conducteurs en fonction de la constante de maille [11]

Composé	Structure Sphalérite a(Å)	Structure Wurtzite a(Å)	Structure Wurtzite c(Å)
ZnO	4,871	4,871	5,206
ZnS	5,414	5,414	6,25
ZnSe	5,573	5,573	6,625
ZnTe	6,101	6,101	7,044
CdS	5,832	5,832	6,749
CdTe	6,050	6,050	6,007
	6,482	6,482	7,484

Tab. 1.2: Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI [12].

I.2.1.3 Première zone de Brillouin

En physique de solide, la notion «zone de Brillouin» est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important [13]. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de **Weigner Seitz** qui représente la première zone de Brillouin [14]. Cette maille élémentaire du réseau réciproque qui est le plus petit volume. Pour la structure de type zinc blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (Figure I.4), et elle présente un centre de symétrie à l'origine noté : Γ , et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont : Δ , Λ , Σ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeure dans la théorie de structure de bande [15].

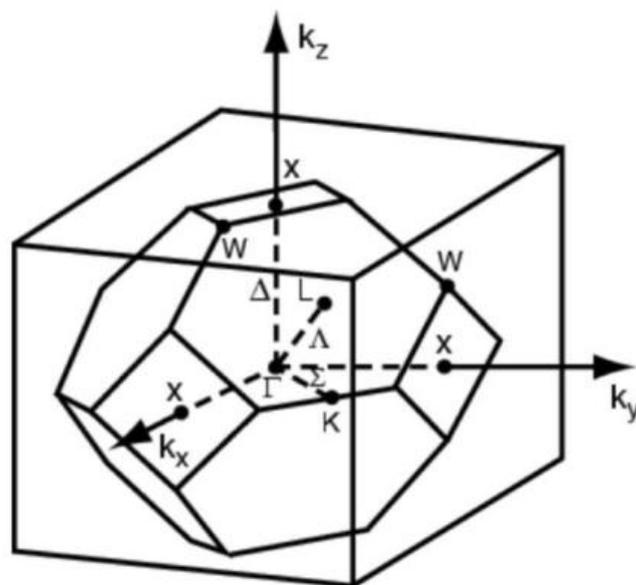


Figure I.4: Première zone de Brillouin de la structure zinc blende.

I.2.1.3.1 Les points de haute symétrie

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma} = (0,0,0)$

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x, k_y ou k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$k_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0) \quad (\text{I.1})$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0) \quad (\text{I.2})$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1) \quad (\text{I.3})$$

L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$k_l = \frac{2\pi}{a}(1,1,1) \quad (I.4)$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées. Les coordonnées sont :

$$k_w = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{1}{2}, 1\right) \quad (I.5)$$

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées

$$k_z = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 1\right) \quad (I.6)$$

I.2.1.3.2 Les lignes de haute symétrie

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X.

Σ : C'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_z = k_x$

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

I.2.2 Propriétés électroniques

La structure de bande est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde k dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bande de conduction. la bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est la plus haute et la bande interdite ou le gap [16]. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Les semi-conducteurs à gap indirect, leur bande de conduction correspond à de grande masse électrons effective, donc ayant une faible mobilité (Figure I.4) [17].

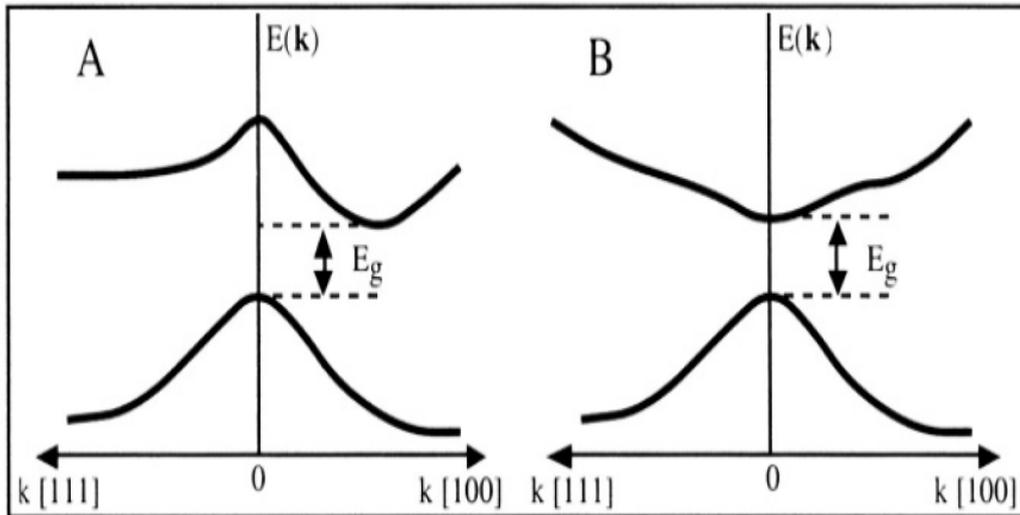


Figure I.5 : Structure de bande d'énergie du : **A**-gap indirect et **B**-gap direct [12]

Références

Références

- [1] Semiconductor Heteroepitaxy: Growth, Characterisation and device application, International conference on semiconductor epitaxy, Montpellier France 1995, edited by B. Gil and R-L Aulombard, published by World Scientific.
- [2] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Intergrated Ferroelectrics, 17 (1997) 339.
- [3] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wrabak, and H. Shen, J. App.Phys., 85 (1999) 2595.
- [4] C. Falcony, M. Garcia, A. Ortiz, and J.C. Alonso, J. Appl. Phys.72, (1992) 1525.
- [5] A.S. Dissanayake, S.X. Huang, H.X. Jiang, J.Y. Lin, Phys. Rev. B 44 (1991) 13343.
- [6] - A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [7] - P.Baranski, V.Klotchkov, I.Potykeritch, « électronique des semi-conducteurs », Ed. Mir Moscow (1978).
- [8] - K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson and A.K. Bhatnagar, Mat. Chem. And Phys. 68 : 22 (2001).
- [9] BECHIRI. Abderrachid..Effet du des ordre et du substrat sur la structure electronique dans les alliages semiconducteurs III-V. thèse doctora .université mentouri .UMC (ALGERIE).2006
- [10] Rémi BENEYTON.sur l'incorporation du thallium dans une matrice III-V : preparation de GaTlAs ET InTlAs par EJM. thèse doctora .2004
- [11] Noudjoud LEBGA. Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap :Les composés B-V, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Tex$, le β -SiC thèse doctora.2011
- [12] - P.Baranski, V.Klotchkov, I.Potykeritch, « électronique des semi-conducteurs », Ed. Mir Moscow (1978).
- [13] V. Fock, Z. phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (12927).
- [14] Slater, J. C. (1930), Rev. 35, 210.
- [15] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal

Références

[16] Nawel. BAGHDADLI etude des proprietes optoelectronique des semiconducteur III-V a base de Galium. thèse magister. tlemsen . 2009

[17] Nawel. BAGHDADLI. Évolution Du paramètre exciton de BOHR EN FONCTION DES Propriétés Optoélectroniques des semiconducteurs III-V. thèse doctora.

Références

Références

- [1] P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] M. Born, R. J. Oppenheimer, Zur Quant en theorie der Molekeln, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [3] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci 76, 6062 (1979).
- [4] L. H. Thomas. The calculations of Atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc, 23, p 542 (1927).
- [5] Henry Mathieu, Hervé Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 6^e édition, Dunod, Paris, 2009, ISBN 978-2-10-054134-8
- [6] V. Fock : Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1), 126-148, (1930).
- [7] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [8] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
- [9] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, (1965) 1133.
- [10] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (1985), (Plenum, NewYork)
- [11] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, (1988) 3098.
- [12] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992), 6671.
- [13] E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc., 34, (1938) 678.
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, (1980), 1200.
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, (1981) 5048.
- [16] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, (1980) 566.
- [17] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol 71, No. 5, p 1253 (1999)
- [18] A. D. Becke, Phys. Rev. A. 38, p 3098 (1988).
- [19] Y. Wang, J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996)..
- [21] J.S Slater Wave function in a periodic potential ,phy.Rev .51:846-851.(1937) .
- [22] D.Brust and Liu ,phys.154,(1967).
- [23] G.Weis,phys.rev.154,50,(1966).
- [24] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,phys.rev,(1987).
- [25] S.YSavrasov,phys.rev,B54,164705(1996).
- [26] G.Bastared. phys.rev ,B30,5693,(1981).

Références

- [27] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, *phys.rev*,B30,678,(1684).
- [28] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,*Sci.Technol*.21,544;(1982).
- [29] Q.C.Zhu and H.Kroemer,*phys.rev*,B27,3519,(1983).
- [30] L.F.Mattheiss,*phys.rev,Lett*.58,1028-1030,(1987).

CHAPITRE II

II.1 Théorie de la densité fonctionnelle

II.1.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) c'est une méthode qui fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est proposée par Hohenberg et Kohn et elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maitresse plus facile.

II.1.2 Problématique

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionnés à

$\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_n\}$ et à $\vec{r} = \{\vec{r}_i, \sigma_i; i = 1, \dots, N_e\}$ respectivement

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

Où dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II. 2})$$

\hat{T}_n : Energie cinétique du noyau:

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right) \quad (\text{II. 3})$$

Avec M la masse du noyau

\hat{T}_e : Energie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{II. 4})$$

Avec m la masse de l'électron

\widehat{U}_{nn} : Energie d'interaction des noyaux entre eux :

$$U_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{II. 5})$$

Avec Z_α et Z_β sont la charge des noyaux α et β

\widehat{U}_{ee} : L'énergie d'interaction des électrons entre eux:

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (\text{II. 6})$$

\widehat{U}_{ne} : L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$U_{ne} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} \quad (\text{II. 7})$$

La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

II.1.3. Approximation de Born-Openheimer :

L'approximation de Born-Openheimer [2] est la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [3,4]. Cette approximation revient à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Elle est justifiée par la masse relativement élevée du noyau par rapport à celle de l'électron (masse du proton environ 2000 fois grande que celle de l'électron).

L'hamiltonien total du système s'écrit :

$$H = T_e + T_n + U_{nn} + U_{ee} + U_{ne} \quad (\text{II. 8})$$

$$H = - \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) - \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{II. 9})$$

Les états d'énergie et les fonctions d'onde sont donnés par les solutions de l'équation de Schrödinger:

$$\widehat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II. 10})$$

Comme les noyaux ont des masses beaucoup plus importantes que celles des électrons, leur mouvement est plus lent de sorte que l'on peut séparer (comme dans l'atome d'hydrogène)

l'équation aux valeurs propres des noyaux de celle des électrons : c'est l'approximation de Born -Oppenheimer.

Les états propres du système sont alors caractérisés par des fonctions d'onde qui sont les produits d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_n(\vec{R}) \cdot \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II. 11})$$

$$[T_e + T_n + U_{nn} + U_{ee} + U_{ne}] \Psi_n(\vec{R}) \cdot \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E \Psi_n(\vec{R}) \cdot \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II. 12})$$

Cette équation se ramène donc à deux équations interdépendantes :

$$[T_e + U_{ee} + U_{ne}] \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e(\vec{R}) \cdot \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II. 13})$$

Et

$$[T_n + U_{nn} + U_{ne}] \Psi_n(\vec{R}) = E \Psi_n(\vec{R}) \quad (\text{II. 14})$$

Ces deux équations représentent l'approximation de Born-Oppenheimer ou approximation adiabatique.

L'équation (II. 13) (donne l'énergie des électrons pour une valeur déterminée des coordonnées (R) des noyaux. Cette énergie apparaît ensuite comme une contribution potentielle dans l'équation aux valeurs propres du mouvement des noyaux (Equation (II.14)).

Pour étudier les états d'énergie électroniques du cristal, on n'utilise que l'équation (II.13), les noyaux étant supposés fixes à leur position d'équilibre. [5]

II.1.4 Approximation de Hartree :

La résolution de l'équation (II.13) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de (N_e) corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique e Ψ comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(\vec{r}_i)$

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II. 15})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique).

L'équation (II.13) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + U_{ee}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II. 16})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où $U_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$, représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux, et V_{ee}

: est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

Avec

$$V_{ee} = V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{II. 17})$$

La densité d'électrons $\rho_i(\vec{r})$ dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 18})$$

Où la somme est faite sur les N états mono-électroniques occupés.

Le fait d'écrire une relation telle que (II.16) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui incorrect.

