

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Ibn Khaldoun- Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière  
Département de Physique

*Mémoire*

Pour l'obtention du diplôme de

*Master II*

*Présenté Par :*

*Benyamina Fatiha*

*Spécialité :* Technologie et Physique des Couches Minces Nanostructures

*Thème :*

**Étude des Propriétés Structurales et Electroniques  
des Chalcogénures de Calcium ( $CaS$ ,  $CaSe$ ,  $CaTe$ )**

*Soutenu le 14/06 /2017 Devant le jury composé de :*

<b>Président :</b>	Prof .A.HAOUZI	Université Ibn Khaldoun- Tiaret
<b>Encadreur :</b>	MCB.A. ADJADJ	Université Ibn Khaldoun- Tiaret
<b>Examineur:</b>	MAA.A.LARIBI	Université Ibn Khaldoun- Tiaret

*Année Universitaire 2016-2017*

# *Remerciement*

*Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent avec moi dans le bonheur et dans le pire.*

*Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à Monsieur Aze Eddine Adjadj Dr.à l'université des Sciences Appliquées de Tiaret Iben-Khaldoun , qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Sa disponibilité permanente et son aide m'ont été d'un soutien dont je lui suis particulièrement reconnaissant. Sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.*

*Je tiens également à exprimer ma plus vive reconnaissance au Mr. Haouzi Professeur à l'université des Sciences Appliquées de Tiaret Iben- Khaldoun, pour l'honneur qu'il me fait acceptant la présidence du jury.*

*Comme, j'exprime aussi ma gratitude à Mr.Laribi Dr.à l'université des Sciences Appliquées de Tiaret Iben- Khaldoun, d'avoir accepté d'examiner ce travail. Mes remerciements s'adressent à toutes les personnes, qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail, Je les remercie tous.*

*Mes remerciements les plus vifs à toute ma famille, particulièrement un grand merci à : mes parents et mes frères et toute la famille, qui m'ont aidé durant mes études.*

*Enfin, nous ne pourrons terminer ces remerciements sans une pensée à l'ensemble des enseignants du département de Physique.*

# Dédicace

➤ *Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents*

*Mes frères.*

*Mes sœurs*

*Toute ma famille*

*Tous mes amis*



## Les abréviations

**CFC** : Cubique a Face Centré

**BC** : Bande de Conduction

**BV** : Bande de Valence

**ZB** : Zone de Brillouin

**DFT** : Density Functional Theory

**KS** : Kohn et Sham

**LDA** : Local Density Approximation

**GGA** : Generalized Gradient Approximation

**GEA** : Gradient Expansion Approximation

**CA** : Ceperley et Alder

**FP-LMTO** : Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals

**MT** : Muffin-Tin

**ZI** : Zone Interstitielle

## La liste des figures

<i>Figure : (I.1). Structure en bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux</i> .....	(5)
<i>Figure : (I.2). Structure diamant</i> .....	(8)
<i>Figure :( I.3). Structure diamant : a) Silicium et b) Germanium</i> .....	(8)
<i>Figure :( I.4). Structure zinc blende de ZnS avec le tétraèdre</i> .....	(9)
<i>Figure:(I.5). Structure Wurtzite de ZnS</i> .....	(10)
<i>Figure:(I.6). Structure NaCl de PbS</i> .....	(10)
<i>Figure:(I.7). Structure de bande dans les semi-conducteurs</i> .....	(13)
<i>Figure:(I.8). Semi-conducteurs à gap direct</i> .....	(14)
<i>Figure:(I.9). Semi-conducteurs à gap indirect</i> .....	(15)
<i>Figure:(I.10). Trous lourds et trous légers dans la bande de valence</i> .....	(16)
<i>Figure:(I.11). La structure cristalline Zinc-blende et Projection de la structure sur le plan (001)</i> .....	(18)
<i>Figure:(I.12). La structure Würtzite et Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan [001]</i> .....	(18)
<i>Figure:(I.13). Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points de hautes lignes</i> .....	(19)
<i>Figure:(I.14). Structure de bande d'un semi-conducteur II-VI à gap direct</i> .....	(20)
<i>Figure:(I.15). Exemple de structure de bande à gap direct (CdSe)</i> .....	(20)
<i>Figure:(I.16). Variation du gap en fonction de la température des matériaux II-VI</i> .....	(21)
<i>Figure:(I.17).Bande interdite des semi-conducteurs II-VI en fonction du paramètre de maille.</i>	(21)
<i>Figure:(I.18). Les transitions optiques directes et indirectes</i> .....	(22)
<i>Figure:(I.19). Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1)</i> .....	(24)
<i>Figure:(I.20). Structure de type chlorure de césium CsCl(B2)</i> .....	(25)
<i>Figure:(I.21). Structure cubique du zinc blende ZnS (B3)</i> .....	(25)
<i>Figure:(I.22). Structure hexagonale du zinc blende (B4)</i> .....	(26)
<i>Figure:(III.1). Potentiel Muffin-Tin</i> .....	(43)
<i>Figure:(III.2). Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse</i> .....	(50)
<i>Figure:(III.3). Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO</i> .....	(57)
<i>Figure:(III.4). Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW</i> .....	(60)

<b>Figure:(III.5).</b> Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab .....	(61)
<b>Figure:(IV.1).</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans la phase NaCl pour le composé CaS (FP-LMTO) .....	(66)
<b>Figure:(IV.2).</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans la phase NaCl pour le composé CaSe (FP-LMTO).....	(67)
<b>Figure:(IV.3).</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans la phase NaCl pour le composé CaTe (FP-LMTO) .....	(68)
<b>Figure:(IV.4).</b> Structure de bandes électronique de CaS en phase NaCl (B1) .....	(72)
<b>Figure:(IV.5).</b> Structure de bandes électronique de CaS en phase NaCl (B1) .....	(73)
<b>Figure:(IV.6).</b> Structure de bandes électronique de CaTe en phase NaCl (B1) .....	(74)
<b>Figure:(IV.7).</b> Densités d'état totales de CaS en phase( B1) .....	(76)
<b>Figure:(IV.8).</b> Densités d'état totales de CaSe en phase( B1) .....	(77)
<b>Figure:(IV.9).</b> Densités d'état totales de CaTe en phase( B1) .....	(78)

## *La liste des tableaux*

<i>Tableau :(I.1). Extrait du tableau périodique des éléments (Colonnes II et VI).....</i>	<i>(17)</i>
<i>Tableau :(I.2). Paramètres de maille des différents composés semi-conducteurs II-VI dans la phase zinc blende et würtzite.....</i>	<i>(19)</i>
<i>Tableau :(IV.1). Paramètre du réseau, module de compressibilité <math>B_0</math>, ainsi que sa dérivée par rapport à la pression <math>B'_0</math> pour les différentes phases étudiée pour CaS.....</i>	<i>(67)</i>
<i>Tableau :(IV.2). Paramètre du réseau, module de compressibilité <math>B_0</math>, ainsi que sa dérivée par rapport à la pression <math>B'_0</math> pour les différentes phases étudiée pour CaSe.....</i>	<i>(68)</i>
<i>Tableau :(IV.3). Paramètre du réseau, module de compressibilité <math>B_0</math>, ainsi que sa dérivée par rapport à la pression <math>B'_0</math> pour les différentes phases étudiée pour CaTe.....</i>	<i>(69)</i>
<i>Tableau :(IV.4). Energie du gap du l'alliage CaS en phase (NaCl) rocksalt.....</i>	<i>(71)</i>
<i>Tableau :(IV.5). Energie du gap du l'alliage CaSe en phase (NaCl) rocksalt.....</i>	<i>(72)</i>
<i>Tableau :(IV.6). Energie du gap du l'alliage CaTe en phase (NaCl) rocksalt.....</i>	<i>(73)</i>

## Sommaire

Introduction général .....	(1)
----------------------------	-----

### **Chapitre - I -**

#### *Généralités sur les Semi-conducteurs*

Introduction .....	(3)
I.1 Généralités sur les semi-conducteurs .....	(4)
I.1.1. Rappel : Cristaux et types de liaisons .....	(4)
I.1.2.Introduction aux milieux matériels .....	(5)
I.1.3.Définitions des milieux semi-conducteurs intrinsèques .....	(6)
I.1.4.Propriétés structurales des semi-conducteurs intrinsèques .....	(7)
I.1.5. Propriétés électroniques des solides semi-conducteurs .....	(11)
I.1.6. Structure de bande .....	(12)
I.1.7. Définition des semi-conducteurs intrinsèques à gap direct et à gap indirect.....	(13)
I.1.8. Porteurs de charges dans les milieux semi-conducteurs .....	(15)
Les semi-conducteurs II-VI.....	(17)
I.2.Proprietes des semi-conducteurs II-VI.....	(17)
I.2.1. Propriétés structurales .....	(17)
I.2.2. Propriétés électroniques .....	(20)
I.2.3. Propriétés optiques .....	(21)
I.3 .Chalcogénures de calcium .....	(23)
I.3.1 Structures cristallines .....	(23)
I.3.2. Propriétés électroniques .....	(26)
Conclusion .....	(27)
Référence.....	(28)

### **Chapitre - II -**

#### *Théorie de la fonctionnelle de la densité*

Introduction .....	(30)
II.1. Problématique .....	(31)
II.2. Résolution de l'équation aux valeurs propres .....	(31)
II.2.1. Approximation adiabatique .....	(31)

II.2.2. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité .....	(33)
II.2.3. Le théorème de Hohenberg et Kohn .....	(34)
II.2.5. Fonctionnelle d'échange-corrélation .....	(36)
a. Approximation de la Densité locale (LDA) .....	(37)
b. Approximation du Gradient généralisé (GGA) .....	(37)
II.4. Techniques de résolution .....	(38)
II.4.1. Théorème de Bloch.....	(38)
II.4.2. La zone de Brillouin .....	(40)
Référence.....	(41)

## **Chapitre - III -**

### *Méthodes de calcul : FP-LMTO*

Introduction .....	(43)
III.1. L'approximation Muffin-Tin (MT) .....	(43)
III.2. Instruction de base .....	(44)
III.2.1. Fonction de base .....	(44)
III.3. Sphères muffin-tin .....	(45)
III.3.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTO .....	(47)
III.4. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions» .....	(49)
III.4.1. Propriétés de base.....	(49)
III.4.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées .....	(50)
III.5. Augmentation dans la méthode .....	(51)
III.6. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) .....	(51)
III.7. La contribution d'échange et de corrélation .....	(52)
III.8. Les fonctions d'ondes.....	(53)
III.9. Calcul de la densité de charge .....	(54)
III.9.1. Densité du cœur .....	(54)
III.10. Harmoniques sphériques .....	(55)
III.11. Le cycle auto-cohérent .....	(55)
III.12. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO .....	(58)
III.13. Augmentation LAPW et LMTO .....	(59)
III.14. Le code de calcul Mstudio Mindlab.....	(61)
Référence.....	(63)

**Chapitre -IV-**  
**Résultats et Discussion**

Introduction .....	(64)
IV-1 Détails de calcul .....	(64)
IV.2 Propriétés structurales .....	(66)
IV.2.1. Propriétés Structurales du Sulfure de Calcium <i>CaS</i> , Séléniure de Calcium <i>CaSe</i> et Tellure Calcium <i>CaTe</i> .....	(66)
IV.3. Propriétés électroniques .....	(70)
IV.3.1 Structure de bandes .....	(70)
IV.3.1.a. Structure de bandes du sulfure de calcium <i>CaS</i> .....	(70)
IV.3.1.b. Structure de bandes du séléniure de calcium <i>CaSe</i> .....	(72)
IV.3.1.c. Structure de bandes du tellure de calcium <i>CaTe</i> .....	(73)
IV.3.2. Densité d'états DOS .....	(74)
IV.3.2.a. Densités d'état totales de <i>CaS</i> .....	(75)
IV.3.2.b. Densités d'état totales de <i>CaSe</i> .....	(76)
IV.3.2.c. Densités d'état totales de <i>CaTe</i> .....	(77)
Conclusion.....	(79)
Référence.....	(80)
Conclusion générale .....	(82)

# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

La physique des couches minces et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc.

La compréhension des propriétés physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, optique. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

Les méthodes Ab-initio (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution L'équation de Schrödinger.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

La méthode FP-LMTO (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals) est l'une des méthodes la plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode FP-LMTO n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire.

Notre objectif c'est l'étude des propriétés structurales et électroniques « *Ca(S, Se, Te)* ». Un intérêt particulier est porté sur les chalcogénures à cause de leurs utilisations dans les différents domaines physique, photovoltaïque, chimique et technologique (les cellules solaires, diodes électroluminescentes et détecteurs ...).

Plusieurs types de semi-conducteurs peuvent être proposés sous forme des couches minces. Parmi ces types de semi-conducteurs les chalcogénures qui sont les plus promoteurs pour la fabrication des cellules solaires en couches minces. Les cellules solaires à base de cette gamme de matériau atteint des rendements très élevés elles sont très stables et leur durée de vie est très élevée.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

Dans le premier chapitre de ce mémoire, on a introduit la présentation des matériaux utilisés et les propriétés de ces composants.

Dans le deuxième chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans le troisième chapitre on a décrit les principaux détails sur la méthode utilisé (la méthode FP-LMTO (full potentiel Linère Muffin Tin Orbital).

Le quatrième chapitre résume les résultats obtenus lors de notre étude, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

# *Chapitre I*

## *Généralités sur les Semi- conducteurs*

### Introduction

Les semi-conducteurs à large bande interdite tels que les II-VI offrent de nouvelles perspectives surtout dans le domaine de l'optoélectronique, une des branches de la recherche sur les propriétés optiques de ces matériaux, qui est consacrée à l'étude des composés II-VI qui font l'objet d'une activité de plus en plus importante. Ces derniers ont un grand gap d'énergie qui permet d'envisager par exemple, la possibilité de fabriquer des sources lasers et des filtres optiques travaillant dans le domaine des courtes longueurs d'ondes (bleu et proche ultraviolet).

Les semi-conducteurs II-VI sont des matériaux formés à partir d'atomes appartenant aux colonnes II (*Zn, Cd, Hg*) et VI (*O, S, Se, Te*) de la classification périodique. Respectivement, chacun d'eux comporte deux et six électrons sur sa couche électronique externe, ils ont donc une valence de quatre. La combinaison des éléments II-VI donne des composés de semi-conducteur à grand gap dont la valeur varie entre 1.5-3.9 eV. Ils sont caractérisés par deux propriétés : gap direct et large sur quoi repose l'essentiel de l'intérêt porté aux semi-conducteurs II-VI. Parmi les matériaux de cette famille, qui présentent des propriétés intéressantes, on peut citer *ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, CdS, CdSe, et CdTe*, à ceux-là s'ajoutent les alliages ternaires (formés de trois éléments) dont la bande interdite peut être modulable, par exemple pour *Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te* le gap varie de 300 mV *HgTe* jusqu'à 1.5 eV d'où l'origine du développement de *HgCdTe* et son intérêt pour les applications militaire IR et communication optique [1,2].

Les semi-conducteurs II-VI jouent un rôle important dans l'industrie de la micro-électronique et l'optoélectronique. Des applications de plus en plus nombreuses se confirment tel que la détection IR et nucléaire, les cellules solaires, les transistors, les diodes électroluminescentes et les diodes lasers à courtes longueurs d'onde (bleu et proche UV), les effets non linéaires. Parmi toutes les applications spécifiques des semi-conducteurs II-VI à grand gap, la réalisation d'un laser à semi-conducteur émettant dans le bleu est celle qui suscite le plus grand intérêt. Ces semi-conducteurs sont utilisés sous différentes formes : couches minces, couches épitaxiales, monocristaux et nano cristaux.

Nous allons, dans ce chapitre, présenter les matériaux semi-conducteurs II-VI : leurs propriétés structurales, électroniques et, optiques. Nous montrerons ensuite l'intérêt de les réaliser avec des II-VI. Nous présenterons enfin brièvement le bâti de croissance ayant servi à la réalisation des échantillons.

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

**I.1.1. Cristaux et types de liaisons :** Les cristaux sont classés selon la nature des liaisons établies entre les différents atomes ou molécules. Il existe quatre types de liaisons différentes : les liaisons de van der Waals, les liaisons covalentes, les liaisons ioniques et les liaisons métalliques.

**a. Les liaisons de Van der Waals:** Ces liaisons sont responsables de la formation des **cristaux moléculaires**. Dans ce type de cristaux, les forces d'interaction sont importantes à l'intérieur de la molécule mais très faibles entre elles (force de type Van der Waals). En conséquence, ces cristaux sont peu résistants et leurs températures de fusion et d'ébullition sont très basses.

**b. Les liaisons covalentes :**

Ces liaisons s'établissent entre les éléments de la colonne IV de la classification périodique (C, Si, Ge, Sn...) et forment ainsi des **cristaux covalents**. Les éléments de la colonne IV possèdent quatre électrons périphériques appelés électrons de valence. Ces électrons de valence forment quatre liaisons avec quatre autres atomes voisins. L'énergie de liaison dans le cas du carbone de forme allotropique diamant (**isolant**) est très importante que celle dans l'étain (conducteur et l'énergie de liaison nulle). Dans le cas du silicium et du germanium, l'énergie liaison est intermédiaire, c'est le cas des **semi-conducteurs**.

Les cristaux covalents sont aussi formés par la liaison de métalloïdes (éléments non métalliques ; B, C, N...) ou par un metalloïde et un autre élément peu électropositifs (BN, AlN, SiC, SiO<sub>2</sub>...). En conséquence, les cristaux formés ont une grande dureté résultant de fortes liaisons covalentes et conductibilités électrique et ionique faibles.

**c. Les liaisons ioniques :** Elles sont responsables de la formation des cristaux ioniques. L'association de l'un des éléments alcalins de la colonne I de la classification périodique (élément fortement électropositif ; Li, Na, K, Rb, Cs) avec l'un des éléments halogènes de la colonne VII de la classification périodique (élément fortement électronégatif ; F, Cl, Br, I) permet la formation par attraction coulombienne de cristaux ioniques tels que LiF, NaCl et KBr. La propriété physique la plus importante de ce type de cristaux résulte de l'importante énergie de liaisons entre atomes, elle forme des cristaux durs.

**d. Les liaisons métalliques :** Ces liaisons forment les métaux, elles sont formées par des éléments électropositifs ayant un seul électron périphérique. Dans ce type de métaux conducteur, l'électron périphérique, électron libre, est responsable de la conduction électrique. Parmi les métaux, le cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au) sont des meilleurs conducteurs de courant. En générale, les métaux sont moins durs et fondent à basse température.

### I.1.2.Introduction aux milieux matériels :

Selon les propriétés électriques, les matériaux sont classés en trois catégories, conducteurs, isolants et semi-conducteurs, voir schéma.

