

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

Présenté par

Djaafri Toufik

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité : Génie des Matériaux

Sujet :

***Etude ab-initio de la Structure électronique de
L'alliage ternaire à base de Plomb $PbS_x Se_{1-x}$***

Soutenu le : 20 juin 2017

Devant le jury :

Mr A. Kadari

M.C.A

Président

U. Tiaret

Mr L. Hallis

M.A.A

Examineur

U. Tiaret

Mr A. Adjadj

M.C.B

Directeur de mémoire

U. Tiaret

Année universitaire : 2016/2017

Remerciements

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

*Je remercie mon encadreur Monsieur **Adjadj Aze-eddine**, Maître de conférences class "B" à l'université de Tiaret, pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.*

*Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **A.Kadari**, Maître de conférences class "A" l'université de Tiaret, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire.*

*Mes remerciements les plus élogieux à Monsieur **L.Hallis**, Maître assistant class "A" à l'université de Tiaret qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

Je remercie également tous mes amis avec qui j'ai divisé tant de moments de la vie, contente et difficile, et qui m'ont aidé à croiser certains essais au cours de cette période.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*A ma mère qui m'a entouré d'amour, d'affection et qui font
tout pour ma réussite, que dieu les gardes et les protèges.*

*A mon père qui m'a aidé à devenir ce que je suis aujourd'hui
que dieu le garde et le protège.*

*A mes frères et mes sœurs, A mes amies (Walid, Amine,
Abdelkader, cheikh, Omar) et toutes mes amies de GM*

*A toute la famille Djaafri et pour toute personne m'ayant
aidé de près ou de loin, qu'il trouve ici l'expression de
reconnaissance.*

Djaafri Toufik

NOMENCLATURE

Abréviation les plus couramment utilisés :

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

E_F : Niveau de Fermi (Fermi level)

Eg : Bande interdite (Energy band gap)

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

HF : Hartree- Fock

HK : Hohenberg et Kohn

KS : Kohn et Shan

V_{XC} : Potentiel d'échange-corrélation (Exchange-Correlation potentiel)

E_{XC} : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)

LDA : Approximation de la densité locale (Local density approximation)

GGA : Approximation de gradient généralisée (Generalised gradient approximation)

MT : Muffin-tin

FP-LMTO : Full Potentiel Linear Muffin-Tin Orbital

LAPW : Linearized Augmented Plane Wave

B₀ : Module de compressibilité (Bulk modulus)

B₀' : Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

DOS : Densité d'états (Density states)

Résumé

En utilisant 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 implémentée dans le code Mstudio Mindlab, nous avons étudiés les propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de Plomb PbS , et $PbSe$ et leurs alliages PbS_xSe_{1-x} . Dans cette approche l'approximation de la densité locale (LDA) a été utilisée pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation. Dans un premiers temps nous avons effectué une étude des propriétés structurales et électroniques des deux composés binaires dans la structure NaCl. Pour déterminer les propriétés électroniques, Le calcul de la structure de bandes a montré l'existence d'un gap direct dans la direction (L-L). L'étude de ces différentes propriétés physiques a été étendue aux alliages ternaires, notamment la variation de grandeurs structurales. La déviation des paramètres de maille et des modules de compressibilité en fonction de la concentration par rapport à la loi de végard a été observée pour les alliages. On a étudié la variation du gap d'énergie en fonction de la concentration.

Abstract

Using the linearized muffin-tin orbitals method with full potential (FP-LMTO) in the framework of the DFT density functional theory implemented in the Mstudio Mindlab code, we studied the structural and electronic properties of chalcogenides Lead PbS , and $PbSe$ and their PbS_xSe_{1-x} alloys. In this approach, the local density approximation (LDA) was used for the determination of the exchange and correlation potential. In a first step we carried out a study of the structural and electronic properties of the two binary compounds in the NaCl structure. To determine the electronic properties, the calculation of the band structure showed the existence of a direct gap in the direction (L-L). The study of these different physical properties has been extended to ternary alloys, in particular the variation of structural quantities. The deviation of the mesh parameters and the compressibility modulus as a function of the concentration with respect to the Vegard law was observed for the alloys. The variation of the energy gap was studied as a function of the concentration.

ملخص

باستخدام طريقة المدارات للقرص الحاوي للقصدير الخطية (FP-LMTO) مع كمون تام ، المنفذة بالرمز MStudio MindLab و استنادا إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية للمركبين الثنائيين PbS و $PbSe$ ، و خلأتهما PbS_xSe_{1-x} . في هذا النهج استخدمنا تقريب الكثافة المحلية (LDA) لتحديد كمون التبادل و الترابط. في البداية قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية و الإلكترونية للمركبين الثنائيين في بنية ثنائي كلوريد الصوديوم (NaCl) لتحديد الخصائص الإلكترونية ، و أظهرت الحسابات وجود فجوة في الاتجاه المباشر (L-L) . و قد تم تمديد دراسة الخصائص الفيزيائية المختلفة للخلأط بما في ذلك التغيرات في المقادير البنيوية ، و قد لوحظ انحراف ثابت الشبكة و معامل الانضغاط الحجمي مقارنة مع القانون Vegard للخلأط . درسنا تغير فجوات الطاقة بدلالة التركيز.

Sommaire

Introduction générale

Introduction générale 1

Références 4

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs

I.1 Semi-conducteurs 6

I.1.1 Structures cristallines 6

I.1.2 Bandes d'énergie 6

I.2 Semi-conducteurs intrinsèques 7

I.3 Semi-conducteurs extrinsèques 11

I.3.1 Semi-conducteurs de type P 11

I.3.2 Semi-conducteurs de type N 13

I.4 Courant dans les semi-conducteurs 14

I.5 Coefficient d'absorption 15

I.5.1 Absorption bande-à-bande 16

I.5.2 Absorption par les porteurs libres 19

I.5.3 Génération optique des porteurs 19

I.6 Recombinaison 20

I.6.1 Recombinaison en volume 20

a. Recombinaison en volume de type RSH 20

b. Recombinaison en volume de type radiative 21

c. Recombinaison en volume type Auger 22

I.6.2 Recombinaison en surface 23

I.7. Les Semi-conducteurs IV-VI 24

I.7.1. Définition 24

I.7.2. Propriétés de nanoparticules semi-conducteurs IV-VI 24

I.7.2.1. Généralités 24

I.7.3. La structure cristalline 25

I.7.3.1. Première zone de Brillouin 26

I.7.3.2. Les points de haute symétrie 26

I.7.3.3. Les lignes de haute symétrie 27

I.7.4. Notion de bandes d'énergie	27
I.7.5. Structure de bande	29
I.7.5.1. Gap direct et gap indirect	31
I.7.5.2. Transitions inter bandes	32
I.7.6. Propriétés électroniques	33
I.7.6.1. Effet du confinement quantique des porteurs sur la densité d'états	33
Références	36
Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	38
II. Problématique	38
II.1. L'équation de Schrödinger	40
II.2. Approximation de Born-Oppenheimer	41
II.3. Approximation de Hartree	42
II.4. Approximation de Hartree-Fock	44
II.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	44
II.5.1. Introduction	44
II.5.2. Etat fondamental	44
II.5.3. La DFT en tant que théorie à N corps	45
II.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	46
II.6.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	46
II.6.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	47
II.7. Les équations de Kohn et Sham	49
II.7.1 Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(r)$	50
II.7.2 Approximations physiques pour le calcul de $V_{XC}(r)$	51
II.8 Les approximations utilisées en DFT	52
II.8.1 L'approximation de la densité locale LDA	52
II.8.2 L'approximation du gradient généralisé GGA	52
II.9 Résolution itérative des équations de Kohn-Sham	53
Références	56
Chapitre III : La méthode de calcul FP-LMTO	
III.1. Introduction	57
III .2. L'approximation Muffin-Tin (MT)	57
III .3. Instruction de base	58
III .3.1. Fonction de base	58

III .4. Sphères muffin-tin	59
III .4.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs	61
III .5. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions»	63
III .5.1. Propriétés de base	63
III .5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées	64
III .5.3. Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel	66
III .6. Augmentation dans la méthode	67
III .7. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD)	68
III .8. La contribution d'échange et de corrélation	69
III .9. Les fonctions d'ondes	69
III .10. Calcul de la densité de charge	70
III .10.1. Densité du cœur	71
III .11. Harmoniques sphériques	71
III .12. Le cycle auto-cohérent	72
III .13. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	74
III .14. Augmentation LAPW et LMTO	75
III.15. Le code de calcul Mstudio Mindlab	77
Références	79
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1. Introduction	80
IV.2. Les composés binaires	81
IV.2.1. Les propriétés structurales	81
IV.2.2. Les propriétés électroniques	84
IV.2.2.1. La structure de bande	84
IV.2.2.2. La densité d'état	87
IV.3. Les alliages ternaires $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$	88
IV.3.1. Les propriétés structurales	88
IV.3.2. Structure de bande électronique	91
IV.4. Conclusion	95
Références	96
Conclusion générale	98

Liste des figures

Figure I.1 Représentation des bandes d'énergie d'un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.	07
Figure I.2 Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur intrinsèque (Si).	10
Figure I.3 Semi-conducteur intrinsèque. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'états énergétique c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées).	11
Figure I.4 Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur silicium (Si) dopé P par du Bore (B).	12
Figure I.5 Semi-conducteur type P. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'états énergétique. c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées).	13
Figure I.6 Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur silicium (Si) dopé P par de l'arsenic (As).	13
Figure I.7 Semi-conducteur dopé N. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'état énergétique c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées).	14
Figure I.8 Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur. a) gap direct, b) gap indirect.	17
Figure I.9 Coefficient d'absorption du silicium et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde.	18
Figure I.10 Schéma descriptif du processus de recombinaison par piège.	21
Figure I.11 Schéma descriptif du processus de recombinaison de type radiatif.	22
Figure I.12 Schéma descriptif du processus de recombinaison de type Auger.	23
Figure I.13 Illustration des états de surface dans une surface semi-conductrice ou une interface entre deux matériaux différents tels que deux semi-conducteurs différents (hétérojonction) ou un métal et un semi-conducteur (contact Schottky).	23
Figure I.14 Structure NaCl, (groupe d'espace Fm-3m).	25
Figure I.15 Première zone de Brillouin de la structure rocksalt avec la représentation des points et lignes de hautes symétries	26

Figure I.16 les énergies de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour quelques semi-conducteurs.	28
Figure I.17 Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre de réseau pour quelques semi-conducteurs de structure cubique. Les composés IV-IV (diamant), III-V (carré), II-VI (cercle) et les chalcogénures de béryllium (croix). La bande claire du schéma représente la gamme d'énergie correspondante à la région visible du spectre.	28
Figure I.18 Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.	30
Figure I.19 Structure de bande du semi-conducteur direct dans l'approximation parabolique au centre de la zone de Brillouin.	30
Figure I.20 Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semi-conducteurs et métaux.	31
Figure I.21 Transitions inter bandes a) directe b) indirecte.	33
Figure I.22 Evolution de la densité d'états électroniques et de la relation de dispersion avec la dimensionalité dans un semi-conducteur.	35
Figure II.1 Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	55
Figure III.1 Potentiel Muffin-Tin.	57
Figure III.2 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse.	65
Figure III.3 Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO.	73
Figure III.4 Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.	76
Figure III.5 Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab.	77
Figure IV.1 La variation de l'énergie totale de <i>PbS</i> en fonction de volume dans la structure rocksalt.	83
Figure IV.2 La variation de l'énergie totale de <i>PbSe</i> en fonction de volume dans la structure rocksalt.	83
Figure IV.3 Structure de bandes du composé <i>PbS</i> en utilisant l'approximation LDA.	85
Figure IV.4 Structure de bandes du composé <i>PbSe</i> en utilisant l'approximation LDA.	86
Figure IV.5 Densité d'état totale du <i>PbS</i> et <i>PbSe</i> , dans la phase rocksalt par la méthode FP-LMTO.	87
Figure IV.6 La variation de l'énergie totale de <i>Pb_{0.25}Se_{0.75}S</i> en fonction	89

de volume dans la structure rocksalt.

Figure IV.7 La variation de l'énergie totale de $Pb_{0.5}Se_{0.5}S$ en fonction de volume dans la structure rocksalt. 89

Figure IV.8 La variation de l'énergie totale de $Pb_{0.75}Se_{0.25}S$ en fonction de volume dans la structure rocksalt. 90

Figure IV.9 La variation du (a) paramètre de réseau (b) module de compressibilité en fonction de la concentration x de PbS_xSe_{1-x} . 91

Figure IV.10 La structure de bande de $PbS_{0.25}Se_{0.75}$ au volume d'équilibre. 92

Figure IV.11 La structure de bande de $PbS_{0.5}Se_{0.5}$ au volume d'équilibre 93

Figure IV.12 La structure de bande de $PbS_{0.75}Se_{0.25}$ au volume d'équilibre 93

Figure IV.13 Variation des gaps énergétiques de l'alliage PbS_xSe_{1-x} en fonction de la concentration x en utilisant la LDA. 94

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Morceaux choisis du tableau périodique (en gras : éléments IV et VI).	24
Tableau IV-1 : Propriétés statiques de PbS en phase rocksalt (NaCl) : Paramètre du réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée B_0' .	82
Tableau IV-2 : Propriétés statiques de $PbSe$ en phase rocksalt (NaCl) : Paramètre du réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée B_0' .	82
Tableau IV-3 : Energie du gap calculé par LDA de PbS (Rocksalt) comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux, (E_G^L (eV) : énergie du gap direct).	84
Tableau IV-4 : Energie du gap calculé par LDA de $PbSe$ (Rocksalt) comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux, (E_G^L (eV) : énergie du gap direct).	84
Tableau IV-5 : Propriétés statiques du PbS_xSe_{1-x} : pas du réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée B_0' .	88
Tableau IV-6 : Energie du gap de l'alliage PbS_xSe_{1-x} (Rocksalt) en fonction de la concentration x (E_G^R (eV) : énergie du gap direct).	91

Introduction générale

Introduction générale

Depuis la première réalisation de dispositifs électroniques dans les années 1950, tel que la diode et le transistor, les matériaux semi-conducteurs portés par leur importance industrielle ont suscité un vif intérêt de la communauté scientifique tant dans leur analyse expérimentale que dans leur développement théorique. Au-delà du progrès énorme enregistré dans la technologie des semi-conducteurs, la communauté s'est trouvée contrainte à consacrer de nombreux travaux à la conception de nouveaux matériaux, capables d'améliorer les propriétés structurales et électroniques de ces dispositifs et ainsi élargir leur champ d'application.

Les composés du groupe IV-VI à base de plomb, sont des semi-conducteurs polaires avec un bon degré de polarité et des liaisons formées par des interactions électrostatiques entre les ions du réseau cristallin, généralement ces composés cristallisent dans la structure *NaCl*. En raison de leur utilisation pratique dans les dispositifs électroniques, ces semi-conducteurs naturels IV-VI ont reçu une attention accrue depuis le début des investigations expérimentales de transistors [1] en 1951.

Historiquement, la recherche sur les matériaux IV-VI a commencé dans les années 40 et a progressivement augmenté jusqu'au début des années 80. Mais malheureusement, en raison des caractéristiques principales de ces matériaux telle que la haute constante diélectrique statique, les composés *PbX* et leurs alliages sont devenus matériaux de mauvaise qualité par rapport aux matériaux II-VI. L'intérêt de ce type de matériaux IV-VI a donc été faible jusqu'au début de l'année 90, lorsque les chercheurs ont abordé la physique complexe et inexplicée de nouvelles structures de faibles dimensions des matériaux IV-VI [2]. Aujourd'hui, l'intérêt pour les matériaux IV-VI est renouvelé et les principales recherches ont porté sur des structures à faibles dimensions [3], semi-conducteurs magnétiques dilués [4] et les structures n-i-p-i [5].

Ces composés sont considérés comme des matériaux prometteurs pour la technologie optoélectronique, thermoélectrique [6] et d'autres applications dans l'infrarouge moyen comme émetteurs optoélectroniques, capteurs et détecteurs [7,8]. Comparés par exemple aux composés du groupe III-V, ces chalcogènes IV-VI présentent des propriétés électroniques et de transport non typiques, telles que les hautes mobilités des porteurs de charge [9], ils sont caractérisés par une susceptibilité diélectrique élevée, un faible gap énergétique et un coefficient de température positif [10,11]. Ces propriétés rendent les composés IV-VI

particulièrement utiles en tant que dispositifs électro-optiques dans la gamme de 3-30 μm , correspondant à la moyenne et l'infrarouge lointain. Par conséquent, de nombreuses études et développements ont été entrepris dans les dispositifs de détection du rayonnement infrarouge et visible, diodes laser, et les cellules photovoltaïques, qui sont utilisés dans de nombreuses applications telles que le diagnostic médical, la surveillance des processus industriels et le contrôle de la pollution atmosphérique [12]. En outre, les dispositifs de confinement quantique sont en évolution avec des matériaux IV-VI, en particulier *PbS*, permettant la réalisation de dispositifs fonctionnant dans les gammes optiques technologiquement importantes [13]. Ces facteurs ont motivé l'intérêt pour l'étude du comportement fondamental de ces composés, pour lesquels les fondements de recherches expérimentales ont été effectués sur leurs propriétés structurales [10, 11, 14], la structure électronique [15-17] et les propriétés optiques [16-18].

Les alliages représentent une classe importante de matériaux utilisés dans l'industrie des nouvelles technologies, couvrant une gamme allant des alliages métalliques mis au point dans le but de contrôler les propriétés mécaniques et magnétiques de ces systèmes, aux cristaux semi-conducteurs mixtes où les propriétés électroniques sont ajustées par la teneur en un composant de l'alliage. L'évolution rapide qu'a connue la technologie optoélectronique ces dernières décennies impliquant une soif incessante de matériaux à propriétés optoélectroniques optimales, a poussé la communauté scientifique à explorer de nouvelles perspectives en développant de nouveaux composés semi-conducteurs mixtes du type $A_{1-x}B_xC$.

Les alliages semi-conducteurs ont été représentés par des super cellules relativement petites et dans de nombreux travaux théoriques la taille de ces super cellules n'excédait pas quelques atomes (8, 16 et 32 atomes par super cellule). L'utilisation d'une super cellule de petite taille décrit l'alliage semi-conducteur plutôt comme une structure ordonnée, ce qui est loin de la réalité. Une telle approche conditionne la pertinence des résultats. L'éventualité d'introduire des super cellules de grande taille (de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes) offrira l'avantage de considérer le cristal comme un système complètement désordonné. Un compromis raisonnable s'impose pour choisir une super cellule assez grande apte à tenir compte du désordre et assez petite pour ménager la mémoire et le temps de calcul.

Motivés par toutes ces considérations, nous avons entamé une étude théorique sur les alliages ternaires $PbSe_{1-x}S_x$, par une approche ab-initio. Les études ab-initio menées sur

l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce mémoire comprend une étude de premier principe sur les alliages PbS_xSe_{1-x} ($x = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$ et $1,00$) en utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées. Notre objectif est la contribution à la détermination des propriétés structurales, électroniques, des chalcogénures de plomb PbS , $PbSe$ et leurs alliages.

Ce présent travail est divisé en quatre chapitres. Le premier, décrit des généralités sur les semi-conducteurs, et le deuxième décrit le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de densité y sont exposés, en soulignant la partie la plus ambiguë de cette dernière, le terme d'énergie d'échange et de corrélation. Dans le troisième chapitre, nous présentons la méthode de calcul (FP-LMTO). Le dernier chapitre contient les résultats et leurs discussions.