II.1.5 Approximation Hartree-Fock :

Dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [6], on ne fait aucune approximation sur l'hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n fonctions d'onde mono électroniques i pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli

$$\Psi_e(\vec{\sigma}_1\vec{r}_1, \vec{\sigma}_2\vec{r}_2, \dots, \vec{\sigma}_{N_e}\vec{r}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{\sigma}_1\vec{r}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{\sigma}_{N_e}\vec{r}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{\sigma}_1\vec{r}_1) & \dots & \Psi_2(\vec{\sigma}_{N_e}\vec{r}_{N_e}) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_{N_e}(\vec{\sigma}_1\vec{r}_1) & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{\sigma}_{N_e}\vec{r}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 19})$$

$\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est le facteur de normalisation et $\vec{\sigma}$ représente le spin.

$\Psi_i(\vec{\sigma}_i, \vec{r}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

La fonction Ψ_e donnée par l'équation (II.19) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant ces effets quantiques désignés sous le terme d'échange (dernier terme de l'équation (II.20)). Chaque électron a alors tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (II.16) et celle déterminée à partir de (II.20) est l'énergie d'échange.

Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans ce modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons.

Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (II.20) est l'énergie de corrélation. Un traitement de Slater [7] permet de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme suivante:

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.21})$$

Où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge.

Dans ces calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. La méthode de Slater soulève deux points essentiels : la simplicité de ce potentiel par rapport à l'approximation de Hartree-Fock et il donne une forme simple du terme d'échange corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

L'approximation de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock-Slater.

II.1.6 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.1.6.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [8]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes : Le premier théorème établit la correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$ et le potentiel externe V_{ext} . En conséquence, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que

$$E = E(\rho(\mathbf{r}))$$

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Deuxièmement, **Hohenberg** et **Kohn** montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II. 22})$$

Où

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

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

$$E = E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II. 23})$$

Où

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (\text{II. 24})$$

Où

T : L'énergie cinétique.

V_{ee} : L'interaction électron-électron.

Soulignons que la fonctionnelle $F[\rho]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de **Hohenberg** et **Kohn** ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.1.6.2 Equations de Kohn et Sham

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

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{en}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 25})$$

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

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')dr'}{|r - r'|} \quad (\text{II. 26})$$

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

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{cx}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 27})$$

Kohn et sham [9] ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ramènent le système réel composé de N électrons interagissant à un système fictif de N électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. En effet, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interaction sont connues.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 28})$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de **Hartree**, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le terme qui comprend les effets de l'échange et corrélation, et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le choix de **Kohn et Sham** de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de **Schrödinger** « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de **Kohn et Sham** sont les suivantes :

- La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.29})$$

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

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.30})$$

- La seconde équation utilise le potentiel V_{eff} estimé dans les N équations de **Schrödinger** afin d'obtenir les φ_i

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_0 \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

$i = 1, \dots, N$

La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde φ_i obtenues

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.32})$$

Vu leur interdépendance, ces trois équations doivent être résolues de manière auto-cohérente. En débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$ est obtenu pour lequel l'équation (II.28) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

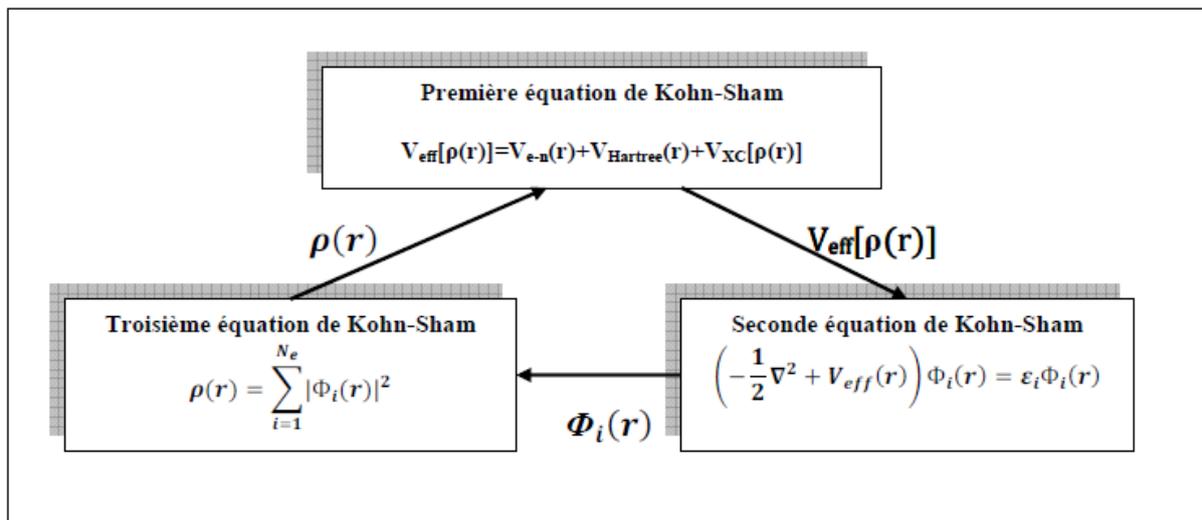


Fig. II.1 Interdépendance des équations de Kohn et sham.

II.1.7 La fonctionnelle d'échange-corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité est appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la Fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. À ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

II.1.7.1 Approximation de la Densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) [10] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \vec{r} dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \vec{r} [11,12]. Ainsi, en un point \vec{r} auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$

L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 33})$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 34})$$

Enfin, le terme $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (II.33) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 35})$$

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de **Dirac** » et donné par :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left| \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right|^{1/3} \quad (\text{II. 36})$$

La partie corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$, quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte.

Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par **Wigner** [13], **Vosko-Wilk-Nussair** [14], **Perdew-Zunger** [15] à l'aide de calculs Montécarlo quantiques variationnels (Variational Quantum Monté-Carlo VQMC) effectué par **Ceperley et Alder** [16].

II.1.7.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) :

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendant du gradient de la densité électronique. La GGA [17] dénote plusieurs façons d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle introduit une fonction générale des termes locaux et des termes dépendant du gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}); \vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))) d^3r \quad (\text{II.37})$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $f(\rho(\vec{r}); \vec{\nabla}(\rho(\vec{r})))$ comme les formes de Becke [18], de Perdew et Wang [19] et la plus populaire, de Perdew, Burke et Enzerhoft [20]. Au final, la fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tends généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

II.2 La méthode de calcul FP-LMTO

II.2.1 Introduction :

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

- 1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- 2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base a proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début.

Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

II.2.2 L'approximation Muffin-Tin (MT) :

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

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [21], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement

II.2.3 Instruction de base

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

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II. 38})$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II. 39})$$

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

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\Psi_{\lambda} = 0 \quad (\text{II. 40})$$

$$\Psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} X_{Lk\tau}^k(r) \quad (\text{II. 41})$$

Et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} [\langle X_{L'k'\tau'}^k | -\nabla^2 + V | X_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle X_{L'k'\tau'}^k | X_{Lk\tau}^k \rangle] A_{Lk\tau}^{k\lambda} \quad (\text{II. 42})$$

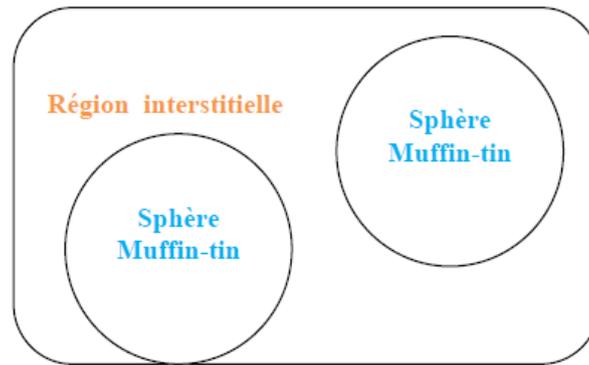


Fig.II.2: Potentiel Muffin-Tin

II.2.3.1. Fonction de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . À l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_ν . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de Helmholtz :

$$(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0 \text{ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne } \varepsilon_\nu = k_\nu^2$$

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_\nu^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de bases kappa sont normalement utilisées afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème. La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode MTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directes de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

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

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

$$X_{Lkr}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{Lkr}(r_\tau) & r_\tau < S \end{cases} \quad (\text{II. 43})$$

Où $\Phi_{Lkr}^H(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et ϕ_v

II.2.4 Sphères muffin-tin

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

$$X_{Lk\tau}^k(r_\tau) = \sum_R e^{ikR} X_{Lkr}(r - R - \tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r - R - \tau) \quad (\text{II. 44})$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k'l\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l\tau'} S_{L'\tau'L_\tau}^k(k) \quad (\text{II. 45})$$

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

on obtient :

$$X_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau'}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'l\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l\tau'} S_{L'\tau'L_\tau}^k(k) \quad (\text{II. 46})$$

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

$$X_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau'}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k'l\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l\tau'} S_{L'\tau'L_\tau}^k(k) \quad (\text{II. 47})$$

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

$$X_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = H_{Lk\tau}^H(r_{\tau'}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'l\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l\tau'} S_{L'\tau'L_\tau}^k(k) \quad (\text{II. 48})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad (\text{II. 49})$$

$$\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad (\text{II. 50})$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W\{\dot{\phi}_{Lk\tau} H_{Lk\tau}\} \quad (\text{II. 51})$$

$$b_{lk\tau}^H = -W\{\phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau}\} \quad (\text{II. 52})$$

$$a_{lk\tau}^J = +W\{\dot{\phi}_{Lk\tau} H_{Lk\tau}\} \quad (\text{II. 53})$$

$$b_{lk\tau}^J = -W\{\phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau}\} \quad (\text{II. 54})$$

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

Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{2\tau} \phi_{vlk\tau}^2(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = W\{\phi_{vlk\tau} \dot{\phi}_{vlk\tau}\} = 1 \quad (\text{II. 55})$$

$$\int_0^{2\tau} \dot{\phi}_{vlk\tau} \phi_{vlk\tau} r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{II. 56})$$

II.2.4.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < s_R$. Cette fonction régulière sera notée comme $\widetilde{H}_{kLR}^k(r)$. La représentation du pseudo LMTO $\langle \widetilde{X}_{kLR}^k(r) \rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\widetilde{X}_{kLR}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \widetilde{H}_{Lk\tau}(r_\tau - R) = \sum_G \widetilde{X}_{lk\tau}(k + G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{II. 57})$$

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

La fonction de Hankel considérée est $H_{kL}(r) = H_{lk}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction

$H_{kl}(r)$. Est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour les grandes valeurs de k . la partie divergente de $H_{kl}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaines sphères s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [22], La fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kl} et la dérivée de son énergie J'_{kl} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie J^n_{kl} sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . ceci à été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [23]. 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 [24]. Par contre S.Savrasov [25] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par

Methfessel et Mark Schilfgaard [26]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)\widetilde{H}_{kl}(r) = al \left(\frac{r}{s}\right)' e^{-r^2\eta^2 + k^2\eta^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (\text{II. 58})$$

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

$$al = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{1+1/3} S^{2l+1} / (2l - 1)!! \quad (\text{II. 59})$$

De 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 $\widetilde{K}_{kl}(r)$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . la fonction $\widetilde{H}_{kl}(r)$ peut être calculé suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\widetilde{H}_{kl}(r) = \frac{2S^{(l+1)}}{\sqrt{\pi}(2l + 1)!!} r_1 \int_{0+}^{\xi} \xi^{2l} e^{-r^2 + k^2/4\xi^2} \quad (\text{II. 60})$$

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

$$\widetilde{H}_{kl}(r) = \frac{2S^{(l+1)}}{\sqrt{\pi}(2l+1)!!} \int_0^\infty k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{((K^2 - k^6)/4\eta^2)}}{k^2 - K^2} \quad (\text{II. 61})$$

Le pseudo LMTO $\widetilde{X}_{lRl}(r)$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier $\widetilde{X}_{lRl}(k+G)$ sont donnés par :

$$\widetilde{X}_{lRl}(k+G) = \frac{4\pi S_R^{l+1} |k+G|^l}{\Omega_c (2l-1)!! (k+G)^2 - k^2} e^{\left[\frac{k^2 - |k+G|^2}{4\eta_{RL}^2} \right]} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)R} \quad (\text{II. 62})$$

Où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{RL} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire l'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 00.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l = 2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales **s** et **p** ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

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

II.2.5 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » :

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

Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

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

II.2.5.1 Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [27, 28]. 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 multiplier par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est-à-dire pour $r > 3R_{sm}$ quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

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

II.2.5.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

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

$$(\Delta + \epsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II. 63})$$

Où $\epsilon = -k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta + \epsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r = 0$ où la fonction delta

résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_{0(r)}$ la réponse de l'opérateur $\Delta + \varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_{0(r)} = -4\pi g_0(r) \quad (\text{II.64})$$

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^l pour $r \rightarrow 0$.