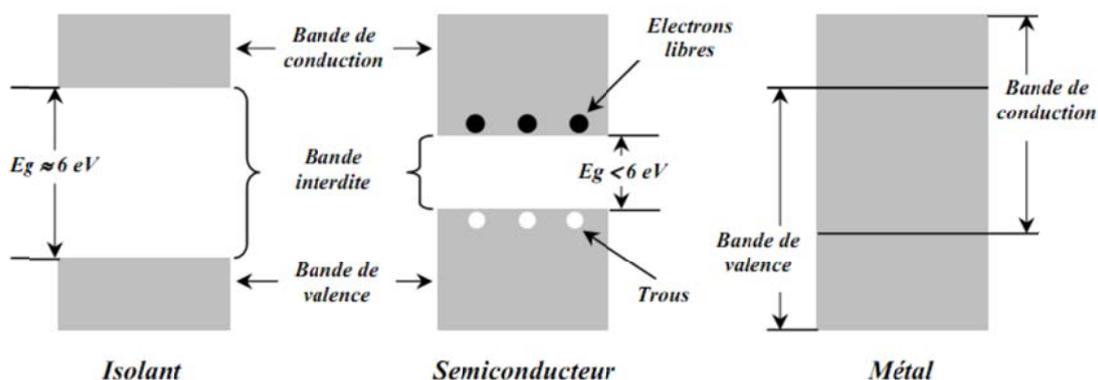
**a. Conducteurs** : Les métaux tels que le fer (Fe), le cuivre (Cu), l'or (Au), l'argent (Ag) et l'aluminium (Al) sont des conducteurs de courant électrique. La présence d'électrons libres dans la couche périphérique (densité  $n \approx 10^{22}$  à  $10^{23}$   $\text{é/cm}^3$ ) est à l'origine de la conductivité électrique. A température ambiante la résistivité  $\rho$  des conducteurs est très faible ( $\rho \leq 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ).

**b. Isolants** : Les matériaux qui ont une résistivité  $\rho$  supérieure à  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  sont des isolants (matériaux non conducteurs de courant électrique). Parmi ces matériaux ; le verre, le mica, la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et le carbone (Diamant)...La conductivité des isolants est donc très faible  $\sigma = 1/\rho$

**c. Semi-conducteurs** : Cette classe de matériaux se situe entre les métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs). La résistivité  $\sigma$  des semi-conducteurs varie de  $10^{-3}$  à  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ . les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique. Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé) par des impuretés.

- Semi-conducteur intrinsèque : la résistivité du silicium pur est de l'ordre de  $\rho \approx 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ .

- Semi-conducteur extrinsèque : la résistivité du silicium dopé par le Bore ou le phosphore est de l'ordre de  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ . [3]



**Figure (I-1) :** Structure en bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux.

### I.1.3. Définitions des milieux semi-conducteurs intrinsèques :

#### a. Semi-conducteurs intrinsèques simples :

Un semi-conducteur intrinsèque simple est constitué d'un seul élément tels que les semi-conducteurs de la colonne IV de la classification périodique par exemple ; le silicium (Si) et de Germanium (Ge).

#### b. Semi-conducteurs intrinsèques composés :

Dans cette catégorie, le semi-conducteur est constitué d'au moins deux types d'atomes différents. Les semi-conducteurs binaires de la classe (II-VI) sont constitués d'un élément de la colonne II et d'un autre élément de la colonne VI de la classification périodique. Les semi-conducteurs de la classe (III-V) sont composés d'un élément de la colonne III et d'un autre élément de la colonne V de la classification périodique. De même avec les semi-conducteurs de la classe (IV-VI), voir exemples :

#### Exemples :

- **Semi-conducteurs binaires de la classe (II-VI)** : Sulfure de zinc (ZnS), Sélénure de zinc (ZnSe), Tellure de zinc (ZnTe), Sulfure de cadmium (CdS), Sélénure de cadmium (CdSe), Tellure de cadmium (CdTe), Oxyde de zinc (ZnO)...

- **Semi-conducteurs binaires de la classe (III-V)** : Arsénure de gallium (GaAs), Phosphure de gallium (GaP), Antimoniure de gallium (GaSb), Phosphure d'indium (InP), Arsénure d'indium (InAs), Antimoniure d'indium (InSb), Phosphure d'aluminium (AlP), Arsénure d'aluminium (AlAs), Antimoniure d'aluminium (AlSb).

- **Semi-conducteurs binaires de la classe (IV-VI)** : Sulfure de plomb(II) (PbS), Sélénure de plomb (PbSe), Tellure de plomb (PbTe), Tellure d'étain (SnTe), Sulfure de germanium (GeS), Sélénure de germanium (GeSe), Sulfure d'étain(II) (SnS) et Tellure de germanium (GeTe).

Il existe aussi d'autres types de semi-conducteurs composés de trois atomes différents (*ternaires*) et même de quatre atomes (*quaternaires*).

#### Exemples :

- **Semi-conducteurs ternaires** : Phosphure de gallium-indium (InGaP), Arsénure d'aluminium-indium (AlInAs), Antimoniure d'aluminium-indium (AlInSb), Arsénure-nitride de gallium (GaAsN), Arsénure-phosphure de gallium (GaAsP), Nitride de gallium-aluminium (AlGaN), Phosphure de gallium-aluminium (AlGaP), Nitride de gallium-indium

(InGaN), Arséniure-antimoniure d'indium (InAsSb), Antimoniure de gallium-indium (InGaSb).

- **Semi-conducteurs quaternaires** : Phosphure de gallium-indium-aluminium (AlGaInP), Arséniure-phosphure de gallium-aluminium (AlGaAsP), Arséniure-phosphure de gallium-indium (InGaAsP), Arséniure-phosphure d'aluminium-indium (AlInAsP), Arséniure-nitride de gallium-aluminium (AlGaAsN), Arséniure-nitride de gallium-indium (InGaAsN), Arséniure-nitride d'aluminium-indium (InAlAsN), Arséniure-antimoniure-nitride de gallium (GaAsSbN).

#### I.1.4. Propriétés structurales des semi-conducteurs intrinsèques :

En générale, les semi-conducteurs se cristallisent dans l'une des structures suivantes : Structure diamant, structure Zinc blende (Cubique), structure Wurtzite (Hexagonale) et la structure NaCl.

##### a. Structure diamant :

Dans la structure diamant il y a 14 atomes (en gris) de carbone (C) placés aux nœuds du réseau cfc et 4 autres atomes de carbone (en bleue) placés en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  et  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ . *Figure I.1.*

- Chaque atome de carbone est entouré de 4 autres atomes C (les plus proches voisins), la coordinence des atomes de carbone entre eux est donc :  $C/C = [4]$ .

- Chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre régulier de carbones.

- Le nombre d'atomes par maille est 8 et le paramètre de maille  $a = 3.5668 \text{ \AA}$ .

- Le réseau cfc a 4 nœuds par maille alors pour un nœud est associé un motif de 2 atomes de carbone.

- Le silicium et le germanium ont la structure du diamant, figures I.3a et I.3b.

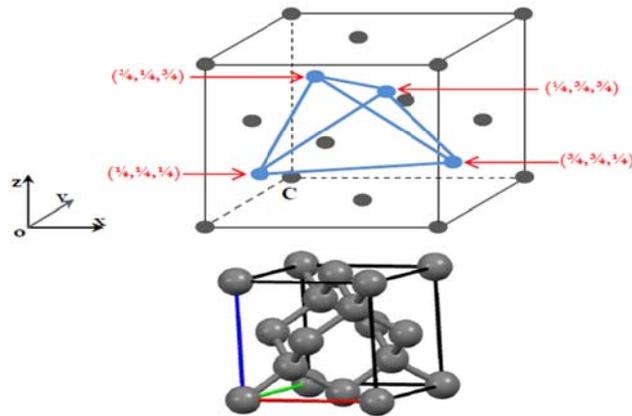


Figure I.2: Structure diamant. 14 atomes (en gris) de carbone (C) placés aux nœuds du réseau fcc et 4 autres atomes (en bleue) placés en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  et  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$

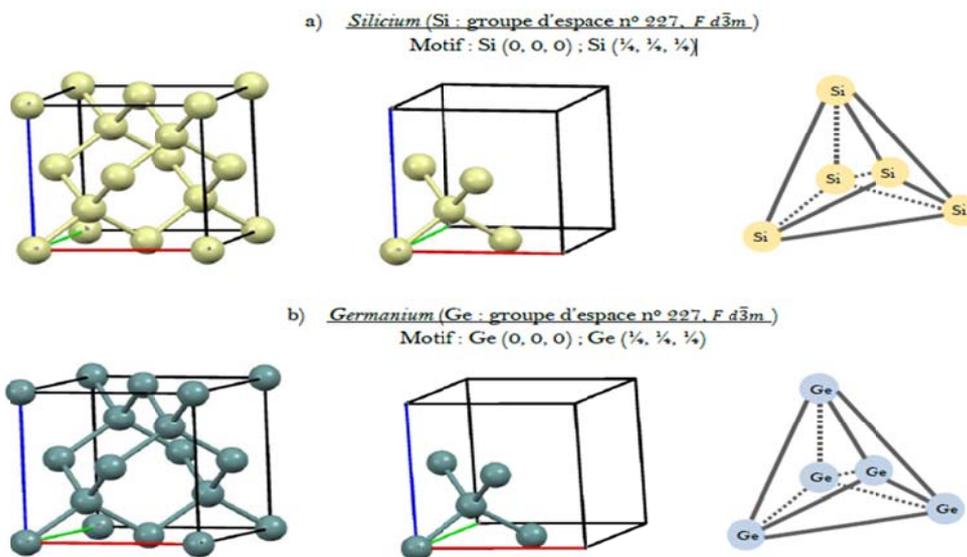
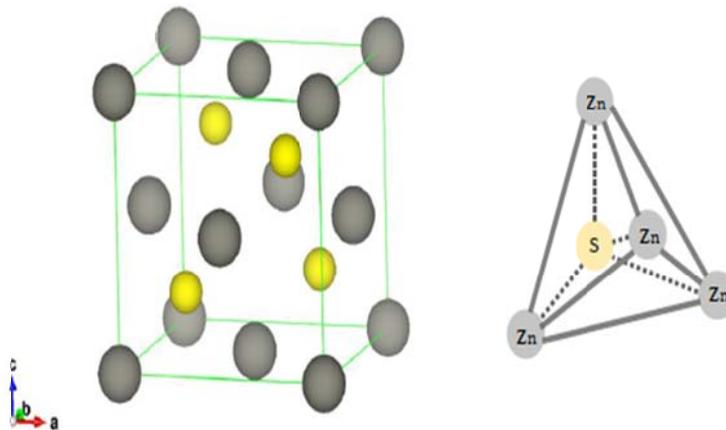


Figure I.3 : Structure diamant : a) Silicium et b) Germanium.

L'atome de Si ou de Ge est au centre d'un tétraèdre régulier.[4]

### b. Structure Zinc blende :

Dans la structure zinc blende (appelée aussi sphalérite), les quatre atomes de carbone placés à l'intérieur dans la structure diamant sont remplacés par quatre atomes d'un autre élément. Dans le cas de ZnS (semi-conducteurs de la classe II-VI) les quatre atomes de soufre S (en jaune) occupent les sites de coordonnées  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  et  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ . Les atomes du zinc occupent les nœuds du réseau cfc (en gris). Figure I.4.

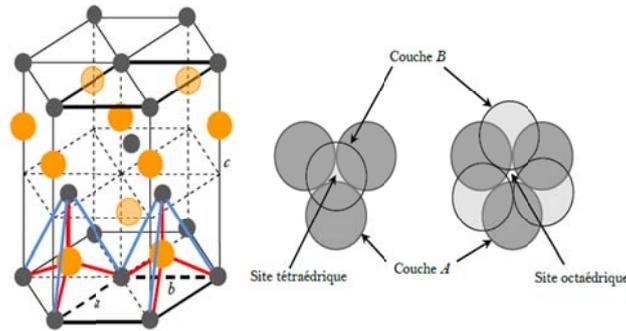


**Figure I.4:** Structure zinc blende de ZnS avec le tétraèdre

- La maille contient 4 atomes Zn et 4 atomes S et le réseau cfca 4 nœuds. Il est donc clair que le motif est constitué d'un atome Zn et un atome S.
- Chaque atome de soufre (S) est entouré de 4 atomes Zn. L'atome S est situé alors au centre du tétraèdre régulier formé par les 4 atomes Zn. La situation réciproque est vraie.
- Dans de nombreux composés de structure blende la liaison covalente peut avoir un certain caractère métallique ou ionique.
- Les paramètres de maille de ZnS sont :  $a = b = c = 5.4145\text{\AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

### c. Structure Wurtzite (Hexagonale) :

Le ZnS se cristallise aussi sous la forme hexagonale, dite structure Wurtzite (groupe d'espace  $P6_3mc$  ;  $n^\circ$  186). Les paramètres de maille sont :  $a = b = 3.8100\text{\AA}$  et  $c = 6.2300\text{\AA}$  avec  $(c/a = 1.635)$  ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ . Voir figure I.5. Dans cette structure, le motif est constitué de 2 atomes Zn (zinc) et 2 atomes S (soufre). Les deux atomes de Zn occupent les deux positions  $(0, 0, 0)$  et  $(1/3, 2/3, 1/2)$ . Comme dans le cas de la structure blende, chaque atome est entouré de 4 atomes de l'autre élément formant des tétraèdres

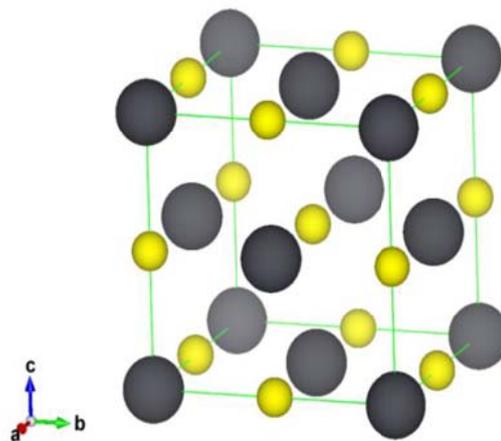


**Figure I.5:** Structure Wurtzite de ZnS. Sites tétraédrique et octaédrique formés entre les couches A et B.

#### d. Structure NaCl :

Le Sulfure de plomb(II) (PbS) est un semi-conducteur qui se cristallise dans la structure NaCl. Figure I.6. Dans cette structure les atomes de plomb occupent les nœuds du réseau cfc et les atomes du soufre S occupent le centre de la maille et les milieux des arêtes. Le motif est constitué de l'ion  $Pb^{2+}$  (0, 0,0) et de l'ion  $S^{2-}$  (1/2, 0,0).

- La structure NaCl appartient au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  ( $n^{225}$ ).
- Chaque ion est entouré d'un octaèdre régulier formé par 6 ions de signe opposé. [5]
- Les paramètres de maille de PbS sont :  $a = 5.9235\text{\AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



**Figure I.6:** Structure NaCl de PbS (Pb en gris et le S en couleur jaune)

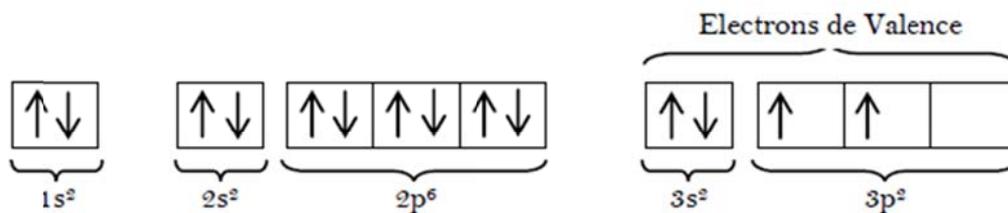
### I.1.5. Propriétés électroniques des solides semi-conducteurs :

#### a. Structure électronique du silicium (Si) :

L'atome du silicium (Si) possède 14 électrons, la configuration électronique du silicium ( ${}_{14}^{28}\text{Si}$ ) est donnée par la forme condensée suivante :

Si : (1s<sup>2</sup>) (2s<sup>2</sup>) (2p<sup>6</sup>) (3s<sup>2</sup>) (3p<sup>2</sup>) ou Si : [Ne] (3s<sup>2</sup>) (3p<sup>2</sup>)

La distribution des électrons sur les orbitales atomiques obéit au principe d'exclusion de Pauli et à la règle de Hund.

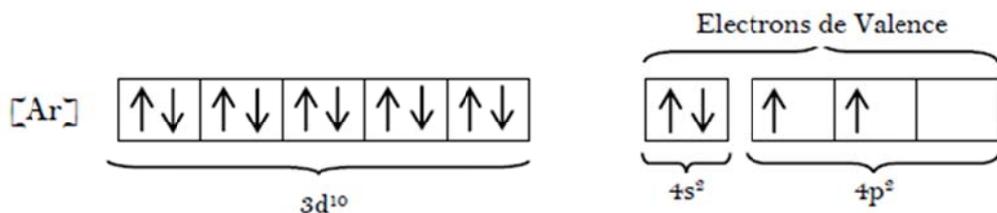


#### b. Structure électronique du Germanium (Ge) :

Dans l'atome du germanium (Ge) il y a 32 électrons, la configuration électronique du germanium est donnée par la forme condensée suivante :

Ge: (1s<sup>2</sup>) (2s<sup>2</sup>) (2p<sup>6</sup>) (3s<sup>2</sup>) (3p<sup>6</sup>) (4s<sup>2</sup>) (3d<sup>10</sup>) (4p<sup>2</sup>) ou Ge: [Ar] (4s<sup>2</sup>) (3d<sup>10</sup>) (4p<sup>2</sup>)

La distribution des électrons obéit au principe d'exclusion de Pauli et à la règle de Hund.



Remarque:

- Principe d'exclusion de Pauli :

Dans un atome, il ne peut y avoir deux électrons ayant le même nombre quantiques (le spin) dans le même état quantique (orbitale atomique). Autrement dit : Les électrons d'un même état quantique ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques,  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$  tous identiques.

$n$ , c'est le nombre quantique principal :  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

$l$ , le nombre quantique orbital :  $0 \leq l \leq n - 1$ .

$m_l$ , le nombre quantique magnétique :  $-l \leq m_l \leq +l$

$m_s$ , le spin :  $m_s \pm \frac{1}{2}$

**- Règle de Hund:**

La répartition des électrons dans les niveaux dégénérés (2p, 3d, etc.) se fait de façon à avoir le maximum de spins parallèles.