Références

- [1] H. K. Henish (Ed), *Semi-Conducting Materials* Butterworth Scientific Publications, London, p.78 see also p.87 and 198 (1951).
- [2] *Lead chalcogenides: physics and applications, Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices*, edited by D. Khokhlov, Vol. 18 part III p. 299-384 (Taylor & Francis, New York, 2003).
- [3] H. Pascher and G. Bauer, in *Lead chalcogenides: physics and applications, Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices*, edited by D. Khokhlov, Vol. 18 part III p. 211-298 (Taylor & Francis, New York, 2003).
- [4] T. Story in *Lead chalcogenides: physics and applications, Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices*, edited by D. Khokhlov, Vol. 18 part III p. 385-426 (Taylor & Francis, New York, 2003).
- [5] J. Oswald, in *Lead chalcogenides: physics and applications, Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices*, edited by D. Khokhlov, Vol. 18 part III p. 299-384 (Taylor & Francis, New York, 2003).
- [6] Rogacheva E. I., Nashchekin O. N. A, Tavrina T. V., M. Us, Dresselhaus M. S., Cronin S. B., Rabin O., "Quantum size effects in IV-VI quantum wells", *physica E III(III) III-III*, (2002)
- [7] Ben-porat C. H., Cherniavskaya O., and Brus L., "Electric Fields on Oxidized Silicon Polarization of PbSeNanocrystals", *J. phys. Chem. A* 108, 7814-7819 (2004),
- [8] Hallbauer A., Schwarzl T., Lechner R. T. and Springholz G. "Molecular Beam Epitaxy of PbSe_{1-x}Te_x for Strain Engineering in IV-VI Semiconductor Heterostructures", (Proceedings GMe Forum) 109-112 (2003).
- [9] El-Ocker M. M., Sharaf F. Yossef S.M., Metawe F. and El-Desouki M., "Optical Behaviour of Lead Selenide Films", *Phys. Stat. Sol. (b)*, 157 609-613 (1990).
- [10] G. Nimtz, B. Schlicht, B. Dornhaus, *Narrow Gap Semiconductors: Springer Tracts in Modern Physics*, Spinger, New York, and references therein (1983).
- [11] R. Dalven, in: H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), *Solid State Physics*, vol. 28, Academic Press, New York, , p. 179 (1973).
- [12] Z. Feit, M. McDonald, R.J. Woods, V. Archambault, P. Mak, *Appl. Phys. Lett.* 66 738 (1996)
- [13] A. Lipovskii, E. Kolovkova, V. Petricov, I. Kang, A. Olkhovets, T. Krauss, M. Thomas, J. Silcox, F. Wise, Q. Shen, S. Kycia, *Appl. Phys. Lett.* 71 3406 (1997).
- [14] A. Miller, G. Saunders, Y. Yogurtcu, *J. Phys. C* 14 1569 (1981).

- [15] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, second ed. SpringerSeries in Solid State Sciences, vol. 75, Springer-Verlag, Berlin (1989).
- [16] D. Korn, R. Braunstein, *Phys. Rev. B* 5 4837 (1972)
- [17] V. Hinkel, H. Hoak, C. Mariana, L. Sorba, K. Horn, N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* 40 5549 (1989).
- [18] M. Cardona, D.L. Greenaway, *Phys. Rev.* 133 A1685 (1964).

Chapitre I

Généralités sur les semi-conducteurs

I.1 Semi-conducteurs

On différencie trois types des matériaux : les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. Ceux-ci sont intermédiaires entre les métaux et les isolants : à $T = 0^\circ \text{K}$ un semi-conducteur se comporte comme un isolant. Néanmoins, il conduit l'électricité dès que la température augmente. La résistivité des semi-conducteurs varie entre $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ et $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, alors que celle des métaux est de l'ordre de $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ et celle des isolants peut atteindre $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$. Dans un semi-conducteur il existe deux types de conceptions : la conduction par électrons et la conduction par trous. Lorsque dans un cristal certaines liaisons entre atomes se cassent, les électrons sont libres de se déplacer. L'emplacement de la liaison cassée est appelé trou. Sous l'effet du champ électrique les électrons se déplacent dans le sens inverse du champ et les trous se déplacent dans le sens de champ [1].

I.1.1 Structures cristallines

La matière condensée peut prendre deux états solides différents, suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe, dans lequel la disposition des atomes est aléatoire, ou un état cristallisé, caractérisé par un arrangement périodique des atomes. Les solides amorphes sont généralement appelés des verres et considérés comme des liquides de haute viscosité. Les solides cristallisés peuvent former des monocristaux, si la périodicité est ininterrompue dans tout le volume, ou des poly-cristaux, s'il existe une périodicité locale et que le solide est composé d'un ensemble de grains cristallins de taille à peu près uniforme.

I.1.2 Bandes d'énergie

Dans un atome, l'énergie quantifiée : elle ne peut prendre que des valeurs déterminées appelées niveaux d'énergie. Dans un solide, les niveaux d'énergie relatifs à chacun des atomes qui le constituent, sont proches les uns des autres et forment des bandes d'énergie. A l'intérieur des bandes d'énergie, la différence entre des niveaux successifs est si faible que l'on peut considérer que l'énergie varie de façon continue [2]. Les propriétés électriques d'un matériau sont fonction des populations électroniques des différentes bandes permises. La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande. Sous l'action du champ électrique appliqué au matériau l'électron acquiert une énergie cinétique dans le sens opposé au champ électrique. Considérons à présent une bande d'énergie vide, il est évident de par le fait qu'elle ne contient pas d'électrons, elle ne participe pas à la formation

d'un courant électrique. Il en est de même pour une bande pleine. En effet, un électron ne peut se déplacer que s'il existe une place libre (un trou) dans sa bande d'énergie. Ainsi, un matériau dont les bandes d'énergie sont vides ou pleines est un isolant. Une telle configuration est obtenue pour des énergies de gap supérieures à $\sim 9\text{eV}$, car pour de telles énergies, l'agitation thermique à 300°K , ne peut pas faire passer les électrons de la bande de valence à celle de conduction par cassure de liaisons électronique. Les bandes d'énergie sont ainsi toutes vides ou toutes pleines [3].

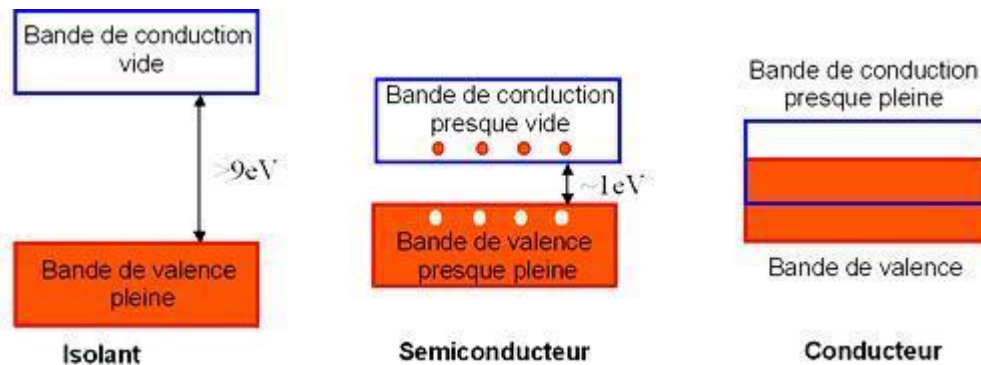


Figure I.1 : Représentation des bandes d'énergie d'un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.

Un semi-conducteur est un isolant pour une température de 0°K . Cependant ce type de matériau ayant une énergie de gap plus faible que l'isolant ($\sim 1\text{eV}$), aura de par l'agitation thermique ($T=300^\circ\text{K}$), une bande de conduction légèrement peuplée d'électrons et une bande de valence légèrement dépeuplée. Sachant que la conduction est proportionnelle au nombre d'électrons pour une bande d'énergie presque vide et qu'elle est proportionnelle au nombre de trous pour une bande presque pleine, on déduit que la conduction d'un semi-conducteur peut être qualifiée de mauvaise. Pour un conducteur, l'interpénétration des bandes de valence et de conduction implique qu'il n'existe pas d'énergie de gap. La bande de conduction est alors partiellement pleine (même aux basses températures) et ainsi la conduction du matériau est élevée [3].

I.2 Semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur non dopé, c'est à dire qu'il contient peu d'impuretés (atomes étrangers) en comparaison avec la quantité de trous et d'électrons générés thermiquement [3]. Pour mieux appréhender le comportement des semi-conducteurs, nous devons étudier plus en détail les populations d'électrons et de trous dans chacune des

bandes de conduction et de valence. Aussi, nous allons réaliser un bilan électronique des semi-conducteurs intrinsèques. Pour ce faire, nous devons introduire la notion de densité d'états énergétique $N(E)$. Cette grandeur, dépendante de l'énergie électronique E , correspond à la place disponible pour les électrons dans la bande de conduction $N_c(E)$ et à la place disponible pour les trous dans la bande de valence $N_v(E)$. Pour des énergies proches des extrêmes de ces deux bandes, son tracé est parabolique [1]:

$$N_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2}\right) \sqrt{E - E_C} \quad (\text{I.1})$$

$$N_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_v}{\hbar^2}\right) \sqrt{E_V - E} \quad (\text{I.2})$$

Où $\hbar = h/2\pi$ est la constante de Planck normalisée ($h=6,626.10^{-34}$ J.s) et m_c (resp. m_v) est la masse effective de densité d'états dans la bande de conduction (resp. dans la bande de valence). Pour un semi-conducteur à gap direct, m_c (resp. m_v) vaut la masse effective d'un l'électron m_e (resp. d'un trou m_h) dans le cristal. Le concept de masse effective introduit dans les expressions précédentes permet de traiter les électrons (et les trous) qui sont dans le cristal des particules quasi-libres, comme des quasi-particules libres. Le semi-conducteur devient alors un gaz d'électrons et de trous spécifiques de par leur masse effective parfois très différente de celle de la particule libre. A titre d'exemple pour le GaAs $m_c/m_0=0,066$ avec $m_0=0,911.10^{-30}$ kg la masse de l'électron libre. Afin d'obtenir le nombre effectif d'électrons et de trous dans chacune des bandes, la densité d'état ne suffit pas, il faut aussi connaître la probabilité de présence d'un électron sur un niveau d'énergie E . Cette probabilité est donnée par la fonction de Fermi-Dirac [3]:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]} \quad (\text{I.3})$$

Où $k = 1,38.10^{-23}$ J.K⁻¹ est la constante de Boltzmann, T est la température et E_F est l'énergie de Fermi considérée comme le potentiel chimique en semi-conducteurs. Il va de soi que la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un trou est $1 - f(E)$ car l'absence d'un électron implique la présence d'un trou et vice versa. La densité d'électrons n dans la bande de conduction est alors obtenue en sommant sur toute la plage d'énergie couverte par cette bande, la place disponible pour les électrons à l'énergie E pondérée par la probabilité de trouver un électron à ce même niveau d'énergie :

$$n = \int_{E_C}^{+\infty} N_c(E) \cdot f(E) dE \quad (\text{I.4})$$

De même pour la densité des trous p dans la bande de valence:

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} N_v(E) \cdot (1 - f(E)) dE \quad (\text{I.5})$$

Pour un semi-conducteur dont le niveau de Fermi E_F est distant des extrêmes de plus de $3kT$, la fonction de Fermi se simplifie sous une forme exponentielle et on obtient pour écriture des densités de porteurs [3]:

$$n = N_c \exp \left[-\frac{E_c - E_F}{kT} \right] \quad (\text{I.6})$$

Où :

$$N_c = \int_{E_c}^{+\infty} N_c(E) \cdot \exp \left[-\frac{E - E_c}{kT} \right] dE \quad (\text{I.7})$$

$$p = N_v \exp \left[\frac{E_v - E_F}{kT} \right] \quad (\text{I.8})$$

Avec:

$$N_v = \int_{-\infty}^{E_v} N_v(E) \cdot \exp \left[\frac{E - E_v}{kT} \right] dE \quad (\text{I.9})$$

Où N_c et N_v sont les densités équivalentes (ou effectives) d'états. Elles représentent en quelque sorte le nombre d'états utiles, à la température T , dans leur bande d'énergie respective. Remarquons que la relation donnée par le produit des densités de porteurs est indépendante du niveau de Fermi. Elle est donc valable pour les semi-conducteurs intrinsèques mais aussi extrinsèques (cf paragraphe suivant). Notons qu'elle s'apparente à une loi d'action de masse comme celle de l'équilibre d'auto-ionisation de l'eau $[H^+][OH^-] = K_e$. Où n_i sera la densité de porteurs intrinsèques (pour le silicium à 300°K , $n_i = 10^{10} \text{cm}^{-3}$).

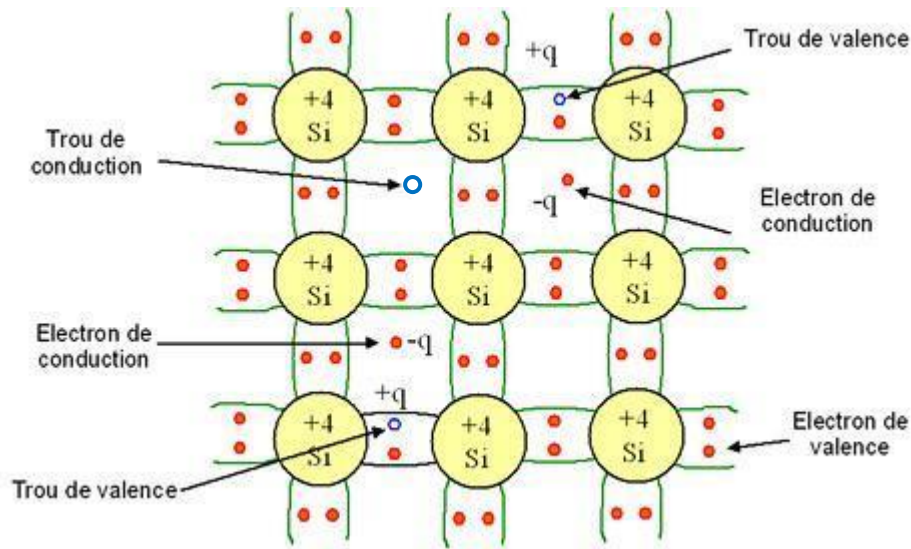


Figure I.2 : Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur intrinsèque (Si) [3].

La figure I.2 montre que pour un semi-conducteur intrinsèque (sans impuretés), à chaque électron de la bande de conduction correspond un trou dans la bande de valence. De cette constatation, nous déduisons que les densités d'électrons et de trous sont identiques pour ce type de semi-conducteur.

$$n = p = n_i \quad (\text{I.10})$$

En remplaçant les densités de porteurs par leurs expressions respectives, l'égalité précédente nous permet de définir le niveau de Fermi pour un semi-conducteur intrinsèque E_{Fi} . Sachant qu'à température ambiante kT est très inférieur au gap, ce niveau se trouve très proche du milieu de la bande interdite [3]:

$$E_{Fi} = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_V}{N_C} \cong \frac{E_C + E_V}{2} \quad (\text{I.11})$$

La figure I.3 donne graphiquement le bilan électronique pour un semi-conducteur intrinsèque.

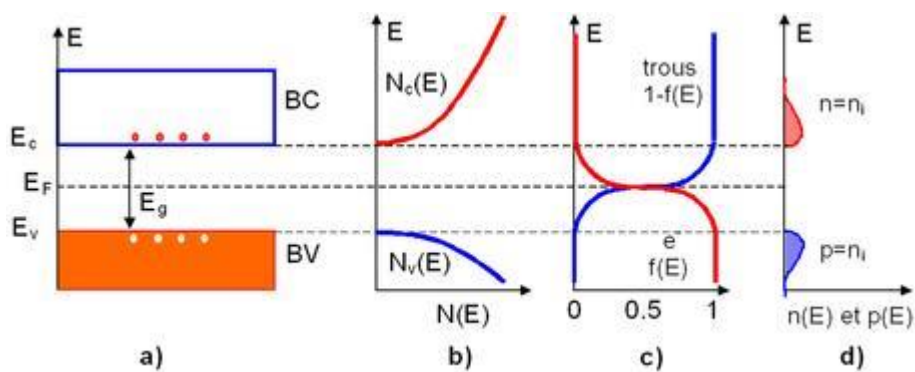


Figure I.3: Semi-conducteur intrinsèque. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'états énergétique c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées) [3].

I.3 Semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...).

I.3.1 Semi-conducteurs de type P

Un semi-conducteur type P est un semi-conducteur intrinsèque (ex : silicium Si) dans lequel on a introduit des impuretés de type accepteurs (ex : Bore B). Ces impuretés sont ainsi appelées parce qu'elles acceptent un électron de la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur [3].

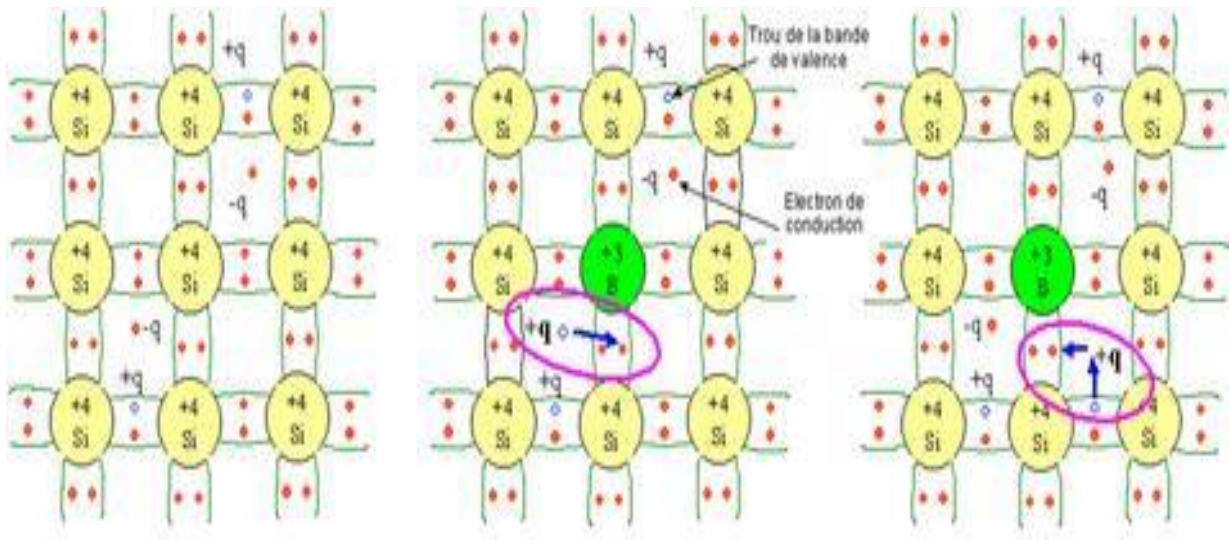


Figure I.4 : Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur silicium (Si) dopé P par du Bore (B) [3].

La figure I.4 met en évidence qu'un semi-conducteur dopé P à une densité d'électrons n plus faible et une densité de trous p plus élevée que le même semi-conducteur pris dans sa configuration intrinsèque. On dit alors que les électrons sont les porteurs minoritaires et les trous, les porteurs majoritaires. Pour les semi-conducteurs extrinsèques, la densité de dopant est toujours très supérieure à densité de porteurs intrinsèques $N_A \gg n_i$. Dans le cas d'un type P, la densité de trous est donc proche de celle du dopant accepteur N_A . La relation étant toujours vérifiée, nous obtenons pour les densités de porteurs [3]:

$$n = \frac{n_i^2}{N_A} p = N_A \quad (\text{I.12})$$

Le niveau de Fermi pour un semi-conducteur type P ou potentiel chimique est alors [3]:

$$E_{FP} = E_v + kT \ln \frac{N_v}{N_A} \quad (\text{I.13})$$

Ainsi plus la densité d'accepteurs est élevée plus le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence. A la limite si $N_A = N_v$, le niveau de Fermi entre dans la bande de valence, on dit alors que le semi-conducteur est dégénéré.

La figure I.5 donne graphiquement le bilan électronique pour un semi-conducteur dopé P.

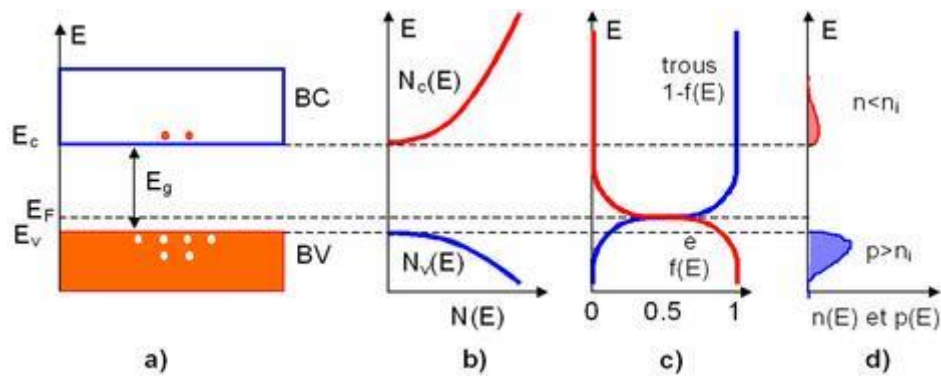


Figure I.5: Semi-conducteur type P. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'états énergétique. c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées) [3].