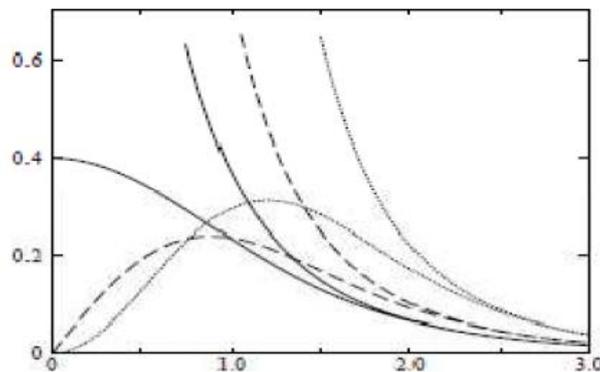


Fig. II.3 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse

Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base de l'état s, p, etc. ceux-ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = r^l Y_L$ est un polynôme en x , y et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$ En substituant les dérivés partielles $-\partial_x, \partial_y$ et ∂_z pour x , y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cette opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre sont $H_L(r) = Y_L(-\nabla)h_0(r)$, et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (\text{II.65})$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie entre deux

fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [28].

II.2.5.3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel :

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

Pour montrer ceci, 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. Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible.

Dans les étapes de l'ordre(N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice [2] pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{IR} = \int_{IR} \dot{H}_i(r)V(r)H_j(r)dr \quad (\text{II. 66})$$

Peuvent être calculés plus efficacement.

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

II.2.6 Augmentation dans la méthode :

D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau.

Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être 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 [25].

Les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [29] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opérant les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II.2.7 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) :

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

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^k = H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad (\text{II. 67})$$

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^K = O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad (\text{II. 68})$$

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

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

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} = \langle X_{L'k'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | X_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II. 69})$$

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^K = \langle X_{L'k'\tau'}^K | X_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II. 70})$$

L'Hamiltonien de la partie NMT est donnée par :

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^K = \langle X_{L'k'\tau'}^K | V^{NMT} | X_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II. 71})$$

La contribution de la région interstitielle est :

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} = \langle X_{L'k'\tau'}^K | X_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{int} \quad (\text{II. 72})$$

II.2.8 La contribution d'échange et de corrélation :

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

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\tau})i^L Y_L(\hat{r}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II. 73})$$

Alors ;

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{II. 74})$$

Où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II. 75})$$

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

$$V^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II. 76})$$

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.2.9 Les fonctions d'ondes

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

$$\Psi_{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{Lk\tau} \Phi_{Lk\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II. 77})$$

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

$$\Psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{L\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{II. 78})$$

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

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'k'} S_{L\tau L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II. 79})$$

II.2.10 Calcul de la densité de charge :

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

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

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_\tau) i^{l''} Y_{L''}(\hat{r}_\tau) \quad (\text{II. 80})$$

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

$$T_{l'k'lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2 f_{K\lambda} A_{l'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II. 81})$$

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

$$T_{l'm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m' m_1}^{l'*}(\gamma) \widetilde{T_{l' m_1 k l m_2 K}^{\tau(i)}} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II. 82})$$

II.2.10.1 Densité du cœur :

D'après Mattheiss, la densité du cœur [30] est une superposition de densités atomiques ρ^c obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

$$\widetilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_{R\tau} \rho_\tau^c(r_{\tau_0} - R - \tau + \tau_0) = \rho_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) + \sum_{R\tau} \rho_\tau^0(r_{\tau_0} - \Delta) \quad (\text{II. 83})$$

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

$$\rho_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_L \widehat{\rho}_{L\tau_0}^c(r_{\tau_0}) i^l Y_L(\widehat{r}_{\tau_0}) \quad (\text{II. 84})$$

II.2.11 Harmoniques sphériques :

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

$$Y_{ml}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II. 85})$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{m'l'}^*(\hat{r}) Y_{ml}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{m'l'} \delta_{m'm} \quad (\text{II. 86})$$

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

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_{ml}(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{II. 87})$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II. 88})$$

$$C_{l'm'l_m}^{l''-m'} = C_{l''m-m'l_m}^{l''-m'} = (-1)^{m-m'} C_{l_m l' m'}^{l'' m' -m} \quad (\text{II. 89})$$

II.2.12 Le cycle auto-cohérent :

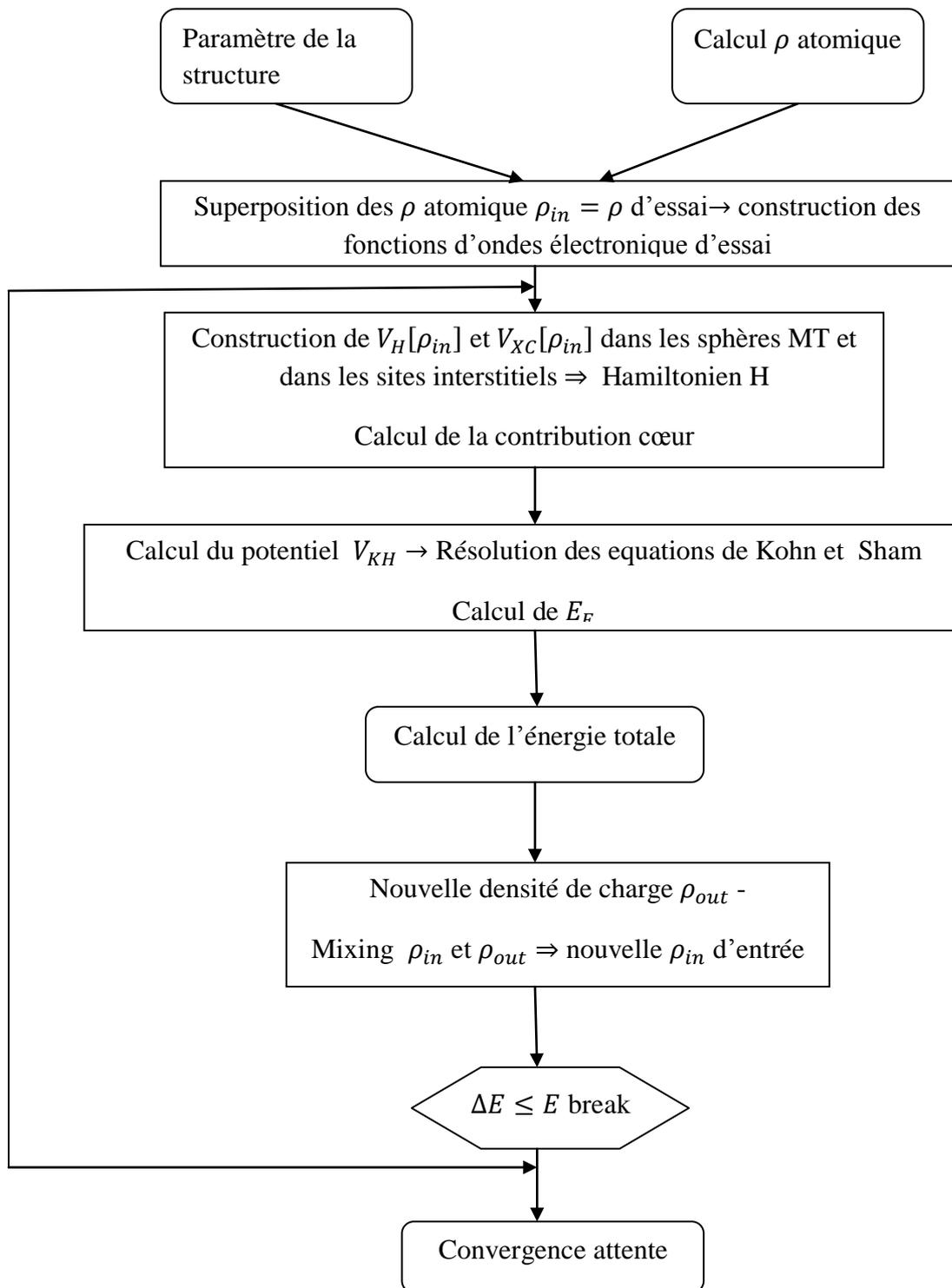
L'algorithme de la figure II. Résume les différentes étapes du cycle itératif. La première étape consiste à utiliser une densité et des fonctions d'ondes d'essai, issues de la superposition de potentiels atomiques. Le cycle auto cohérent peut alors commencer.

A partir de cette densité de départ ρ_{in} à l'intérieur des sphères MT et dans les ZI, le potentiel est construit par le calcul du potentiel de Hartree V_H que l'on détermine à partir de l'équation de Poisson et le calcul du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} par une des approximations choisie. L'équation de Dirac est ensuite résolue pour obtenir la densité de coeur. Le code résout ensuite le problème aux valeurs propres pour obtenir les vecteurs propres et les

énergies de bandes. Le calcul du niveau de Fermi permet d'obtenir les nombres d'occupation partielle et d'en déduire la nouvelle densité de charge notée ρ_{out} . La nouvelle énergie totale est comparée avec celle de l'itération précédente, si cette énergie ne vérifie pas le critère de convergence, le calcul se poursuit avec la nouvelle densité, sinon le calcul s'arrête. La procédure de mélange la plus simple des densités électroniques est le mélange linéaire :

$$\rho_{\text{in}}^{m+1} = \alpha \rho_{\text{out}}^m + (1 - \alpha) \rho_{\text{in}}^m \quad (\text{II. 90})$$

m est le nombre de l'itération et α est choisie selon la précision recherchée des calculs. Si la méthode de convergence est lente en utilisant la procédure du mélange linéaire, on peut adopter la méthode de Broyden [Broyden] qui consiste à utiliser les densités de charge ρ_{in} pour un nombre d'itérations précédentes donné, pour construire la nouvelle densité optimale.

**Fig. II.4** Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO

III-1.13. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

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

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffintin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être 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.

Références

Références

- [1] P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] M. Born, R. J. Oppenheimer, Zur Quant en theorie der Molekeln, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [3] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci 76, 6062 (1979).
- [4] L. H. Thomas. The calculations of Atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc, 23, p 542 (1927).
- [5] Henry Mathieu, Hervé Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 6e édition, Dunod, Paris, 2009, ISBN 978-2-10-054134-8
- [6] V. Fock : Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1), 126-148, (1930).
- [7] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [8] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
- [9] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, (1965) 1133.
- [10] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (1985), (Plenum, NewYork)
- [11] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, (1988) 3098.
- [12] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992), 6671.
- [13] E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc., 34, (1938) 678.
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, (1980), 1200.
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, (1981) 5048.
- [16] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, (1980) 566.
- [17] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol 71, No. 5, p 1253 (1999)
- [18] A. D. Becke, Phys. Rev. A. 38, p 3098 (1988).
- [19] Y. Wang, J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996)..
- [21] J.S Slater Wave function in a periodic potential ,phy.Rev .51:846-851.(1937) .
- [22] D.Brust and Liu ,phys.154,(1967).
- [23] G.Weis,phys.rev.154,50,(1966).
- [24] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,phys.rev,(1987).
- [25] S.YSavrasov,phys.rev,B54,164705(1996).
- [26] G.Bastared. phys.rev ,B30,5693,(1981). Références

Références

- [27] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, *phys.rev*,B30,678,(1684).
- [28] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,*Sci.Technol*.21,544;(1982).
- [29] Q.C.Zhu and H.Kroemer,*phys.rev*,B27,3519,(1983).
- [30] L.F.Mattheiss,*phys.rev,Lett*.58,1028-1030,(1987).

CHAPITRE II

Introduction.

La compréhension profonde des propriétés mécaniques, électroniques et optiques des semi-conducteurs exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique qui est le siège du déplacement des porteurs de charges, c'est-à-dire connaître la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'importance capitale dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques de point de vue microscopique.

Dans une première partie on présente les propriétés structurales et électroniques des composés binaires *BeS* et *ZnS*.

Les différentes propriétés physiques des mélanges formés à partir de ces deux composés binaires *BeS* et *ZnS* seront présentées dans la deuxième partie. On a examiné les différentes propriétés physiques (structurales et électroniques) de chalcogénure de zinc et de béryllium en utilisant l'approximation de la densité locale de Perdew-Wang LDA [1].

III.1. Détail de calcul

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisée (GGA). Les matériaux que nous avons utilisés pour réaliser nos structures binaires et ternaires font partie de la famille des semi-conducteurs II-VI dont le représentant principal est le *BeS* et *ZnS*. Ces matériaux sont restés longtemps marginaux dans le domaine des semi-conducteurs à cause de leur large bande gap ainsi la difficulté de maîtriser leurs dopages. Notre calcul est effectué pour plusieurs paramètres de réseaux au voisinage du paramètre expérimental pour déterminer les propriétés d'équilibre statique: le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée. Les calculs ont été effectués avec le logiciel MStudio MindLab 5.0, ce logiciel est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [2]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ».

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio.