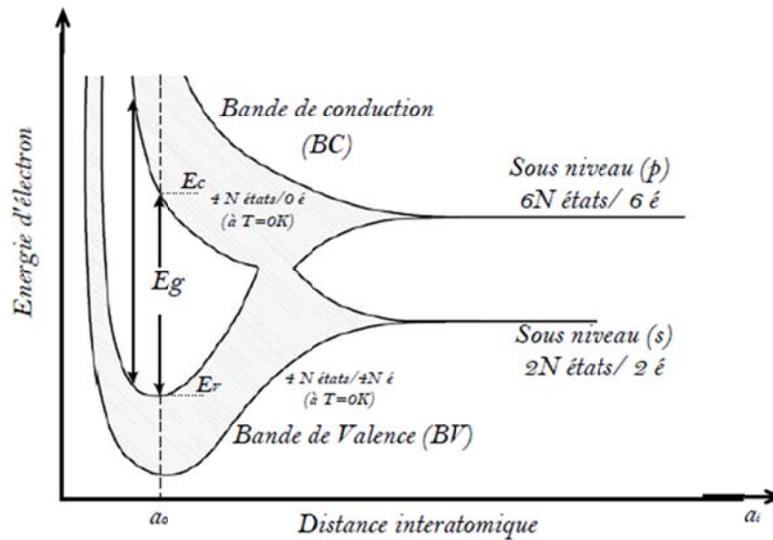
-Les trois nombres quantiques  $n, l, m_l$  ne déterminent pas complètement l'état quantique de l'électron, ils déterminent seulement l'orbitale.

-En plus des trois nombres quantiques ( $n, l, m_l$ ), l'état quantique de l'électron est déterminé par un quatrième nombre quantique. Il précise son moment magnétique intrinsèque, appelé « spin » : ( $m_s = \pm \frac{1}{2}$ , vers le haut = spin up ( $\uparrow$ )) et (vers le bas = spin down ( $\downarrow$ )). [6]

**I.1.6. Structure de bandes, bande de conduction (BC) et bande de valence (BV), des semi-conducteurs et concept de la bande interdite (gap) :**

Dans un tome isolé, les électrons occupent des niveaux discrets d'énergie. Lorsque la distance entre deux atomes est de l'ordre atomique, distance interatomique ( $d \approx \text{\AA}$ ), les niveaux d'énergie sont dédoublés. Dans le cas de plusieurs atomes, cas des cristaux ou des particules à caractère massif, la dégénérescence des niveaux d'énergie forme des bandes d'énergie. Dans les semi-conducteurs, ces bandes d'énergie sont appelées bandes de valence (BV) et bande de conduction (BC), elles sont séparées par une bande interdite (BI) de largeur  $E_g$ , figure I.7.

La formation des bandes, bande de valence et bande de conduction, s'explique du fait que la distance interatomique ( $d_i$ ) diminue les niveaux d'énergie atomiques, par exemple l'atome isolé de silicium d'électrons de valence  $3s^2 3p^2$ , se couplent pour former  $4N$  états électroniques dans la bande de valence et  $4N$  états électroniques dans la bande de conduction ( $N$  est le nombre d'atomes). En effet, lorsque la distance diminue les états  $s$  donnent naissance à  $N$  états liants occupés par  $N$  électrons et  $N$  états anti liants occupés par  $N$  électrons et les états  $p$  donnent naissance à  $3N$  états liants occupés par  $2N$  électrons et  $3N$  états anti liants vides. Dans le cas de silicium massif (cristal), la distance  $a_0$  correspond au paramètre de maille. A cette distance les deux bandes (BC) et (BV) sont séparées par une bande interdite de largeur  $E_g$ .



**Figure I.7 :** Structure de bande dans les semi-conducteurs (cas du silicium: Si), bande de valence, bande de conduction et bande interdite

A température zéro absolue (0K), la bande supérieure (bande de conduction) est vide et la bande inférieure (bande de valence) est complètement pleine. Cette condition est réalisée pour les éléments de la colonne IV tel que le silicium et le germanium. Il est bien clair que le nombre d'électrons périphériques (4 é) est égal à la moitié du nombre d'états disponibles (8 états). Cette condition peut être réalisée aussi pour les semi-conducteurs composés binaires, ternaires ou même quaternaires. [7]

### I.1.7. Définition des semi-conducteurs intrinsèques à gap direct et à gap indirect.

#### a. Semi-conducteurs intrinsèques à gap direct

Dans les semi-conducteurs à gap direct le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point (même vecteur d'onde  $\vec{k}$ ) dans la zone de Brillouin (ZB), figure I.8. La transition électronique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) conserve le vecteur d'onde ( $\Delta\vec{k} = \vec{0}$ ) Dans ce cas :  $\Delta\vec{p} = \hbar\Delta\vec{k} = \vec{0}$ .

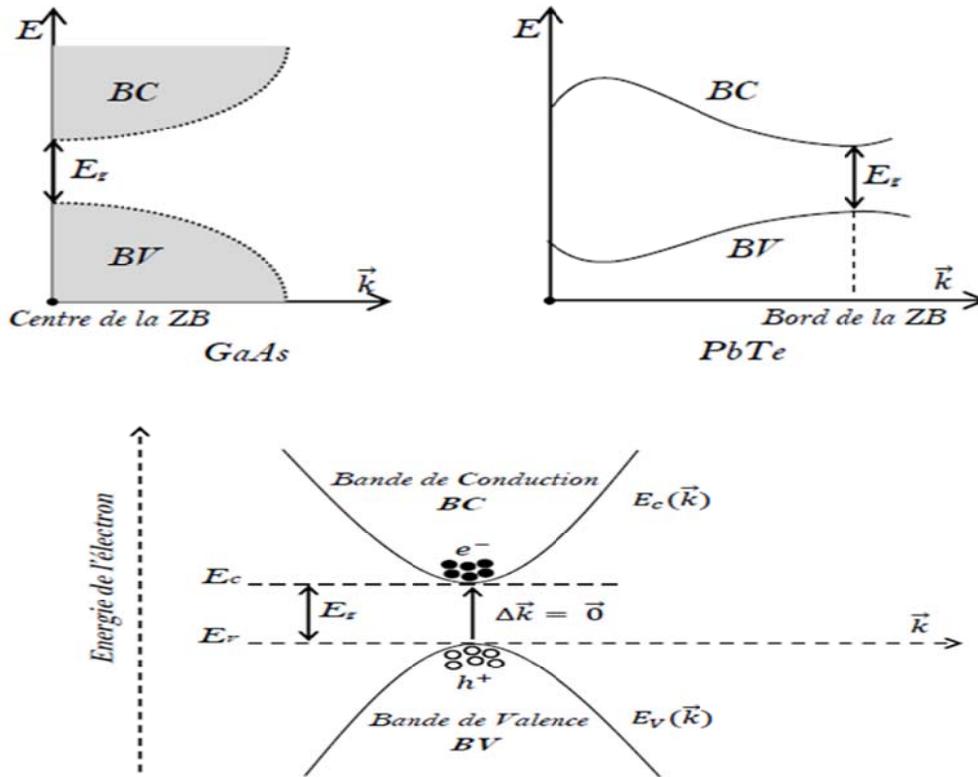


Figure 1.8: Semi-conducteurs à gap direct

$\vec{k}$  est le vecteur d'onde associé à l'électron.

$\vec{p} = \hbar\vec{k} = m\vec{v}$  La quantité de mouvement.

$E_c(\vec{k})$  et  $E_v(\vec{k})$  sont respectivement les relations de dispersion dans la bande de conduction et la bande de valence.  $E_c$  et  $E_v$  sont respectivement l'énergie minimum de la bande de conduction et l'énergie maximum de la bande de valence.

Exemples : gap direct au centre de la ZB (GaAs) et gap direct au bord de la ZB (PbTe).

**b. Semi-conducteurs intrinsèques à gap indirect**

Dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect le minimum de la bande conduction est situé à une distance  $\Delta\vec{k} \neq \vec{0}$  du maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin (ZB), figure I.8. La transition électronique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) est accompagnée par le changement de la quantité de mouvement  $\Delta\vec{p}$ , c'est-à-dire le vecteur d'onde n'est pas conservé ( $\Delta\vec{k} \neq \vec{0}$  et  $\Delta\vec{p} = \hbar\Delta\vec{k} \neq \vec{0}$ ).

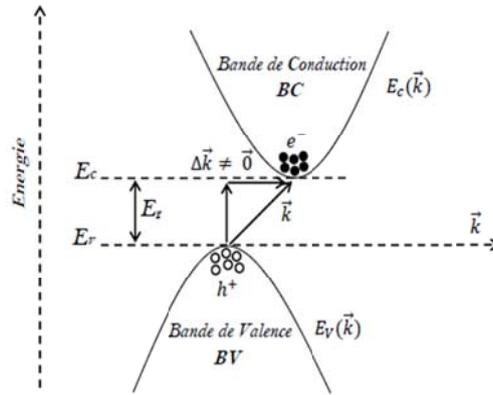
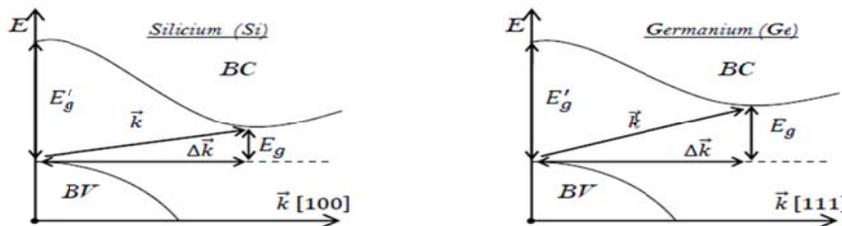


Figure I.9 : Semi-conducteurs à gap indirect



**Exemples** : gap indirect suivant le vecteur d'onde  $\vec{k}[100]$  de la ZB (Silicium) et gap indirect suivant le vecteur d'onde  $\vec{k} [111]$  de la ZB (Germanium) [8]

### I.1.8. Porteurs de charges dans les milieux semi-conducteurs, électrons libres de conduction de la BC et les trous mobiles de la BV :

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont déterminées par les électrons excités vers la bande de conduction et les trous créés dans la bande de valence. [9]

Dans la bande de conduction, les électrons occupent les niveaux les plus proches des minima et dans la bande de valence les trous occupent les niveaux les plus proches des maxima, figures I.9 et I.10. Au voisinage du minimum de la bande de conduction, l'électron se comporte comme un électron libre de masse  $m_e$ . Afin de simplifier cette étude, nous considérons un espace à une dimension avec la bande de conduction centrée en  $\vec{k}_0=\vec{0}$  et isotrope au voisinage de  $\vec{k}_0$ .

La relation de dispersion  $E(k)$  dans l'espace de vecteur d'onde  $k$  s'écrit :

$$E(k) = E_c + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} k^2$$

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2}{2 m_e} k^2$$

$m_e$ : est la masse effective donnée par la relation :  $m_e = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2}$  et  $E_c = E(k_0)$

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect, la bande de conduction est anisotrope

$k_0 \neq \vec{0}$  avec plusieurs minima équivalents. La relation de dispersion est donnée par

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2}{2 m_l} (k_{\parallel} - k_0)^2 + \frac{\hbar^2}{2 m_t} (k_{\perp})^2$$

Avec  $m_l = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_{\parallel}^2}$  : la masse effective longitudinale

$m_t = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_{\perp}^2}$  : la masse effective transverse

$k_{\parallel} = k_z$ : Composante de k portées sur l'axe (Z)

$k_{\perp} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  : Composante de k dans le plan (xy) perpendiculaire à l'axe Z.

Dans la bande de valence, les trous aussi se comportent comme des particules libres de masses respectives  $m_{hh}$  et  $m_{lh}$ , figure I.10. Les relations de dispersion sont :

$$E_{hh}(k) = E_v - \frac{\hbar^2}{2 m_{hh}} k^2$$

$$E_{lh}(k) = E_v - \frac{\hbar^2}{2 m_{lh}} k^2$$

Avec  $m_{hh} = \frac{m_0}{\gamma_1 - \bar{\gamma}}$ : Masse effective du trou lourd (*Heavy holes*)

$m_{lh} = \frac{m_0}{\gamma_1 + \bar{\gamma}}$ : Masse effective du trou léger (*Light holes*)

Et  $\bar{\gamma} = \sqrt{2\gamma_2^2 + 2\gamma_3^2}$ :  $\gamma_1, \gamma_2$  et  $\gamma_3$  sont les paramètres de la bande de valence.

$m_0$ : est la masse de l'électron

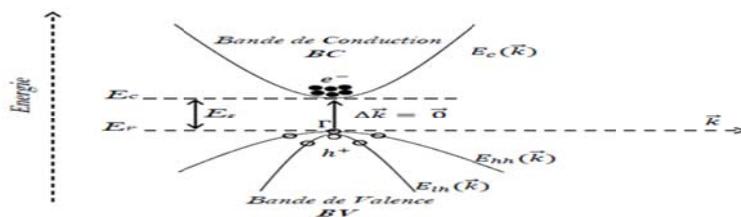


Figure I.10: Trous lourds et trous légers dans la bande de valence

## Les semi-conducteurs II- VI

## I.2. Propriétés des semi-conducteur II- VI :

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments (Tableau I - 1).

Les semi-conducteurs II-VI						
IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li <sup>Z=3</sup>	Be <sup>4</sup>	B <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	N <sup>7</sup>	O <sup>8</sup>	F <sup>9</sup>
Na <sup>11</sup>	Mg <sup>12</sup>	Al <sup>13</sup>	Si <sup>14</sup>	P <sup>15</sup>	S <sup>16</sup>	Cl <sup>17</sup>
Cu <sup>29</sup>	Zn <sup>30</sup>	Ga <sup>31</sup>	Ge <sup>32</sup>	As <sup>33</sup>	Se <sup>34</sup>	Br <sup>35</sup>
Ag <sup>47</sup>	Cd <sup>48</sup>	In <sup>49</sup>	Sn <sup>50</sup>	Sb <sup>51</sup>	Te <sup>52</sup>	I <sup>53</sup>
Au <sup>79</sup>	Hg <sup>80</sup>	Tl <sup>81</sup>	Pb <sup>82</sup>	Bi <sup>83</sup>	Po <sup>84</sup>	At <sup>85</sup>

Tableau I – 1 : Extrait du tableau périodique des éléments (Colonnes II et VI)

Ces atomes ne possèdent que 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale s contre 4 sur les orbitales s et p. La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation  $sp^3$  des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus, une partie ionique non négligeable due à la différence de la nature chimique entre le cation (élément II) et l'anion (élément VI) très électronégatif.

## I.2.1. Propriétés structurales :

Les composés II-VI cristallisent, soit dans la phase cubique Zinc-blende où bien dans la phase hexagonale Würtzite.

## a- Structure Zinc-blende :

La structure cubique se compose des deux réseaux cubiques faces centrées, formées respectivement des atomes de la colonne II et VI décalés l'un de l'autre du quart d'une diagonale égale  $a\sqrt{3}/4$  et le taux de remplissage de cette structure égale **0.34**.

Cette structure est décrite par un réseau cubique à face centrée et d'un empilement de type **ABCABC** dans la direction [111] et La base est formée de deux atome en (000) et  $(1/4, 1/4, 1/4)$ . La maille de bravais contiens 4 atomes du groupe II (Zn, Cd, Hg) dans les coordonnées  $(0, 0, 0)$ ;  $(0, 1/2, 1/2)$ ;  $(1/2, 0, 1/2)$ ;  $(1/2, 1/2, 0)$  et Quatre atomes de groupe VI (O, S, Se, Te) dans les positions :  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ;  $(1/4, 3/4, 3/4)$ ;  $(3/4, 1/4, 3/4)$ ;  $(3/4, 3/4, 1/4)$  et Chaque atome se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés

par un atome de l'autre espèce et Chaque atome de (Cd) est entouré de quatre atomes de (Te, Se, S).

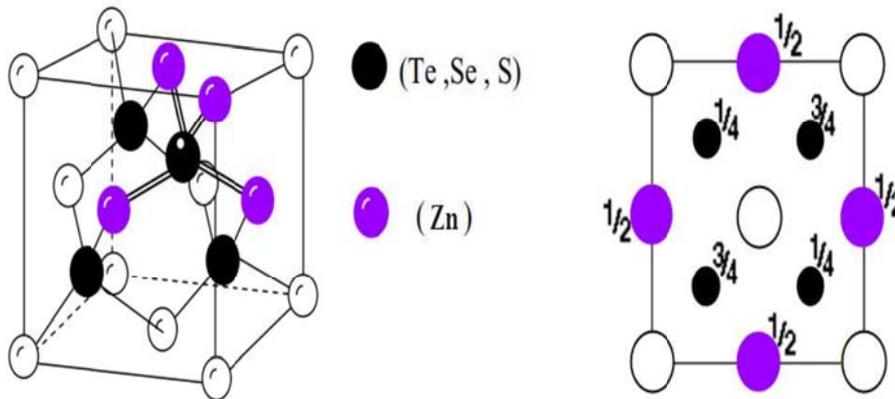


Figure I-11 : La structure cristalline Zinc-blende et Projection de la structure sur le plan (001)

**b- Structure Würtzite (Hexagonal):**

La structure hexagonale est constituée de deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de  $3/8$  du paramètre C. La maille élémentaire est constituée deux atomes de groupe II occupant les sites  $(0, 0, 5/8)$  et  $(2/3, 1/3, 1/8)$  et deux atome de groupe VI occupant les sites  $(0, 0, 0)$  et  $(2/3, 1/3, 1/2)$ . Par conséquent un atome du type II est entouré de quatre atomes du type VI disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. La structure Würtzite possède un empilement de type ABABAB dans la direction  $[0001]$ .