I.3.2 Semi-conducteurs de type N

Un semi-conducteur type N est un semi-conducteur intrinsèque (ex : silicium Si) dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs (ex : arsenic As). Ces impuretés sont ainsi appelées parce qu'elles donnent un électron à la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur.

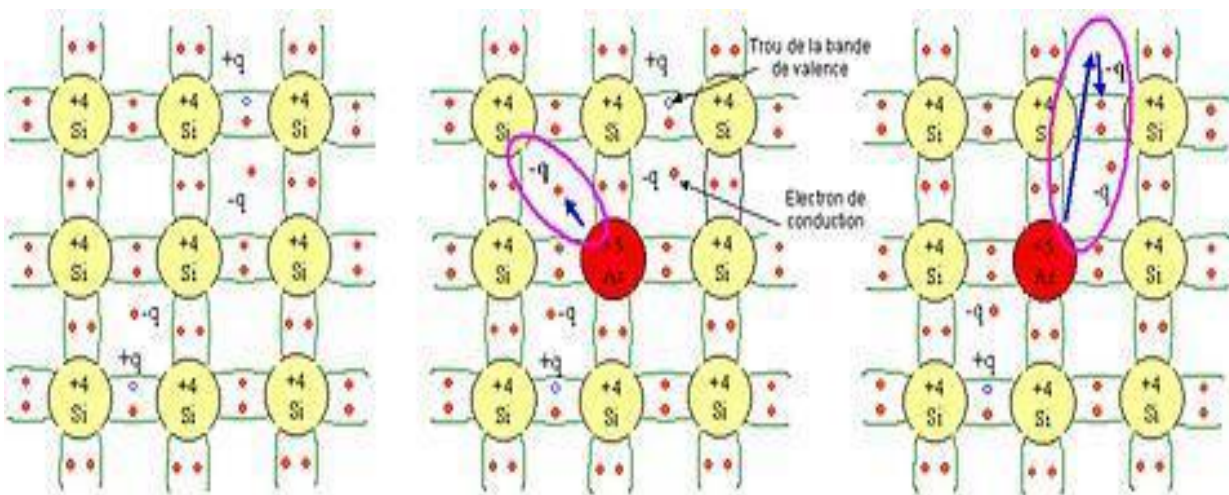


Figure I.6 : Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur silicium (Si) dopé P par de l'arsenic (As) [3].

La figure I.6 met en évidence qu'un semi-conducteur dopé N a une densité d'électrons n plus élevée et une densité de trous p plus faible que le même semi-conducteur pris dans sa configuration intrinsèque. On dit alors que les électrons sont les porteurs majoritaires et les trous, les porteurs minoritaires. Par analogie avec les semi-conducteurs de type P et en notant

N_D la densité de donneurs, les densités de porteurs pour un semi-conducteur de type N sont [3] :

$$p = \frac{n_i^2}{N_D} n = N_D \tag{I.14}$$

Le niveau de Fermi pour un semi-conducteur type N est alors :

$$E_{Fn} = E_C - kT \ln \frac{N_C}{N_D} \tag{I.15}$$

Ainsi plus la densité d'accepteurs est élevée plus le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction. A la limite si $N_D=N_C$ le niveau de Fermi entre dans la bande de conduction, on dit alors que le semi-conducteur est dégénéré.

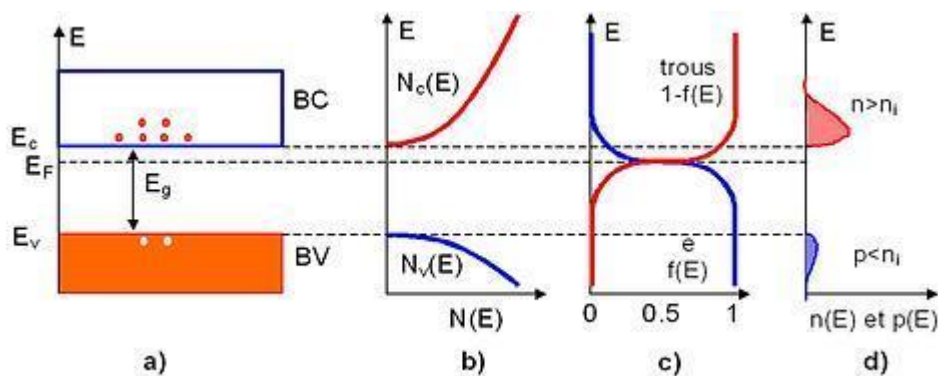


Figure I.7 : Semi-conducteur dopé N. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'état énergétique c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées) [3].

I.4 Courant dans les semi-conducteurs

Les courants dans le semi-conducteur résultent du déplacement des porteurs de charge, électrons et trous, sous l'action de différentes forces, l'origine de ces forces étant un champ électrique (courant de conduction) ou un gradient de concentration (courant de diffusion) [4].

Le courant de conduction est le courant que l'on rencontre dans les semi-conducteurs et qui est proportionnel au champ électrique [4]:

$$J_{cn} = q \cdot n \cdot \mu_n \cdot E \tag{I.16}$$

$$J_{cp} = q \cdot p \cdot \mu_p \cdot E \tag{I.17}$$

Ces relations sont valables pour des champs électriques suffisamment faibles pour que la vitesse des porteurs reste proportionnelle au champ. Le courant total s'écrit alors [4]:

$$J_{tot} = q(n\mu_n + p\mu_p)E = \sigma E \quad (I.18)$$

Ainsi, la conductivité $\sigma(T)$ et la résistivité $\rho(T)$, sont données par :

$$\sigma(T) = q(n\mu_n(T) + p\mu_p(T)) \quad (I.19)$$

$$\rho(T) = \frac{1}{q(n\mu_n(T) + p\mu_p(T))} \quad (I.20)$$

D'autre part, lorsque les électrons ou les trous ne sont pas distribués uniformément dans le semi-conducteur, leur mouvement s'effectue dans un sens qui tend à uniformiser leur distribution spatiale. Le flux de porteurs et donc le courant de diffusion est proportionnel à leur gradient de concentration [3]:

$$J_{dn} = qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \quad (I.21)$$

$$J_{dp} = qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \quad (I.22)$$

Où : D_n et D_p sont les constantes de diffusion des deux types de porteurs qui sont par la relation d'Einstein :

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{D_p}{\mu_p} = \frac{kT}{q} \quad (I.23)$$

La mobilité des électrons étant plus élevée que celle des trous, la relation d'Einstein montre que, pour un même gradient de concentration, le courant de diffusion des électrons est plus grand que celui des trous [3].

I.5 Coefficient d'absorption

Dans cette partie, nous présenterons les divers processus d'absorption optiques intervenant dans les semi-conducteurs (absorption fondamentale ou bande à bande direct et indirecte, absorption excitonique, par transitions bande-niveau d'impureté ou accepteur-donneur, intra-bande, par les porteurs libres, par le réseau,...) [5]. Dans le silicium à température ambiante, les principaux processus d'absorption sont l'absorption fondamentale bande-à-bande et par les porteurs libres.

I.5.1 Absorption bande-à-bande

Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est basé sur l'interaction entre un photon et un électron du semi-conducteur : un photon d'énergie suffisante peut induire le saut d'un électron depuis un état occupé de la bande de valence vers un état libre de la bande de conduction. Cette transition est régie par les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, donc du vecteur d'onde. Dans le domaine optique, le vecteur d'onde d'un photon, $k = 2\pi/\lambda$, est de l'ordre de 10^{-3} \AA^{-1} . Pour les électrons, k varie de 0 à $k_0 = \pi/a$, a étant le paramètre de maille du réseau cristallin ; k est donc de l'ordre de l' \AA^{-1} . Le vecteur d'onde du photon est ainsi négligeable devant celui de l'électron, excepté aux valeurs proches de 0. Lors de l'interaction photon/électron, ceci entraîne que la transition de l'électron entre les bandes de valence et de conduction se fait sans changement de vecteur d'onde. Les transitions radiatives sont verticales dans l'espace des k [5]. L'écart entre les bandes de valence et de conduction, ou gap, représente une caractéristique fondamentale des semi-conducteurs. La figure I.8 présente les différentes transitions possibles selon la nature du gap. Quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des vecteurs d'onde k , il s'agit d'un gap direct. Les transitions inter-bandes s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives (figure I.8 (a)). Ceci illustre le fonctionnement des semi-conducteurs binaires III-V, tels que le GaAs, beaucoup utilisés en optoélectronique. Dans le cas du silicium, le gap est indirect : les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron [5]. Les électrons du sommet de la bande de valence peuvent toutefois être directement excités vers le minimum relatif central de la bande de conduction grâce à un photon de plus grande énergie. Pour que la transition s'effectue dans le gap indirect, il faut qu'un phonon soit simultanément absorbé (ou émis), afin que le vecteur d'onde de l'électron soit conservé (figure I.8(b)). Notons que la valeur du gap indirect du silicium est de 1,12 eV à 300° K (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1107 nm) mais que celle du premier gap direct vaut 3,4 eV (soit 365 nm).

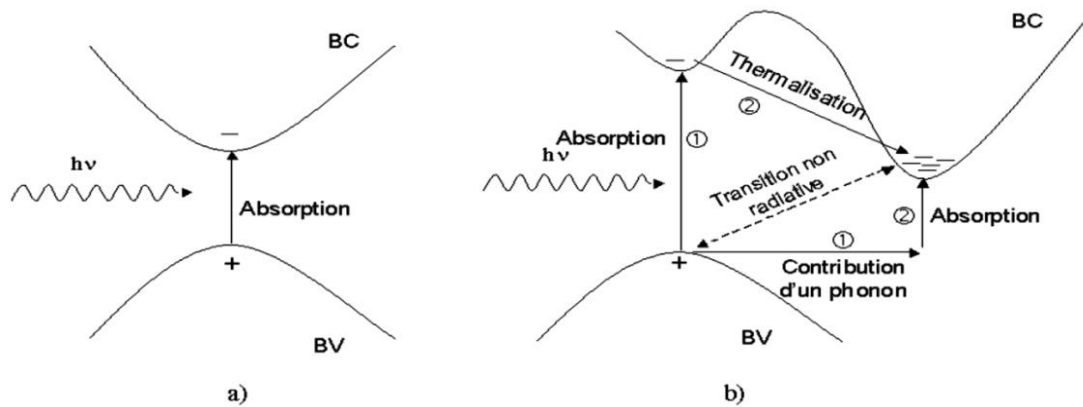


Figure I.8 : Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur. a)gap direct, b) gap indirect [5].

L'interaction entre les photons et les électrons se traduit par le coefficient d'absorption. Il est relié au nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur de matériau en fonction de la longueur d'onde. L'intensité de l'onde électromagnétique traversant le semi-conducteur est donnée par [5]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \tag{I.24}$$

Où : α est le coefficient d'absorption du semi-conducteur, I_0 l'intensité du faisceau incident et z la profondeur. On parle souvent de la profondeur de pénétration $\frac{1}{\alpha}$ dans un semi-conducteur d'un rayonnement monochromatique comme étant la distance au bout de laquelle l'intensité du faisceau diminue à e^{-1} de sa valeur initiale. Dans les semi-conducteurs à gap direct, le coefficient d'absorption des photons d'énergie supérieur au gap, $h\nu > E_g$, est donné par [5]:

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \tag{I.25}$$

A^* est une constante.

Alors que dans les semi-conducteurs à gap indirect comme le silicium cristallin, où le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent à des endroits différents de la zone de Brillouin, la conservation du vecteur d'onde (ou le moment cristallin) nécessite l'implication d'un phonon (absorption ou émission). Le coefficient d'absorption relatif à l'absorption d'un phonon d'énergie s'écrit [5]:

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{ph})^2}{e^{E_{ph}/kT} - 1} \quad (\text{I.26})$$

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_{ph})^2}{1 - e^{-E_{ph}/kT}} \quad (\text{I.27})$$

L'absorption dans le silicium des photons qui ont des énergies comprises entre 1.1 et 4 eV pourrait avoir lieu via un gap direct (E_{gd}), ou via deux gaps indirects ($E_{gi}, i = 1,2$) par l'absorption ou l'émission de l'un des deux phonons d'énergies ($E_{gj}, j = 1,2$) ce qui donne un coefficient d'absorption total [5]:

$$\alpha(T) = \sum_{i=1,2} C_i A_i \left[\frac{(h\nu - E_{gi}(T) + E_{pi})^2}{e^{\frac{E_{pi}}{kT}} - 1} + \frac{(h\nu - E_{gi}(T) - E_{pi})^2}{1 - e^{-\frac{E_{pi}}{kT}}} \right] + A_d (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{I.28})$$

Ainsi, pour le silicium (figure I.9), la majorité des photons ayant une énergie supérieure au gap direct de 3,4eV (365nm) est absorbée dans les 10 premiers nanomètres du matériau. Ces transitions directes ne sont plus possibles pour des longueurs d'onde plus élevées. Il faut alors qu'un (ou plusieurs) phonon vienne assister l'électron pour que ce dernier passe dans la bande de conduction, réduisant ainsi la probabilité de transition. Le coefficient d'absorption diminue donc pour des longueurs d'onde croissantes.

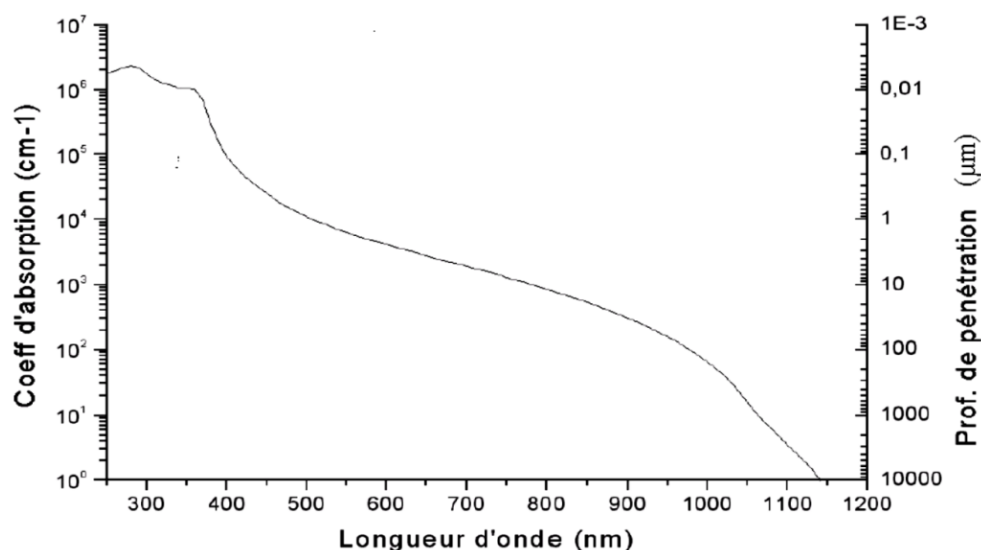


Figure I.9 : Coefficient d'absorption du silicium et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde [6].

I.5.2 Absorption par les porteurs libres

L'absorption par les porteurs libres des photons incidents est un processus concurrent aux processus générant des paires électron-trou, ce processus est significatif pour les photons d'énergies inférieures au gap. Dans ce processus les électrons de la bande de conduction absorbent des photons et bougent vers des états supérieurs (même chose avec les trous).

I.5.3 Génération optique des porteurs

Les photons d'énergie supérieure au gap du matériau entrant dans un semi-conducteur génèrent des paires électron-trous (on suppose implicitement la création d'une seule paire par photon). L'expression du taux de génération G ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) dépend de la forme du faisceau et de la surface éclairée, mais son intégrale sur tout le volume de génération donne le nombre total des photons absorbés par seconde.

Cas (1) : Dans le cas de génération homogène, par un éclairage monochromatique, sur toute l'épaisseur W d'un échantillon :

$$G = \frac{\Phi_0 f_{abs}}{W} \quad (\text{I.29})$$

Où :

Φ_0 (photons/ cm^2/s) est le flux des photons incidents.

f_{abs} est la fraction des photons absorbés par le semi-conducteur.

Cas (2) : En éclairant une surface S d'un semi-conducteur d'une façon homogène en surface mais pas en profondeur, le taux de génération à une dimension s'écrit :

$$G(z) = \alpha \frac{I_0}{S} f_{abs} \exp(-az) \quad (\text{I.30})$$

Où :

I_0 (photons/s) est l'intensité incidente.

Dans le cas où les photons incidents ne pénètrent pas jusqu'à la surface arrière de l'échantillon, on peut écrire :

$$f_{abs} = 1 - R \quad (\text{I.31})$$

Où :

R est la réflectivité à la longueur d'onde d'excitation.

Cas (3) : Dans le cas d'un faisceau Gaussien de rayon σ , le taux de génération à trois dimensions, s'écrit sous la forme :

$$G(r, z) = I_0 (1 - R) \frac{\alpha}{2\pi\sigma^2} \exp(-\alpha z) \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{I.32})$$

Avec : $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ la distance par rapport au centre de faisceau.

I.6 Recombinaison

Par définition, la recombinaison est le retour de l'électron de l'état excité à l'état initial ou de la bande de conduction vers la bande de valence, car il ne peut rester dans un état excité que pour un temps faible ($t < 10^{-8}$ s). Ce retour de l'électron de l'état excité vers l'état stable peut avoir lieu selon plusieurs façons [4]. Lors d'une génération des paires électrons-trous, il faut aussi considérer le processus inverse ou recombinaison des paires électrons-trous, permettant de définir les taux de recombinaison R_n pour les électrons, R_p pour les trous par [7]:

$$R_{n,p} = \frac{\Delta n,p}{\tau_{n,p}} \quad (\text{I.33})$$

Où :

$\Delta n,p = n,p - n_e,p_e$ est la densité des porteurs.

n_e,p_e est la densité des porteurs à l'équilibre.

$\tau_{n,p}$ est la durée de vie de ces porteurs.

I.6.1 Recombinaison en volume

a. Recombinaison en volume de type RSH

Les deux mécanismes précédents ne dépendent que du dopage et pas des défauts et des centres de recombinaison associés. Ils sont souvent masqués par des processus de recombinaison plus efficaces faisant intervenir les niveaux profonds [4].

Pour le silicium, il y a des niveaux profonds proches du milieu de la bande interdite associés à quelques impuretés courantes. L'électron a tendance à revenir à son état initial dans la bande de valence, en passant par ces niveaux (s'ils existent).

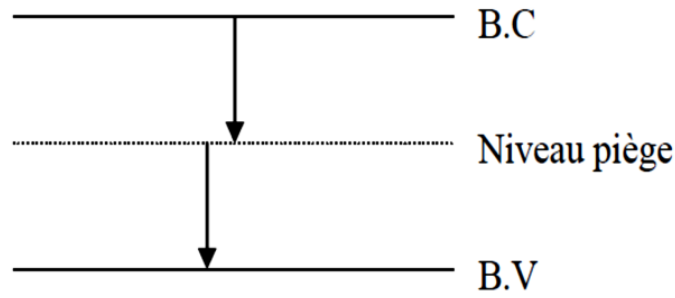


Figure I.10 : Schéma descriptif du processus de recombinaison par piège [4].

Le modèle physique décrivant les recombinaisons en volume est basé sur le modèle de Read Shokley-Hall à un seul niveau piège. Le taux de recombinaison par piège est donné par la relation [4]:

$$R_{RSH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_n \left(p + n_i e^{\frac{-E_T}{kT}} \right) + \tau_p \left(n + n_i e^{\frac{E_T}{kT}} \right)} \quad (I.34)$$

Où :

E_T est le représente l'énergie du niveau piège proche du milieu de la bande interdite, τ_n et τ_p ont une valeur égale à $10^3 \mu s$.

n_{ie} est la concentration intrinsèque effective donnée par la relation suivante [4]:

$$n_{ie}^2 = pn \exp \frac{\Delta E_{gn} + \Delta E_{gp}}{kT} \quad (I.35)$$

Elle est due au rétrécissement de la bande interdite pour un semi-conducteur fortement dopé et $\Delta E_{gn}, \Delta E_{gp}$ présentent le rétrécissement de la bande interdite.

b. Recombinaison en volume de type radiative

Le processus de recombinaison radiative ou inter-bandes est défini comme l'inverse du processus d'absorption. L'excès d'énergie de l'électron recombiné est cédé sous forme d'un rayonnement optique. Ce processus est important pour les matériaux à bande interdite directe comme le GaAs et faible pour les matériaux à gaps indirects comme le Si. De ce fait, ce mécanisme n'influe pas considérablement sur la durée de vie des porteurs minoritaires. Le taux de recombinaison est proportionnel à la fois au nombre d'électron et au nombre de trous

[4]:

$$R = B(pn - n_i^2) \quad (\text{I.36})$$

Où :

B est le coefficient de recombinaison radiative, sa valeur est égale à $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{s}$.