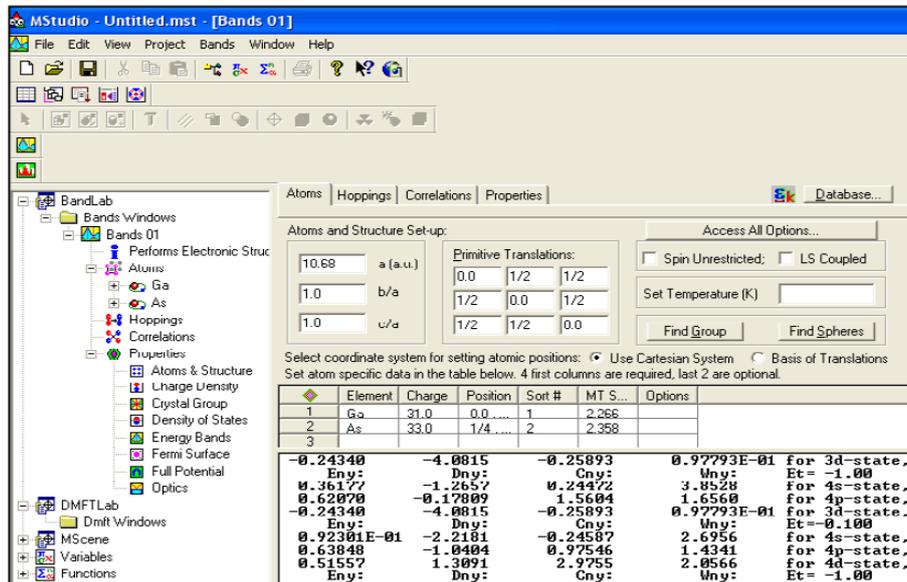


Fig.III.1 Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab

La première étape de calcul consiste à calculer l'énergie en fonction du volume pour déterminer les paramètres d'équilibre correspondant au volume. Cela nous permet de donner la valeur de paramètre de maille, le module de compression et la dérivée de la pression pour chaque composé binaire BeS et ZnS et leur alliage ternaire $Be_xZn_{1-x}S$ pour les phases Zincblende, Wurtzite, Rocksalt et CsCl, et la 2^{ème} étape consiste à calculer la structure de bande pour ces composés pour les quatre structures par l'approximation LDA paramétrisée par Perdew et Wang [1].

III.1. Les composés binaires.

III.2 Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques par exemple). La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales telles que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de **Murnaghan [4]** qui est donnée par l'expression suivante :

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

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$, et le module de compressibilité B est déterminé par l'application de la formule suivante.

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-2})$$

L'énergie totale est déterminée par l'équation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III-3})$$

V_0 : le volume d'équilibre à l'état fondamental.

III-1-2-2 Propriétés Structurales de Sulfure de Zinc.

Le sulfure de zinc (ZnS) est un matériau de la famille des semi-conducteurs transparents II-VI, qui sont connus par leur gap direct. Il est aussi de type n avec une transmittance élevée dans le domaine visible. Il est utilisé dans les applications électroluminescentes et les cellules photovoltaïques et optoélectronique [5,6]. Le sulfure de zinc existe sous deux formes cristallines qui ont été fréquemment décrites, par Roth et al [5] ; la blende cubique et la wurtzite hexagonale. Ce sont l'une et l'autre des structures compactes, que l'on peut considérer comme un empilement de double-couches, une d'atomes de zinc et une d'atomes

de soufre, avec une périodicité de trois double-couches pour la structure zinc blende, et deux pour la würtzite [7].

Nous avons traité les états Zn ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) et S ($1s^2 2s^2 2p^6$) comme étant des états de cœur et les états Zn ($3d^{10} 4s^2$), S ($3s^2 3p^4$) comme étant des états de Valence. Les valeurs de paramètres sont $G_{max} = 10$ (le maximum des ondes planes utilisées). Le processus de l'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale converge pour une précision de 10^{-4} Ry. L'énergie qui sépare les états de valence des états de cœur, a été choisie égale à -6 Ry. La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir de la variation du volume par l'optimisation de l'équation d'état de Murnaghan définie par l'équation (III.3) afin d'obtenir le paramètre de maille, le module de compression et la dérivée de la pression. Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin R_{MT} , le nombre des ondes planes (PW) et le nombre des points k spéciaux de la zone irréductible de Brillouin pour les différentes structures (B_1, B_2, B_3, B_4) utilisées sont donnés dans le tableau (III.1).

		NaCl (B₁)	CsCl (B₂)	Zinc-blende (B₃)	Würtzite (B₄)
Onde plane (PW)		1342	4164	5064	13056
R_{MT}	Zn	2.137	2.694	2.169	2.164
	S	2.224	2.694	2.257	2.243
Cut-off E_c (Ryd)		126.010	101.9479	108.7827	128.8938
Nombre de point k		16	20	22	60

Tab.III.1 paramètres constitutifs de ZnS utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO dans les quatre structures.

La figure III.2 illustre la variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour les quatre principales structures connues de ZnS . Nous constatons premièrement que la phase zinc blende B_3 est la plus stable à pression ambiante très proche de la phase würtzite. Cette dernière est métastable, puisque que sa courbe ne croise jamais celle de la phase zinc blende. L'ordre des énergies des phases prédites par la méthode FP-LMTO est $E_{B_3} < E_{B_4} < E_{B_1} <$

E_{B2} qui tend à consolider les résultats ab-initio déjà vus. Nos valeurs calculées pour la structure zinc-blende (B_3), et par comparaison aux valeurs expérimentales d'O. Madelung et ses collaborateurs [8], nous notons que la *GGA* surestime légèrement les constantes du réseau d'environ 1.42% pour a_{eq} . La valeur du module de compressibilité obtenue par *GGA* est sous-estimée d'environ 15.9% par rapport à la valeur expérimentale. Par ailleurs nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques.

		Constante du réseau (Å)				B_{0eq} (GPa)	B'_0
		a_{eq} (Å)	c_{eq}	c/a_{eq}	u_{eq}		
Würtzite (B_4)	Notre calcul	5.496	9.00794	1.639	0.378	65.416	4.262
	Exp	3.82 ^k	6.26 ^m	1.638 ⁿ	0.376 ^m		
	Autres calculs	3.811 ^l	6.234 ^l	1.635 ^m	0.375 ⁿ		
ZnS (B_3)	Notre calcul	5.4883				66.304	4.14
	Exp	5.41 ^o				76.9 ^o	4.9 ^o
	Autres calculs	5.338 ^p 5.58 ^l				80.573 ^l 75.9 ^p	4.06 ^m 4.7 ^p
CsCl (B_2)	Notre calcul	3.1958				74.88	4.35
	Autres calculs	3.293 ^m					
NaCl (B_1)	Notre calcul	5.1154				85.692	4.33
	Exp	5.06 ⁿ				103.6 ⁿ	4.87 ^p
	Autres calculs	5.13 ^q 5.09 ^r				83.1 ^p	4.05 ^r

^kRef. [9]. ^lRef. [10]. ^mRef. [11]. ⁿRef. [12]. ^oRef. [13]. ^pRef. [14]. ^qRef. [15]. ^rRef. [16].

Tab.III.2 Les paramètres structuraux, paramètres du réseau a (Å), c , c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 (GPa), et sa dérivé B'_0 du ZnS dans les structures Würtzite, Zinc-blende, NaCl, CsCl.

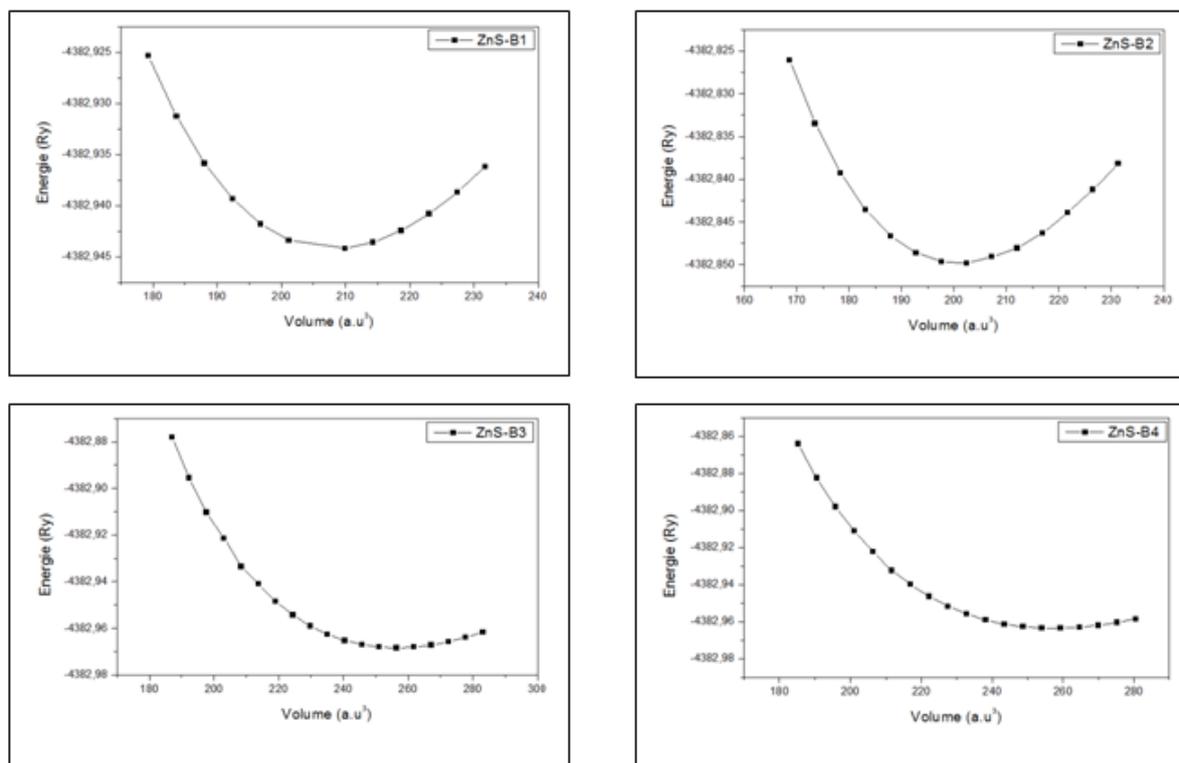


Fig.III.2 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnS dans la structure Zinc-blende (B_3), wurtzite (B_4), Rocksalt (B_1) et $CsCl$ (B_2) en utilisant la *GGA*.

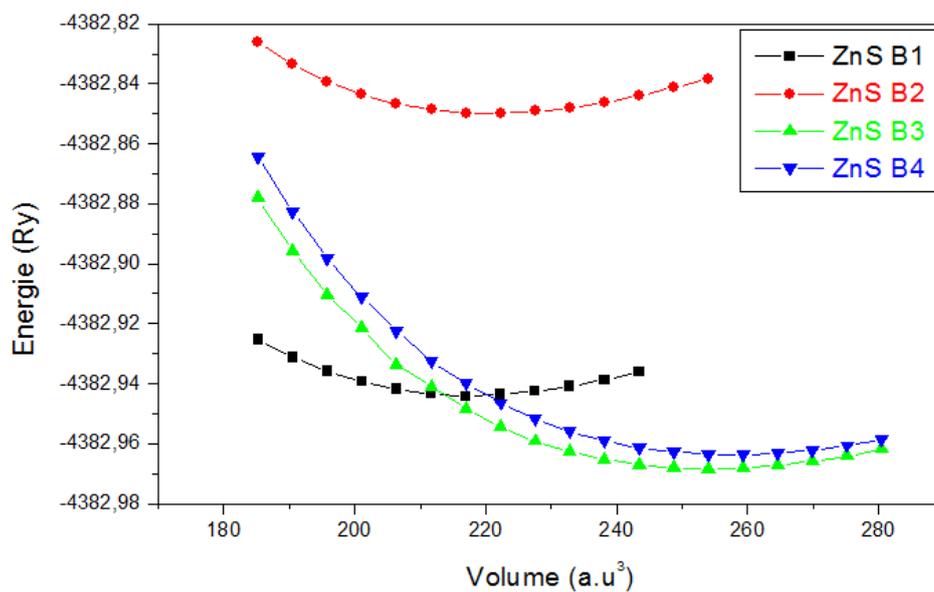


Fig.III.3 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures du ZnS , en utilisant la *LDA*.

III.2.2 Propriétés Structurales de Sulfure de Béryllium.

Les chalcogénures de béryllium (BeS par exemple) sont des composés II-VI qui ont été très peu étudiés à cause de la forte toxicité du Be et des difficultés à les synthétiser. Le béryllium est un métal gris et léger. Il est utilisé en faible quantité dans les alliages auxquels il confère dureté et résistance mécanique grâce au caractère covalent de la liaison Be -chalcogène, récemment établie par C. Varié. La particularité qui distingue les composés à base de béryllium, réside dans le fait que la taille des cations (les ions Be) est extrêmement petite comparée à celle des anions excepté pour BeO [17]. Ceci implique un rapport inhabituel entre les rayons ioniques, de l'ordre de 4.5 pour les composés BeS , $BeSe$ et $BeTe$ de structure zinc blende. Ces derniers semi-conducteurs se caractérisent par une bande interdite de nature indirecte, associée à la transition $\Gamma \rightarrow X$. Sur le plan mécanique BeS se distingue par sa rigidité élevée tandis que sur le plan électronique $BeTe$ possède une petite bande interdite. La variation des propriétés d'un composé à l'autre est à l'origine de l'intérêt porté à ces matériaux.