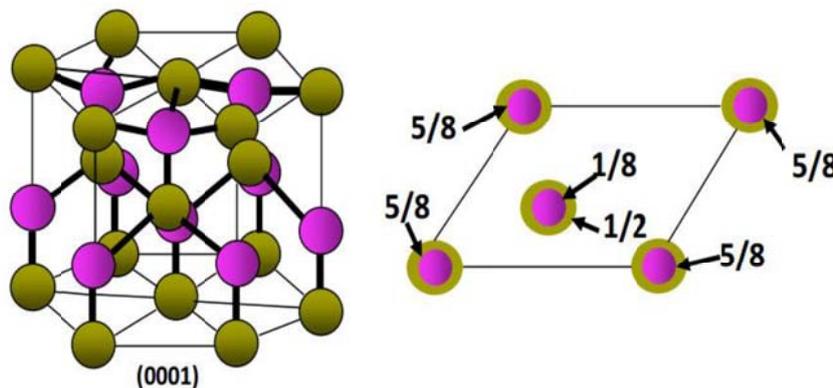


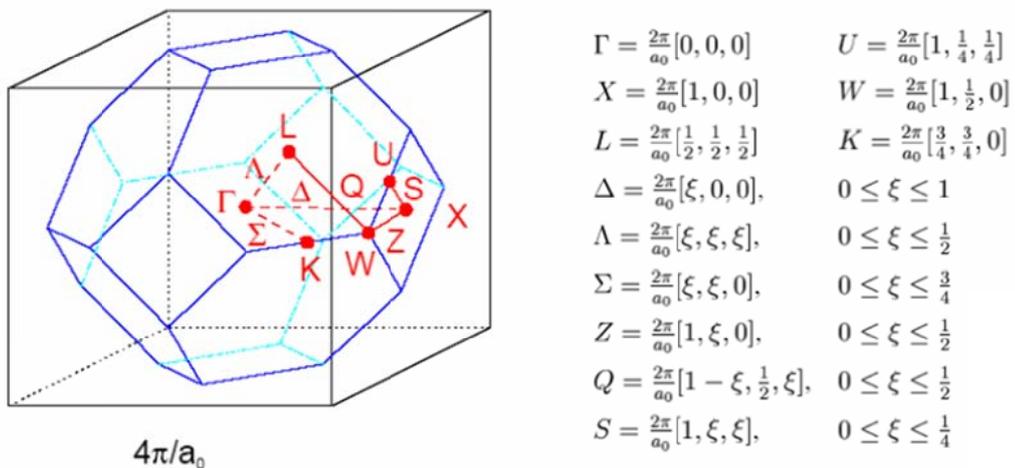
Figure. I.12: La structure Würtzite et Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan  $[0001]$

Les différents paramètres des binaire sont regroupées dans le tableau I.2

Composé	Zinc Blende		Wurtzite	
	a (Å)	Eg (eV)	a (Å)	c (Å)
ZnS	5.410 [10]	3.741 [10]	3.823 [11]	6.253 [11]
ZnSe	5.573 [11]	2.721 [13]	3.886 [11]	6.625 [11]
ZnTe	6.101 [11]	2.283 [14]	4.314 [11]	7.044 [11]
CdS	5.832 [11]	2.42 [9]	4.583 [11]	7.484 [11]
CdSe	6.050 [11]	1.70 [9]	4.301 [11]	6.007 [11]
CdTe	6.479 [12]	1.525 [9]	4.583 [11]	7.484 [11]

**Tableau I-2 :** Paramètres de maille des différents composés semi-conducteurs II-VI dans la phase zinc blende et wurtzite

Dans notre étude nous allons nous limiter à la structure zinc-blende pour les composés binaires des matériaux II-VI car les matériaux II-VI qui nous intéressent sont plus stables en structure Zinc-Blende qu'en structure Wurtzite et ils présentent l'absence de polarisation. Pour une structure zinc-blende, l'étude des propriétés des composés II-VI s'effectue dans la première zone de Brillouin cette dernière possède la forme d'un octaèdre tronqué (figure I-13). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie.



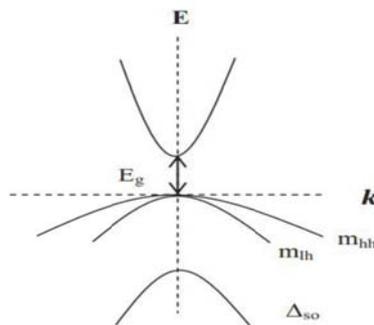
**Figure. I.13 :** première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points de hautes lignes

### I.2.2. Propriétés électroniques :

Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale  $s$  de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale  $p$  de l'atome de la colonne VI.

La bande de valence à  $\vec{k}=\vec{0}$  se compose de trois courbures différentes :

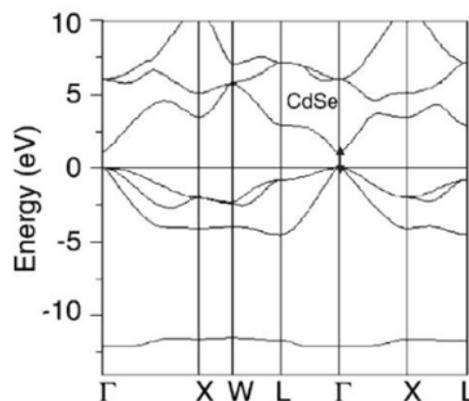
- Bande de trous lourds ( $hh$  pour heavy hole) ;
- Bande de trous légers ( $lh$  pour light hole) ;
- Bande spin-orbite.  $\Delta_{so}$



**Figure. I.14 :** Structure de bande d'un semi-conducteur à gap direct

Dans ces matériaux binaires (**CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe**) le gap est direct car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même vecteur d'onde  $\vec{k}$  au centre de la zone de Brillouin.

Les matériaux à gap direct permettent une émission et une absorption beaucoup plus efficace que les matériaux à gap indirect ce qui est important dans les applications optoélectroniques.

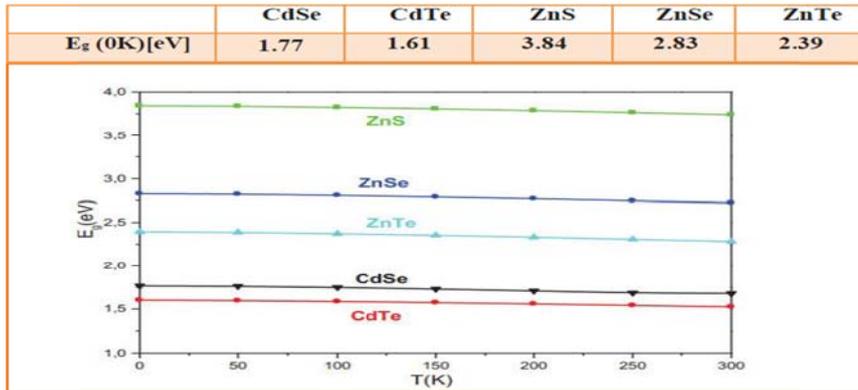


**Figure. I.15 :** Exemple de structure de bande à gap direct (CdSe).

**a-Variation du gap en fonction de la température :**

La variation de l'énergie de bande interdite (T) en fonction de la température est généralement décrite par l'équation *empirique de Varshni* :

$$E_g(T) = E_g(T=0) - \frac{\alpha T^2}{T+\beta}$$



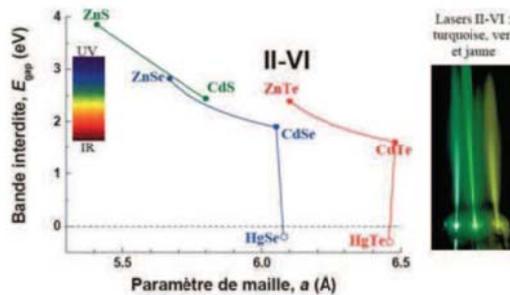
**Figure.I.16 :** Variation du gap en fonction de la température des matériaux II-VI.

On remarque que pour tous les matériaux étudiés le gap diminue en fonction de la température.

**I.2.3. Propriétés optiques :**

Les propriétés optiques des semi-conducteurs dépendent de leur structure électronique car elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques.

Cette transition peut se faire sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Selon ces propriétés, le choix des matériaux se fait pour les différentes applications désirer .



**Figure I-17 :** Bande interdite des semi-conducteurs II-VI en fonction du paramètre de maille.

La figure I-17 montre que la principale utilisation des matériaux II-VI à base de Zinc et Cadmium, est la réalisation des dispositifs fonctionnant dans le domaine du visible jusqu'à l'ultraviolet, tels que les diodes électroluminescentes les diodes lasers ou les détecteurs.

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Les transitions optiques directes entre les extrêmes des bandes de valence et de conduction apparaissent verticales radiatives dans le diagramme de bande des électrons. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire : transitions obliques (non radiatives).(Figure I-8) .

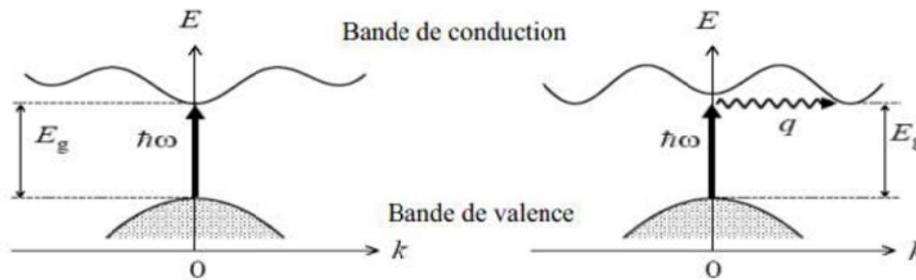


Figure I-18 : les transitions optiques directes et indirectes

Les caractéristiques optiques des matériaux sont :

Le coefficient de réflexion **R**

$$R = \frac{(n-1)^2 + \chi^2}{(n+1)^2 + \chi^2}$$

Où  $\chi$  est le coefficient d'extinction

Et le coefficient de transmission **T** :

$$T = \frac{4n}{(n+1)^2 + \chi^2}$$

Où **n** est : l'indice de réfraction

En générale, l'indice de réfraction est lié à la constante diélectrique par la relation :

$$n = \sqrt{\epsilon_r}$$

### I.3. Chalcogénures de calcium :

La famille des chalcogénures des alcalino-terreux (AEC, Alkaline-Earth Chalcogenides, AE (*Mg, Ca, Ba, Sr*) et C(*O, S, Se, Te*) forme un groupe important des semi-conducteurs et spécialement la famille des chalcogénures de calcium (*CaX*) qui fait le sujet d'étude de plusieurs travaux de recherche, soit mesures expérimentaux ou calculs théoriques. La famille des chalcogénures de calcium est devenue le sujet d'étude de plusieurs travaux théoriques et expérimentaux, dans ces dernières décennies. Leurs propriétés structurales, électroniques et élastiques ont été étudiées par différentes méthodes de calcul aux conditions nulles et sous l'effet d'une contrainte externe (généralement la pression). Dans la littérature, on trouve moins de résultats expérimentaux concerne ces propriétés.

La structure électronique de ces matériaux présente en effet un certain nombre de particularités que l'on ne retrouve dans aucune autre famille de semi-conducteurs : large gamme de bande interdite, existence des transitions électroniques (métal/semi-conducteur et gap direct/indirect), effet de résonance spin-orbite, effets spécifiques liés à l'introduction d'ions magnétiques dans le réseau cristallin, etc.

Les chalcogénures de calcium sont des composés semi-conducteurs II-VI à base de Calcium, ont un gap énergétique variant de 1.53 eV (*CaS*) à 2.89 eV (*CaTe*) ; ce qui donne à ces composés une grande application dans la fabrication des diodes lasers (DLs) [10]. Comme les sels de plomb, les chalcogénures de calcium *CaX* ( $X = O, S, Se$  et *Te*), ainsi que d'autres chalcogénures alcalino-terreux cristallisent dans la structure *NaCl* à température et pression ambiante. Ils sont technologiquement des matériaux importants, pour leurs applications dans le domaine des dispositifs luminescents, l'imagerie infrarouge, et les dispositifs sensibles [11-12]. Les propriétés optiques de ces composés leur confèrent diverses applications potentielles dans le domaine de l'optoélectronique. D'autres composés de trois et quatre éléments, employés dans la fabrication de diodes lasers, constituent aussi des semi-conducteurs. Ce sont des semi-conducteurs ternaires et quaternaires.

#### I.3.1 Structures cristallines :

La structure cristalline est complètement décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille. Ces atomes se répètent dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Cette structure est un concept fondamental pour de nombreux domaines de la science et de la technologie.

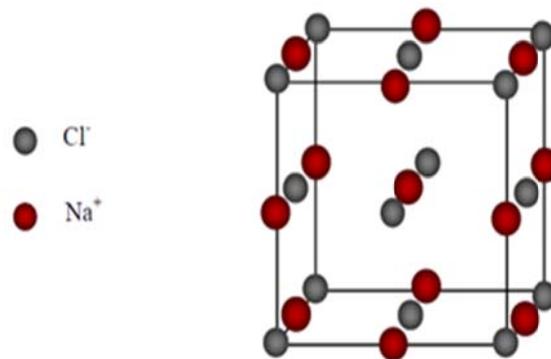
Comme la plus part des chalcogénures des alcalino-terreux, les chalcogénures de calcium cristallisent sous deux phases : le chlorure de sodium NaCl (B1) et le chlorure de césium CsCl (B2). Pour le sulfure de calcium on peut aussi trouver la structure Zinc blende (B3) et wurtzite (B4).

#### a- Structure chlorure de sodium (NaCl) :

Ou encore la phase B1, ce type de structure est constitué d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ion de chlorure (Figure I.19), placé alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proches voisins. Son groupe d'espace est le ***Fm-3m*** de numéro 225. Le réseau de bravais de cette structure est cubique a face centré (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi diagonale du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes [13] :

Cl : (0, 0, 0) ; (  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0 ) ; (  $\frac{1}{2}$ , 0,  $\frac{1}{2}$  ) ; ( 0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$  ).

Na : (  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$  ) ; ( 0, 0,  $\frac{1}{2}$  ) ; ( 0,  $\frac{1}{2}$ , 0 ) ; (  $\frac{1}{2}$ , 0, 0 ).



**Figure I.19** : Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1).

#### b- Structure chlorure de césium (CsCl) :

La structure chlorure de césium est représentée sur la figure I.20, c'est la phase B2. La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions (0,0, 0) et (  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$  ) du réseau cubique simple. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée, donc le nombre de coordination est huit [13]. Le groupe d'espace de cette structure est ***Pm-3m*** de numéro 221.

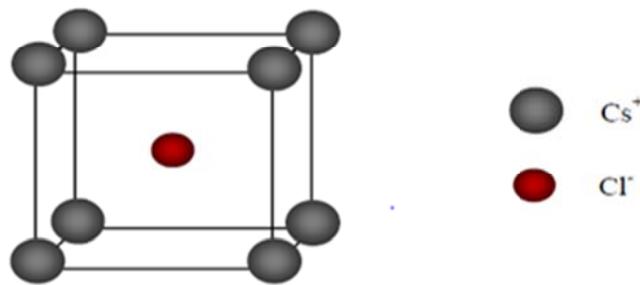


Figure I.20 Structure de type chlorure de césium  $\text{CsCl}$  (B2).

### c- Structure cubique du zinc blende ( $\text{ZnS}$ )

Cette structure est obtenue en plaçant les atomes de Zn et de S sur le réseau du diamant de tel sort que chaque atome possède quatre atomes de l'autre espèce comme plus proche voisins. Elle peut être vue comme deux structures CFC décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube (figure I.21), elle présente la phase B3. Son groupe d'espace est  $F-43m$  de numéro 216. Les positions des atomes sont :

Zn :  $(0, 0, 0)$  ;  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  ;  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  ;  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

S :  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  ;  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  ;  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$  ;  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ .

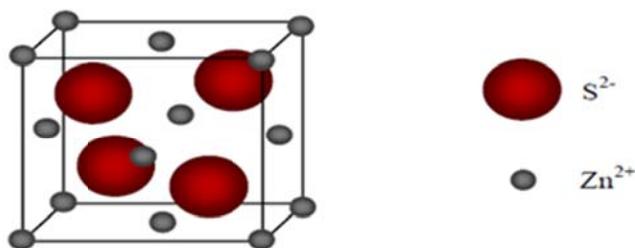


Figure I.21 : Structure cubique du zinc blende  $\text{ZnS}$  (B3).

### d- Structure hexagonale du zinc blende (Wurtzite)

Une forme hexagonale de la structure du diamant a été découverte dans des météorites<sup>1</sup> et synthétisée en laboratoire [14]. La structure hexagonale du diamant possède des liaisons covalentes tétraédriques comme la structure cubique du diamant [13]. Le groupe d'espace de cette structure est le  $P63mc$  de numéro 186. La structure de wurtzite ou la phase B4 est représentée sur la figure I.22.

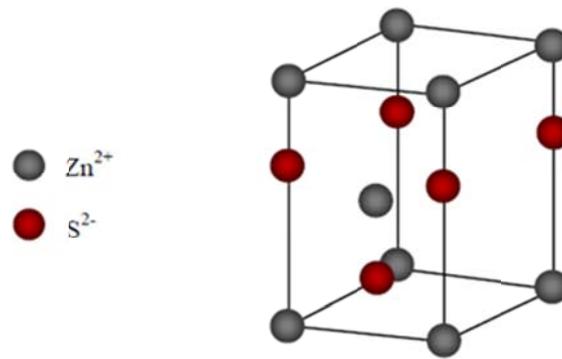


Figure I.22 Structure hexagonale du zinc blende (B4).

### I.3.2. Propriétés électroniques :

Un aperçu de la littérature indique que les propriétés électroniques ont été largement étudiées pour la phase B1 du  $CaX$ . L'intérêt des chercheurs est adressé à la détermination de la structure de bandes pour déterminer la nature du matériau (conducteur, semi-conducteur ou bien isolant), la nature du gap et leur valeur d'énergie. G. A. Saum et E. B. Hensley [15] ont déterminé expérimentalement l'énergie du gap des trois composés sulfure, séléniure et tellure de calcium sans déterminer leur nature. Y. Kaneko et al. [16, 17] ont montré l'existence d'un gap indirect suivant la direction  $\Gamma-X$  pour le CaS et un gap direct suivant la direction X pour le CaSe. M. S. Jin et al. [18] et J. G. Zhang et al. [19] ont donné un gap indirect  $\Gamma-X$  et un gap direct  $\Gamma-\Gamma$  pour le sulfure de calcium respectivement. Le calcul de la structure de bandes effectué par R. Pandey et al. [20] a donné un gap direct  $\Gamma-\Gamma$  pour le CaS et le CaSe. Z. J. Chen et al. [15] et F. Marinelli et al. [21] ont trouvé aussi un gap direct  $\Gamma-\Gamma$  pour le CaS et le CaSe respectivement. Par contre, les calculs effectués par W. Y. Ching et al. [22] pour le CaS, et les calculs de M. Dadsetani et al. [23] et Z. Charifi et al. [24] pour le CaS et CaTe ainsi que celui de R. Khenata et al. [25] pour le CaSe et le CaTe, ont montré que ces matériaux sont caractérisés par un gap indirect suivant la direction  $\Gamma-X$ .

### *Conclusion*

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI du tableau périodique, dont les propriétés sont généralement similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, et du fait qu'il existe une certaine différence du numéro atomique  $Z$ , les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI.