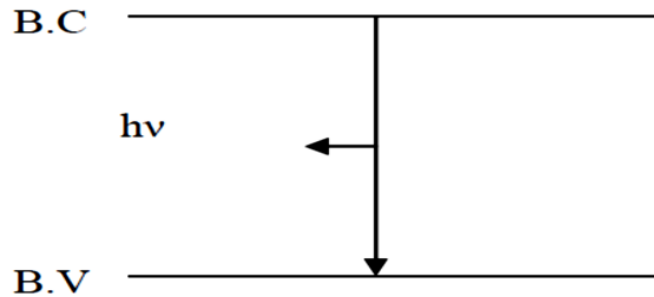


Figure I.11 : Schéma descriptif du processus de recombinaison de type radiatif.

c. Recombinaison en volume de type Auger

Nous avons une recombinaison de type Auger, lorsque l'énergie de l'électron qui se recombine dans la bande de valence est transférée sous forme d'énergie cinétique à un autre électron libre. L'énergie transférée est libérée ensuite sous forme de phonons. Ce mécanisme est prédominant pour les régions fortement dopées. Le taux de recombinaison est donné par la relation [4]:

$$R = (C_n n + C_p p)(pn - n_i^2) \quad (\text{I.37})$$

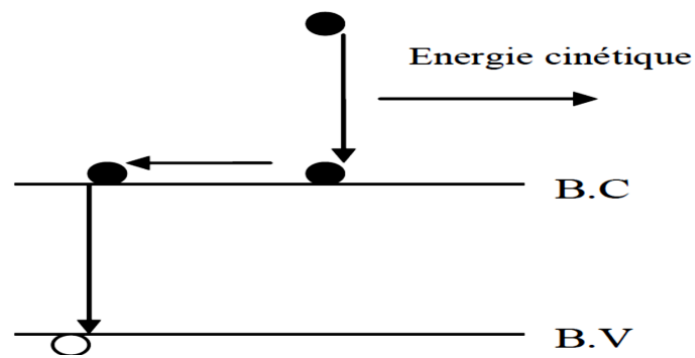


Figure I.12 : Schéma descriptif du processus de recombinaison de type Auger [4].

I.6.2 Recombinaison en surface

La surface d'un semi-conducteur est un lieu où les recombinaisons sont particulièrement nombreuses, en raison des liaisons non satisfaites des atomes de surface et autres défauts caractéristiques à température constante ($T=300^\circ\text{K}$). Les recombinaisons en surface avant et arrière inhérentes aux densités de dopages selon la relation suivante [7]:

$$S = S_0 \left(\frac{N}{N_{set}} \right)^{\alpha} \quad (\text{I.38})$$

S_0 , N_{set} et α dépendent du traitement de la surface et de la passivation. Pour une oxydation thermique d'une couche de silicium de type n , α est de 1 et N_{set} est de 10^{18} cm^{-3} .

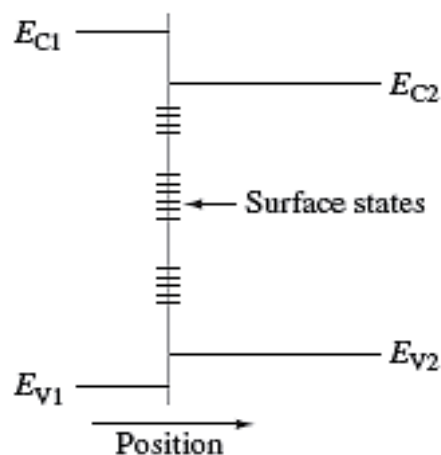


Figure I.13 : Illustration des états de surface dans une surface semi-conductrice ou une interface entre deux matériaux différents tels que deux semi-conducteurs différents (hétérojonction) ou un métal et un semi-conducteur (contact Schottky) [8].

I.7. Semi-conducteur IV-VI

I.7.1. Définition

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique, intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), varie dans une grande proportion sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau).

Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments (*Si*, *Ge*), mais aussi des composés II-V ou IV-VI (*PbS*, *PbSe*), et même *Pb_{1-x}S_xSe* comme ternaire cf. Tableau I-1.

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li ³	Be ⁴	B ⁵	C⁶	N ⁷	O⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg ¹²	Al ¹³	Si¹⁴	P ¹⁵	S¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Ca ²⁰	Ga ³¹	Ge³²	As ³³	Se³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Zn ³⁰	In ⁴⁹	Sn⁵⁰	Sb ⁵¹	Te⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Cd ⁴⁸	Tl ⁸¹	Pb⁸²	Bi ⁸³	Po⁸⁴	At ⁸⁵
	Hg ⁸⁰					

Tableau I.1 : Morceaux choisis du tableau périodique (en gras : éléments IV, VI).

Les chalcogénures du Plomb se présentent suivant la structure cristalline de type NaCl. En effet, pour cette structure, la coordinence des atomes de Plomb (*Pb*⁸²) et d'éléments chalcogènes (*S*¹⁶, *Se*³⁴) est de 6. La structure de type NaCl est composée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'atomes de Plomb (*Pb*⁸²) et d'éléments chalcogènes (*S*¹⁶, *Se*³⁴) décalés de $a/2$.

I.7.2. Propriétés de nanoparticules Semi-conducteurs IV-VI

I.7.2.1 Généralités

Les semi-conducteurs de composés binaires sont constitués de deux éléments inorganiques distincts et représentent une famille de matériaux très étendue. Ils peuvent être constitués de deux éléments de la même colonne IV (*SiC* et *SiGe*), d'éléments des colonnes III et V, (notés composés III-V tels que (*GaAs*, *GaN*, *GaP*) ou d'éléments des colonnes II et VI

(composés II-VI tels que $(CaS, CaSe$ et $SrS)$ ou encore des composés de type IV-VI comme $(PbS$ et $PbSe)$. 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, $(PbSSe)$.

I.7.3 La structure cristalline

Le $(PbS$ et $PbSe)$ cristallisent dans la structure NaCl (rocksalt), appelée halite, La plupart des composés II-VI, quand ils sont comprimés à haute pression, observent une transition de la structure tétraédrique à la structure NaCl [9].

Dans cette structure (exemple le cas de PbS les atomes de soufres constitue un réseau cubique à faces centrées et les atomes de plomb occupent les milieux des arêtes avec aussi un atome au centre du cube). Les paramètres de mailles de PbS et $PbSe$, à l'état massif est $a = 5,9362 \text{ \AA}$ [10,11], $a = 6.124 \text{ \AA}$ [10,11] respectivement et leur groupe d'espace est Fm3m (Figure I.14).

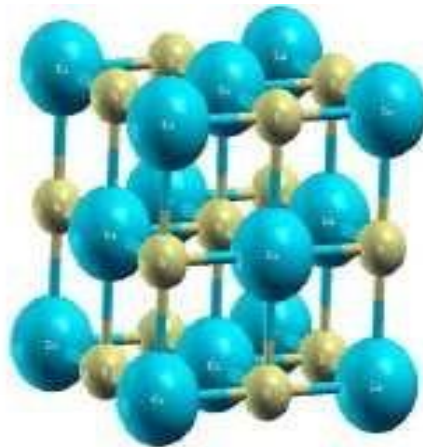


Figure I.14: Structure NaCl, (groupe d'espace Fm-3m).

L'étude des propriétés des composés se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure rocksalt. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (figure I.15). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie.

I.7.3.1 Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin pour la structure NaCl à la forme d'un octaèdre tronqué (figure I.15).

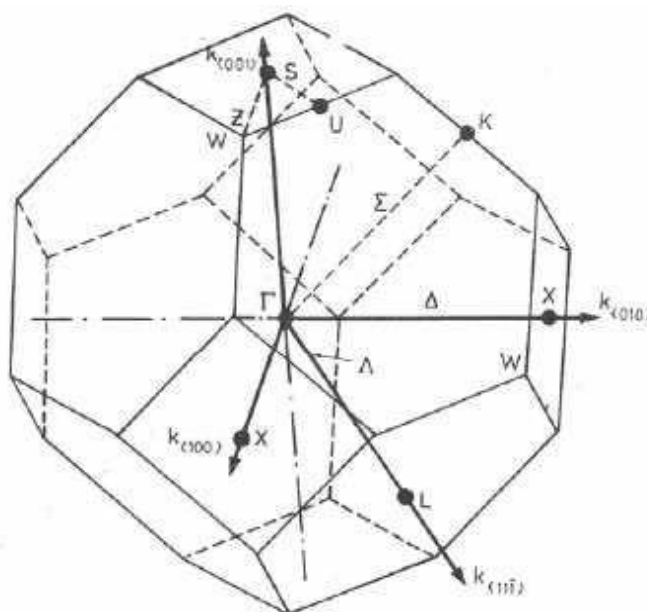


Figure I.15: Première zone de Brillouin de la structure rocksalt avec la représentation des points et lignes de haute symétries.

I.7.3.2 Les points de haute symétrie

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

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

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

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

$$k_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1)$$

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

$$k_l = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1)$$

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

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

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

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

I.7.3.3 Les lignes de haute symétrie

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

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

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

I.7.4 Notion de bandes d'énergie

Dans un atome isolé, on montre au moyen de la mécanique quantique, que les électrons ne peuvent se trouver que dans certains états possibles caractérisés par des paramètres quantiques auxquels correspondent des niveaux énergétiques discrets.

Quand des atomes identiques se rapprochent pour former un solide, l'interaction qui apparaît entre les électrons des atomes du cristal démultiplie chaque niveau discret en un ensemble d'états infiniment proches: une bande d'énergie électronique dans un cristal résulte donc de l'hybridation des niveaux individuels des atomes qui composent le cristal.

Les énergies possibles pour un électron dans un solide forment ce qu'on appelle des bandes permises séparées par des bandes interdites.

Les orbitales liantes forment la bande de valence (la dernière pleine) et les anti-liantes celle de conduction (la première vide), séparées par une bande interdite (gap) de largeur E_g (figure I.16).

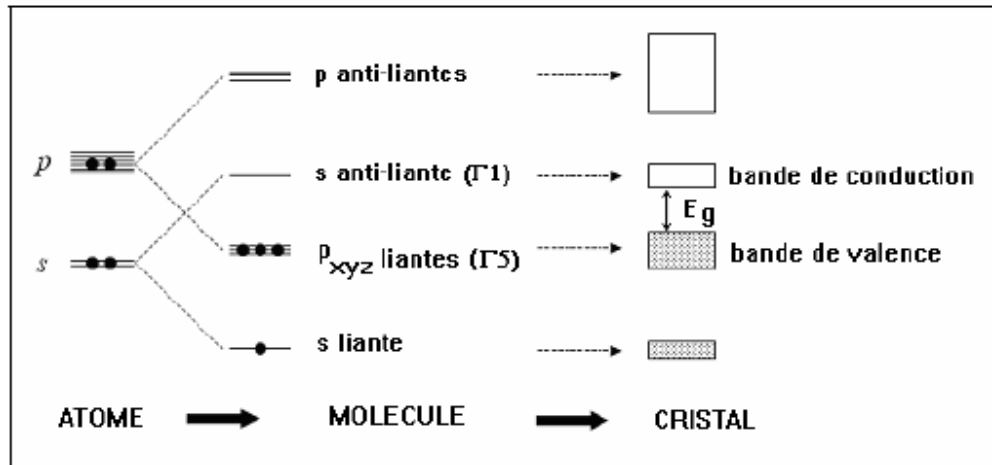


Figure I.16 : Les énergies de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour quelques semi- conducteurs.

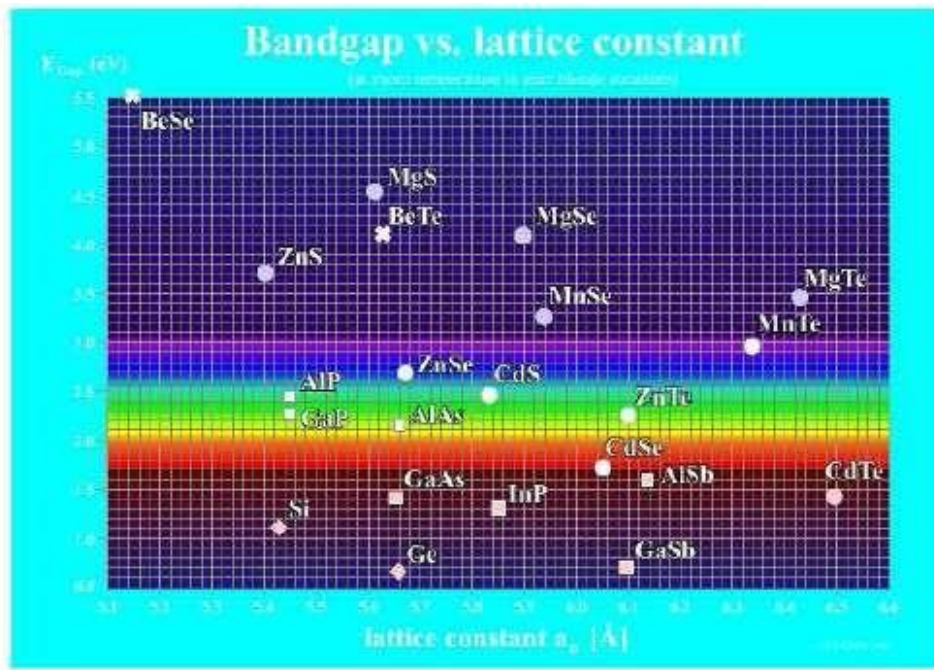


Figure I.17: Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre de réseau pour quelques semi-conducteurs de structure cubique. Les composés IV-IV (diamant), III-V (carré), II-VI (cercle) et les chalcogénures de béryllium (croix). La bande claire du schéma représente la gamme d'énergie correspondante à la région visible du spectre. (Figure extraite de la référence [12]).

I.7.5 Structure de bande

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs sont situés au centre de la zone de Brillouin [13]. Les semi-conducteurs ont une bande de conduction (BC) et une bande de valence (BV). Les niveaux d'énergie pertinents sont ceux du dernier niveau saturé : orbitales $p_{x,y,z}$ liantes (de symétrie Γ_5), et du premier niveau vide : orbitale s anti liante (de symétrie Γ_1 plus élevée avec toutes celles du groupe Td). Entre ces deux niveaux se trouve un trou en énergie (gap).

Du couplage, maintenant, entre tous les atomes du cristal naissent les bandes d'énergie élargissant les précédents niveaux : les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti liantes celle de conduction avec, le séparant, la bande d'énergie interdite (band gap) cf. figure I.20. La prise en compte du spin amène à considérer le groupe (double Td) [14], ce qui transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Du fait enfin du couplage spin-orbite, les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_0 figure I-18.

Quant à la bande de valence Γ_8 , elle se compose en réalité de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La courbure de ces bandes étant négative, on introduit le concept de trou (hole) : quasi-particule de charge positive correspondant à une lacune électronique se déplaçant dans la bande de valence peuplée par quelques 10^{23} d'électrons ; l'électron lacunaire étant dans la bande de conduction.

La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light-holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes) cf. figure I-19.

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, au centre de la zone de Brillouin.

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect comme le silicium.

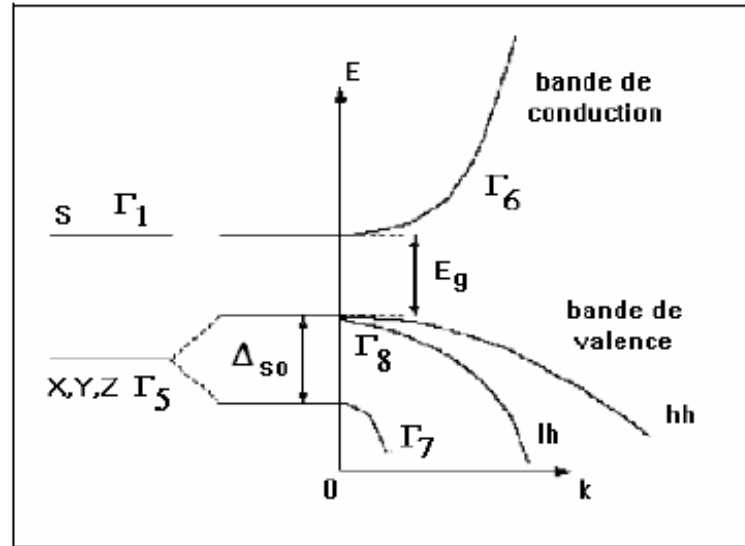


Figure I.18 : Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.

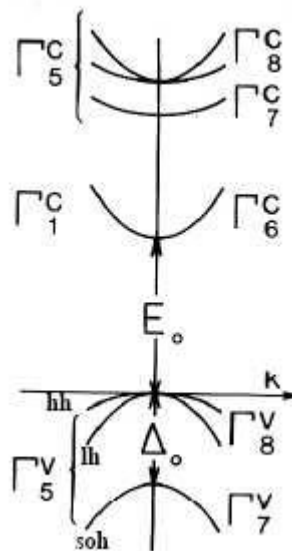


Figure I.19 : Structure de bande du semi-conducteur direct dans l'approximation parabolique au centre de la zone de Brillouin.

Les semi-conducteurs à l'état massif sont des matériaux à structure cristalline. L'interaction des électrons de valence est à l'origine de la formation des liaisons dites de covalence. Celles-ci assurent la cohésion des atomes dans le cristal et les états énergétiques se présentent en bandes d'énergie (figure I.19). Dans cette situation, les états de conduction et de valence sont séparés par une bande interdite dite (gap) de largeur E_g ($E_g = E_c - E_v$), où les états ne sont pas permis. La structure en bandes des

Semi-conducteurs est comparée à celles des isolants et métaux, à l'aide des diagrammes d'énergie sur la figure I.20.

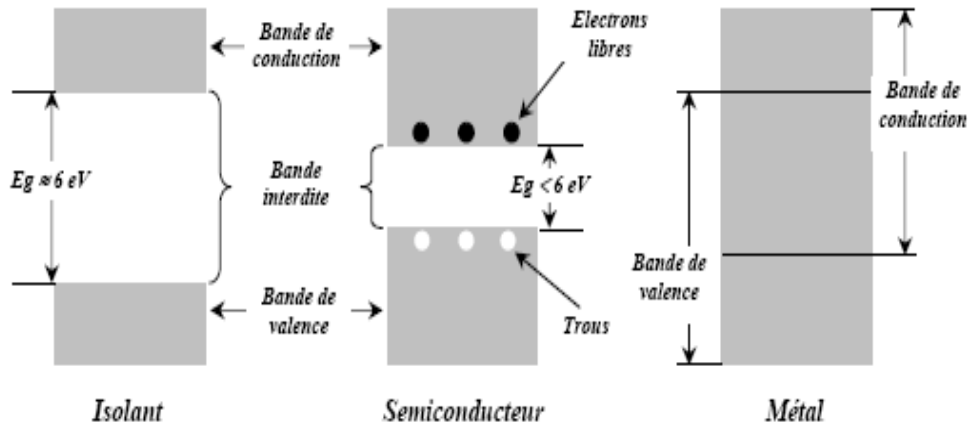


Figure I.20 : Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semi- conducteurs et métaux.

Il est bien connu depuis les années 80 [15] que les propriétés physiques des matériaux semi- conducteurs, notamment les propriétés optiques, changent considérablement par rapport à l'état massif quand les états énergétiques concernent de très petites particules.

I.7.5.1 Gap direct et gap indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} : on dit que le semi-conducteur est à gap direct.

Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.

En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron- trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu 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.

Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

I.7.5.2 Transitions inter bandes

Au sein d'un semi-conducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives.

Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon) [16] :

- **les transitions directes ou verticales**

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de \vec{k} que le maximum de la bande de valence (figure 1.21.a), la transition optique a lieu sans changement significatif \vec{k} , car le photon absorbé à un très petit vecteur d'onde.

Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

- **les transitions indirectes**

Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable.

Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon. Si un phonon de vecteur d'onde \vec{k} et de fréquence Ω est créé par ce processus, alors nous avons d'après les lois de conservation :

$$\vec{k}(\text{photon}) = \vec{k}_c + \vec{K} \sim 0$$

Et : $h\nu_s - E_p = E_g$ (émission de phonon d'énergie $E_p = \hbar \Omega$) ou

$$h\nu_a + E_p = E_g \text{ (absorption de phonon)}$$

L'énergie du phonon est, en général, bien inférieure à E_g (0,01 à 0,03 eV).

Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules: un électron, un trou et un phonon; ce type de processus est moins probable que celui de

l'absorption directe.

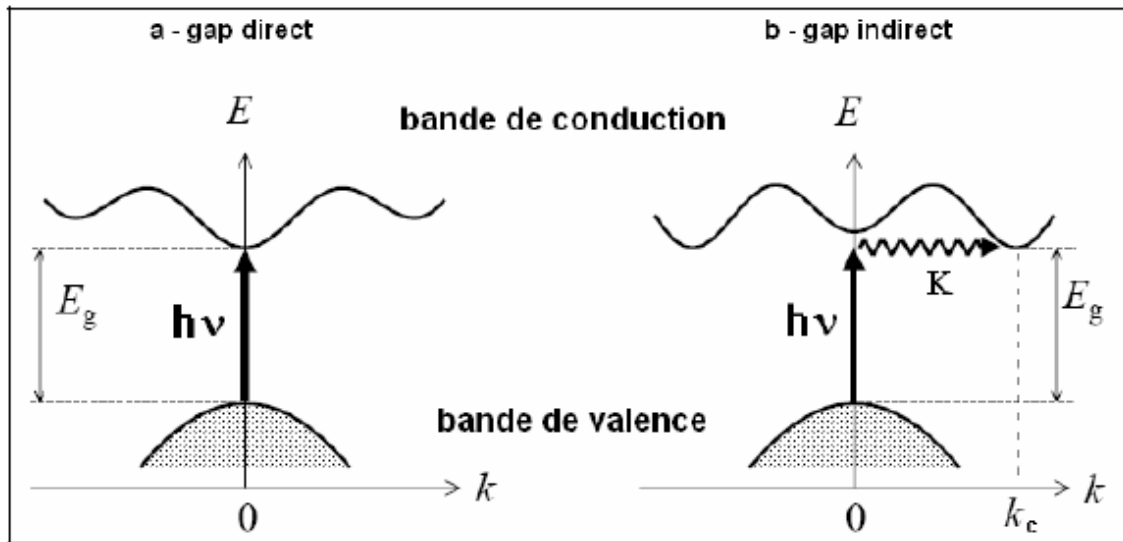


Figure I.21: Transitions inter bandes a) directe b) indirecte

I.7.6 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs massifs sont gouvernées par celles des électrons qui sont soumis à un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Dans un cristal infini les porteurs de charges sont libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace et le vecteur d'onde \vec{k} de l'électron peut prendre toutes les valeurs possibles dans la première zone de Brillouin.

I.7.6.1 Effet du confinement quantique des porteurs sur la densité d'états

Au fur et à mesure que la taille diminue, les électrons deviennent confinés et leur mouvement se produit dans un espace réduit. Le vecteur d'onde ne peut prendre que des valeurs discrètes [17] :

$$k = N\pi/R \text{ avec } N = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{I.39})$$

Où R est le rayon des cristallites supposées sphériques et le spectre d'énergie cinétique est discret [18]. La figure I.22 présente un aperçu de l'effet de la réduction de dimensionalité sur la densité d'états électroniques et la relation de dispersion pour un semi-conducteur.

Dans un puits quantique (structure 2D), les porteurs de charges voient leur déplacement discrétisé suivant l'axe de croissance (noté z) tandis qu'ils conservent leur mouvement libre dans le plan du puits. La densité d'états électroniques du puits est en palier. Elle

Présente encore un continuum d'états accessibles dû à ce que les électrons et les trous sont libres dans le plan (x, y).

Dans un fil quantique (1D), les porteurs de charge restent libres dans la direction x et il y a toujours un continuum d'états accessibles. La densité d'états électroniques présente des singularités. Dans les nano-cristaux (0D), les porteurs de charges sont confinés dans les trois directions de l'espace. La densité d'états électroniques est maintenant discrète comme celle de l'électron dans l'atome.

Ces singularités de la densité d'états sont à l'origine des propriétés optiques et électroniques spécifiques des nanostructures semi-conductrices.

Les propriétés électroniques et optiques de la matière vont être complètement modifiées si on quantifie le mouvement des électrons et des trous d'un cristal en restreignant leur déplacement sur une distance proche à la longueur d'onde de De-Broglie, définie par :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_{eff}E}} \quad (I.40)$$

Où h est la constante de Planck et E l'énergie du porteur de charge de masse effective m_{eff} . Pour que les effets quantiques ne soient pas masqués par l'énergie thermique, il faut que l'énergie E soit supérieure à $K_B T$ [19].

Les propriétés optiques des semi-conducteurs dépendent du spectre d'énergie des paires électrons-trous confinés. Il est donc essentiel de comprendre le phénomène de la variation des propriétés électroniques en fonction de la taille des nano-cristaux pour pouvoir envisager la fabrication de systèmes nouveaux aux propriétés optiques intéressantes.

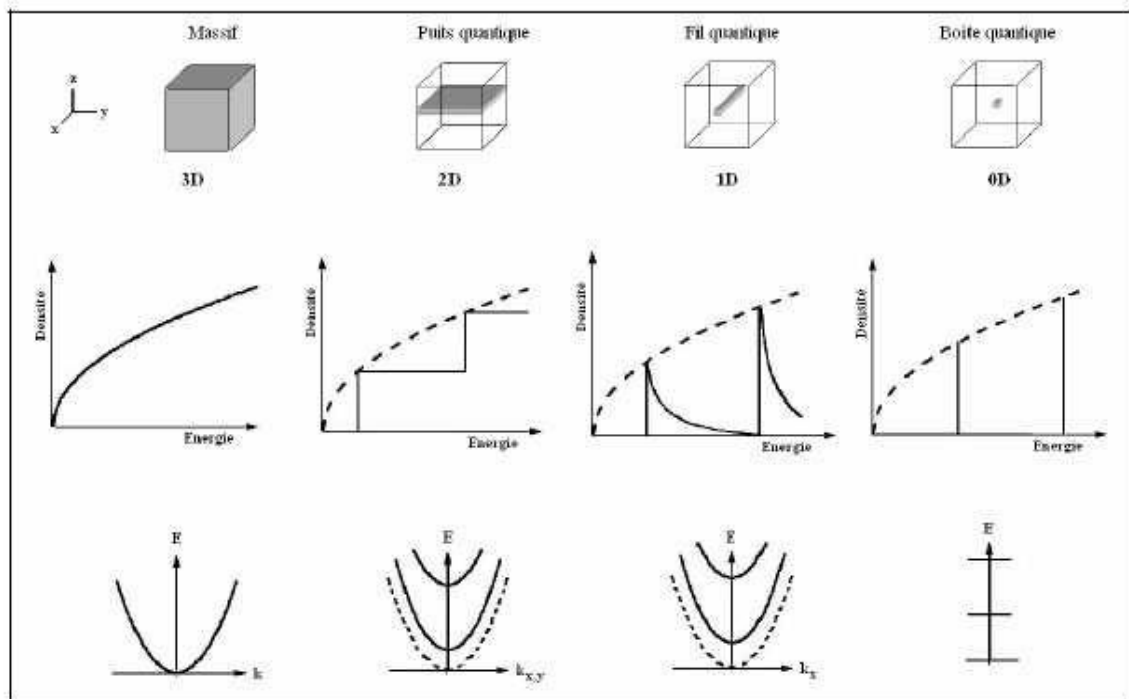


Figure I.22 : Evolution de la densité d'états électroniques et de la relation de dispersion avec la dimensionnalité dans un semi-conducteur.

Références

- [1] Abdelali Aouina , ‘‘Role du rayonnement dans l’elaboration et l’étude de nanoagreats Semi-conducteurs de ZnS’’ , thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [2] Henry Mathieu Hervé Fanet, ‘‘ Physique des semi-conducteurs et des composants Electroniques ’’, Edition Dunode, Paris, 2009.
- [3] Francis lévy, Physique et technologie des semi-conducteurs, presses Polytechnique et universitaire Romandes (PPUR), Paris, 1994.
- [4] Bennamed Benabdallah Nadia , ‘‘ Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe’’ , Thèse de Magister, Université Abou Baker Belkaid- Tlemcen, 2006.
- [5] Yassine Sayad , ‘‘Détermination de la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires dans le silicium cristallin par interaction lumière matière’’ ,Thèse de Doctorat, l’Université de Mentouri- Constantine,2009.
- [6] Honsberg C., Bowden S. Photovoltaics, ‘‘Devices, systems and applications [CDROM]’’ . Univ. of New South Wales, 1998.
- [7] A.Saidane , ‘‘Physique des semi-conducteurs’’ , Tom II, OPU, alger, 1993.
- [8] A. Vapaille et R. Castagne , Dispositifs et circuits intégrés (Dunod, 1987)
- [9] F. Benmakhlouf doctorat d’état Département de Physique université mentouri-constantine (2006).
- [10] R. Dalven, in: H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), Solid State Physics, vol. 28, (Academic, New York), 179, (1973).
- [11] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, second ed. Springer Series in Solids States Sciences, vol. 75, Springer- Verlag, Berlin, (1989).
- [12] CT-CREW. Experimentelle Physik III, Universität Würzburg, (1996).
- [13] A.S. Povarenkyh, "Crystal chemical classification of materials", éd. New York-London (1972).
- [14] C. Hermann and C. Weisbuch, Phys. Rev. B15, 823 (1977).
- [15] L. E. Brus, J. Chem. Phys 79, 5566 (1983).
- [16] C. Kittel, Physique de l’état solide, Dunod Paris (1983).

- [17] Hurlmut Haug, Quantum theory of optical and electronic properties of semiconductors, Ed. singhaphour (1992).
- [18] V. Albe , C. Jouanin , D Bertho , J. crystal growth .184/185, 388 (1998).
- [19] B. Salem, thèse de doctorat INSA Lyon (2003).

Chapitre II

Théorie de la Fonctionnelle de la

Densité (DFT)

II. Problématique

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionnés à $\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_n\}$ et à $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{mm}$ respectivement.

II.1. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires), la physique des plasmas, l'astrophysique, la microscopie électronique, la neutronique, la chimie ou encore la biologie, ... D'un point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger apparaît comme un problème à part, assez délicat, puisqu'elle possède à la fois des aspects paraboliques et hyperboliques. L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926, un peu après la Mécanique des Matrices de Heisenberg (1925) et s'est développée d'abord dans le but de décrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire, est une fonction $\Psi(\vec{r}, t)$ à valeurs complexes, appelée fonction d'onde. Cette fonction satisfait :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t). \quad (\text{II- 1})$$

Où \vec{r} est le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace ; $V(\vec{r})$ est l'énergie potentielle de la particule étudiée, $\vec{\nabla}$ est le vecteur gradient dont les trois composantes sont $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$ i désigne le nombre imaginaire pur fondamental, m est la masse de la particule. Ceci étant admis, il apparaît que la Mécanique Quantique n'est formulable que pour des forces dérivant d'un potentiel ; dès lors, admettre que cette théorie s'applique à toute la Physique à l'échelle

atomique ou subatomique, c'est admettre que toutes les interactions "fondamentales" dérivent d'un potentiel, au sens usuel ou en un sens généralisé.

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires

$$H\psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (\text{II- 2})$$

Avec H l'opérateur hamiltonien, $\Psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_I\})$ une fonction d'onde multi-particules décrivant l'état du système (\mathbf{r}_j le vecteur de position de l'électron j et \mathbf{R}_I celui de l'ion I) et E son énergie totale. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e(\mathbf{r}) + T_{ions}(\mathbf{R}) + V_{int}(\mathbf{r}) + V_{ions}(\mathbf{R}) + V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II- 3})$$

avec T_e et T_{ions} les opérateurs énergie cinétique des électrons et des ions, V_{int} et V_{ions} les potentiels d'interaction entre électrons et entre ions, V_{ext} le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les ions. Ces quantités peuvent s'écrire :

$$T_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_j \nabla_{\mathbf{r}_j}^2 \quad \text{et} \quad T_{ions}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \quad (\text{II- 4})$$

$$V_{int}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} \quad \text{et} \quad V_{ions}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (\text{II- 5})$$

$$V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{j,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_I|} \quad (\text{II- 6})$$

Avec $\hbar = h / 2\pi$ et h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_I la masse de l'ion I et Z_I sa charge.

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c'est à dire le minimum global de E est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. à cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte et de la complexité des interactions qui en résultent. C'est le cas en particulier des effets d'échange et de corrélation électroniques, implicitement contenus dans $V_{int}(\mathbf{r})$, qui agissent à courte distance au sein du cortège d'électrons.

C'est pourquoi, nous allons présenter différentes approximations permettant de s'affranchir de cette difficulté.

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer

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 :

$$\psi_n(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_I\}) = \phi_{\vec{R}_n}(\{\vec{r}_j\}) \chi(\{\vec{R}_I\}). \quad (\text{II- 7})$$

Où $\chi(\{\vec{R}_I\})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\phi_{\vec{R}_n}(\{\vec{r}_j\})$: est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions \vec{R}_N des noyaux figés.

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]. En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{1}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right). \quad (\text{II- 8})$$

On fait apparaître un opérateur électronique H_{el} de la forme :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{1}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (\text{II- 9})$$

Si on remplace (II- 7) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_{el} \phi_{\vec{R}_n}(\{\vec{r}_i\}) = E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \phi_{\vec{R}_n}(\{\vec{r}_i\}). \quad (\text{II- 10})$$

La fonction $\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$ est une fonction propre de l'opérateur $H_{\text{él}}$ avec la valeur propre $E_{\text{él}}(\{\vec{R}_N\})$, pour des positions $\{\vec{R}_N\}$ des noyaux figés.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des noyaux est régi par une équation de type de Schrödinger,

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_s} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{\text{él}}(\{\vec{R}_N\}) \right] \chi(\{\vec{R}_N\}) = E_{\text{nucl}} \chi(\{\vec{R}_N\}). \quad (\text{II-11})$$

Où $E_{\text{él}}(\{\vec{R}_N\})$ est l'énergie électronique évaluée par l'équation (II-10), et E_{nucl} l'énergie des noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les noyaux sont considérés comme « gelés », leur mouvement n'est pas pris en compte. Il reste donc à résoudre l'équation pour l'hamiltonien électronique $H_{\text{él}}(\{\vec{R}_N\})$, où les $\{\vec{R}_N\}$ sont des paramètres fixés pendant les calculs.

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, « l'équation électronique » restant à résoudre demeure encore un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du system dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu de façon assez aisée, des approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre « effectivement » l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

II.3. Approximation de Hartree

Une des premières méthodes permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques [3].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II-12})$$

Il proposa une équation autocohérente d'une particule singulière pour décrire approximativement la structure électronique de l'atome. Chaque atome est considéré en mouvement dans un potentiel effectif. L'équation de Schrödinger dans l'approche de Hartree pour un électron est :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-13})$$

Ou :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{II-14})$$

Avec : $V_{ext}(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|}$ est l'interaction électron-noyau

et $V_H(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ est l'action des autres électrons où on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\vec{r}')$. C'est-à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins.

Les fonctions propres résultant de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-15})$$

La relation "densité - potentiel" est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon_0} \quad (\text{II-16})$$

où ε_0 est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes.

Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

Inconvénients :

1. Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
2. Un gros problème, c'est que chaque électron ressent sa propre charge.
3. La fonction d'onde d'Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on échange deux électrons [4].

II.4. L'approximation de Hartree-Fock

Cette méthode recherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [4], Ici on doit chercher d'abord une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique. Dans le schéma de Hartree Fock, on utilise une approximation pour la fonction

d'onde poly-électronique. Pour ce faire, on fait appel à la méthode de déterminant de Slater qui permet de résoudre le problème électronique dans le cas le plus général.

On définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N sur N spin-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [5].

$$\chi(\vec{x}) = \phi(r)\sigma(r) \quad (\text{II-17})$$

Où $\sigma = \alpha, \beta$

$\phi(r)$ est l'orbitale, $\sigma(r)$ est le spin.

Les fonctions de spin sont orthonormalisées :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad \text{et} \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (\text{II-18})$$

Les spin-orbitales sont construits de manière qu'ils soient orthogonales :

$$\int \chi_j^*(\vec{x}) \chi_i(\vec{x}) dx = \delta_{ij} \quad (\text{II-19})$$

$$\text{Avec } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (\text{II-20})$$

On écrit le déterminant de Slater comme:

$$\psi_0 = \phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II-21})$$

Ou bien on utilise la notation avec les éléments diagonaux :

$$\phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \{ \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \dots \chi_N(\vec{x}_N) \} \quad (\text{II-22})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation valable pour les spin-orbitales orthonormées.

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c'est-à-dire que le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Une propriété importante de déterminant de Slater est le théorème d'expansion : Les déterminants de Slater construits sur une base complète de spin-orbitales forment une base complète pour les fonctions antisymétriques à N fermions.

Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [5]. L'étape suivante consiste à utiliser le principe variationnel pour trouver le ϕ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les $\{\chi_i\}$ (à condition qu'ils gardent l'orthonormalité) pour obtenir l'énergie minimale:

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E[\phi_{SD}] \quad (\text{II-23})$$

Qui est :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \phi_{SD} \rangle \quad (\text{II-24})$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe. Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \phi_{SD} | \hat{V}_{ee} | \phi_{SD} \rangle = E_H[\phi_{SD}] + E_x[\phi_{SD}] \quad (\text{II-25})$$

Le premier terme est la contribution de Hartree, Le deuxième terme l'intégrale d'échange.

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les position relatives de deux électrons en dehors de celle qui introduite par la forme antisymétrique de ψ , ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs.

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.5.1 Introduction

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a pris une place très importante dans la panoplie des méthodes utilisées pour caractériser la structure électronique des systèmes complexes. Elle présente l'avantage d'introduire de façon simple et efficace les effets électroniques à N-corps ; ce qui permet d'atteindre une description quantitative précise très difficilement obtenue avec les méthodes ab-initio standards.

La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description des atomes ; cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en considération les orbitales atomiques.

II.5.2 Etat fondamental

Le but de la DFT c'est de déterminer, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique.

Une formulation moderne mais plus générale et plus rigoureuse due à Lévy est celle qui consiste à considérer un système de N_e électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, l'hamiltonien est alors

$$H_{\text{él-él}} = T + V_{\text{él-él}} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i). \quad (\text{II -26})$$

Où T et $V_{\text{él-él}}$ sont respectivement les termes d'énergie cinétique et l'interaction entre électrons (en général coulombienne).

Pour des densités $\rho(\vec{r})$ obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, Lévy a défini la fonctionnelle

$$F[\rho] = \min_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | T + V_{\text{él-él}} | \phi \rangle. \quad (\text{II -27})$$

Où le minimum cherché est pris sur tous les ϕ qui donnent la densité $\rho(\vec{r})$. $F[\rho]$ est universelle dans le sens où elle ne dépend ni du système spécifique ni du potentiel extérieur. L'état fondamental (E_F) peut être déterminé par l'énergie E_{EF} , la fonction d'onde ϕ_{EF} et la densité ρ_{EF} . Ainsi les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [6] sont:

-l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. cette fonction peut s'écrire donc, sous la forme :

$$E[E] = \int d^3 \vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho] \geq E_{EF} \quad (\text{II-28})$$

pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N_e donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental :

$$\int d^3 \vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho_{EF}] = E_{EF}. \quad (\text{II-29})$$

II.5.3. La DFT en tant que théorie à N corps

On va voir que lors du passage de la fonction d'onde à la matrice densité réduite à un corps et donc à la densité moyenne, aucune information n'est perdue tant que l'on ne traite que l'état fondamental du système matériel. Le théorème de Hohenberg-Kohn [6], formulé en 1964, énonce que la relation entre la densité et la fonction d'onde est bijective et que la

densité contient autant d'informations sur le système que la fonction d'onde. Pour une revue des détails mathématiques de sa démonstration voir les références [6-9].