Bien que les exemples d'application de semi-conducteurs à base de Be ; tel que $ZnBeSe$; dans les dispositifs optoélectroniques se multiplient [18], relativement peu d'informations sont à ce jour disponibles sur ses propriétés physiques. Bien entendu l'attention s'est en priorité porté sur les propriétés électroniques et structurales du système. En particulier un comportement électronique remarquable est attendu pour l'alliage au niveau des propriétés électroniques puisque ZnS est à gap direct et BeS à gap indirect.

Le sulfure de béryllium se cristallise dans la phase zinc-blende. La cellule primitive comporte deux atomes, un cation et un anion, et chacun des atomes est entouré de quatre atomes voisins, formant ainsi un tétraèdre. L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto-cohérente avec 22 point k dans la zone réduite de Brillouin pour la phase zinc-blende, 16 points pour la phase NaCl (rocksalt), 20 points pour la phase CsCl et 28 points pour la phase wurtzite. Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin R_{MT} , le nombre des ondes planes (PW) et le nombre des points k spéciaux de la zone irréductible de Brillouin pour les différentes structures (B_1 , B_2 , B_3 , B_4) utilisées sont donnés dans le tableau (III.3).

		NaCl (B ₁)	CsCl (B ₂)	Zinc-blende (B ₃)	Würtzite (B ₄)
Ondeplane (PW)		2974	4168	5064	11978
R_{MT}	Be	1.9939	2.2545	1.8293	1.9075
	S	2.2484	2.4423	2.1474	2.2392
Cut-offE_c (Ryd)		109.6729	233.1606	134.7975	150.0576
Nombre de point k		16	20	22	28

Tab.III.3 paramètres constitutifs de *BeS* utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO dans les quatre structure.

La figure III.5 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue pour les différentes phases structurales étudiées pour *BeS* dans l'approximation LDA. Les courbes obtenues pour ce composé permettent de confirmer que la structure zinc blende est la plus stable comparée aux différentes phases citées auparavant. Nous reportons au tableau 4.1 un récapitulatif des différentes valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression, quantités extraites de l'équation d'état des systèmes étudiés. Dans ce même tableau une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et théoriques provenant de travaux disponibles en bibliographie.

En ce qui concerne le paramètre de réseau, calculé dans l'approximation de la densité locale avec la méthode FP-LMTO, l'accord avec les résultats expérimentaux pour la phase zinc blende est satisfaisant. La valeur théorique se situe entre 1% et 1.2% au dessous de la valeur expérimentale, ce qui n'est pas surprenant car il est bien connu que l'approximation LDA sous-estime la valeur du paramètre de maille.

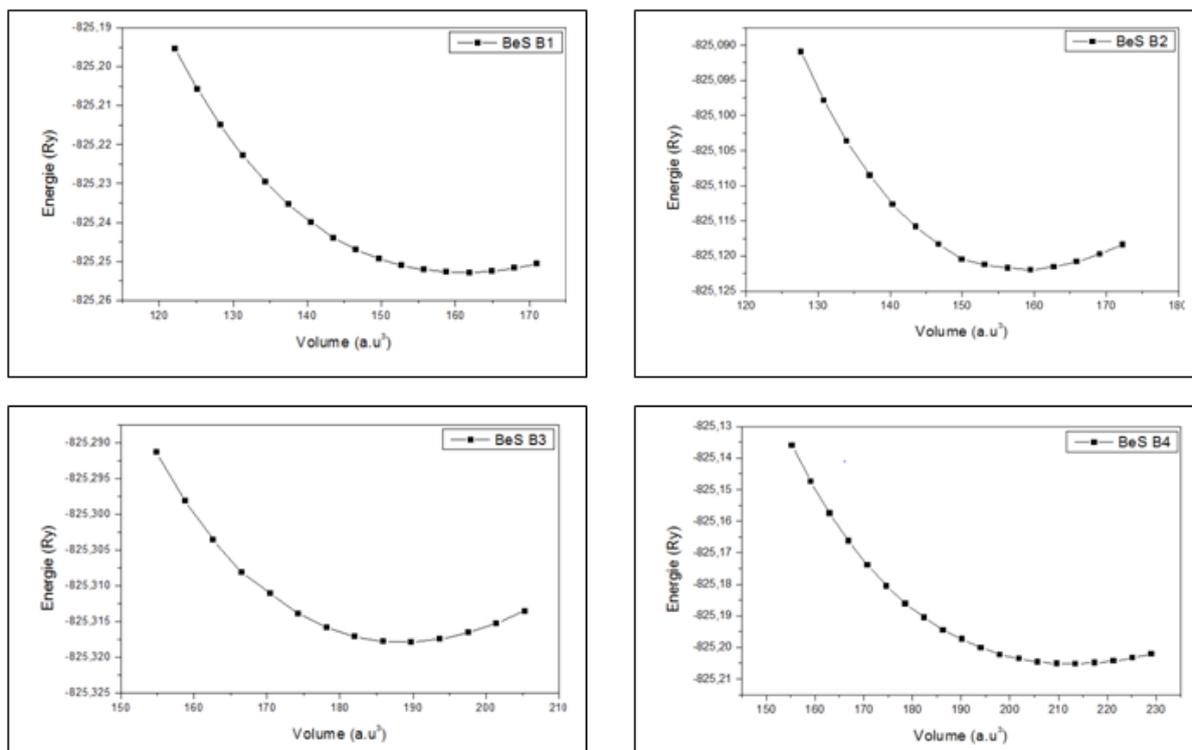


Fig.III.4 la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires *BeS* dans les structures B1, B2, B3, B4.

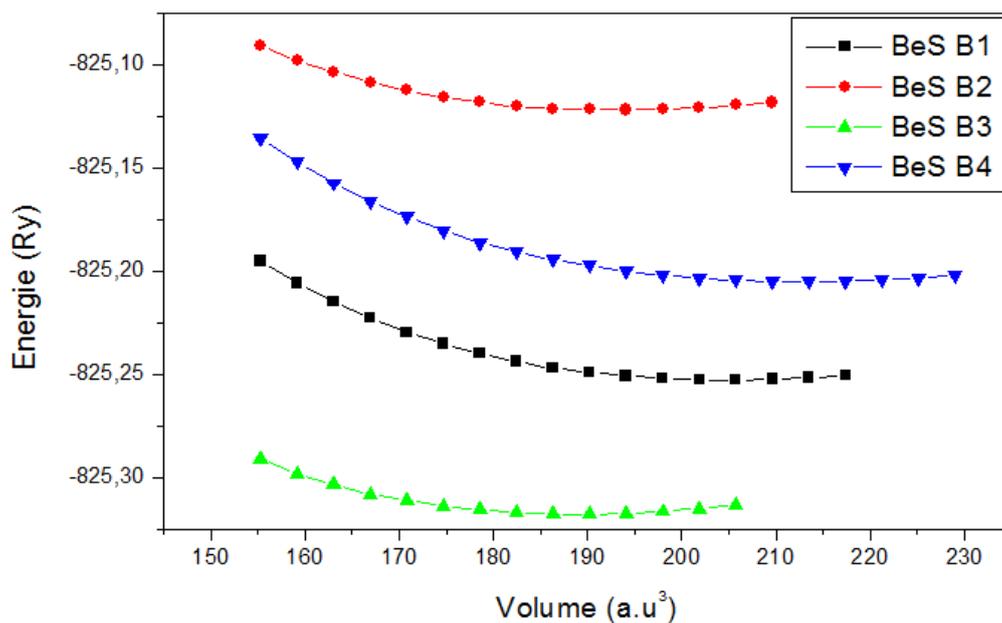


Fig.III.5 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures du *BeS*, en utilisant la LDA.

		Constante du réseau (Å)	B_{0eq} (GPa)	B'_0
		a_{eq} (Å)		
Würtzite (B ₄)	Notre calcul Exp	5.012806	79.328	3.72215
	Autres calculs			
ZnS (B ₃)	Notre calcul Exp	4.81544	95.608	3.79502
		4.86 ^l , 4.87 ^m	105 ^m	3.5 ^m
	Autres calculs	4.75 ^j , 4.82 ^k	116 ^j , 113 ^k	3.22 ^j , 3.99 ^k
CsCl (B ₂)	Notre calcul Autres calculs	4.548303	108.336	3.46263
		2.87 ^j	76 ^j	3.25 ^j
NaCl (B ₁)	Notre calcul Autres calculs	4.56968	118.992	4.42764
		4.49 ^j	126 ^j	3.20 ^j

^jRéf.19, ^kRéf.20, ^lRéf.21, ^mRéf.22.

Tab.III.4 Les paramètres structuraux, paramètres du réseau a (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivé B'_0 du BeS dans les structures Würtzite, Zinc-blinde, NaCl et CsCl.

Néanmoins, de manière globale nos résultats sont du même ordre de grandeur comparés à ceux déjà établis par Munoz *et al* [5], qui ont utilisé une méthode similaire basée sur la technique du pseudo-potentiel avec l'approximation LDA. Une exception concerne la structure würtzite constituée de simple prédiction, compte tenu de l'absence de résultats expérimentaux.

III.3 Les propriétés électroniques

III.3.1. Structure de bandes électroniques

Les structures de bandes des composés étudiés dans ce chapitre ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques plutôt que ceux fournis par l'expérience. Cette démarche est logique dans le contexte d'un calcul premier principe auto cohérent et permet de comparer les résultats théoriques à l'expérience. Dans notre étude, nous avons calculé les bandes d'énergies des composés binaires ZnS et BeS, le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin, en utilisant l'approximation (LDA). Les figures 4.8, 4.9 et 4.10 représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure zinc blende.

Comme pour tous les semi-conducteurs, le *BeS* se caractérise par sa bande interdite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction. Comme l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X ce composé est un semi-conducteur à gap indirect. Ce gap a été estimé à 2.965044 eV. Les valeurs de la largeur de la bande interdite sont sous-estimées comparées à la valeur expérimentale. La figure (III.6) représente la structure de bandes de *ZnS* calculée suivant les directions de hautes symétries du réseau cubique centré.

La structure de bandes de composée *ZnS* appartient à la catégorie des semi-conducteurs à gap direct. Le maximum de la bande de valence se trouve au point Γ et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point Γ . Ce gap a été estimé à 1.955 eV. Les valeurs de la largeur de la bande interdite (gap fondamental) sont sous-estimées comparées à la valeur expérimentale. Cependant, nos résultats restent de qualité satisfaisante en les comparant aux résultats théoriques.

Les valeurs des deux principales énergies de transition inter-bandes selon les directions de haute symétrie sont reportées au tableau III.5, et sont comparées à d'autres études théoriques utilisant la même approximation d'échange-corrélation (LDA) ainsi qu'aux résultats expérimentaux.

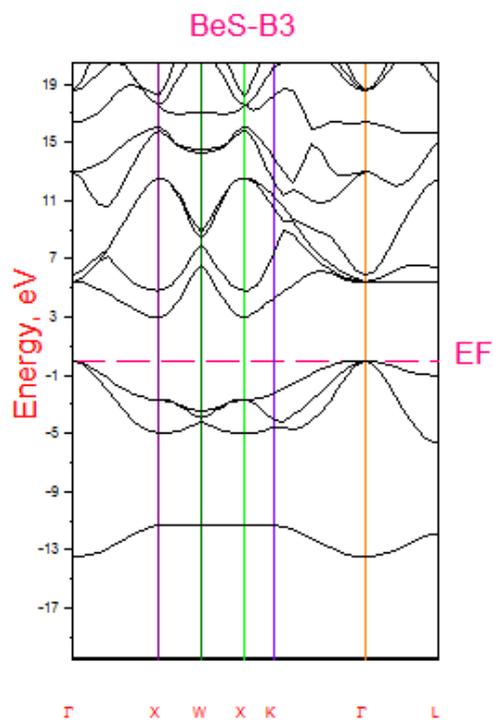


Fig.III.6 La structure de bande électronique de BeS dans la structure zinc-blende (B3) calculés par la LDA.