Etant donné que la plupart des semi-conducteurs II-VI se caractérisent par une bande interdite supérieure à 1eV, excepté pour les chalcogénures de mercure. Tandis que les semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont adaptés pour les applications d'afficheurs et de diodes lasers opérant dans la région visible du spectre, ceux à petite bande interdite sont utilisés dans la fabrication de détecteurs infrarouge [17]. Parallèlement à l'étude des matériaux, une étape de modélisation s'avère indispensable pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu et pour guider les expérimentateurs dans leur recherche de matériaux toujours plus performants. Sur le plan théorique, il s'agit d'apporter un éclairage au niveau fondamental sur les matériaux en relation avec les propriétés physiques au moyen d'étude ab-initio dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

**Référence**

- [1] Thierry Cloitre. Thèse de doctorat d'Etat, Université de Montpellier II (1992).
- [2] P. Baranski, V. Klotehkov, I. Potykerich, " Electronique des semi-conducteurs ", ED, Mr. Moscou (1978).
- [3] Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, cours et exercices corrigés. Henry Mathieu et Hervé Fanet. Dunod, Paris, 2009  
ISBN 978-2-10-051643-8
- [4] Principles of semiconductor devices. Sima Dimitrijevic, Griffith University, Second Edition. New York Oxford University Press 2012. ISBN 978-0-19-538803-9
- [5] Physics of Semiconductors. B. Sapoval and C. Hermann. Springer-Verlag 1995. ISBN 0-387-94024-3
- [6] Semiconductor Physical Electronics. Sheng S. Li, Second Edition 2006. Springer ISBN 10: 0-387-28893-7.
- [7] Chimie des solides. Jean.-Francis. Marucco, EDP Sciences 2004. ISBN : 2-86883-673-9
- [8] Aide-mémoire, Composants électroniques, 3ème édition. Pierre Mayé. Dunod, Paris, 2005  
ISBN 2 10 048885 6
- [9] Physique tout en un MPSI PCSI PTSI 1ère année. Cours et exercices corrigés. Marie-Noëlle Sanz, Anne-Emmanuelle Badel et François Clausset. Dunod, Paris, 2008 ISBN 978-2-10-053977-2
- [10] M. Dadsetani, H. Doosti, Comput. Mater. Sci. 45 (2009) 315.
- [11] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 54 (1991) 211.
- [12] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 66 (1992) 515.
- [13] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7th édition (Dunod, Paris 1998).
- [14] R. Hanmman, H. M. Strong and P. Bundy, Science 155 (1967) 955.
- [15] G.A. Saum, E.B. Hensley, Phys. Rev. B 113 (1959) 1019.
- [16] Y. Kaneko, T. Koda, J. Cryst. Growth 86 (1988) 72.
- [17] Y. Kaneko, K. Morimoto, T. Koda, J. Soc. Japan 52 (1985) 4385.
- [18] M.-S. Jin, N.-O. Kim, H.-G. Kim, C.-S. Yoon, C.-I Lee, M.-Y. Kim, W.-T. Kim, J. Korean Phys. Soc. 39 (2001) 692.
- [19] J.-G. Zhang, P.C. Eklund, Z.L. Hua, L.G. Salamaca-Riba, M. Wuttig, J. Mater. Res. 7 (1992) 411.
- [20] R. Panday, P. Lepak, J.E. Jaffe, Phys. Rev. B 46 (1992) 4976.
- [21] F. Marinelli, H. Dupin, A. Lichanot, J. Phys. Chem. Solids 61 (2000) 1707.

- [22]W.Y. Ching, F. Gan, M.-Z. Huang, Phys. Rev. B 52 (1995) 1596.
- [23]M. Dadsetani, H. Doosti, Comput. Mater. Sci. 45 (2009) 315-320.
- [24]Z. Charifi, H. Baaziz, F El Haj Hassan and N. Bouarissa, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 4083-4092
- [25]R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz and B. Bouhafs, Physica B 371 (2006) 12–19
- [26] Yun-Dong Guo, Ze-Jin Yang, Qing-He Gao, Zi-Jiang Liu and Wei Dai, J. Phys. Condens. Matter 20 (2008) 115203
- [27]F. Marinelli and A. Lichanot, Chem. Phys. Lett. 367 (2003) 430.
- [28]G. K. Straub and W. A. Harrison, Phys. Rev. B 39 (1989) 10325.
- [29] D. Vershney, V. Rathore, R. Kinge and R. K. Singh, J. Alloys and Compounds 484 (2009) 239-245

### Introduction

De nombreuses simulations numériques à l'échelle atomique sont basées sur une description empirique des interactions entre atomes. Cette approche semble bien adaptée à l'étude des gaz rares, des matériaux ioniques, ou à tout autre matériau dont les états électroniques ne dépendent pas de l'arrangement local des atomes. Cependant, elle semble très limitée pour une large gamme de matériaux, et tout particulièrement pour les métaux pour lesquels la redistribution énergétique des électrons en réponse aux réarrangements des atomes est impossible à décrire par de simples modèles physiques. Un traitement réaliste des métaux doit alors obligatoirement passer par une approche basée sur une description explicite de la structure électronique. Les méthodes Premiers Principes faisant appel à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui relie l'énergie totale à la densité de charge électronique constituent l'outil le mieux approprié pour ce type d'étude.

Ce chapitre a pour but de dresser le bilan énergétique du cristal en s'appuyant sur le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité. Cette théorie conduit à l'approximation centrale utilisée dans tous les calculs **ab-initio**. Ces méthodes seront largement utilisées dans ce travail. Un exposé de leurs caractéristiques spécifiques visera essentiellement à présenter succinctement leurs atouts et leurs différences.

La méthode des liaisons fortes constitue une approche intermédiaire entre les calculs **ab-initio** et empiriques : méthode quantique, elle s'appuie sur un hamiltonien explicité dans la base minimale des orbitales atomiques localisées. Empirique, car elle introduit un certain nombre de paramètres ajustables dans lesquels réside la principale difficulté de la méthode. La deuxième partie de ce chapitre s'attachera à définir le cadre théorique de la méthode des liaisons fortes **spd**.

Si l'énergie totale est connue avec certitude, beaucoup d'autres grandeurs sont alors accessibles. Par exemple, le paramètre de maille à l'équilibre est le paramètre de réseau qui minimise l'énergie totale ; la structure d'équilibre d'un défaut ponctuel, d'un joint de grain ou d'une surface est celle qui minimise l'énergie totale ; les fréquences de vibration de réseau sont déterminées par la courbure de la surface d'énergie à son minimum, ... L'énergie totale est donc la clé d'accès à beaucoup d'autres informations. Nous exposerons dans la dernière partie de ce chapitre les différentes techniques qui permettent de dériver ces grandeurs à partir d'un modèle d'énergie totale.

## II.1. 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  $\sigma_i$  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.

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

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.

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

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

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

$\hat{U}_{nn}$  : Interaction coulombienne entre noyaux.

$\hat{U}_{ee}$  : Interaction coulombienne entre électrons.

$\hat{U}_{ne}$  : Interaction coulombienne entre noyaux et électrons

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.2. Résolution de l'équation aux valeurs propres :

### II.2.1. Approximation adiabatique :

Les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle plusieurs ordres de grandeurs plus petites que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique. Il est donc possible de découpler le

déplacement ionique (dynamique cristalline) de celui des électrons  $\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \chi(\vec{R})\varphi(\vec{R}, \vec{r})$  et ainsi présumer que la mobilité électronique ( $\varphi$ ) ne dépend pas de la vitesse des noyaux mais seulement de leurs positions.

La justification détaillée de cette approximation n'est pas aisée. D'un point de vue physique elle signifie que le mouvement des électrons se fait à  $m$  donnée, c'est-à-dire que le mouvement (lent, quasi-statique) des noyaux intervient de fait dans les états électroniques comme une simple variation paramétrique de chacun d'entre eux. On néglige par conséquent les transitions induites d'un état à un autre ; autrement dit, les électrons s'adaptent instantanément à la configuration lentement variable des noyaux, d'où la notion adiabatique. Cette hypothèse est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer [2].

La dynamique du système (électrons et noyaux) est décrite par deux étapes successives:

- a. Les électrons sont supposés réagir instantanément au déplacement ionique. De ce fait, dans l'équation des coordonnées électroniques, les positions des ions sont considérées comme des paramètres externes immobiles.

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U}_{nn} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{ne} \quad (II.3)$$

$$\hat{H} \rightarrow_{\vec{R}} \varphi^0_{\vec{R}}(\vec{r}) = E^{B0}(\vec{R}) \varphi^0_{\vec{R}}(\vec{r}) \quad (II.4)$$

Où le dernier terme de l'Hamiltonien est constant et a été introduit dans le but de préserver la neutralité du système et d'éviter la divergence des valeurs propres. L'énergie totale propre à l'état fondamental du système pour des positions nucléaires fixes.

$$E^{B0}(\vec{R}) = \left\langle \varphi^0_{\vec{R}} \left| \hat{H} \right| \varphi^0_{\vec{R}} \right\rangle = \min \left\langle \varphi \rightarrow_{\vec{R}} \left| \hat{H} \right| \varphi \rightarrow_{\vec{R}} \right\rangle \quad (II.5)$$

Décrit une surface dans l'espace des coordonnées ioniques dite surface de Born Oppenheimer.

- b. Les ions se déplacent selon une énergie potentielle effective incluant leur répulsion coulombienne, ainsi que l'effet d'encrage des électrons.

$$\hat{H}^{B0} = \hat{T}_n + E^{B0}(\vec{R}) \quad (II.6)$$

$$\hat{H}^{B0} \chi(\vec{R}) = E \chi(\vec{R}) \quad (II.7)$$

La séparation des degrés de liberté des électrons de ceux des nucléons, obtenue grâce à l'approximation adiabatique s'avère très importante, du fait que si les électrons doivent être impérativement traités par la mécanique quantique, les degrés de liberté ionique quand à eux dans la plupart des cas, sont traités d'une manière classique.

### II.2.2. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité :

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème.

Une preuve formelle de telles approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système  $n_0(r)$ . Ceci dit une fonction scalaire de la position  $n_0(r)$ , principalement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [3] ainsi que Mermin [4], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle de la densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, scie n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [5], qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] en 1927. Bien que leur approximation ne soit pas suffisamment appropriée pour des Calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la DFT fonctionne. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant cette défaut fut corrigé par Dirac. [8] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de

Thomas Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

### II.2.3. Le théorème de Hohenberg et Kohn :

L'approche de Hohenberg et Kohn, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  où l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (II.8)$$

Le principe fondateur de la DFT se résume en deux théorèmes, introduit en premier temps par Hohenberg et Kohn [3] qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels  $V_{ext}(r)$  et celui des densités minimisant l'équation (II.8), se basant sur les points suivants :

- a) L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à électrons interagissant, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique.

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int d^3 r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \\ &= F_{HK}[n] + \int d^3 r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (II.9)$$

- b) En conséquence obtenir la densité  $n_0(r)$  minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (II.8) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Principe établi dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E^{B0}(\vec{R}) = \min E(\vec{R}, n(\vec{r})) \quad (II.10)$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système ( $3 N_e$  dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui par conséquent devient la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de

particules  $\int n(\vec{r})d^3r = N_e$ . A ce stade la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle  $F_{HK}[n]$ .

#### 2.2.4. Approche de Kohn et Sham :

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de la densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [5] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'approche de Kohn et Sham remplace le système à particules interagissant entre elles qui obéit à l'Hamiltonien (II.2), par un système moins complexe facilement résolu. Cette approche assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant (numériquement maniable), en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[n]$ .

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] = \int d^3r V_{ext}(r) \quad (II.11)$$

$T_S$  Est l'énergie cinétique d'un système de particules (électrons) indépendantes (non interagissant) noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel.

$$T_S[n] = \langle \Psi_{NI} | \hat{T}_e | \Psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (II.12)$$

$E_H$  L'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par :

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (II.13)$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (II.14)$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité  $n(r)$ . A l'exception de qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation vibrationnelle.

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i^*} + \left[ \frac{\delta E_{Ext}}{\delta E(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta E(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta E(r)} \right] \frac{\delta E(r)}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (II.15)$$

Avec la contrainte d'ortho-normalisation  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sigma_{i,j}$ , Ceci nous donne la forme de Kohn Sham pour les équations de Schrödinger

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i = 0 \quad (II.16)$$

$\varepsilon_i$  Représentent les valeurs propres, et  $\hat{H}_{KS}$  est l'Hamiltonien effectif

$$\hat{H}_{KS} = \frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (II.17)$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta E(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta E(r)} \quad (II.18)$$

Les équations (II.16)-(II.18) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité  $n(r)$  et l'énergie totale  $E_{KS}$  résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle  $E_{xc}[n]$ , leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que exacte  $E_{xc}$  soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn (II.9).

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_S[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (II.19)$$

Ou plus explicitement

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_S[n] + \langle V_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (II.20)$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)}$

### II.2.5. Fonctionnelle d'échange-corrélation :

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS

difficile Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie  $E_{xc}$  peut-être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int n(r)\varepsilon_{xc}([n], r)d^3 r \quad (II.21)$$

$\varepsilon_{xc}([n](r), r)$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point  $r$ , elle dépend  $n(r)$  de dans le voisinage  $r$  de. Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

### a. Approximation de la Densité locale (LDA)

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}^{LDA}[n]$  n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que  $\varepsilon_{xc}([n](r), r)$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité  $n$

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r)E_{xc}^{hom}[n(r)]d^3 r = \int n(r)\{E_x^{hom}[n(r)] + E_x^{hom}[n(r)]\} d^3 r \quad (II.22)$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_x^{hom}[n(r)]$  peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [9] et ensuite paramétré en différentes formes [10]. Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

### b. Approximation du Gradient généralisé (GGA) :

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité  $n$  et de sa variation locale  $|\nabla_n|$ . Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite

utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman *et al.* [11]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux.

La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [12] :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}[n, |\nabla n|, \dots] d^3r = \int n(r) \varepsilon_x^{hom}(n) F_{xc}[n, |\nabla n|, \dots] d^3r \quad (II.23)$$

Où  $\varepsilon_x^{hom}[n(r)]$  est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité  $n(r)$ . Il existe de très nombreuses formes de  $F_{xc}$ , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [13], Perdew et Wang (PW91) [14] et Perdew, Burke et Ernzerhof [15].

## II.4. Techniques de résolution :

En supposant connues les fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn Sham. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui se meuvent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident. Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes dont les grandes lignes seront exposées plus loin.

### II.4.1. Théorème de Bloch :

Les états propres de l'équation de Schrödinger pour une particule indépendante, dans un système où les électrons baignent dans un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$ , telle que les équations de Kohn et Sham, satisfont les équations aux valeurs propres :

$$\hat{H}_{eff}(r)\psi_i(r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (II.24)$$

Dans un système périodique (cristal), le potentiel effectif a la périodicité du cristal et peut être exprimé à l'aide des séries de Fourier :

$$V_{eff}(r) = \sum_m (G_m) \exp(iG_m \cdot r) \quad (II.25)$$

où  $G_m$  sont les vecteurs du réseau réciproque, ainsi :

$$V_{eff}(G) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int V_{eff}(r) \exp(-iG \cdot r) \quad (II.26)$$

et  $\Omega_{cell}$  est le volume de la maille primitive.

Compte tenu de la symétrie de translation, il convient que les états soient orthogonaux et régis par les conditions aux limites du cristal (volume infini). Dans ce cas les fonctions propres de KS sont régies par le théorème de Bloch: elles auront deux nombres quantiques; le vecteur d'onde  $k$  dans la zone de Brillouin (BZ) et l'indice de bande (plus le spin dans le cas des matériaux magnétiques), et ainsi peuvent être exprimées par un produit d'une onde plane  $\exp(ik \cdot r)$  et d'une fonction périodique :  $\psi_{i,k}(r) = \exp(ik \cdot r)u_{i,k}(r)$

$$u_{i,k}(r + R) = u_{i,k}(r) \quad (II.27)$$

$$R = \sum n_i a_i, \quad n_i = 1, \dots, N_i$$

$R$  sont des vecteurs de l'espace direct, définis par  $a_i$  avec  $i \in \{1,2,3\}$  et  $N_i$  le nombre de cellules primitives dans chaque direction ( $N_i \rightarrow \infty$  dans le cas du cristal idéal).

La résolution de l'équation (1.24) revient à développer la fonction périodique  $u_{i,k}(r)$  dans une base de fonctions dépendantes des points  $k$ ;  $\{\phi_j^k \mid j = 1 \dots N_{bas}(k)\}$

$$u_{i,k}(r) = \sum_j C_{i,k}^j \phi_j^k(r) \quad (II.28)$$

La fonction d'onde  $\phi_j^k$  est développée dans un espace à dimensions infinies, ceci signifie que  $j$  devrait être en principe infini. Cependant, en pratique on travaille avec un ensemble limité de fonctions de base, ainsi la description  $\phi_j^k$  de ne sera qu'approximative. Une fois cette base sélectionnée, il suffit de résoudre le système

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(k) C_{i,m'}(k) = \varepsilon_i(k) C_{i,m'}(k) \quad (II.29)$$

Où

$$H_{m,m'}(k) = \left\langle \phi_{m,k}^j \left| \hat{H}_{eff} \right| \phi_{m',k}^j \right\rangle \quad (II.30)$$

Pour chaque point correspond un ensemble d'états propres, ayant l'étiquette = 1, 2, ..., , obtenus par diagonalisation de l'Hamiltonien (1.30).

### II.4.2. La zone de Brillouin

Tous les états propres possibles sont caractérisés par un vecteur d'onde  $k$  dans une maille primitive de l'espace réciproque périodique. Ainsi la question qui se pose : existe-t-il un choix plus approprié de cette maille ? La première zone de Brillouin (FBZ), par définition la maille la plus compacte possible là où les excitations peuvent être représentées, est sans aucun doute le choix de référence. La particularité de cette maille primitive est le fait qu'elle soit délimitée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs  $G$ . À l'intérieur de cette zone les bandes.

Sont continués tandis que ses limites sont de grande importance car chaque point représente un vecteur  $k$  où se produisent les diffractions de Bragg.

Afin d'obtenir les propriétés telles que l'énergie totale, la densité de charge, etc., il est impératif d'intégrer sur les points  $k$  dans la zone de Brillouin. Pour une fonction  $f_i(k)$  où définit l'indice de bande, la valeur moyenne est :

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(k) \rightarrow \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d} \int f_i(k) dk \quad (II.31)$$

Soit  $\Omega_{cell}$  le volume de la maille primitive dans l'espace réel  $(2\pi)^d / \Omega_{cell}$  et le volume de la zone de Brillouin.

Dans le cas des semi-conducteurs, ces sommes sont déterminées grâce à un échantillonnage des points  $k$ . Ainsi, il est possible de transformer l'intégration en une sommation sur l'échantillon choisi. De nombreuses procédures d'élection existent pour ces points. On citera en particulier celles de Baldereschi [19], Chadi et Kohen [20] et Monkhorst et Pack [21] comme les plus fréquemment utilisées

## Référence

- [1] F. Bassani and G. PastoriParravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (*PergamonPress*, 1975).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84: 457, 1927.
- [3] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B* 136:864, 1964.
- [4] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137: 1441-1443, 1965.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev. A* 140 1133, 1965.
- [6] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23: 542-548, 1927.
- [7] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [8] P. A. M. Dirac, "Note-t-on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, 1930.
- [9] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.* 45: 566, 1980.
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, 1981.
- [11] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," *Phys. Rev. Lett.* 22:807, 1969.
- [12] J. P. Perdew and K. Burke, "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional," *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996.
- [13] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour," *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 1988.
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-  
as correlation energy," *Phys. Rev. B* 45:13244-13249, 1992.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.* 77:3865-3868, 1996.
- [16] M. Levy, J. P. Perdew, and V. Sahni, "exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system," *Phys. Rev. A* 30:2745, 1984.
- [17] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, "Quantum Monte Carlo simulations of solids," *Rev. Mod. Phys.* 73:33-83, 2001.