II.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

- Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

- L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho]$, et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$.

II.6.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons, M , qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées : la valeur attend de l'état fondamental de toute observable \hat{O} est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental : $O = O[\rho(\vec{r})]$. De ce fait, contrairement à la méthode Hartree-Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $\rho(\vec{r})$ dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie :

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow H \Rightarrow |\psi[\rho(\vec{r})]\rangle \Rightarrow O[\rho(\vec{r})] \langle \psi[\rho(\vec{r})] | \hat{O} | \psi[\rho(\vec{r})] \rangle. \text{ Ce premier théorème de}$$

Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow) :

$$E = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]; O = O[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]. \quad (\text{II-30})$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HX}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (\text{II-31})$$

Dans laquelle $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ Représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

II.6.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = 0$) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left(\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} \Big|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \right), \quad (\text{II-32})$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

- Pour un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ et un nombre d'électrons M donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de $E[\rho(\vec{r})] : \frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} = 0$ en appliquant la contrainte de conservation du nombre total de particules : $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = M$.

Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange :

$$G[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})d\vec{r} = M. \quad (\text{II-33})$$

La contrainte devient dans ce cas : $G[\rho(\vec{r})] = 0$ et si l'on introduit une fonction auxiliaire

$A[\rho(\vec{r})]$ telle que :

$$A[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \mu G[\rho(\vec{r})]. \quad (\text{II-34})$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient :

$$\delta A [\rho(\vec{r})] = \int \frac{\delta A [\rho(\vec{r})]}{\rho(\vec{r})} \delta \rho dr = 0. \quad (\text{II-35})$$

Soit :

$$\delta \left\{ E [\rho(\vec{r})] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M \right] \right\} = 0.$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A [\rho(\vec{r})]$:

$$\frac{\delta A [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left\{ E [\rho(\vec{r})] - \left[\mu \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M \right] \right\} = \frac{\delta E [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[\int \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] = \frac{\delta E [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \quad (\text{II-36})$$

Si l'on remplace cette dernière expression dans l'expression de $\delta A [\rho(\vec{r})]$, il vient :

$$\begin{aligned} \delta A [\rho] &= \int \left[\frac{\delta E [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \\ &\Leftrightarrow \int \frac{\delta E [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \delta \rho dr = \int \mu \delta \rho dr \\ &\Leftrightarrow \int \frac{\delta E [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mu \end{aligned} \quad (\text{II-37})$$

Il reste alors à calculer la dérivée fonctionnelle de $E [\rho(\vec{r})]$. D'après l'équation (II-31), cette dérivée fonctionnelle s'exprime selon :

$$\frac{\delta E [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HF} [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (\text{II-38})$$

En remplaçant l'équation (II-24) dans l'expression (II-23), on obtient l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\delta E [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HF} [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (\text{II-39})$$

Dans laquelle la quantité représente le potentiel chimique électronique du système [7]. Cette équation, de type Euler-Lagrange, constitue l'équation fondamentale du formalisme DFT.

L'analyse menée ci-dessus a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HF}[\rho(\vec{r})]$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental [8]. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

II.7. Les équations de Kohn et Sham

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 [10] suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante :

- Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes monoparticules, $\phi_j(\mathbf{r})$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel [9].

Cette idée constitue la base des calculs *ab initio* par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Pour un gaz de N électrons, représenté par N particules fictives, Les fonctions d'ondes $\phi_j(\mathbf{r})$ sont solutions des équations de Kohn-Sham [10] :

$$\forall j \in \llbracket 1; N \rrbracket [T'_s(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})]\phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}), \quad (\text{II-40})$$

Avec $T'_s(\mathbf{r})$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ϵ_j l'énergie de l'état $\phi_j(\mathbf{r})$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}), \quad (\text{II-41})$$

avec $V_H(\mathbf{r})$ le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombien classique entre les particules de gaz électronique et $V_{XC}(\mathbf{r})$ le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{II-42})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-43})$$

A ce stade, la résolution des équations de Kohn-Sham est impossible puisque le potentiel $V_{xc}(r)$ ne présente pas de formulation explicite.

Dans les deux prochaines sections, nous allons préciser le sens physique de ce potentiel et présenter deux méthodes approximatives de calcul de cette grandeur.

II.7.1 Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$

Ce potentiel est le terme crucial de la DFT puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multiarticulés à des fonctions d'onde fictives mono-particules sans interactions par la méthode de Kohn-Sham.

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis à vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d'échange.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergies de corrélation.

A partir des équations (II- 40), (II- 41) on peut exprimer simplement $V_{xc}(r)$:

$$V_{xc}(r) = [T'_e(r) - T_e(r)] + [V_{int}(r) - V_H(r)] \quad (\text{II- 44})$$

$V_{xc}(r)$ est donc la différence d'énergies cinétique et d'énergies interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant à longue portée, $V_{xc}(r)$ est une grandeur physique locale.

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible $V_{xc}(r)$ dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général.

II.7.2 Approximations physiques pour le calcul de $V_{xc}(\mathbf{r})$

La formulation approchée la plus simple du potentiel $V_{xc}(r)$ est obtenue dans le cadre de l'approximation de la densité électronique locale, LDA pour ‘‘Local Density Approximation’’, initialement proposée par Kohn et Sham. Le point de départ de cette approximation repose sur le fait que l'on peut assimiler le gaz inhomogène (réel) avec un gaz homogène de même densité $\rho(\mathbf{r})$ pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation par électron c'est-à-dire $\varepsilon_{xc}([\rho], r) = \varepsilon_{xc}^{hom}([\rho], r)$, et par suite l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire [11, 12] :

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}([\rho], r) \rho(r) dr. \quad (\text{II- 45})$$

De plus, les équations (II-27) et (II-29) permettent de réécrire l'expression du potentiel $V_{xc}(\mathbf{r})$ toujours dans le cadre de la LDA comme :

$$V_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}([\rho], r) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}([\rho], r)}{\delta \rho(r)}. \quad (\text{II- 46})$$

Il est bien clair que dans cette approximation, à savoir la LDA, on suppose que les fluctuations spatiales de la densité électronique dans le gaz réel sont lentes, ceci peut s'avérer parfois assez imprécis. C'est pourquoi une amélioration sensible consiste à tenir compte des variations de $\rho(\mathbf{r})$ en incluant justement le gradient de la densité électronique pour calculer $V_{xc}(\mathbf{r})$: c'est l'approximation de gradient généralisé GGA pour « Generalized Gradient Approximation » Les résultats sont plutôt meilleurs mais ce n'est pas systématique.

Dans nos calculs, nous allons utiliser les fonctionnelles d'échange-corrélation proposées respectivement par Perdew-Wang (PW92) [13] pour l'approximation LDA et par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [14] dans le cas de l'approximation GGA.

La possibilité d'écrire explicitement $V_{xc}(r)$ permet donc de résoudre les équations de Kohn-Sham et d'obtenir ainsi l'énergie de l'état fondamental E .

Forts de nos approximations ci-dessus, nous allons donner une solution particulière des équations de Kohn-Sham ainsi qu'une représentation de l'ensemble des états fictifs $\{\phi_j(\mathbf{r})\}$ sur des bases d'ondes planes spécifiques aux solides cristallins.

II.8 Les approximations utilisées en DFT

II.8.1 L'approximation de la densité locale LDA

Réécrivons l'équation (II-31) en notant qu'il s'agit bien de l'approximation LDA :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]. \quad (\text{II-47})$$

Kohn et Sham ont aussi utilisé, pour les systèmes magnétiques la polarisation de spin, par l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) où l'énergie d'échange - corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas à savoir ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} qui désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin *up* (\uparrow) et *down* (\downarrow). L'équation (II-46) se met sous cette forme :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})], \quad (\text{II-48})$$

Avec : $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$

II.8.2 L'approximation du gradient généralisé GGA

De façon identique, l'énergie d'échange-corrélation est explicitement écrite dans le cas de l'approximation GGA, précédemment définie :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]. \quad (\text{II-49})$$

Où f_{XC}^{GGA} dépend en particulier de la GGA utilisée.

En fait, les différentes variantes des fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation.

L'énergie d'échange qui est facile à calculer peut être écrite de la manière suivante :

$$E_X^{GGA}[\rho] = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int d^3\vec{r} \rho_{\sigma}(\vec{r})^{4/3} F_X(x_{\sigma}). \quad (\text{II-50})$$

Avec :

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}.$$

Pour le spin σ , le terme x_{σ} représente en quelque sorte le gradient réduit de la densité. La puissance 4/3 au dénominateur pour ρ_{σ} a été introduite pour lui donner un caractère sans dimension.

Dans la fonctionnelle GGA de Perdew-Wang 91 (PW91)[20], l'énergie d'échange est décomposée en deux termes distincts :

$$E_x^{PW91}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \frac{1}{2} \left(E_{x,\uparrow}^{PW91}[2\rho_\uparrow] + E_{x,\downarrow}^{PW91}[2\rho_\downarrow] \right), \quad (\text{II-51})$$

où l'on fait apparaître une énergie d'échange pour chaque état de spin. Chaque terme est calculé d'après l'équation (II-48) dans laquelle la fonctionnelle $F_x(x_\sigma)$ est déterminée à partir d'un développement numérique de la DFT [15] donnée par exemple par l'expression suivante :

$$F_x(x_\sigma) = \frac{1 + 0.19646x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + (0.2743 - 0.1508e^{-100x_\sigma^2})x_\sigma^2}{1 + 0.19646x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + 0.004x_\sigma^4}. \quad (\text{II-52})$$

Ceci après avoir modifié légèrement la définition du « gradient réduit » donné par (II-49), d'où :

$$x_\sigma = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}. \quad (\text{II-53})$$

Rappelons que les différentes formulations de la GGA diffèrent des unes des autres sur la façon de paramétrer les termes de la LDA et la méthode de construction de $f_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho)$. Elles dépendent aussi du choix des observables que l'on cherche à déterminer (structures électroniques, réactivité, structures de bande des systèmes périodiques).

II.9 Résolution itérative des équations de Kohn-Sham

La recherche du minimum global de $E[n]$ consiste à chercher les N plus petites valeurs propres ϵ_j des équations (II-40).

Les équations de Kohn-Sham sont résolubles de manière itérative. On impose une densité électronique d'entrée au pas numéro i , $n_i^{\text{entrée}}(\mathbf{r})$ dont on déduit un potentiel effectif d'entrée $V_{\text{eff}}^{\text{entrée}}(\mathbf{r})$. La résolution des équations de Kohn-Sham produit un ensemble de N énergies associées à N fonctions d'ondes fictives. Dans le cas particulier d'un solide cristallin, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues pour chaque particule fictive j en chaque point $k \in \{k\}_{MP}$ par une opération de diagonalisation les $\epsilon_{j,k}$ étant les valeurs propres et les

$c_{j,k,G}$ les composantes des vecteurs propres associés. On déduit de ce calcul une densité électronique de sortie au pas i :

$$n_i^{sortie}(\mathbf{r}) = \sum_{k \in \{k\}_{MP}} \left[\sum_j |\phi_{j,k,i}(\mathbf{r})|^2 \right], \quad (\text{II-54})$$

Ce qui permet de calculer un potentiel effectif de sortie $V_i^{sortie\ eff}(\mathbf{r})$ donc l'hamiltonien de Kohn-Sham. On construit ensuite une densité électronique d'entrée pour le pas de calcul $i + 1$: $n_{i+1}^{entrées}(\mathbf{r})$.

Dans le cas le plus général c'est une fonction des densités d'entrée et de sortie au pas i : $n_{i+1}^{entrées}(\mathbf{r}) = f(n_i^{entrées}(\mathbf{r}), n_{i+1}^{sortie}(\mathbf{r}))$. Plusieurs formes explicites de f pour la résolution d'équations de façon auto-cohérente existent dans la bibliographie ; nous précisons ici la plus simple qui consiste à écrire $n_{i+1}^{entrées}(\mathbf{r})$ comme une combinaison linéaire de $n_{i+1}^{entrées}(\mathbf{r})$ et $n_{i+1}^{sortie}(\mathbf{r})$:

$$n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r}) = \alpha n_i^{entrée}(\mathbf{r}) + (1 - \alpha) n_{i+1}^{sortie}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-55})$$

avec α un paramètre constant à chaque itération.

Les itérations aboutissent lorsque les densités électroniques d'entrée et de sortie sont assez proches l'une de l'autre ce qui correspond à un ensemble d'états propres $\{\phi_j\}$.

La densité électronique $n(\mathbf{r})$ est celle de l'état fondamental, n_0 et $E(\{\phi_j\}, \{R_i\}) = E[n_0]$.

La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent, Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes :

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
2. Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

Finalement, sur la figure (II.1), un schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul auto cohérent réalisé par la DFT.

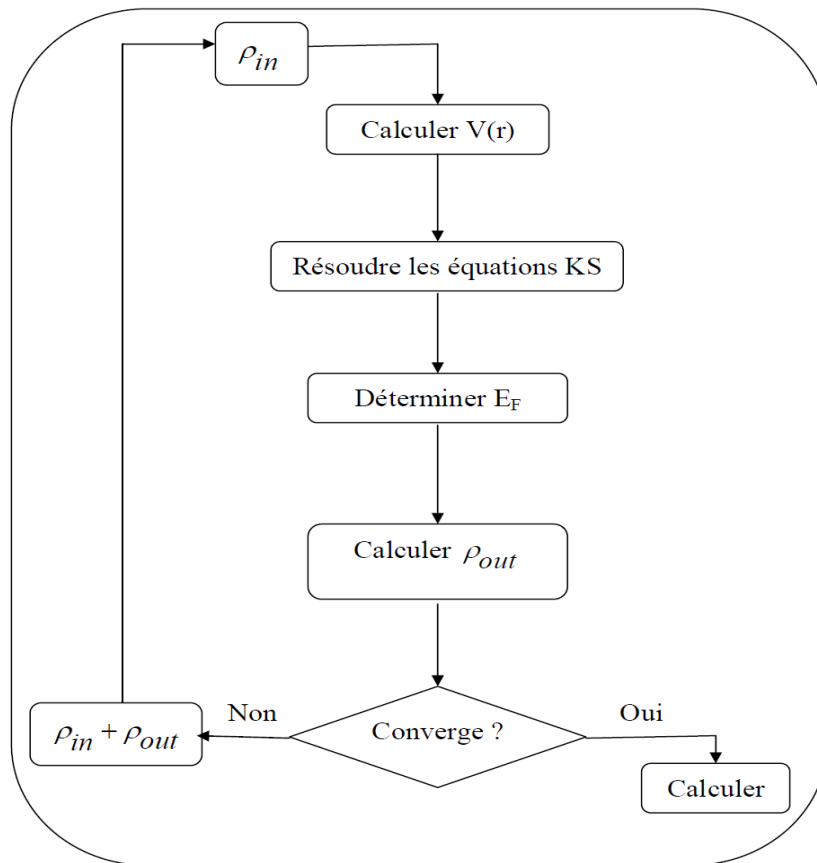


Figure (II.1) : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Références

- [1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84: 457, 1927.
- [3] Samir Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [4] F. Gautier, *Les Principes de Calcul de Structure de Bande et la Notion de Pseudo Potentiel*, *Journal de Physique*, Colloque C3 (1967).
- [5] Bernard Silvi, *Méthode de Hartree fock*, Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616), Université Pierre et Marie Curie (Preprint).
- [6] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* B136:864, 1964.
- [7] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137: A1441-1443, 1965.
- [8] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23: 542-548, 1927.
- [9] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [10] W. Kohn L.J. Sham, *phys.Rev.*140,B1133(1965).
- [11] R.M. Martin 'Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004).
- [12] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos "Iterative minimisation techniques for iterative ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients' *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992).
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof 'Generalized Gradient Approximation Made Simple' *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [15] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour," *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 19.

Chapitre III

La méthode de calcul FP-LMTO

III.1. Introduction

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

- 1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- 2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base 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'a aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

III.2. L'approximation Muffin-Tin (MT)

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

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [1], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement.

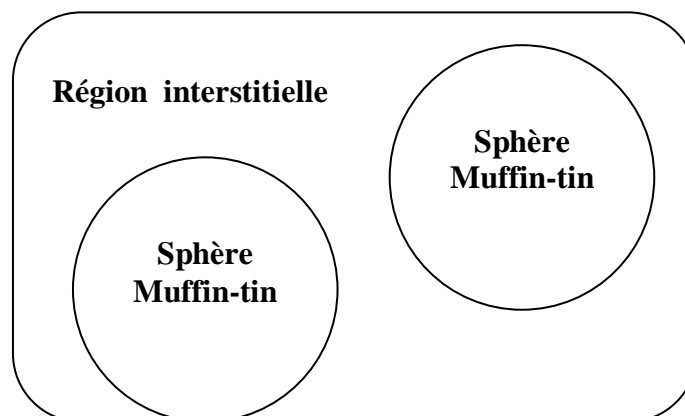


Figure III.1 : Potentiel Muffin-Tin.

III.3. 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 :

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

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

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

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

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

Et le problème de la valeur propre est

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

III.3.1. Fonction de base

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

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

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 MTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directes de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

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

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

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

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

III.4. Sphères muffin-tin

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

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

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

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

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

on obtient :

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

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 ϕ_ν 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 :

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

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

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

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

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

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

Où

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

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

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

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

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 :

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

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

III.4.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < S_R$. Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{kRL}^k [2].

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

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

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 [2],

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

La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J_{kl}(n)$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [3]. 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 [4]. Par contre S.Savrasov [5] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel

et Mark Schilfgaard [6]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

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

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

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

sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η 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 quel que 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 :

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

Où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{Rl} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire 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.5. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions »

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

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

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

III.5.1. Propriétés de base

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [7, 8]. 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.

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

III.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées

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

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

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 :

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

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 lissement et se comporte comme une constante r^{-1} pour $r \rightarrow 0$.

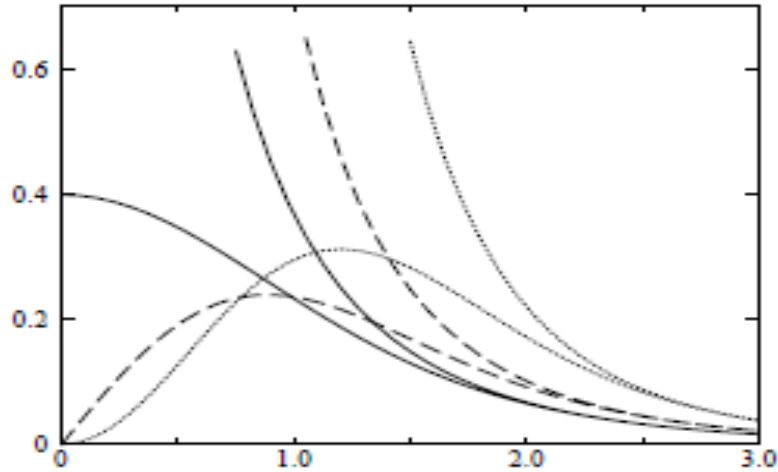


Figure III.2 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse.

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 obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = r^{-1} Y_L$ est un polynôme en x, y et z, par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivés partiels ∂_x, ∂_y et ∂_z pour x, y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = Y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

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

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [8].

III.5.3. Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel

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

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaires. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome *s-p* peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice [9] pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

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

Peuvent être calculés plus efficacement.

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur

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

III.6. Augmentation dans la méthode

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [5].

Les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [10] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial

de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opérant les différents composants du moment angulaire indépendamment.

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

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

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

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

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 :

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

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

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

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

- La contribution de la région interstitielle est :

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

III.8. La contribution d'échange et de corrélation

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

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

Alors ;

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

Où

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

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

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

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

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

III.9. Les fonctions d'ondes

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

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

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

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

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 :

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

III.10. Calcul de la densité de charge

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

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

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

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.