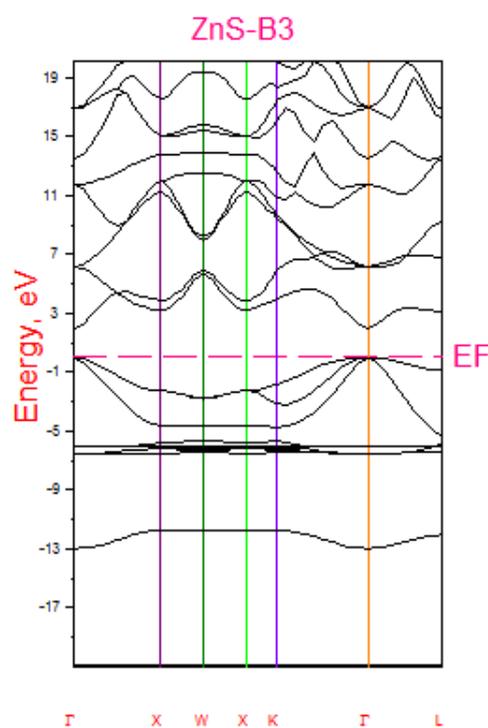


Fig.III.7 La structure de bande électronique de ZnS dans la structure zinc-blende (B3) calculés par la LDA.

	E_{Γ}^I (eV)			E_{Γ}^X (eV)		
	Notre calcul	Exp	Autres calculés	Notre calcul	Exp	Autres calculés
ZnS.B3	1.955	3.68 ^o	3.47 ^k	3.48		4.89 ^p
Zinc-Blende			1.96 ^l 2.8 ^m 2.37 ^p			3.47 ^m 4.47 ^k
BeS.B3	2.965		5.51 ^c ; 5.67 ^d 5.40 ^e	2.83	>5.5 ^f	2.75 ^c ; 2.98 ^d ; 2.82 ^e
Zinc-Blende						

Tab.III.5 Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase zinc-blende de *ZnS* et *BeS* calculées avec la *LDA* aux points spéciaux.

III.3.2.2 Les densités d'états totales de *BeS* et *ZnS*.

Pour élucider plus loin la nature de la structure de bande électronique, nous avons également calculé les densités totales de ces composés *ZnS* et *BeS* dans la phase zinc-blende (B3). Un gradient essentiel déterminant les propriétés électroniques des solides c'est la distribution de l'énergie, les électrons de la bande de valence et les électrons de la bande de conduction. Par exemple, l'analyse des fonctions diélectriques, propriétés de transport, le spectre de photoémission des solides exige la connaissance de la densité électronique des états (DOS). Les quantités théoriques comme titre d'exemple, l'énergie électronique totale du solide, la position du niveau de Fermi et les probabilités de perçage d'un tunnel des électrons réclament des calculs détaillés de la densité électronique d'état. Les densités d'états (DOS) totales projetées, entre -7 et 7 eV calculés par la LDA sont illustrées respectivement sur la figure (III-12), le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. De manière générale, on remarque que la densité d'état totale présente trois régions dans la bande de valence. Une région profonde, qui est au dessous de -5.5eV est dominée principalement par la contribution des états 4p de l'anion S. La seconde région comprise entre -5.5 eV et -6.5 eV est dominée par les états 3d des cations Zn. et une région comprise -5 eV et 6 eV est dominée par les états 4s

des cations Zn . On remarque que le minimum de la bande de conduction est constitué principalement par des états $4s$ du cation Zn .

Pour le chalcogénure de béryllium BeS apparaît, le caractère p de l'anion (S) et du cation (Be) prédomine dans les bandes anti-liantes au dessus du zéro en énergie (bandes de conduction). On recense également dans ces mêmes bandes une présence non négligeable d'orbitale d de chalcogène (S) et une faible participation de l'état s de l'anion ainsi que du cation. La bande de valence est formée essentiellement d'orbitales p de chalcogène ($3p$ pour S) avec une faible participation de caractère p du béryllium au sommet de la bande et une faible contribution des états s du béryllium au bas de la bande. La faible hybridation entre les états de l'anion et du cation observée pour la bande de valence est en faveur du caractère ionique du composé.

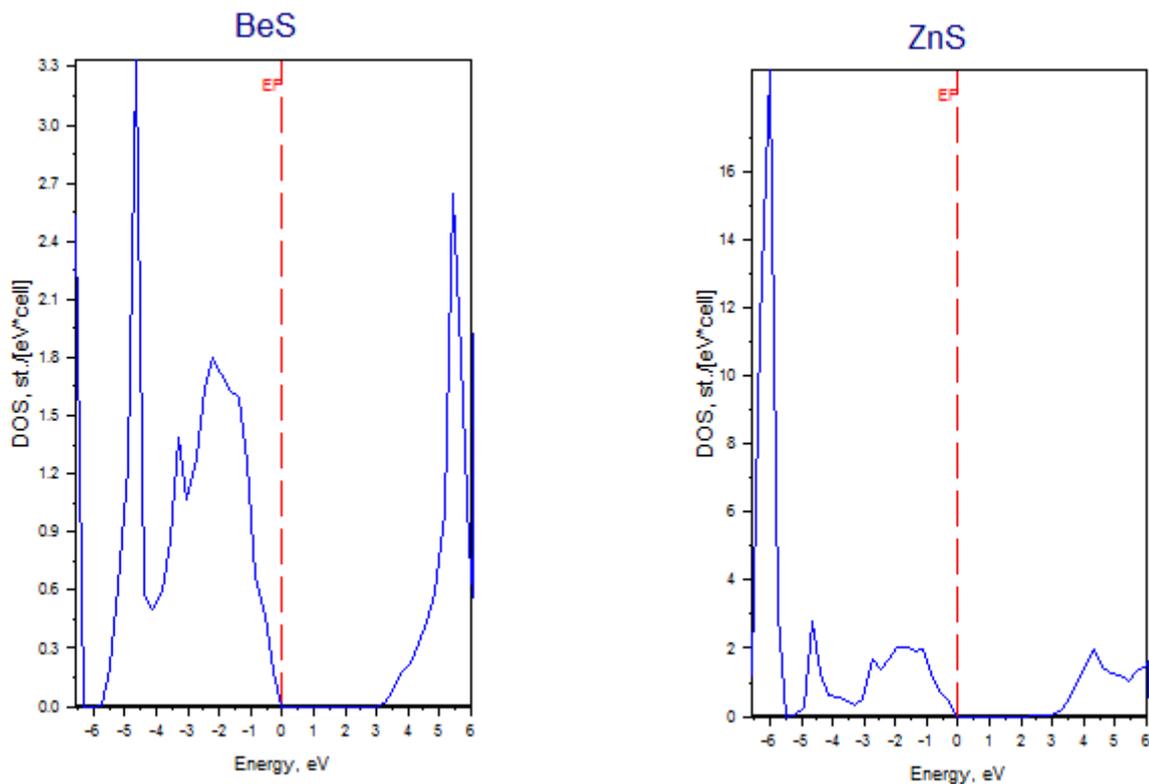


Fig.III.8 Densité d'état totale du BeS et ZnS en phase Zinc-Blende (B3) avec la LDA.

III.2 Alliages ternaires

III.2.1 Théorie des alliages

La structure électronique des solides cristallins est basée sur l'hypothèse de la périodicité du cristal par translation du réseau primitif. Que devient la structure de bande si le cristal n'est plus périodique? Soit qu'il contient des impuretés occupant au hasard les sites du réseau où qu'il soit un alliage dont on peut faire varier la concentration relative de ses constituants, il peut être binaire, ternaire, quaternaire suivant qu'il renferme deux, trois ou quatre éléments, la symétrie de translation n'est plus parfaite et le désordre est primordial [23].

Les alliages ternaires semi-conducteurs des composés II-VI de la forme $AB_{1-x}C_x$ où $(1-x)$ représente la concentration du composé AB et (x) celle du composé AC, ont attiré une attention considérable pour différentes applications optoélectroniques grâce à l'ajustement de plusieurs de leurs paramètres physiques en fonction de la fraction molaire x [24].

III.2. La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages Semi-conducteurs $AB_{1-x}C_x$

Un alliage ternaire semi-conducteur est supposé uniforme, cependant l'effet des fluctuations dû à la composition x est inévitable, plusieurs de ses paramètres physiques tels que la constante du réseau, la structure de bande électronique, la masse effective, le potentiel de déformation les propriétés dynamique du réseau, les constantes diélectriques et optiques varient selon la composition x et peuvent être représentés par une simple interpolation analytique des propriétés de ses constituants, plutôt que de traiter cet alliage comme un nouveau composant chimique avec ses propres caractéristiques [25].

Le cristal ternaire $AB_{1-x}C_x$ est composé de molécules AB avec une fraction molaire $(1-x)$ et des molécules AC avec une fraction (x) , la valeur moyenne de sa propriété physique $F(x)$ étant

$$F(x)_{AB_{1-x}C_x} = (1-x)F_{AB} + F_{AC} \quad (\text{III} - 4)$$

Certaines propriétés suivent la loi de Végard [26] (variation linéaire du paramètre du réseau avec la composition x), cette loi n'est qu'une loi approchée et l'on peut en observer soit des déviations positives soit des déviations négatives par rapport à la linéarité. Comme le paramètre du réseau donné par :

$$a_{AB_{1-x}C_x} = (1-x)a_{AB} + a_{AC} \quad (\text{III} - 5)$$

a_{AB} est la constante du réseau du composé AB, et a_{AC} est la constante du réseau du composé AC et x est la concentration molaire. D'autres par contre suivent une interpolation quadratique, comme l'énergie électronique. Plusieurs approches théoriques ont été envisagées pour l'étude des propriétés physiques de ces alliages.

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'alliage ternaire $ZnS_{1-x}Be_x$. Cette étude a été réalisée également par la méthode FP-LMTO.

III.2.1. Les propriétés structurales.

Nos calculs pour les alliages ternaires sont réalisés avec deux approximations, l'approximation de la densité locale de Perdew-Wang LDA [1]. Les figures (III.10 et III.11) montrent les variations des paramètres de réseau et des modules de compressibilité en fonction de la concentration x pour l'alliages ternaire $ZnS_{1-x}Be_x$. A partir de ces figures on peut observer un comportement linéaire pour la variation des paramètres de réseau d'équilibre en fonction de la concentration, ceci est pour les trois alliages, ce qui nous indique que la loi de Vegard est vérifiée pour cette série de matériaux. Ces figures nous montrent aussi qu'il y a un même comportement des modules de compressibilité en fonction de la concentration x .

Pour étudier les alliages ternaires, nous avons effectué les calculs avec les mêmes paramètres utilisés pour les composés binaires (RMTKmax, lmax, RMT). Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation. Cet alliage ternaire a été modélisé pour des compositions choisies de *Be* (25%, 50% et 75%), par des super cellules répétées de huit atomes.

L'étude de l'alliage $Be_xZn_{1-x}S$ nécessite en premier lieu l'étude des composés binaires BeS et ZnS . Ensuite, comme deuxième étape dans ce travail, nous abordons les propriétés structurales de cet alliage ternaire $Be_xZn_{1-x}S$. L'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (Cut-Off), le nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin, les nombres d'ondes planes utilisées (Pw), et les rayons des sphères Muffin-Tin (R_{MT}) sont représentées dans le tableau (III.6). Les courbes donnant les énergies totales calculées en fonction du volume pour différentes concentrations sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan [4]. Les valeurs obtenues pour le paramètre du réseau à l'équilibre a et le module de compressibilité B sont illustrées dans le tableau (III.7) et comparées avec d'autres résultats théoriques. Nous constatons une parfaite concordance de nos résultats avec ceux calculées par les autres méthodes théoriques. La Figure (III.9) représente les courbes de l'énergie totale en fonction du volume et son ajustement par rapport à l'équation d'état de Murnaghan pour les composés $Be_{0.25}Zn_{0.75}S$, $Be_{0.5}Zn_{0.5}S$ et $Be_{0.75}Zn_{0.25}S$.

X	PW	Kp	E _{cut} (Ryd)	R _{mt} (a.u)		
				Be	Zn	S
0.25	33400	24	163.1204	2,0024	2.0876	2.1728
0.50	33400	46	171.4685	1.9107	2.0353	2.1184
0.75	33400	24	180.7765	1.8616	1.9830	2.1854

Tab.III.6 Paramètres constitutifs des alliages $Be_xZn_{1-x}S$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.

Le deuxième aspect dans l'étude des propriétés structurales est l'étude de la variation du paramètre du réseau et le module de compressibilité en fonction de la concentration x.

La figure III.10 montre la variation de nos paramètres cristallins optimisés en fonction de la concentration x de l'alliage ternaire $Be_xZn_{1-x}S$, les courbes varient presque linéairement avec les concentrations montrant ainsi une concordance entre les calculs DFT et la loi de Végard [27] qui suppose que la constante du réseau varie linéairement avec la composition de l'alliage.

La variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration x pour l'alliage $Be_xZn_{1-x}S$, comme illustrée par nos résultats est représentée dans la figure III.11. Une déviation significative par rapport à la LCD a été observée, le paramètre de désordre est égale à 2.246 (GPa) pour l'alliage $Be_xZn_{1-x}S$. Cet écart est principalement dû à la différence des valeurs des modules de compressibilité de composés binaires BeS et ZnS .

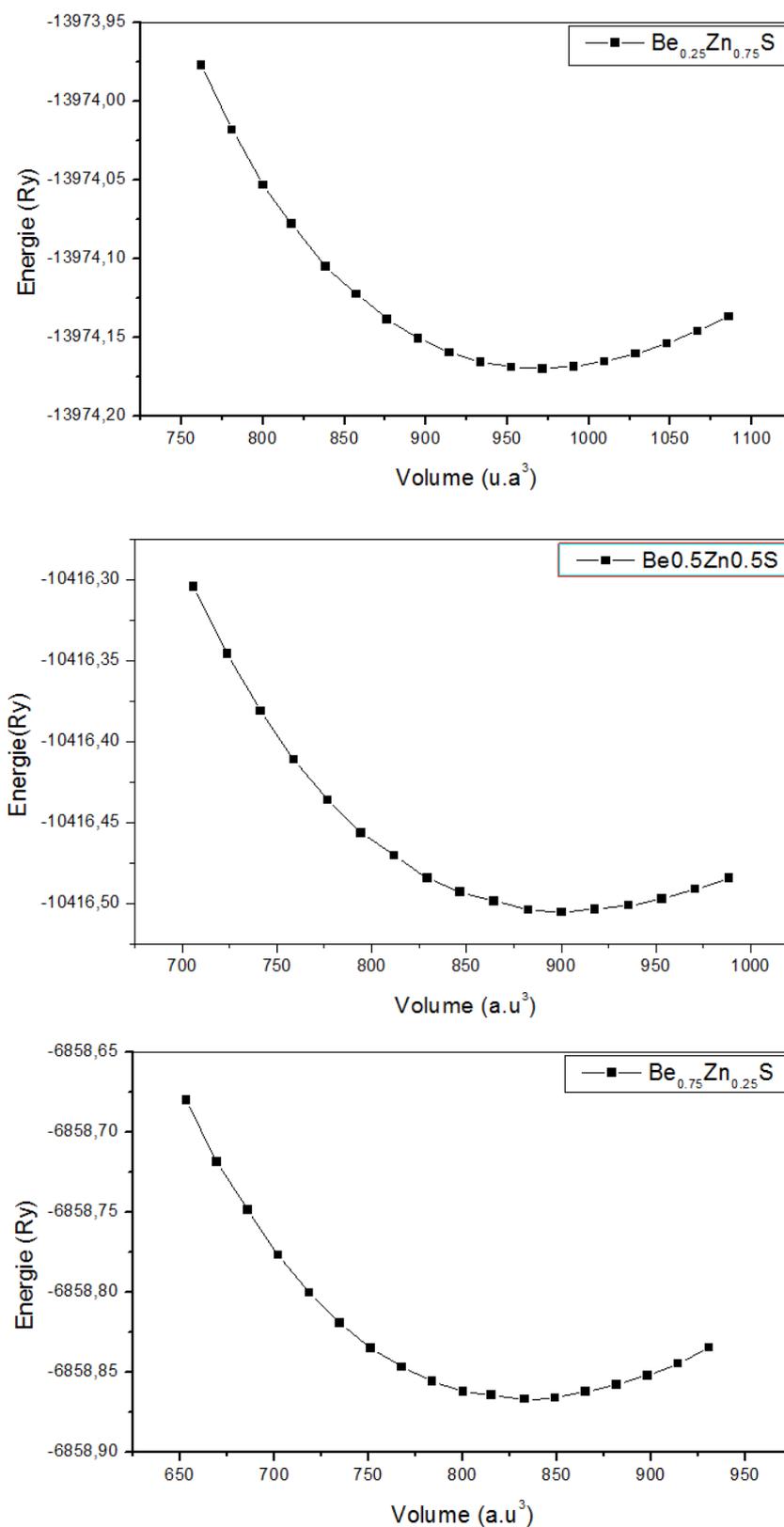


Fig.III.9 Variation de l'énergie totale du Be_{0.25}Zn_{0.75}S, Be_{0.5}Zn_{0.5}S et Be_{0.75}Zn_{0.25}S en fonction de volume dans la phase (Zinc-blende) (B₃) dans LDA.

X	Lattice constant, a (Å)			Bulk modulus, B(GPa)			B'		
	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs
0	5.33703	5.41 ^e	5.404 ^b , 5.58 ^c	82.584	76.9 ^e	71.22 ^b , 75.9 ^c	3.88368	4.9 ^e	4.705 ^b , 4.47 ^c
0.25	5.23822		5.339 ^q	81.992		74.589 ^q	4.12505		
0.50	5.11525		5.212 ^q	88.356		80.748 ^q	4.20171		
0.75	4.98167		5.064 ^q	98.568		86.599 ^q	3.23666		
1	4.81544	4.86 ^l	4.75 ^j , 4.82 ^k	95.608	105 ^m	116 ^j , 113 ^k	3.79502	3.5 ^m	3.22 ^j , 3.99 ^k

^b Réf.6, ^c Réf.7, ^e Réf.9, ^j Réf.15, ^k Réf.16, ^l Réf.17, ^m Réf.18, ^q Ref.28

Tab.III.7 Paramètre du réseau a et le module de compressibilité B et sa dérivé de l'alliage ternaire. $Be_xZn_{1-x}S$

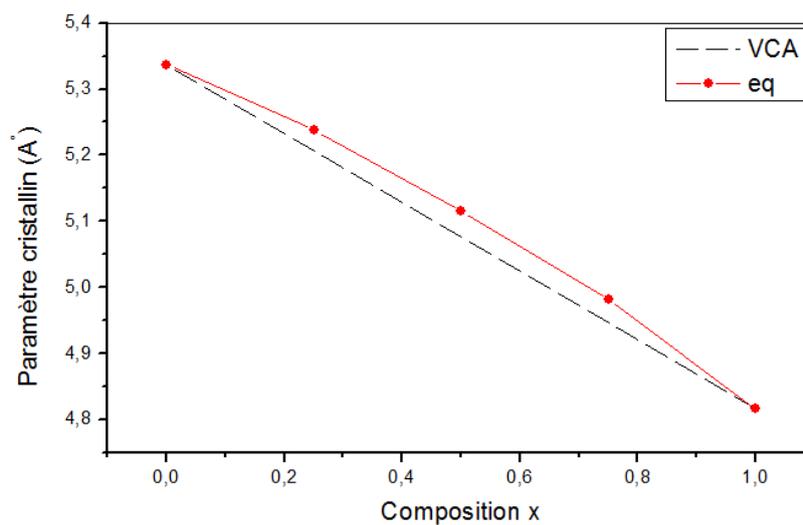


Fig.III.10 Variation de paramètre de réseau en fonction de la concentration x pour $Be_xZn_{1-x}S$ en utilisant l'approximation LDA, comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard.

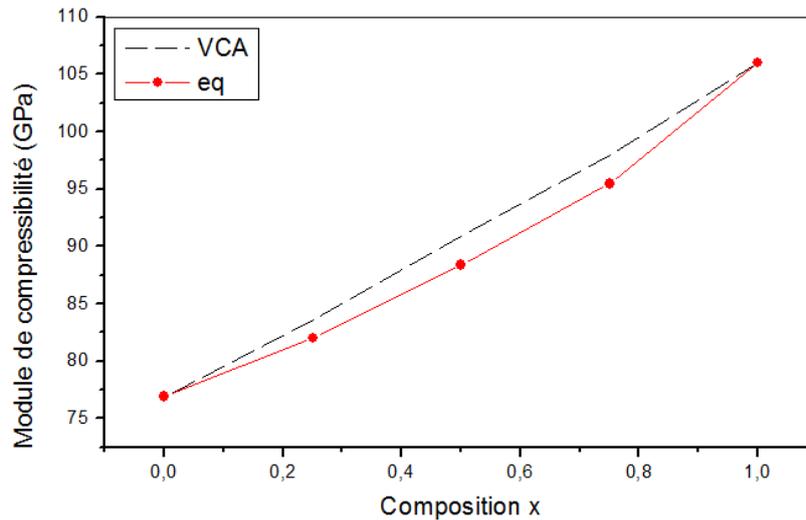


Fig.III.11 Variation de module de compressibilité en fonction de la concentration x pour $Be_xZn_{1-x}S$ en utilisant l'approximation LDA, comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard.

III.2.4 Les propriétés électroniques

Le gap d'énergie est connu pour être l'un des paramètres les plus importants parce qu'il est fortement relié à la longueur d'onde de fonctionnement des dispositifs optoélectroniques. Pour cela, la dépendance du gap énergétique en fonction de la composition de l'alliage prend une importance particulière.

Dans cette partie consacrée à l'étude des propriétés électroniques, nous nous intéressons à l'étude de la variation des gaps énergétiques relatifs à $Be_xZn_{1-x}S$ en fonction de la concentration x .

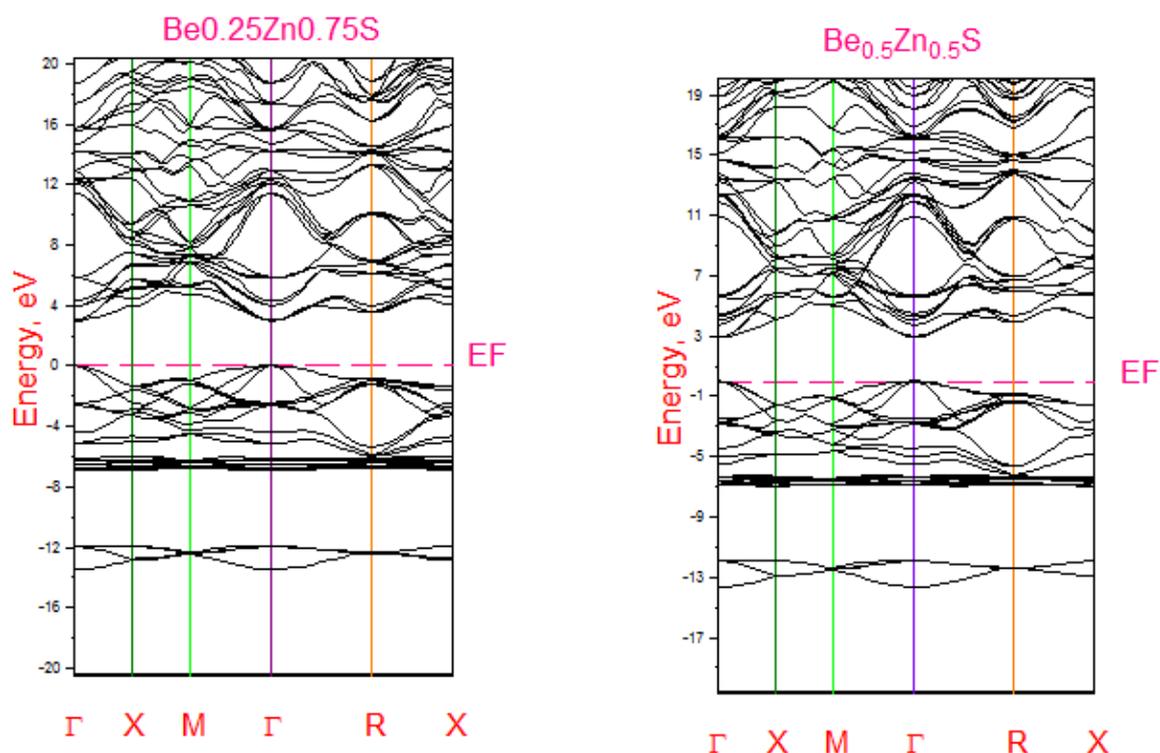
Les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Les calculs ont été effectués en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés dans nos précédents calculs. Les résultats obtenus pour les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 sont rassemblés dans le tableau (III.8). Il est à noter que les gaps calculés pour l'alliage $Be_xZn_{1-x}S$ sont directs et dans la direction ($\Gamma \rightarrow \Gamma$). En comparant nos résultats avec les données disponibles dans la littérature, nous constatons que les valeurs des gaps calculés par notre méthode concordent bien avec les autres travaux publiés.

La figure (III.12) représente la structure de bandes du $Be_{0.25}Zn_{0.75}S$, $Be_{0.5}Zn_{0.5}S$ et $Be_{0.75}Zn_{0.25}S$ dans la phase (Zinc-blende) (B_3), Au paramètre de réseau à l'équilibre par l'approximation LDA.

$Be_xZn_{1-x}S$	E_g^F (eV)		
	X	Nos calculs	Exp
0.25		2.894	2.58 ^r
0.50		2.906	3.22 ^r
0.75		2.901	3.19 ^r

Tab.III.8. Energie du gap du l'alliage (Zinc-Blende) en fonction de la concentration

x. E_g^F (eV): énergie du gap direct.