[18] W. G. Aulber, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, “Quasiparticle Calculations in solids,” *Solid State Physics*, 54:1-218, 2000.

[19] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 7: 5212, 1972.

[20] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8: 5747, 1973.

[21] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13: 5188, 1976.

# *Chapitre III*

*Méthodes de calcul : FP-LMTO*

### ***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:

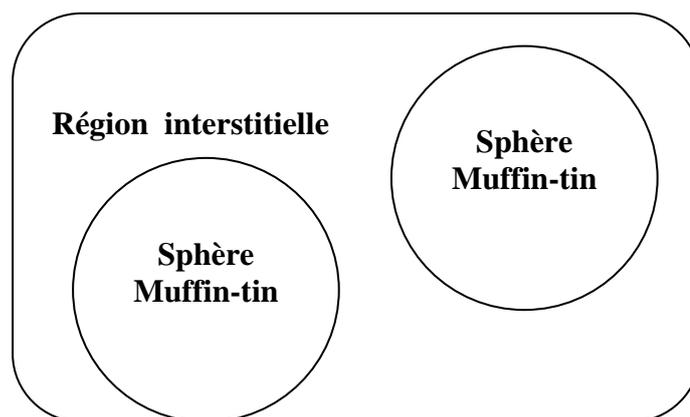
1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

#### **III.1. L'approximation Muffin-Tin (MT) :**

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

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [23], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement



***Figure III.1 : Potentiel Muffin-Tin***

### III.2. Instruction de base :

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

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

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

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

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

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

Et le problème de la valeur propre est

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

#### III.2.1. Fonction de base :

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

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

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de  $K_v^2 = 0$  Dans les développements de la méthode LMTO

pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de bases kappa sont normalement utilisées afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème. La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. 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 développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

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

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

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

### III.3. Sphères muffin-tin :

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

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

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

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

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

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

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

$J_{Lk\tau}(r_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$ , où  $\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$  est une combinaison linéaire de  $\phi_\nu$  et  $\dot{\phi}_\nu$  avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

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

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

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

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

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

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

Où

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

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

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

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

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

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

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

### III.3.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTO :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles  $\Omega_{int}$ . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour  $r_R < S_R$ . Cette fonction régulière sera notée comme  $\tilde{H}_{kRL}^k$  [1]

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

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

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

La fonction de Hankel considérée est  $H_{kl}(r) = H_{kl}(r) i^l Y_{lm}(r)$  d'énergie  $k^2$  qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction  $H_{kl}(r)$  est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme  $k^{l-2}$  pour les grandes valeurs de  $k$ . la partie divergente de  $H_{kl}(r)$  doit être remplacé à l'intérieur de certaines sphères  $S$  par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [1].

La fonction croissante est la fonction de Bessel  $J_{kl}$  et la dérivée de son énergie  $J_{kl}$  ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge à  $k^{-4}$ , les dérivées de l'énergie  $J_{kl}(n)$  sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre  $n$ . ceci à été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [2]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur  $k^{-(3+n)}$  mais il y'a une augmentation de la valeur  $(21+2n+3)!!$  et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de  $n$ . la même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [3]. Par contre S.Savrasov [4] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [5]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour  $r < s$ , ils ont considéré la solution de l'équation :

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

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre  $\mathbf{a}_l$  est une constante de normalisation telle que :

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

sorte qu'à  $r > s$  la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et  $\eta$  dépend de 1 ainsi que du rayon de la sphère  $s$ . la solution est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de  $r$ , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de  $r$  et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit  $r$ . la fonction peut être calculé suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

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

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

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

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

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

Où  $\Omega_c$  est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre  $\eta_{RI}$  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 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand  $l = 2$ , nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales  $s$  et  $p$  ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

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

### III.4. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » :

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

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

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

#### III.4.1. Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [6, 7]. 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  $\frac{l}{r}$  près de  $r = 0$ . Une fois multiplié par l'harmonique sphérique  $Y_L(\hat{r})$ , le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est  $R_{sm}$ , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien  $\exp(-r^2 / R_{sm}^2)$  est négligeable, c'est-à-dire pour  $r > 3R_{sm}$ , quand  $R_{sm}$  est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de  $r$  et la fonction résultante est fortement lissée.

### III.4.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (III-25)$$

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (III-26)$$

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

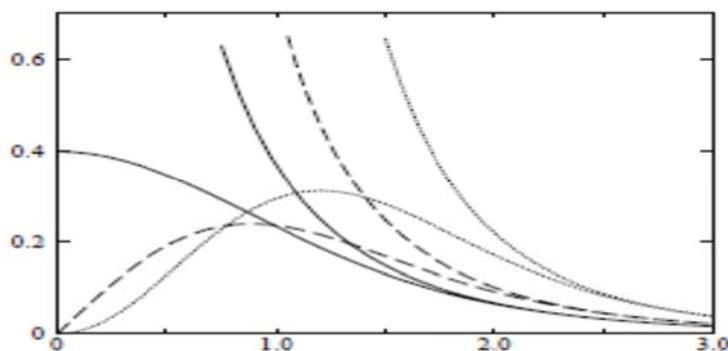


Figure III.2 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse

Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états  $s$ ,  $p$ , etc. ceux-ci peuvent être obtenu

immédiatement en appliquant un opérateur différentiel  $Y_L(-\nabla)$ , défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique  $y_L(r) = r^{-L} Y_L$  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  $\partial_z$  pour  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en appliquant aussi à  $g_0(r)$  donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre  $L$  sont  $H_L(r) = y_L(-\nabla) h_0(r)$  et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r)$$

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

### III.5. Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation 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 lissées « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [4].

### III.6. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) :

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

$$H_{L'k'\tau' LK\tau}^k = H_{L'k'\tau' LK\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau' LK\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau' LK\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau' LK\tau}^{K,INT} \quad (III - 29)$$

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^K = O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad (III - 30)$$

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

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

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

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (III - 32)$$

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

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

- La contribution de la région interstitielle est :

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

### III.7. La contribution d'échange et de corrélation :

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

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

Alors ;

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

Où

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

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

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

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

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

### III.8. Les fonctions d'ondes :

La fonction d'onde décrite par l'équation (III-36) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

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

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

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

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

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

### III.9. 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.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (III-42)$$

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

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

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

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

#### III.9.1. Densité du cœur :

D'après Mattheiss, la densité du cœur [10] est une superposition de densités atomiques  $\rho^c$  obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger(Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

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

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

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

### III.10. Harmoniques sphériques :

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

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

Qui est ortho normalisée dans une sphère  $\mathcal{S}$

$$\int_{\mathcal{S}} Y_{m'l'}^*(\hat{r}) Y_{ml}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (III - 48)$$

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

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

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

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

### III.11. Le cycle auto-cohérent :

Nous avons utilisés dans nos calculs le code LMTART [4] basé sur la méthode FP-LMTO développée par Anderson [11].

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  $\rho_{in}$  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 cœur. 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  $\rho_{out}$ . 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 :

$$\rho_{in}^{m+1} = \alpha \rho_{out}^m + (1 - \alpha) \rho_{in}^m \text{ (III-52)}$$

$m$  est le nombre de l'itération et  $\alpha$  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  $\rho_{in}$  pour un nombre d'itérations précédentes donné, pour construire la nouvelle densité optimale.

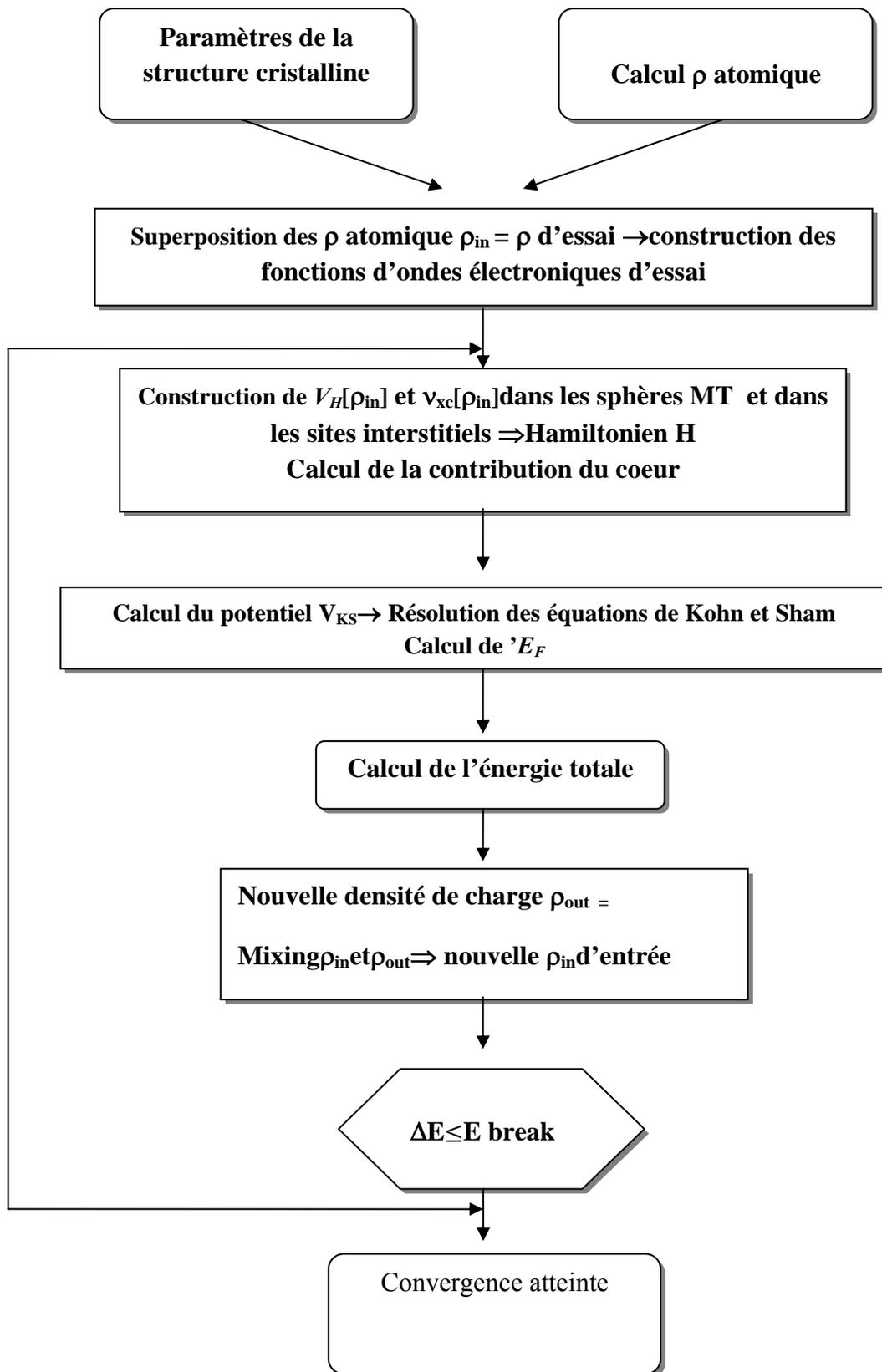


Figure .III. 3 : Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO

### III.12. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

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

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique.

$-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$  où  $\varepsilon = -k^2$  est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

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

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.

- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudo-potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

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

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient  $i\nabla$  entre deux fonctions d'onde.

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

### III.13. Augmentation LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. À l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphériques sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent.

Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchements et les éléments de la matrice de Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que

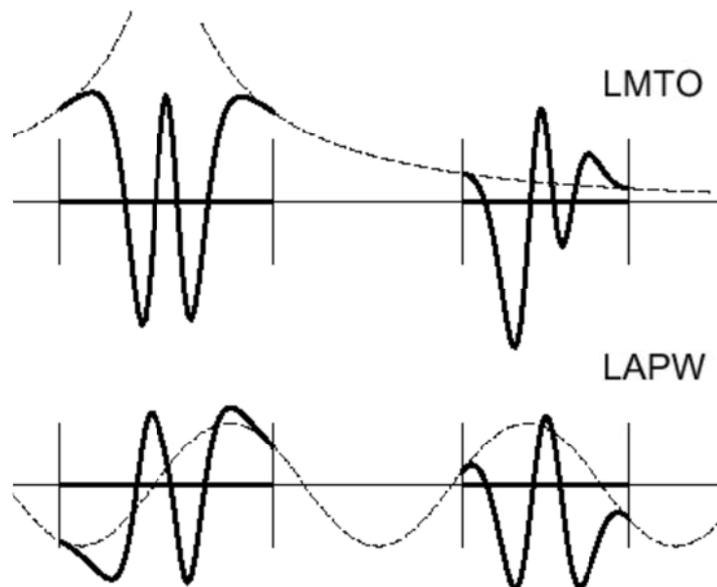
possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

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

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solides »

$$H_L(r) = h_l(kr) Y_L(\hat{r}) \quad (53)$$

se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini  $L = (l, m)$  et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentés dans la Figure .III.4.



**Figure .III. 4** une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.

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

### III.14. Le code de calcul MstudioMindlab :

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides[12]. 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.

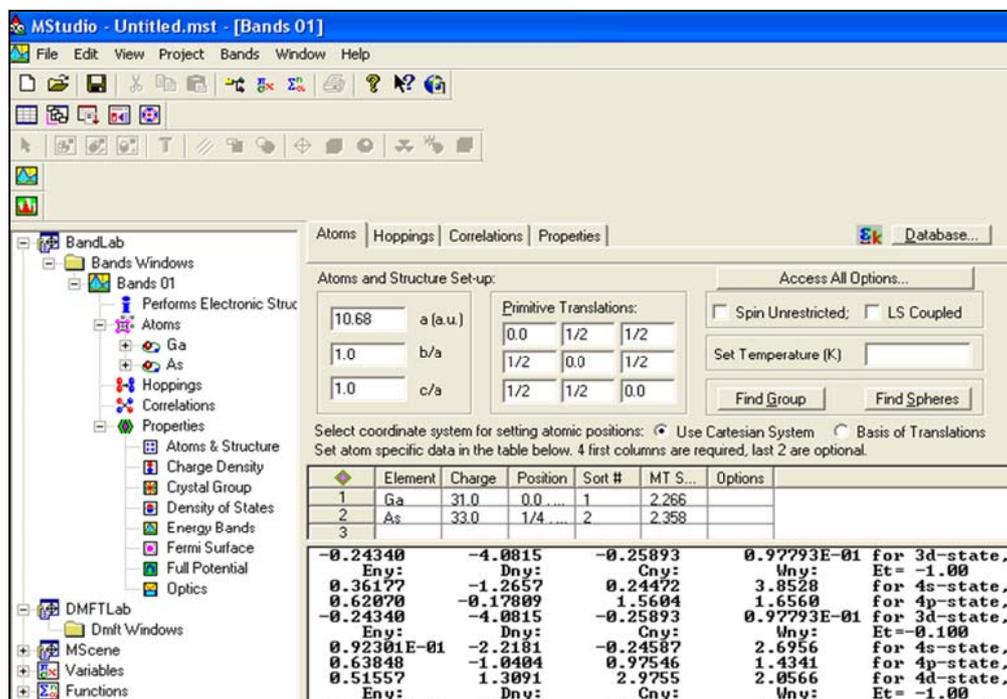


Figure .III. 5 : Fenêtre de dialogue MstudioMindlab

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme :

- (1) calcul du groupe d'espace.
- (2) La structure de bande électronique.
- (3) la densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états.
- (4) Hoppings: pour le cas des liaisons fortes.
- (5) les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons).
- (6) visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- (7) visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi.
- (8) Visualisation de structure cristalline.
- (9) Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques fortement corrélés.

*Référence*

- [1] D. Brust and Liu, *phys.* 154, (1967).
- [2] G. Weis, *phys. rev.* 154, 50, (1966).
- [3] M. A. Geel, D. Ninno, M. Jaros, M. J. Wolford, *phys. rev.*, (1987).
- [4] S. Y Savrasov, *phys. rev.*, B54, 164705 (1996).
- [5] G. Bastard, *phys. rev.*, B30, 5693, (1981).
- [6] R. A. Morrow and K. R. Brownstien, *phys. rev.*, B30, 678, (1984).
- [7] S. R. White, G. E. Margues and L. J. Sham, *Sci. Technol.* 21, 544; (1982).
- [8] M. A. Geel, D. Ninno, M. Jaros, M. J. Wolford, *phys. rev.*, (1987).
- [9] Q. C. Zhu and H. Kroemer, *phys. rev.*, B27, 3519, (1983).
- [10] L. F. Mattheiss, *phys. rev. Lett.* 58, 1028-1030, (1987).
- [11] O. K. Andersen, *PRB* 12, 3060, (1975).
- [12] [WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/](http://WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/)

# *Chapitre IV*

## *Résultats et Discussion*

### Introduction

Cette dernière partie contient les résultats et leurs discussions lors des études faites sur les propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de calcium  $CaX$  ( $X=S, Se$  et  $Te$ ) qui cristallisent dans la structure NaCl (rocksalt). Dans cette approche, les calculs du premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont effectués par la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) ainsi le potentiel d'échange et de corrélation est décrit par l'approximation de la Densité locale (LDA). Toutes les propriétés structurales et électroniques ont été réalisées à l'aide de calcul inclus dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, le Sulfure de calcium ( $CaS$ ) Sélénure de calcium ( $CaSe$ ) et de Tellure de calcium ( $CaTe$ ) cristallise dans la structure NaCl (rocksalt). La plupart des composés II-VI, quand ils sont comprimés à haute pression transitent de la structure tétraédrique à la structure NaCl [1]. Leur groupe d'espace est  $Fm\bar{3}m$ .

En premier lieu, nous avons abordé le calcul de leurs propriétés structurales : paramètre du réseau à l'équilibre, module de compressibilité et sa dérivée, ensuite on a étudié leurs propriétés électroniques, à savoir structures de bandes et densités d'états totales.

#### IV-1 Détails de calcul :

Les calculs ont été effectués avec le logiciel MStudio MindLab 5.0, ce logiciel décrit les fonctions de base, dans lequel l'espace est divisé en deux régions qui ne se chevauchent pas : des sphères atomiques (MT) entourant les sites atomiques et la région interstitielle (IR), situé entre les sphères, utilise une base plus complète que d'autre programme conçu pour le même objectif. Dans les régions IR, les fonctions de base sont représentées par des séries de Fourier. L'intérieur de la sphère MT, les fonctions de base sont développées dans des combinaisons de fonctions harmoniques sphériques conduisant à une meilleure précision des valeurs propres.

Ce moyen permet de calculer la structure électronique des solides cristallins, il est conçu pour réaliser la structure de band électronique, densité d'états, les opérations du groupe cristal, l'énergie totale d'un cristal. Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la Densité locale (LDA) par les méthodes de Perdew-Wang [2-3].