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

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

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

III.10.1. Densité du cœur

D'après Mattheiss, la densité du cœur [11] est une superposition de densités atomiques ρ^c obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

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

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

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

III.11. Harmoniques sphériques

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

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

Qui est ortho-normalisée dans une sphère S :

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

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

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

Où

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

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

III.12. Le cycle auto-cohérent

Nous avons utilisés dans nos calculs le code LMTART [5] basé sur la méthode FP-LMTO développée par Anderson [12].

L'algorithme de la figure III.3 Résume les différentes étapes du cycle itératif. La première étape consiste à utiliser une densité et des fonctions d'ondes d'essai, issues de la superposition de potentiels atomiques. Le cycle auto cohérent peut alors commencer.

A partir de cette densité de départ ρ_{in} à l'intérieur des sphères MT et dans les ZI, le potentiel est construit par le calcul du potentiel de Hartree V_H que l'on détermine à partir de l'équation de Poisson et le calcul du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} par une des approximations choisie. L'équation de Dirac est ensuite résolue pour obtenir la densité de 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 ρ_{out} . La nouvelle énergie totale est comparée avec celle de l'itération précédente, si cette énergie ne vérifie pas le critère de convergence, le calcul se poursuit avec la nouvelle densité, sinon le calcul s'arrête. La procédure de mélange la plus simple des densités électroniques est le mélange linéaire :

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

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

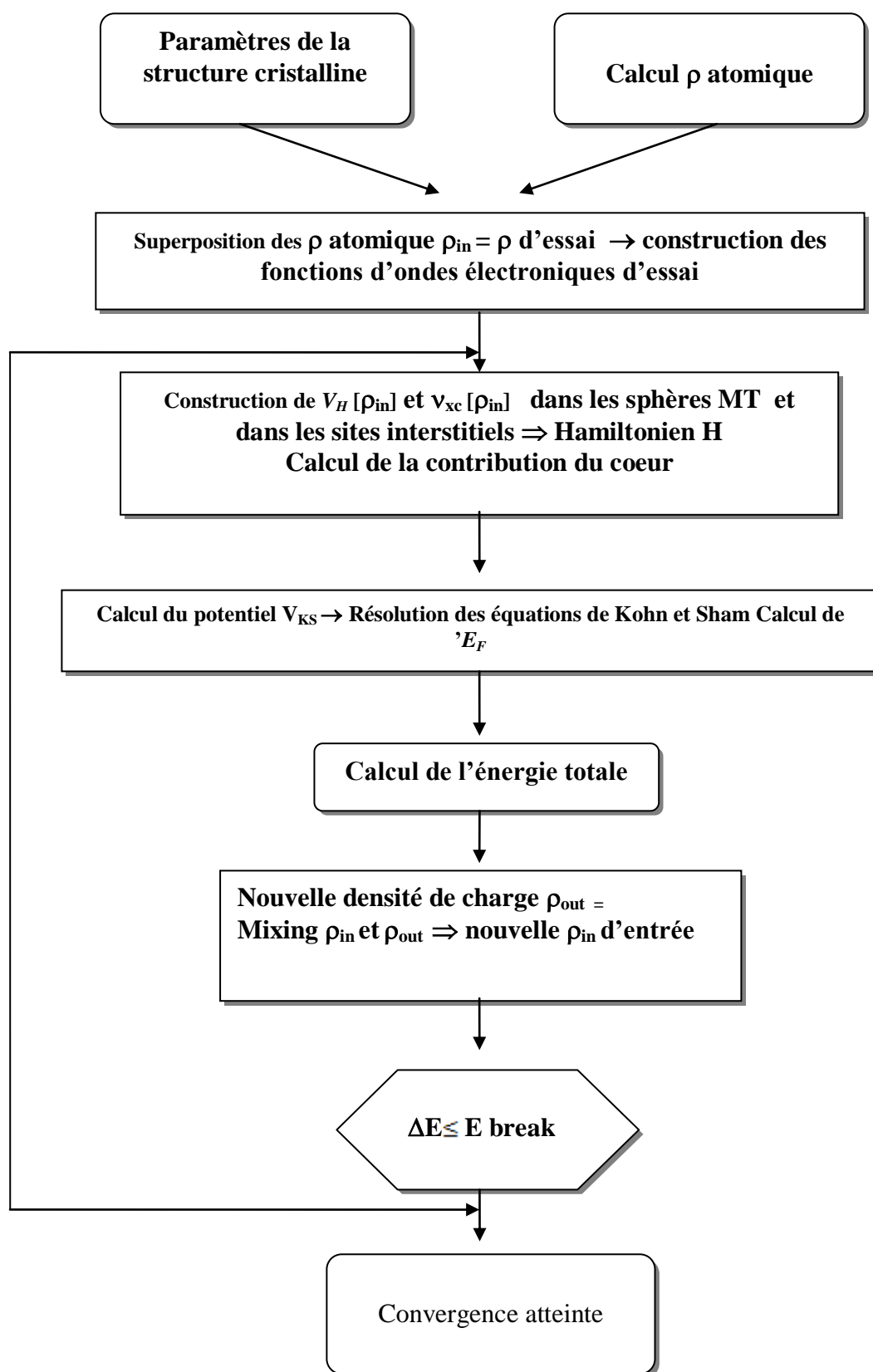


Figure III.3 : Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO.

III.13. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO

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

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être 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.14. Augmentation LAPW et LMTO

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

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

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

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

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

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

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.

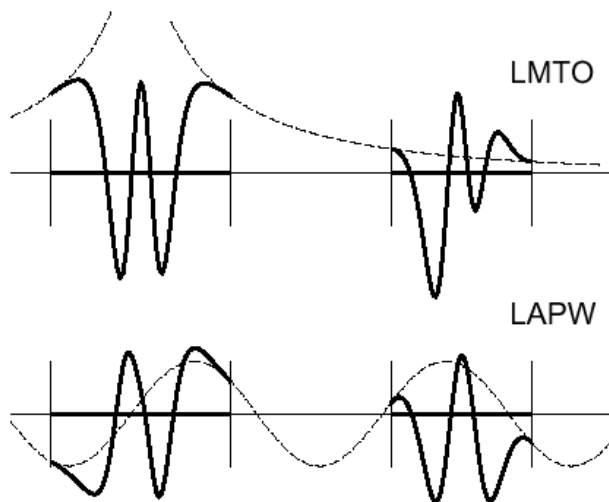


Figure III.4 : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.

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.15. Le code de calcul Mstudio Mindlab

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [13]. 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.

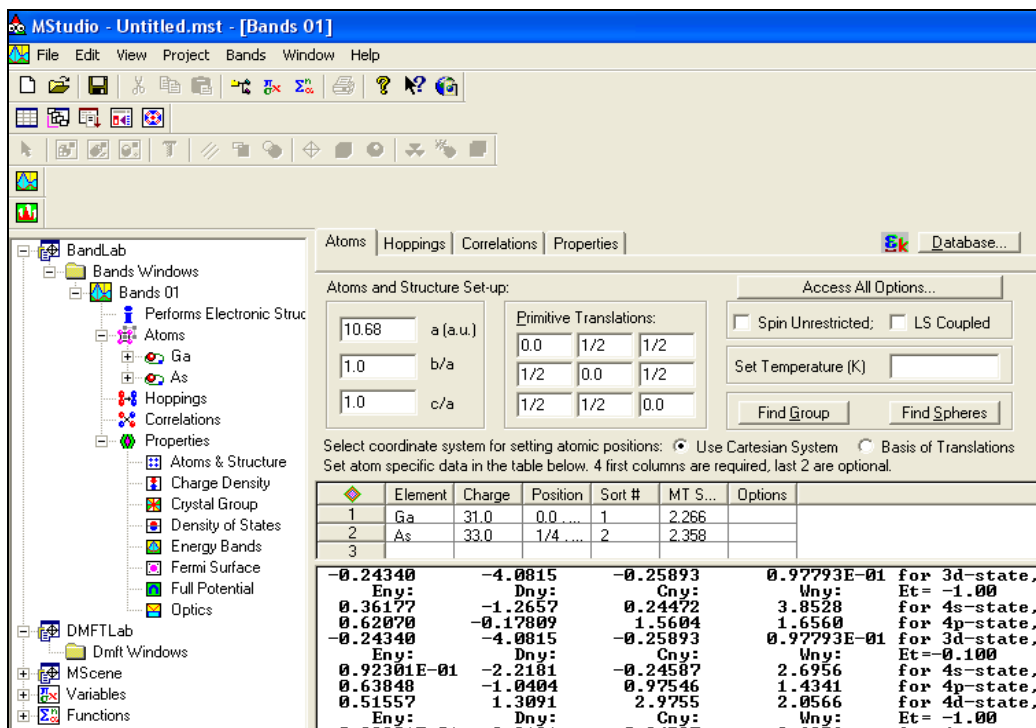


Figure III.5 : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab.

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.

Références

- [1] J.S Slater Wave function in a periodic potential ,phy.Rev .51:846-851.(1937).
- [2] D.Brust and Liu ,phys.154,(1967).
- [3] G.Weis,phys.rev.154,50,(1966).
- [4] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,phys.rev,(1987).
- [5] S.YSavrasov,phys.rev,B54,164705(1996).
- [6] G.Bastared. phys.rev ,B30,5693,(1981).
- [7] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, phys.rev,B30,678,(1684).
- [8] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,Sci.Technol.21,544;(1982).
- [9] M.A.Geel,D.Ninno,M.Jaros,M.J.Wolford,phys.rev,(1987).
- [10] Q.C.Zhu and H.Kroemer,phys.rev,B27,3519,(1983).
- [11] L.F.Mattheiss,phys.rev,Lett.58,1028-1030,(1987).
- [12] O.K.Andersen,PRB 12,3060,(1975).
- [13] WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

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

Dans une première partie, on présente les propriétés structurales et électroniques des composés binaires *PbS* et *PbSe*.

Les différentes propriétés physiques des mélanges formés à partir de ces composés binaires : *PbSSe* sera présentée dans la deuxième partie.

On a examiné les différentes propriétés physiques (structurales et électroniques) des sels du plomb (*PbS* et *PbSe*) en utilisant une approximation (l'approximation de la densité locale *LDA* de Perdew-Wang) [1].

IV.2. Les composés binaires

IV.2.1. Les propriétés structurales

Notre calcul est effectué pour plusieurs paramètres de réseaux au voisinage du paramètre expérimental pour déterminer les propriétés d'équilibre statique : le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée. Nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan:[2]

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

Qui doit être ajustée aux points $E_{tot}(a)$, où B et B' sont le module de compressibilité et sa première dérivée, respectivement.

B est donné par l'équation suivante :

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

Et B' est déterminé par :

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

Où :

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$.

En premier lieu, nous avons calculé les propriétés structurales des composés binaires PbS et $PbSe$. L'approximation utilisée dans cette partie : l'approximation de la densité locale de Perdew-Wang LDA [1].

La variation de l'énergie totale de ces matériaux en fonction de volume dans la phase rochsalt est représentée dans les figures IV-1 et IV-2. Les paramètres de réseaux, les modules de compressibilités ainsi que leurs première dérivée, obtenus par cette approximation, comparés avec d'autres résultats de calculs théoriques et expérimentaux sont illustrés dans les tableaux IV-1 et IV-2 pour PbS et $PbSe$ respectivement.

	Paramètre du réseau a_0 (Å)	Module de compressibilité B_0 (GPa)	B_0'
Nos calculs	5,852	62,31	4,06
Résultats expérimentaux	5,929 [3] 5,936 [4,5] 5,940 [6]	52,90 [3]	
Autres calculs	5,906 [9] 5,855 [7,8] 6,012 [10]	66,3 [9] 64,3 [7,8] 53,30 [10]	3,98 [11] 3,82 [11] 4,63 [12]

Tableau (IV-1) : Propriétés statiques de *PbS* en phase rocksalt (*NaCl*) : Paramètre du réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée B_0' .

	Paramètre du réseau a_0 (Å)	Module de compressibilité B_0 (GPa)	B_0'
Nos calculs	6,046	55,94	4,38
Résultats expérimentaux	6,117 [3] 6,124 [4,5] 6,130 [6]	54,10 [3]	
Autres calculs	6,033 [9] 6,098 [13] 6,196 [10]	59,5 [9] 60,8 [13] 49,1 [10]	3,98 [11] 3,82 [11] 4,63 [12]

Tableau (IV-2) : Propriétés statiques de *PbSe* en phase rocksalt (*NaCl*) : Paramètre du réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée B_0' .

Dans tous les cas, on constate qu'on a un excellent accord avec d'autres résultats théoriques [9, 10, 13] et expérimentaux [3, 4, 6].

Après l'ajustement, nous avons calculé aussi les modules de compressibilité pour cette série de matériaux. Les prédictions des modules de compressibilité sont plus sensibles aux

approximations employées dans cette étude. La *LDA* tend à les surestimer, tandis que les autres approximations inversent cette tendance, c'est-à-dire, elles sous-estiment les modules de compressibilité.

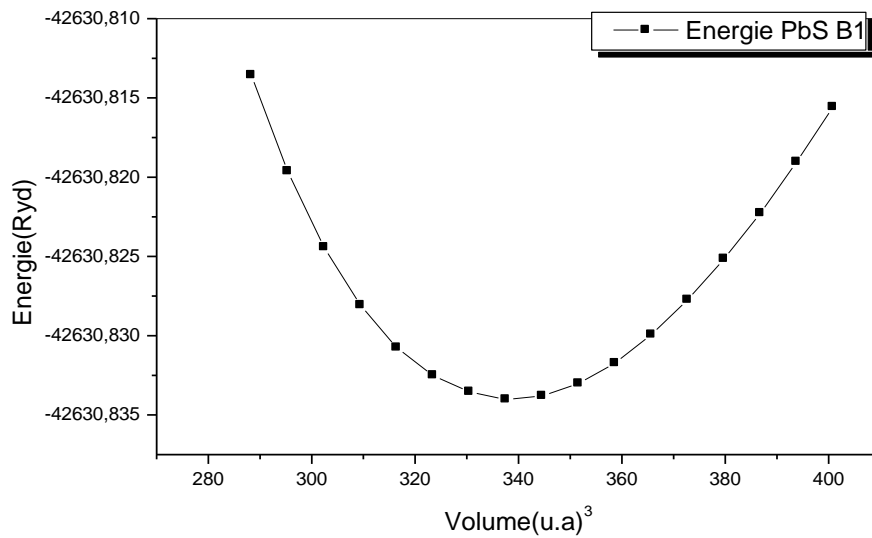


Figure IV-1. La variation de l'énergie totale de *PbS* en fonction de Volume dans la structure rocksalt.

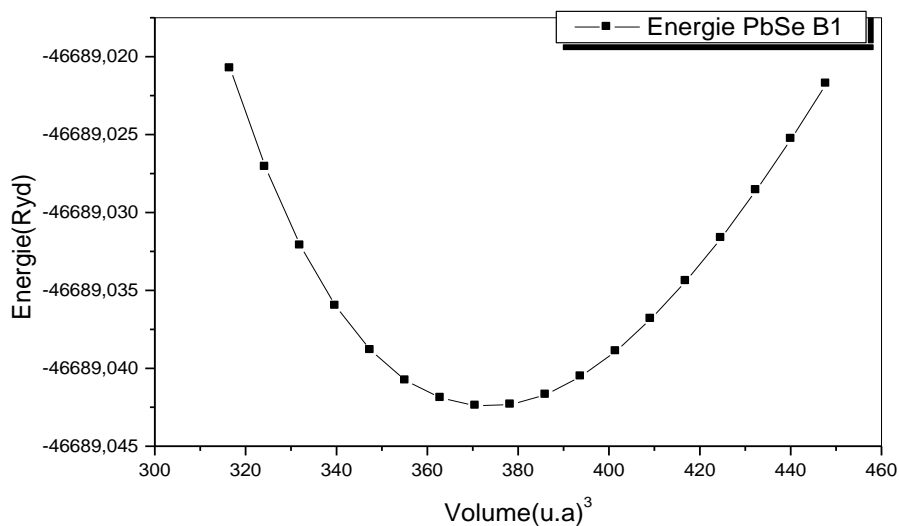


Figure IV-2. La variation de l'énergie totale de *PbSe* en fonction de Volume dans la structure rocksalt.

IV.2.2. Les propriétés électroniques

IV.2.2.1. La structure de bande

PbS et *PbSe* sont des composés IV-VI ayant une structure rocksalt. Dans cette section on présente leurs structures de bande sans (Figures IV-3 et IV-4) et avec caractère, qui sont obtenues par un calcul scalaire relativiste en introduisant le couplage spin orbite, le long des différentes directions de hautes symétries, en utilisant des différentes approximations (l'approximation de la densité locale de Perdew-Wang *LDA*) [1].

On sait que, les calculs basés sur la *DFT* sous-estiment le gap d'énergie. Les valeurs des gaps d'énergie pour *PbS* et *PbSe* avec et sans spin-orbite, comparées avec d'autres données expérimentales et théoriques sont illustrées dans le tableau IV-3 et IV-4.

<i>PbS</i> (NaCl)	Nos calculs	Exp	Autres calcul
E_L^L	0,314	0,286 [14,15] 0,290 [16]	0,380 [10] 0,26 [17]

Tableau (IV-3) : Energie du gap calculé par LDA de *PbS* (Rocksalt) comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux, (E_L^L (eV) : énergie du gap direct.

<i>PbSe</i> (NaCl)	Nos calculs	Exp	Autres calcul
E_L^L	0,216	0,165 [14,15] 0,170 [16]	0,295 [18] 0,318 [19]

Tableau (IV-4) : Energie du gap calculé par LDA de *PbSe* (Rocksalt) comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux, (E_L^L (eV) : énergie du gap direct.

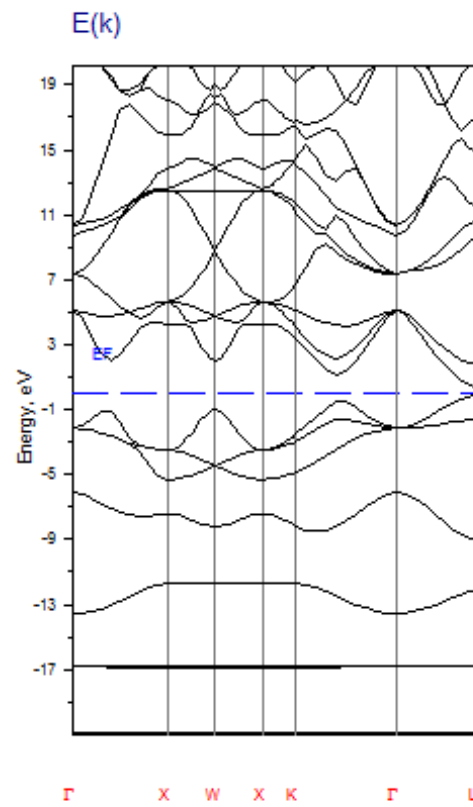


Figure IV-3. Structure de bandes du composé *PbS* en utilisant L'approximation *LDA*.

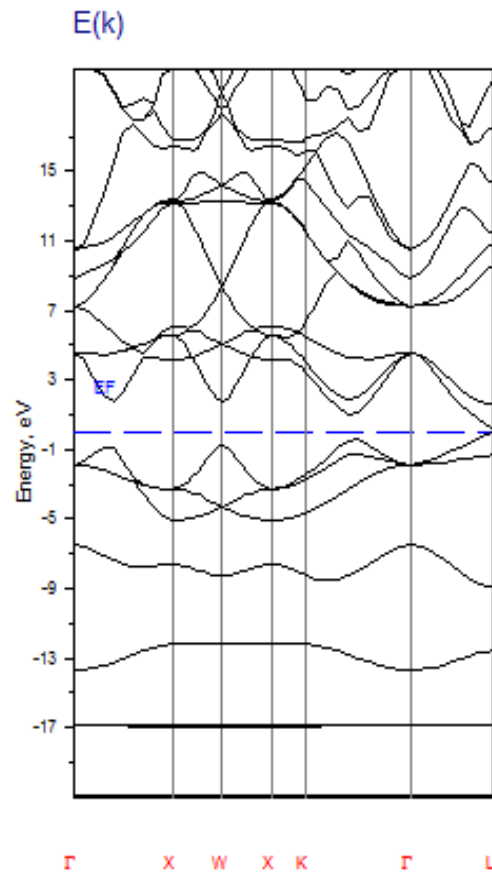


Figure IV-4. Structure de bandes du composé *PbSe* en utilisant L'approximation *LDA*.