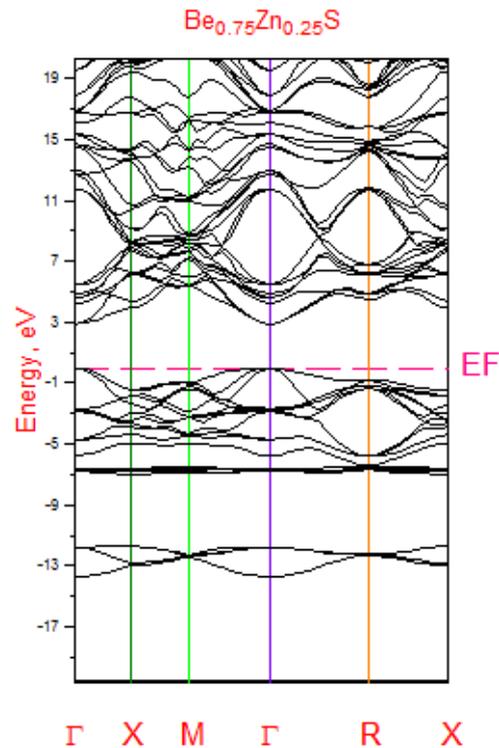


Fig.III.12 Structure de bandes du $Be_{0.25}Zn_{0.75}S$, $Be_{0.5}Zn_{0.5}S$ et $Be_{0.75}Zn_{0.25}S$ (Zinc-blende) (B_3): Au paramètre de réseau à l'équilibre par l'approximation LDA.

4.2.2.2. La densité d'état.

Après l'étude de la densité d'état des composés binaires des BeS et ZnS , on doit examiner maintenant celles de leur alliage ternaire correspondant.

Premièrement, nous avons tracé la densité d'état totale DOS de $Be_xZn_{1-x}S$ avec celle des deux composés binaires parents BeS et ZnS , qui sont illustrés dans la figure 13, dans le but de voir la signature de ces derniers dans la densité d'état totale de l'alliage ternaire. Et puisqu'il y'a une grande similarité entre toutes les concentrations étudiées, nous avons choisi $Be_{0.25}Zn_{0.75}S$ comme un alliage prototype dans cette étude.

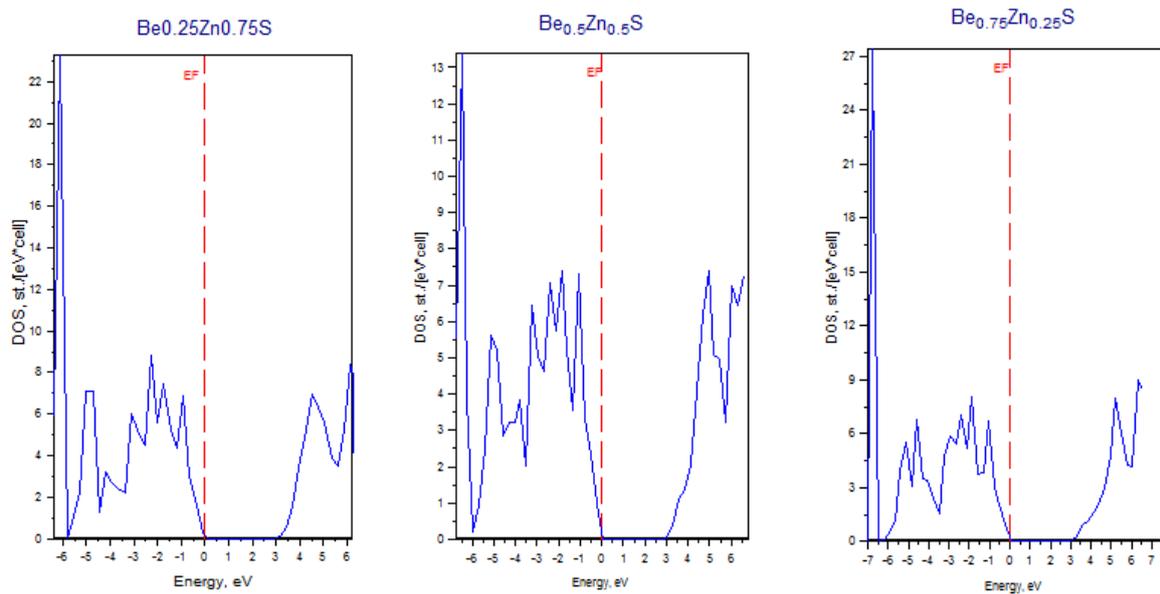


Fig.III.13 La densité d'état du $Be_{0.25}Zn_{0.75}S$, $Be_{0.5}Zn_{0.5}S$ et $Be_{0.75}Zn_{0.25}S$ (Zinc-blende) (B_3): Au paramètre de réseau à l'équilibre par l'approximation LDA

D'après les figures on peut déduire que dans la première région de la densité d'état de cet alliage, il y'a un mélange des états s -chalcogènes, la deuxième région reste inchangé, elle est toujours dominée par le caractère s de l'atome du Be , pour la bande qui suit, juste avant le niveau de Fermi EF , on trouve une mixture des états p des atomes des chalcogènes qui se trouvent dans l'alliage. La région finale est prédominée par les états p - Be avec une petite contribution de p -chalcogènes. On note que dans notre alliage il y'a un gap important qui sépare les états occupés des états inoccupés.

Références

Références

- [1] Perdew, J. P. and Wang Y., Phys. Rev., B45, 13244 (1992).
- [2] WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/.
- [3] F.D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [4] N.Fathy, M.Ichimura, Solar Energy Materials & Solar Cells, 87(2005)747–756.
- [5] R. Chen, X.F.Li, L.C. Cai, J. Zhu, Pressure induced phase transition in ZnS solid state Communications 139 (2006) 246-249.
- [6] J.E. Jaffe, R. Randey, M.J. Seel, Ab initio high-pressure structural and electronic properties of ZnS, Physics Review B 47 (1993) 6299-6303
- [7] J.Zhao, First-Principles study of atomic nitrogen solid with cubic gauche structure, Physics Letters A 360 (2007) 645-648
- [8] A. Nazzal, A. Qteish, Ab initio pseudopotential study of the structural phase transformations of ZnS under high pressure, Physics Review B 53 (1996) 8262-8266.
- [9] O. Madelung, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Thechnology, New Series, 17b, Springer-Verlag, Berlin.1982.
- [10] E.C. Hu, L.L Sun, Y.Z. Zeng, R.X. Chen, Pressure temperature induced phase transition of ZnS from first-principles calculation, Chinese Physics Letters 25 (2008) 675-678.
- [11] M. Catti, Y. Noel, R. Doversi ;Full pieoelectric tensors of wurzite and zinc blend ZnO and ZnS by first-principles calculations, Journal of Physics and Chimistry of Solids 64 (2003) 2183-2190.
- [12] Y.N Xu, W.Y. Ching, Electronic, optical, and structural properties of some wurzite crystals, Physics Review B 48 (1993) 4335-4355
- [13] E.C. Hu, L.L. Sun, Y.Z. Zeng, R.X. Chen, Pressure temperature induced phase transition of ZnS from firsr-principles calculations, Chinese Physics Letters 25 (2008) 675-678.
- [14] A. Waag, F. Fischer, K. Schull, T. Baron, H. J. Lugauer, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhard, M. keim, G. Reuscher, G. Landwerh, Appl. Phys. Lett 70,280 (1997).
- [15] A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Mujica, Phys. Rev. B 54: 11861, 1996.

Références

- [16] G. P. Srivastava, H. M. Tütüncü, and N. Günhan, Phys. Rev. B70: 085206, 2004.
- [17] Data in Science and technology. Semiconductors: Others than Group IV elements and III-V Compounds, edited by O. Madelung (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [18] C. Narayana, V. J. Nesamony, and A. L. Ruoff. Phys. Rev. B56: 14338, 1997.
- [19] M. Gonzalez-Diaz, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Munoz, Phys. Rev. B55: 14043 1997.
- [20] A. Fleszar and W. Hanke, Phys. Rev. B 62: 2466, 2000.
- [21] W. M. Yim, J. B. Dismakes, E. J. Stofko, R. J. Paff, J. Phys. Chem. Solids33, 501, 1972.
- [22] A. B. Chen, A. Sher, Phys. Rev. B 19 (1979) 3057
- [23] V. B. Gera, R. Gupta, K.T. Jain, Phys. Rev. B 36 (1987) 9657
- [24] M. Jaros, Rep. Prog. Phys. 48 (1985) 1091
- [25] S. J. Lee, T. S. Kwon, K. Nahm, C.K. Kim, J. Phys. Condens. Matter 2 (1990) 3253
- [26] A. Zunger, S. Wei, L.G. Ferreira, JE Bernard, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 353.
- [27] J.E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B 34, 5992 (1986).

IV. Conclusion

Nous avons utilisé la méthode FP-LMTO, pour étudier (dans le traitement potentiel total) la structure électronique des composés binaires BeS et ZnS et leur alliage ternaire $Be_xZn_{1-x}S$. D'après notre calcul, les résultats obtenus sont comme suit : Nous avons vérifié à travers les calculs des propriétés de l'état fondamental de ces matériaux, les paramètres de réseau d'équilibre et les modules de compressibilité, sont bien

décrits par l'approximation appliquée dans cette étude (l'approximation de la densité locale de Perdew-Wang LDA).

Les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibres, des modules de compressibilité et leurs premières dérivées pour les composés binaires sont trouvés en bon accord avec ceux calculés par l'expérience et par d'autres techniques théoriques.

Nous avons aussi étudié le comportement des paramètres de réseau et des modules de compressibilité en fonction de la concentration x dans l'alliage ternaire $Be_xZn_{1-x}S$ en utilisant l'approximation LDA. La variation des paramètres de réseau et des modules de compressibilité présente un comportement linéaire.

Toutes les propriétés électroniques calculées sont pratiquement similaires. A partir des calculs de la densité de charge, on a observé un transfert de charge de l'atome du Be vers les atomes des chalcogènes.

Dans cette étude nous avons aussi calculé les densités d'état totales et les structures de bande des composés binaires. Une grande ressemblance topologique entre les différentes structures de bande pour les trois matériaux.

Les densités d'état et les structures de bande l'alliage ternaire $Be_xZn_{1-x}S$ sont examinées pour différentes concentrations.

Dans tous les cas étudiés, on a convergé à un gap direct. Le changement est observé dans les valeurs des gaps d'énergie en variant la concentration.

Notre étude reste une partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés physiques des matériaux à base du béryllium.

Résumé

Des calculs ab-initio ont été réalisés sur les propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire $BexZn1-XS$ dans la phase zinc blende à base des composées binaires ZnS et BeS. Pour cela, nous avons utilisé la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange corrélation (XC) a été traité par l'approximation de la densité locale. Cependant, l'approximation LDA a été également appliquée pour les calculs des structures de bandes. Nous avons déterminé le paramètre cristallin, module de compressibilité le gap énergétique. Nous avons trouvé que le gap énergétique augmente avec l'augmentation de x, les gaps obtenus s'approchent des gaps des constituants binaires BeS et ZnS.

Mots clés: DFT, FP-LMTO, $BexZn1-XS$, alliage ternaire.

Abstrat

Ab initio calculations were performed on the structural and electronic properties of the ternary alloy $BexZn1-XS$ in the zinc blende phase based binary composed ZnS and BeS. For this, we used the method of linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) based on the formalism of the theory of functional of density (DFT). The potential for exchange correlation (XC) was treated by the approximation of local density. However, the LDA approximation was also applied for the calculation of band structures. We determined the crystal parameter, modulus energy gap. We found that the energy gap increases with the increase of x, the gaps obtained approach the gaps binary components BeS and ZnS.

Keywords: DFT, FP-LMTO, $BexZn1-XS$, ternary alloy.

ملخص

في بحثنا هذا تم استخدام طريقة الحساب (ab initio) لدراسة الخواص التركيبية و البنيوية للمركب الثلاثي $BexZn1-xS$ لهذا قمنا باستعمال الطريقة (FP LMTO) التي تعتمد على نظرية كثافة الدالة DFT قمنا بحساب الخصائص البنيوية من خلال كمون التبادل و الارتباط (XC) الذي عولج باستعمال تقريب الكثافة المحلية LDA لحساب اشربة الطاقة.

قمنا بحساب ثابت الشبكة و معامل الانضغاطية و فجوة الطاقة وجدنا ان قيمة فجوة الطاقة ترتفع بارتفاع x
تحصلنا على نتائج موافقة للنتائج التجريبية و النظرية الاخرى

الكلمات المفتاحية الشبكة الثلاثية $BexZn1-xS$, ab initio, FP-LMTO, DFT,