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères muffin tin, et en ondes planes dans la région interstitielle.

Dans ce chapitre, nous allons analyser les résultats obtenus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, appliquée aux *CaS*, *CaSe* et *CaTe*. Les calculs entrepris, nous ont permis d'évaluer les différentes propriétés des binaires et de les comparer aux résultats expérimentaux disponibles.

En premier lieu, on a déterminé l'énergie de Cut-off  $E_C$  pour assurer la convergence de l'énergie totale et les paramètres constitutifs de la méthode, afin d'obtenir les données structurales de binaires étudiées dans la phase, *NaCl* (B1), et en ajustant l'énergie totale en fonction du volume ( $V$ ), pour la détermination de l'état fondamental.

Ces paramètres sont calculés après avoir effectué le fitage en utilisant l'équation de Murnaghan [4] qui est donnée par l'expression suivante :

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

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

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

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

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

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

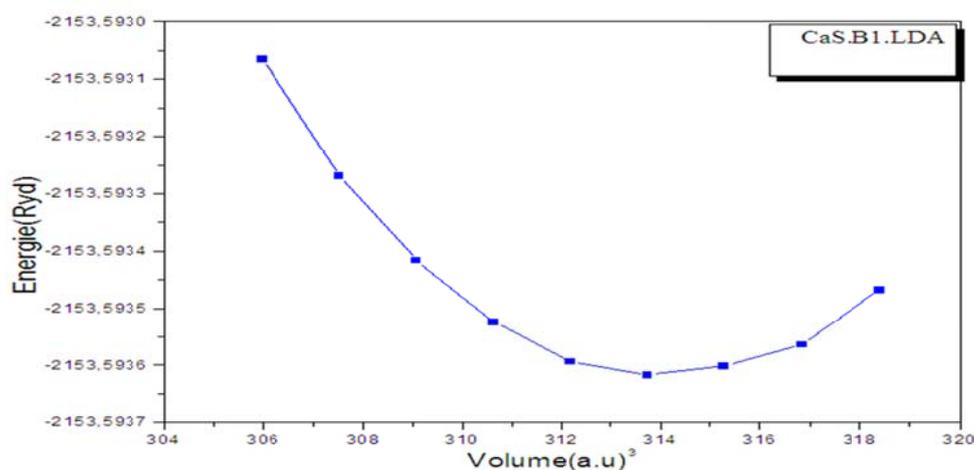
## IV.2 Propriétés structurales :

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre ( $a_0$ ), le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ , c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan.[5]

### IV.2.1. Propriétés Structurales du Sulfure de Calcium $CaS$ , Séléniure de Calcium $CaSe$ et Tellure Calcium $CaTe$ :

Les figures IV.1, IV.2 et IV.3 illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue dans la phase structurale étudiée pour  $CaS$ ,  $CaSe$  et  $CaTe$  respectivement dans l'approximation (LDA).

Nous reportons aux tableaux IV.1, IV.2 et IV.3 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 ces mêmes tableaux une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et théoriques provenant de travaux disponibles en bibliographie, ces valeurs expérimentales et théoriques correspondantes.

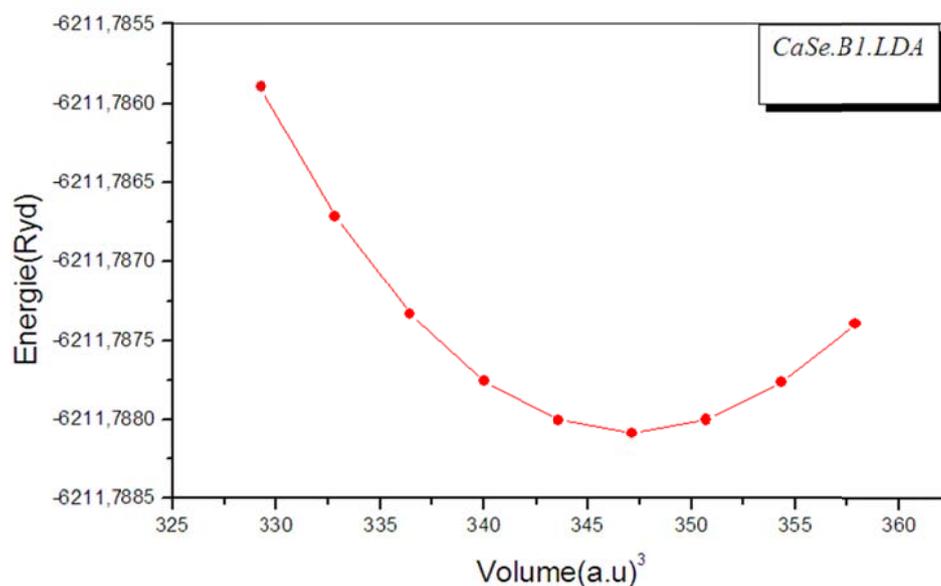


**Figure IV.1 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans la phase NaCl pour le composé CaS (FP-LMTO).

Phase	Référence	$a(\text{Å})$	$B_0(\text{Gpa})$	$B'_0(\text{Gpa})$
NaCl(B1)				
Nos calculs		5.7097	41.48	7.083
		5.717 <sup>a</sup>	57.42 <sup>a</sup>	4.1 <sup>a</sup>
Autre calculs		5.722 <sup>b</sup>	57.1 <sup>b</sup>	6.1 <sup>b</sup>
		5.720 <sup>c</sup>	56.23 <sup>c</sup>	3.8 <sup>c</sup>
Expérience		5.689 <sup>e</sup>	64 <sup>e</sup>	6.1 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>:Ref. [6].<sup>b</sup>:Ref. [7].<sup>c</sup>:Ref. [8].<sup>e</sup>:Ref. [9].

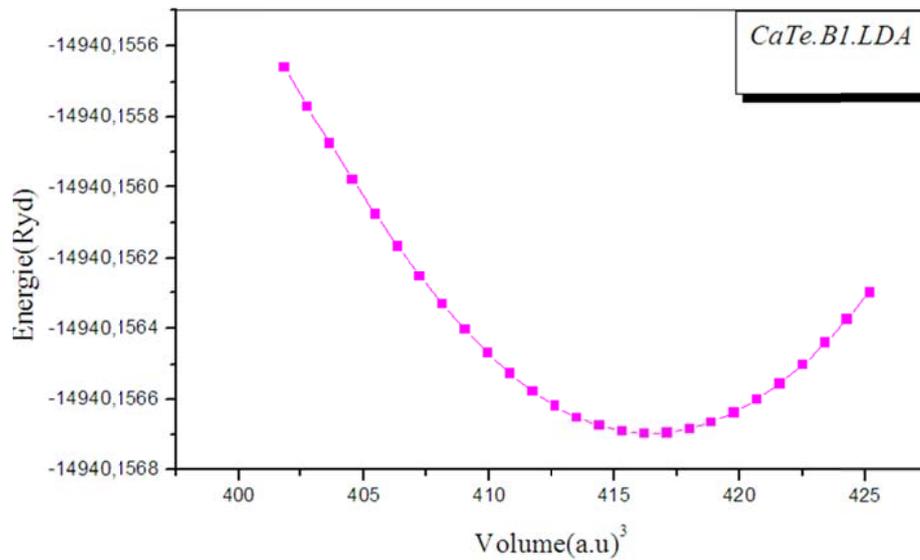
**Tableau IV.1** Paramètre du réseau, module de compressibilité  $B_0$ , ainsi que sa dérivée  $B'_0$  pour la phase étudiée pour CaS.



**Figure IV.2** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans la phase NaCl pour le composé CaSe (FP-LMTO).

Phase	Référence	$a(\text{Å})$	$B_0(\text{Gpa})$	$B'_0(\text{Gpa})$
NaCl(B1)				
Nos calculs		5.903	64.084	4.67
		5.963 <sup>c</sup>	47.38 <sup>c</sup>	3.4 <sup>c</sup>
Autre calculs		5.968 <sup>a</sup>	48.75 <sup>a</sup>	4.1 <sup>a</sup>
Expérience		5.964 <sup>e</sup>	51 <sup>e</sup>	4.2 <sup>e</sup>

**Tableau IV.2** Paramètre du réseau  $a$ , module de compressibilité  $B_0$ , ainsi que sa dérivée  $B'_0$  pour la phase étudiée pour CaSe.



**Figure IV.2 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans la phase NaCl pour le composé CaTe (FP-LMTO)

Phase	Référence	$a(\text{Å})$	$B_0(\text{Gpa})$	$B'_0(\text{Gpa})$
NaCl(B1)				
Nos calculs		6.268	47.36	5.8
		6.396 <sup>c</sup>	39.60 <sup>c</sup>	3.8 <sup>c</sup>
Autre calculs		6.348 <sup>b</sup>	41.8 <sup>b</sup>	4.3 <sup>b</sup>
Expérience		6.396 <sup>a</sup>	39.60 <sup>a</sup>	4.2 <sup>a</sup>

**Tableau IV.3** Paramètre du réseau  $a$ , module de compressibilité  $B_0$ , ainsi que sa dérivée  $B'_0$  pour la phase étudiée pour  $\text{CaTe}$ .

Les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3 résume les paramètres structurales de la géométrie d'équilibre  $a$ , de son module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée  $B'_0$ , calculée pour les chalcogénures  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaSe}$  et  $\text{CaTe}$ .

En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, on voit bien que Celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques. Cependant comparativement aux résultats expérimentaux, nous rencontrons le comportement bien connu de l'approximation (LDA) qui sous-estime les constantes du réseau  $a$  par rapport à celles trouvées expérimentalement. Globalement nous pouvons dire que cette approximation choisie nous a donné des résultats concordant bien avec les mesures expérimentales et les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant différentes méthodes DFT.

En ce qui concerne le module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée  $B'_0$ , on observe un comportement inverse au paramètre du réseau  $a$  par rapport l'approximation utilisée, il est surestimé par l'approximation (LDA). D'autre part, les géométries prédites par nos calculs FP-LMTO sont raisonnablement proches des valeurs prédites par d'autres calculs. Les différents composés ont également un module de compressibilité  $B_0$  descendant en fonction du numéro atomique  $Z$  du cation.

### IV.3. Propriétés électroniques :

#### IV.3.1 Structure de bandes :

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise le niveau de conduction. Durant des décennies, des efforts ont été concentrés sur la détermination précise (théorique et expérimentale) des structures de bandes des matériaux [10-11], le calcul de la structure de bandes d'énergie d'un semi-conducteur donné, représente un problème des plus ardues. Cela est dû à l'absence d'une expression analytique de l'énergie potentielle.

Les calculs des structures de bandes pour nos composés binaires *CaS*, *CaSe* et *CaTe* ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

L'étude des propriétés électroniques de la famille des matériaux des chalcogénures alcalinoterreux a un intérêt considérable et fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [12-13]. Parmi ces matériaux, on s'intéresse à l'étude des propriétés électroniques des semi-conducteurs à base de calcium appartenant à la famille des chalcogénures de calcium, à l'équilibre et sous l'effet de la pression. L'étude de différentes transitions électroniques comme le changement de la nature du gap d'énergie et le phénomène de métallisation font aussi l'objet de ces études.

La structure de bandes est calculée pour les différents matériaux *CaX* dans la phase B1 selon cinq axes de haute symétrie incluant les points *W*, *L*,  $\Gamma$ , *X* et *K* dans la première zone de Brillouin.

##### IV.3.1.a. Structure de bandes du sulfure de calcium CaS :

G. A. Saum et E. B. Hensley [14] ont observé un pic d'absorption du sulfure de calcium à 5.38 eV mais ils n'ont pas déterminé le type du gap correspond à ce pic. Plus tard, avec des expériences de réflectivité et luminescence optiques, Y. Kaneko et al. [15,16] ont montré l'existence d'un gap indirect suivant la direction  $\Gamma - X$  d'une largeur de 5.8 eV. M. S. Jin et al. [17] ont trouvé un gap indirect dans cette direction mais avec une largeur de 4.52 eV. Par contre, J. G. Zhang et al. [18] ont trouvé un gap direct selon la direction  $\Gamma$  de 4.48 eV. Les

spectres d'absorption de rayons X réalisés par A. N. Kravtsova et al. [19] ont donné une valeur de 3.5 eV pour l'énergie de gap, sans détermination de la nature du gap.

Tous ces travaux expérimentaux ont été faits pour la phase B1 du *CaS*. D'après nos connaissances il n'y a aucun travail expérimental pour déterminer la structure de bandes du *CaS* dans les autres phases.

Du côté théorique, plusieurs méthodes ont été utilisées au cours des dernières décennies pour calculer la structure électronique.

Une première structure de bandes de *CaS* dans la phase B1 a été calculée par R. Pandey et al. [20], en utilisant la méthode de Hartree-Fock. Ils ont obtenu un gap direct suivant  $\Gamma$  de 7.6 eV. Ensuite, un calcul par la méthode OLCAO (Orthogonalized linear Combination of Atomic orbitals) réalisé par W. Y. Ching et al. [21] a donné un gap indirect suivant la direction  $\Gamma$  -X de 3.2 eV. M. Dadsetani et al. [22] ont trouvé ce résultat mais avec une valeur de 1.53 eV. Par l'approche FP-LAPW, Z. Charifi et al. [23] ont trouvé un gap indirect ( $\Gamma$ -X) de 2.39 eV avec l'approximation GGA et de 3.18 eV avec EVGGA pour la phase B1.

En présence de ces désaccords entre les valeurs expérimentales et calculées, en particulier, pour la largeur et le type du gap, notre contribution a pour but de contribuer à la détermination de la structure électronique de *CaS* dans la phase B1.

La structure de bandes d'énergie de *CaS* (dans la phase B1) trouvée dans notre calcul est représentée sur la figure IV.4. D'après cette figure, nous remarquons que le composé *CaS* possède un gap indirect suivant la direction  $\Gamma$  -X. Le maximum de la bande de valence se situe au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point X.

		Eg(eV)		
		Nos calculs	Autres calculs	Expérience
			2.39 <sup>b</sup>	
CaS	2.113		2.4 <sup>g</sup>	2.405 <sup>e</sup>
( $\Gamma \rightarrow X$ )			2.176 <sup>h</sup>	
			2.11 <sup>a</sup>	

<sup>a</sup>:Ref. [6].<sup>b</sup>:Ref. [7].<sup>g</sup>:Ref. [24].<sup>h</sup>:Ref. [25].<sup>e</sup>:Ref. [9].

**Tableau IV.4 :** Energie du gap du l'alliage *CaS* en phase (NaCl) rocksalt

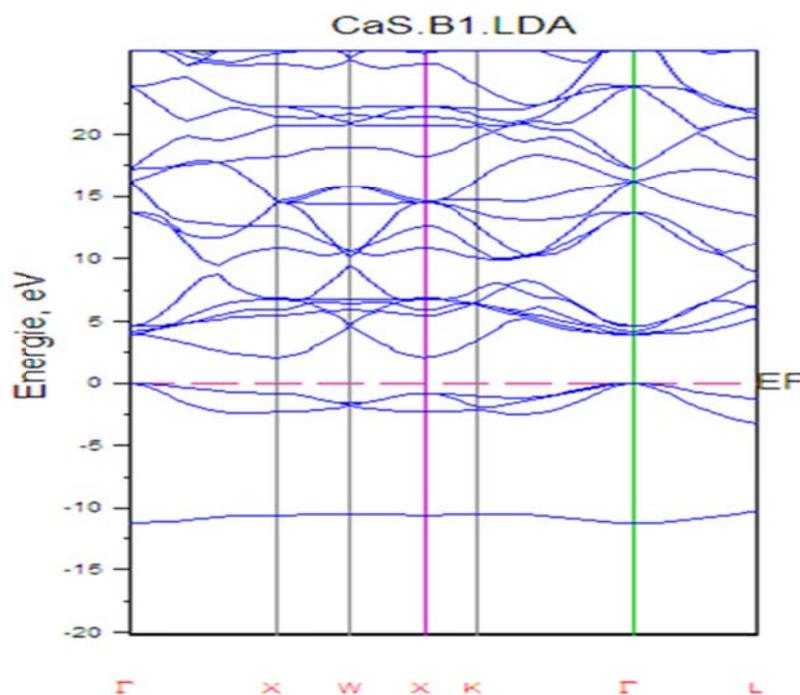


Figure. IV.4: Structure de bandes électronique de CaS en phase NaCl (B1)

### IV.3.1.b. Structure de bandes du sélénure de calcium CaSe :

Le calcul théorique de la structure de bandes du sélénure de calcium (CaSe) à pression nulle (dans la phase B1) effectué par notre calcul [26] indiquait un gap indirect suivant la direction  $\Gamma$  -X la figure IV.5. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par R. Khenata et al. [27] et Z. Charifi et al. [23] avec les deux approximations GGA et EVGGA : 2.08, 2.10 et 2.81 eV respectivement.

Les résultats expérimentaux de G. A. Saum et al. [14] donnent une valeur de 5 eV. S. Banu et al. [28] ont trouvé un gap indirect  $\Gamma$  -X de 3.85 eV. Par contre, Y. Kaneko et al. [15,16] ont montré l'existence d'un gap direct suivant la direction X d'une largeur de 4.898 eV.

Eg(eV)			
	Nos calculs	Autres calculs	Expérience
		2.101 <sup>x</sup>	
CaSe	1.880	2.79 <sup>x</sup>	3.85 <sup>e</sup>
( $\Gamma \rightarrow X$ )		2.10 <sup>z</sup>	

<sup>x</sup>:Ref. [29].<sup>z</sup>:Ref. [23].<sup>e</sup>:Ref. [28].

Tableau IV.5 : Energie du gap du l'alliage CaSe en phase (NaCl) rocksalt.

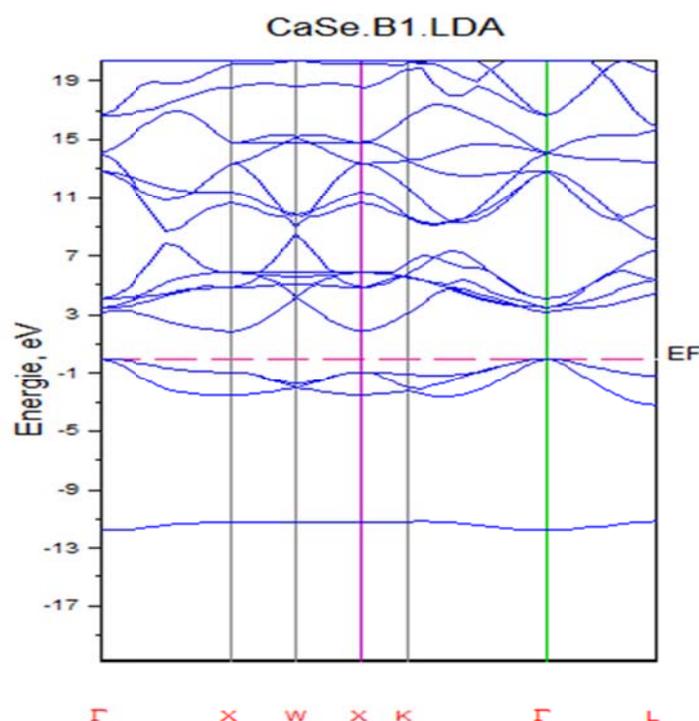


Figure IV.5: Structure de bandes électronique de CaSe en phase NaCl (B1)

### IV.3.1.c. Structure de bandes du tellurure de calcium $CaTe$ :

Nos calculs de la structure électronique de  $CaTe$  dans la phase B1 indique un gap indirect ( $\Gamma$ -X). La structure de bandes calculée est présentée sur la figure IV.6

La valeur expérimentale 4.07 eV d'énergie de gap du  $CaTe$  reportée par G. A. Saum et al. [14] est différente des valeurs théoriques, 1.57, 2.23 et 2.89 eV calculées par S. Banu et al. [28], R. Khenata et al. [27], Z. Charifi et al. [23] avec les deux approximations GGA et EVGGA et M. Dadsetani et al. [22] respectivement.

Ces travaux théoriques ont trouvé que ce composé est caractérisé par un gap indirect suivant la direction  $\Gamma$ -X dans la phase B1. Les énergies de bandes calculées sont récapitulées dans le tableau (IV.6).

		Eg(eV)	
		Autres calculs	Expérience
	Nos calculs	1.35 <sup>z</sup>	
$CaTe$	1.394	1.53 <sup>v</sup>	4.07 <sup>e</sup>
	( $\Gamma \rightarrow X$ )	2.89 <sup>z</sup>	

<sup>v</sup>:Ref. [27].

Tableau IV.6 : Energie du gap du l'alliage  $CaTe$  en phase (NaCl) rocksalt.

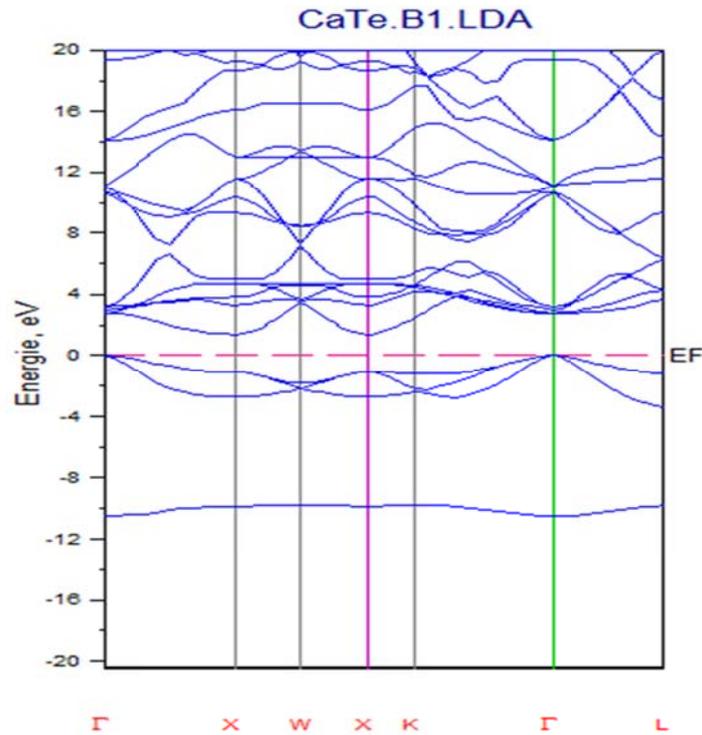


Figure IV.6: Structure de bandes électronique de CaTe en phase NaCl (B1)

### IV.3.2. Densité d'états DOS :

En physique du solide, la densité d'états électroniques, (*Density of States*) ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres  $g$ ,  $\rho$ ,  $n$  ou  $N$ . Plus précisément, on définit la densité d'états  $N(E)$  par le fait que  $N(E) dE$  est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$  par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié.

La densité d'états est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin.

$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^2k}{4\pi^2} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (\text{IV.4})$$

Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille. Il existe des algorithmes permettant d'obtenir une valeur de la Densité d'états électroniques, comme VASP ou PHONONS. Ils permettent de faire des simulations sous différentes pressions, température etc... Les programmes de simulation

numérique utilisent généralement la Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functionnal Theory DFT).

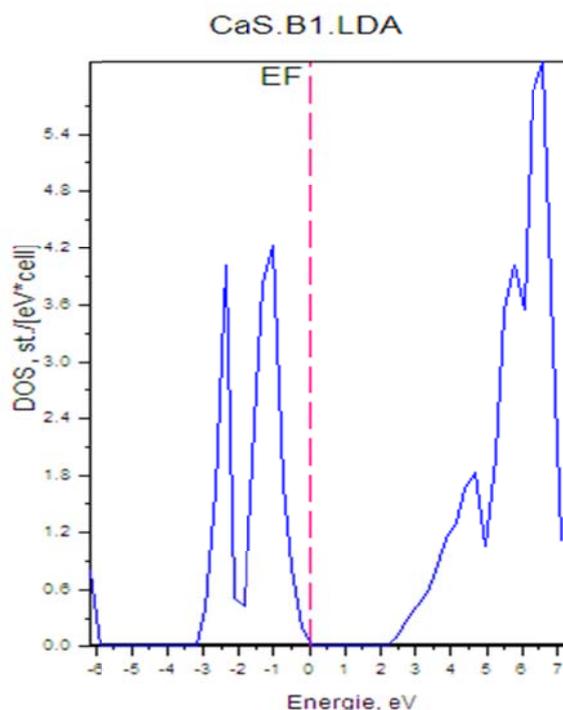
Pour obtenir des densités d'états totales, on projette la densité d'états totale (équation IV.2) sur une certaine orbitale d'un atome donné. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison.

Dans notre étude, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin, et pas seulement sur des directions privilégiées. La densité d'états de chaque composé a été calculée par l'approximation (LDA), les courbes sont similaires avec quelques différences dans les détails. Les densités d'états totales projetées calculées par la LDA pour *CaS*, *CaSe* et *CaTe*.

#### IV.3.2.a. Densités d'état totales de *CaS* :

La figure (IV.7) présente les densités d'état totales du composé binaire *CaS*, en phase rocksalt B1. Cette densité d'état est caractérisée par quatre régions. A partir de la densité d'état on peut définir le caractère de chaque région de ces composés. La première région est dominée par le caractère *s* des atomes des chalcogènes. La seconde région est caractérisée par les états *s-Ca*. Pour la région qui se situe juste avant le niveau de Fermi EF, elle est prédominée par les états *p* des chalcogènes avec une petite contribution du caractère *p* de *Ca*. Juste au-dessus de niveau de Fermi EF, les états *p-Ca* dominant. A partir de 5.4 eV, les états *d* apparaissent. Cette région est caractérisée par un mélange de caractères (*s*, *p*, *d*) des deux atomes, celles du calcium et de chalcogène, ou les états *d* prédominant.

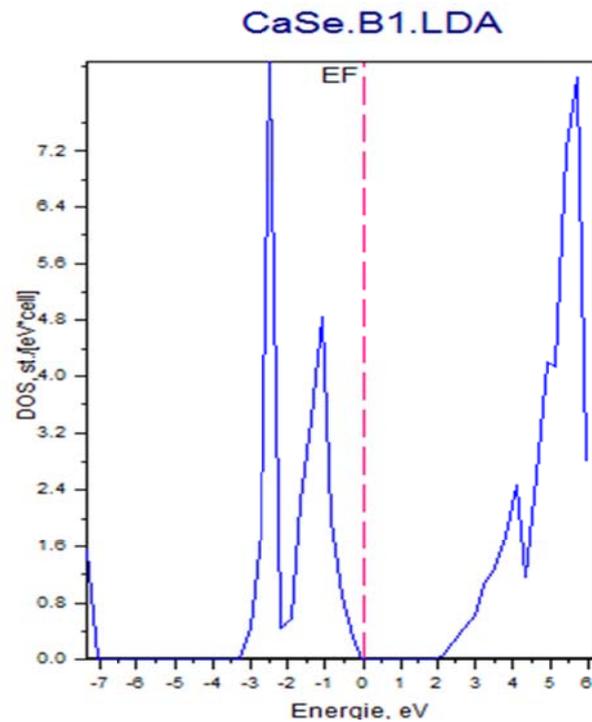
On sait que, les états occupés sont séparés des états inoccupés par un gap d'énergie qui représente la bande interdite dans ce semi-conducteur.



*Figure. VI.7 : Densités d'état totales de CaS en phase B1*

#### **IV.3.2.b. Densités d'état totales de CaSe :**

Pour élucider plus loin la nature de la structure de bande électronique, nous avons également calculé les densités totales de ces composés CaSe dans la phase rocksalt B1. Les densités d'états (DOS) totales projetées, entre -7.5 et 6 eV calculés par la LDA sont illustrées respectivement sur la figure (IV.8), le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. La bande de valence la plus haute se situe au voisinage du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie (-3.5 → 0 eV) et est dominée par les états p de l'atome chalcogène Se. La bande de conduction est constituée principalement par les états d de l'atome Ca. Nous constatons que nos résultats concordent bien avec ceux de M. Dadsetani et al [30] et Charifi et al [23].

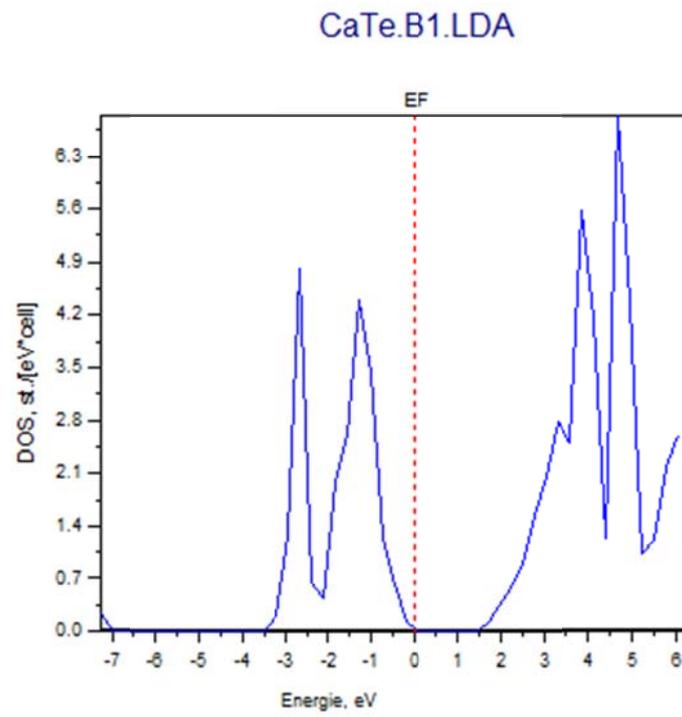


*Figure. IV.8 : Densités d'état totales de CaSe en phase B1*

#### IV.3.2.c. Densités d'état totales de *CaTe*

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totale et de *CaTe* dans la phase rocksalt B1. La densité d'états (DOS) totales projetées, entre -3.5 et 6 eV calculés par la LDA sont illustrées respectivement sur la figure (IV.9).

On observe au-dessous du niveau de Fermi deux régions: la première comprise entre -7 et -4.5 eV et la deuxième située à -3 eV et EF, la densité des états Te 5s est dominante dans la première région, tandis que la deuxième est constituée par les états Te 5p. De même, au dessus de niveau de Fermi deux régions ont été observé, l'une est localisée à environ de 3 et 6 eV, elle est constituée principalement des états Ca 4s et l'autre est située au dessus de 6 eV et cette région est composée par les états Te 4d.



*Figure IV.9 : Densités d'état totales de CaSe en phase B1*

### ***Conclusion***

Dans ce chapitre, nous avons exposés les résultats théoriques basés sur la DFT en utilisant le code FP-LMTO. Nous avons traité les propriétés structurales et électroniques des Chalcogénures de Calcium  $CaX$  ( $X=S, Se, Te$ ). Les résultats de paramètres du réseau en utilisant l'approximation LDA est en bon accord avec les résultats expérimentaux et trouvé les valeurs de gaps énergétiques indirect et sous-estimé par la LDA. Les densités d'états totales (DOS) des chalcogénures de calcium  $CaS$ ,  $CaSe$  et  $CaTe$ , sont calculé et nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments de chaque composés.

*Référence*

- [1] F. Benmakhlouf doctorat d'état Département de Physique Université Mentouri-Constantine (2006).
- [2] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [3] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [4] F. D. Murnaghan, The Compressibility of Media under extreme Pressures in Proceeding of the National Academy of Sciences, Vol 30: 244-247, 1944.
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [6] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, and J. L. Martins, Physica Status Solidi (b) **190**, 193(1995).doi: 10.1002/pssb.2221900127.
- [7] Z. J. Chen, H. Y. Xiao, and X. T. Zu, Physica B **391**, 193 (2007).doi: 10.1016/j.physb.2006.09.019.
- [8] S. Labidi, M. Boudjendia, M. Labidi, ET AL.
- [9] H. Luo, R. G. Greene, K. G. Handehari, T. Li, and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **50**, 16232 (1994).doi: 10.1103/PhysRevB.50.16232.
- [10] W. Saslow, T. K. Bergstresser and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 16, 354 (1966).
- [11] E. O. Kane, Phys. Rev. 146, 558 (1966).
- [12] S.T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, M. B. Yu, X. H. Zhang, and S. J. Chua, J. Elec. Mater, 34, 8 (2005).
- [13] Numerical Data and Fundamental Relations in Science and Technology of LandoltBornstein Springer, Berlin, (1982).
- [14] G.A. Saum, E.B. Hensley, Phys. Rev. B 113 (1959) 1019.
- [15] Y. Kaneko, T. Koda, J. Cryst. Growth 86 (1988) 72.
- [16] Y. Kaneko, K. Morimoto, T. Koda, J. Soc. Japan 52 (1985) 4385.
- [17] M.-S. Jin, N.-O. Kim, H.-G. Kim, C.-S. Yoon, C.-I Lee, M.-Y. Kim, W.-T. Kim, J. Korean Phys. Soc. 39 (2001) 692.
- [18] J.-G. Zhang, P.C. Eklund, Z.L. Hua, L.G. Salamaca-Riba, M. Wuttig, J. Mater. Res. 7(1992) 411.
- [19] A.N. Kravtsova, I.E. Stekhin, A.V. Soldatov, Phys. Rev. B 69 (2004) 134109.
- [20] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 211.
- [21] W.Y. Ching, F. Gan, M.-Z. Huang, Phys. Rev. B 52 (1995) 1596.

- [22] M. Dadsetani, H. Doosti, *Comput. Mater. Sci.* 45 (2009) 315-320.
- [23] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, N. Bouarissa, *J. Phys.: Condens. Matter* 17(2005) 4083.
- [24] A. Shaukat<sup>1</sup>, Y. Saeed, N. Ikram, and H. Akbarzadeh, *Eur. Phys. J. B* 62, 439–446 (2008).
- [25] M. Slimani, H. Meradji, C. Sifi, S. Labidi, S. Ghemid, « Abinitio investigations of calcium chalcogenide alloys ». *J. of Alloys and compounds.* 485(2009) 642-647.
- [26] L. Louail, K. Haddadi, D. Maouche, F. A. Sahraoui, A. Hachemi, *Phys. B* 403 (2008) 3022–3026.
- [27] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Re´ rat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafs, *Physica B* 371 (2006) 12.
- [28] I.B. ShameemBanu, G. Kalpana, B. Palanivel, P. Shenbagaraman, M. Rajagonalan, M. Yousuf, *Int. J. Mod. Phys. B* 12 (16 &17) (1998) 1709.
- [29] M. Labidi. These. Doctorat. 2011.
- [30] M. Dadsetani, H. Doosti, *Comp. Mater. Sci.* 45, (2009).

# *Conclusion générale*

### Conclusion générale

Au cours de ce mémoire, nous avons utilisé la méthode FP-LMTO, pour étudier (dans le traitement potentiel total) la structure électronique des composés binaires des composés chalcogénures de Calcium  $CaX$  ( $X = S, Se, Te$ ) étudiés à l'aide d'une méthode quantique. Ainsi nous avons pu mettre en exergue le rôle primordial de la structure (NaCl) dans l'étude structural. Ce mémoire a permis d'élucider le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implantée dans le code *Mstudio Mindlab*, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation de la Densité Locale (LDA).

L'investigation des propriétés structurales des composés chalcogénures de Calcium a montré que les résultats relatifs au paramètre du réseau et au module de compressibilité concordent bien avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. Cependant, par comparaison aux travaux expérimentaux, une légère différence est observée qui est en concordance avec le comportement bien connu de l'approximation LDA.

La structure de bandes calculée pour ces composés binaires confirme la nature indirecte de la bande interdite, montrant ainsi leur utilité dans le domaine photovoltaïque. Les états constituant les bandes de valence et de conduction des binaires  $CaS$ ,  $CaSe$  et  $CaTe$  ont été étudiés et analysés en calculant la densité d'états totale.

## ملخص

تم استخدام طريقة حساب Ab\_Initio لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية لكلوجينات الكالسيوم (CaTe, CaSe, CaS) وذلك عبر طريقة FP-LMTO. لدراسة طاقة التبادل والترابط استعمالنا تقريب كثافة الموضع LDA الذي يندمج في اطار حسابات المبدأ الأول لنظرية الكثافة الوظيفية الإلكترونية (DFT).

نتائجنا تظهر ان CaX بلورة في بنية كلوريد الصوديوم (B1). وقد ظهر لنا أن هذه المواد لها فجوة طاقة غير مباشرة.. وقد تبين الاتساق بين نتائجنا ونتائج الحسابات النظرية الأخرى والبيانات التجريبية.

### *Abstract*

An ab-initio calculation method was used to study the structural and electronic properties of calcium chalcogenides CaS, CaSe and CaTe, using the linear method of orbital muffin-tin (LMTO) based on the functional theory of density). The exchange and correlation energy is evaluated in the context of the Local Density Approximation.

Our results show that CaX crystallize in the NaCl (B1) structure. From the results of the electronic properties, we find that these materials have indirect bands.

A consistency has been shown between our results and those of other theoretical calculations and experimental data.

### *Résumé*

Une méthode de calcul Ab-Initio a été utilisée pour étudier les propriétés structurales et électroniques de chalcogénures de calcim CaS, CaSe et CaTe, en utilisant La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation de la densité locale.

Nos résultats montrent que les CaX se cristallisent dans la structure NaCl (B1).

D'après les résultats des propriétés électroniques, nous constatons que ces matériaux ont des bandes interdites indirectes.

Une cohérence a été montrée entre nos résultats et ceux d'autres calculs théoriques et d'autres données expérimentales.