Les figures (IV-3, IV-4) montrent que la plus basse bande est dominée par les électrons *s*-chalcogènes, tandis que la bande suivante est prédominée par les électrons *s*-plomb.

Dans la troisième bande, les électrons *p* des chalcogènes (*S* ou *Se*) dominent avec la contribution de quelques électrons du plomb. Pour la bande qui se situe au dessus de niveau de Fermi E_F , la contribution la plus importante est celle des électrons *p* du plomb.

Au-delà de la barre énergétique 5eV, on observe l'apparition des électrons *d* avec une petite contribution d'un mélange des électrons de type *s* et *p*, des deux atomes, celles du plomb et des chalcogènes.

On trouve que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont séparées par un gap d'énergie très étroit, direct, qui se situe au point de haute symétrie L, contrairement aux autres semi-conducteurs de type (II-VI) et (III-V) qui possèdent des gaps aux points Γ .

IV.2.2.2. La densité d'état

On peut définir le caractère des états de bande pour ces matériaux par le calcul des densités d'état totales et partielles DOS en utilisant la méthode du Tétraèdre, qui a été développée par Blöck et al [20]. Les figures IV-5 présentent les densités d'état totales des deux composés binaires PbS et $PbSe$. Cette densité d'état est caractérisée par quatre régions. A partir de la densité d'état partielle, 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 $s-Pb$. Pour la région qui se situe juste avant le niveau de Fermi E_F , elle est prédominée par les états p des chalcogènes avec une petite contribution du caractère p de Pb . Juste au-dessus de niveau de Fermi E_F , les états $p-Pb$ dominant. A partir de 5eV, les états d apparaissent. Cette région est caractérisée par un mélange de caractères (s , p , d) des deux atomes, celles du plomb et des chalcogènes, ou les états d prédominent.

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

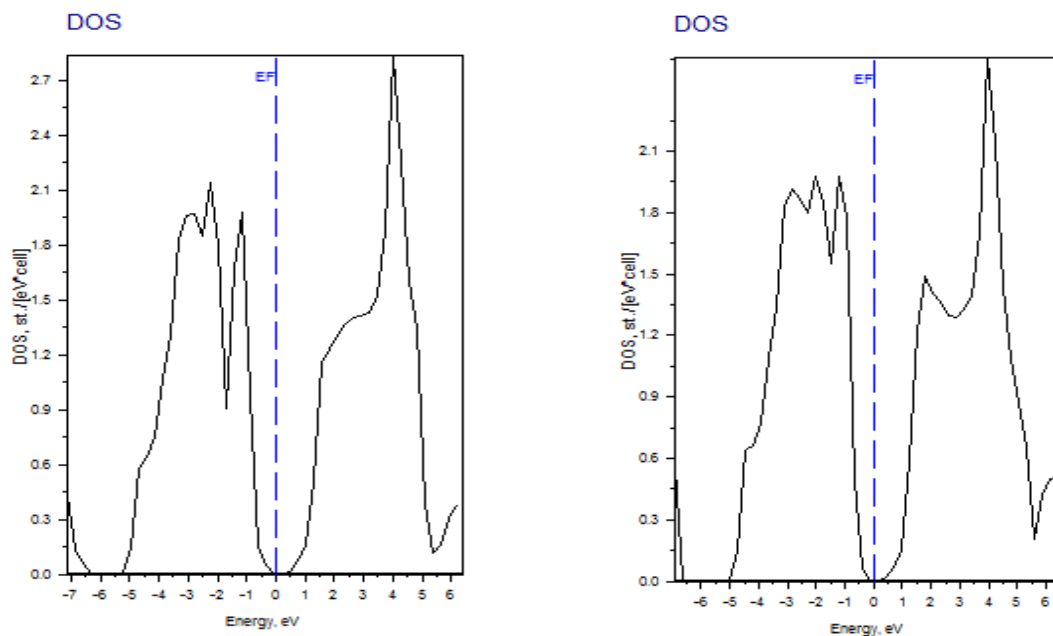


Figure IV-5. Densité d'état totale du PbS et $PbSe$.

Dans la phase rocksalt par la méthode FP-LMTO.

IV.3. Les alliages ternaires PbS_xSe_{1-x}

L'étude des propriétés structurale et électronique de cet alliage est basée sur celle de son élément parents.

IV.3.1. Les propriétés structurales.

Nos calculs pour l'alliage ternaire sont réalisés avec l'approximation de la densité locale de Perdew-Wang *LDA* [1].

L'optimisation des paramètres structuraux a été effectuée en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres de la cellule. Les énergies totales calculées pour différents volumes autour du volume d'équilibre ont été ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [2]. Ceci nous a permis d'obtenir les paramètres d'équilibre à savoir le paramètre du réseau (a) et le module de compressibilité (B) pour les composés binaires et leurs alliages. Les résultats numériques obtenus sont illustrés dans le Tableau IV-5. Les figures IV-6, IV-7 et IV-8 représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages pour ($x = 0.75, 0.5$ et 0.25) respectivement. Afin de valoriser nos résultats, ce tableau contient seulement des données théoriques.

		$a_0(\text{Å})$		$B_0(\text{GPa})$		B'_0
	x	nos calculs	autres calculs	nos calculs	autres calculs	nos calculs
PbS_xSe_{1-x}	0,75	5,74	6,069 [21]	66,60	50,8 [21]	4,53
	0,5	5,97	6,122 [21]	60,38	49,7 [21]	4,22
	0,25	5,92	6,174 [21]	62,01	48,2 [21]	4,32

Tableau (IV-5) : Propriétés statiques du PbS_xSe_{1-x} :

Pas du réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivé B'_0 .

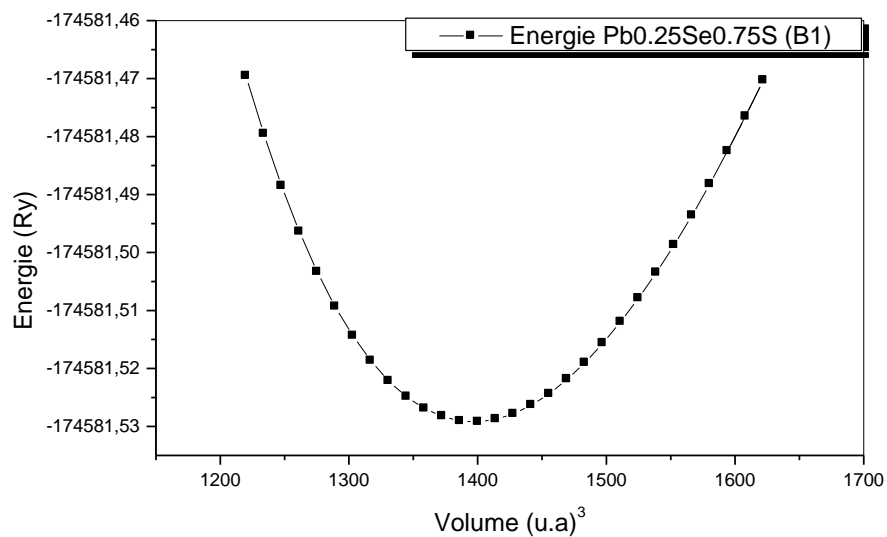


Figure IV-6. La variation de l'énergie totale de $Pb_{0.25}Se_{0.75}S$ en fonction De volume dans la structure rocksalt.

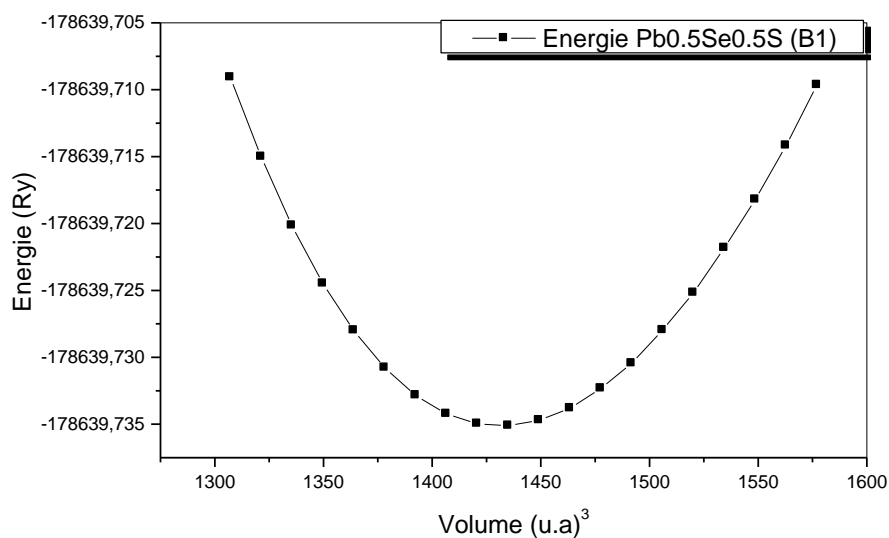


Figure IV-7. La variation de l'énergie totale de $Pb_{0.5}Se_{0.5}S$ en fonction de Volume dans la structure rocksalt.

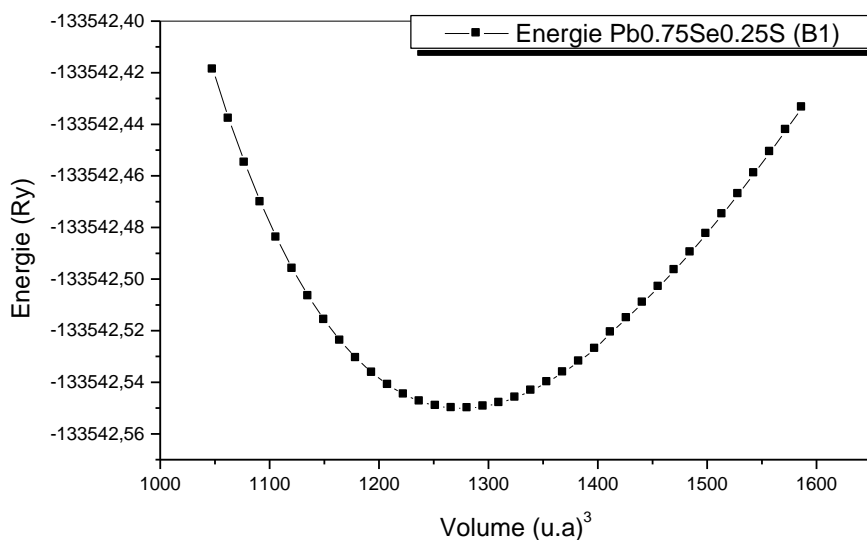
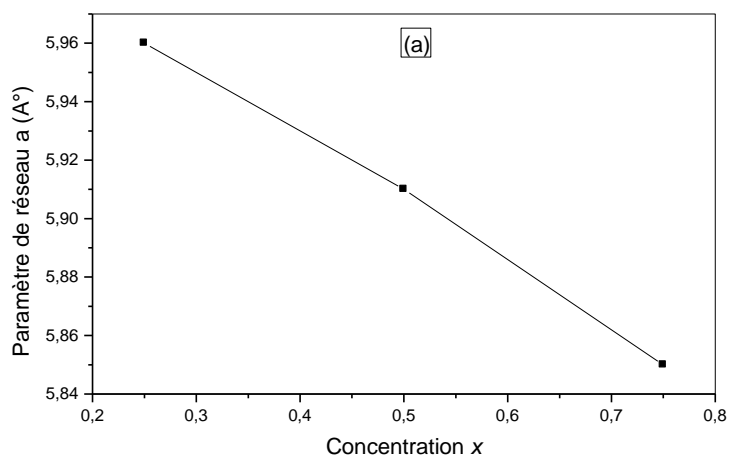


Figure IV-8. La variation de l'énergie totale de $Pb_{0.75}Se_{0.25}S$ en fonction De volume dans la structure rocksalt.

Les figures (IV-9) (a,b) montrent les variations des paramètres de réseau et des modules de compressibilité en fonction de la concentration x pour l'alliage ternaires PbS_xSe_{1-x} . A partir de ces figures on peut observer un comportement linéaire pour la variation des paramètres de réseau d'équilibre en fonction de la concentration, ce qui nous indique que la loi de Vegard est vérifiée pour cette série de matériaux, et qui est souvent utilisée par les chercheurs pour l'obtention de la constante du réseau des alliages et qui suppose la constante du réseau varie linéairement avec la composition de l'alliage [22]. Ces figures nous montrent aussi qu'il y a un même comportement des modules de compressibilité en fonction de la concentration x .



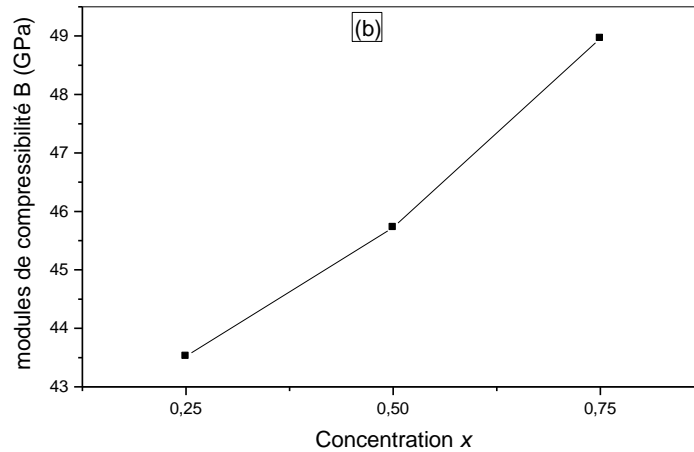


Figure IV-9. La variation du (a) paramètre de réseau (b) module de compressibilité en fonction de la concentration x de PbS_xSe_{1-x} .

IV.3.2. Structure de bande électronique.

L'étude des propriétés électroniques des alliages PbS_xSe_{1-x} est restreinte l'analyse de la structure de bandes pour différentes concentrations de x . Ces structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Les paramètres du réseau utilisés dans les calculs sont ceux optimisés précédemment. Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques à différentes concentrations sont rassemblés dans le tableau IV-6. En comparant nos résultats avec les données disponibles dans la littérature, nous constatons que les valeurs des gaps calculés par notre méthode concordent bien avec les autres travaux publiés. A notre connaissance aucun résultat expérimental concernant ces alliages n'est disponible dans la littérature.

	x	$E^R R(eV)$ Nos calculs	Autres calculs
PbS_xSe_{1-x}	0.75	Chevauchement	0,428 [10]
	0.5	1,079	0,400 [10]
	0.25	1,008	0,365 [10]

Tableau (IV-6) : Energie du gap du l'alliage PbS_xSe_{1-x} (Rocksalt) en fonction du concentration x ($E^R R(eV)$: énergie du gap direct).

L'étude des propriétés électroniques de notre alliage est complétée par l'examinations de son structures de bande calculées pour différentes concentrations. Les structures de bande des alliages ternaires PbS_xSe_{1-x} , pour $x = 0.25$ sont représentées dans les figures IV (10-11-12). Dans la première bande, il y'a une forte hybridation entre les électrons s -chalcogènes, la deuxième bande est dominée par les électrons s de l'atome du plomb. Dans la région située au-dessous du niveau de Fermi, il y'a un mélange des caractères p des atomes des chalcogènes. La dernière bande est caractérisée par les électrons p - Pb avec une contribution des électrons p -chalcogènes. Il y'a un chevauchement entre les bandes.

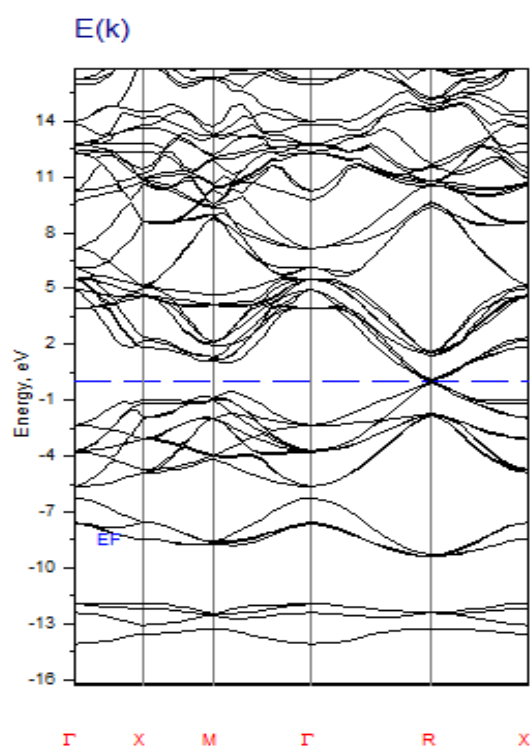


Figure IV-10. La structure de bande de $PbS_{0.25}Se_{0.75}$ au volume d'équilibre.

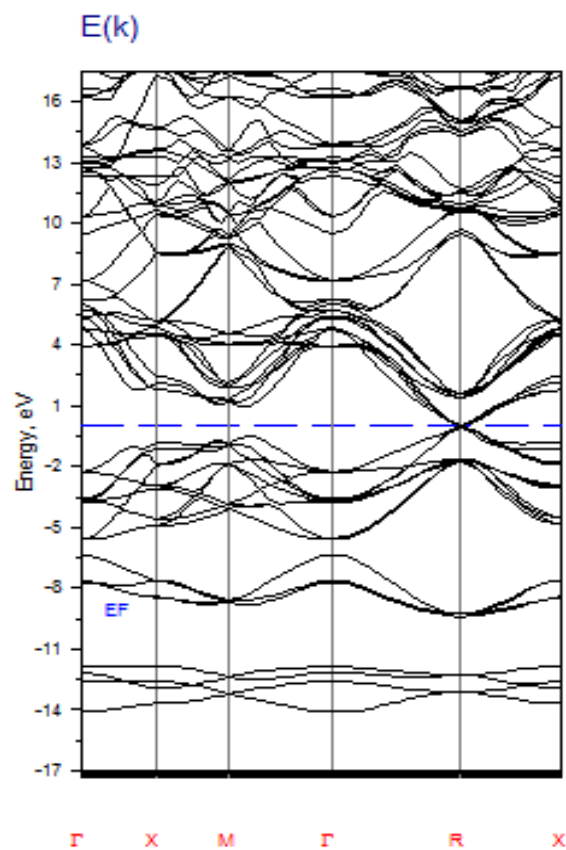


Figure IV-11. La structure de bande de $PbS_{0.5}Se_{0.5}$ au volume d'équilibre.

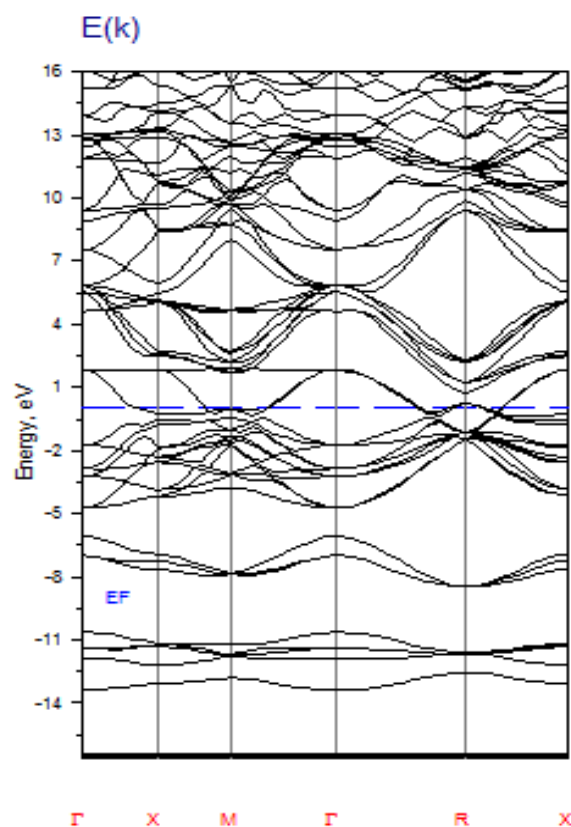


Figure IV-12. La structure de bande de $PbS_{0.75}Se_{0.25}$ au volume d'équilibre.

Dans tous les cas, il y'a un gap direct. Le changement est observé dans les valeurs des gaps d'énergie avec la variation de la concentration. Dans la figure IV-13, nous avons tracé la variation du gap en fonction de la concentration pour le semi-conducteur. Il y'a un comportement dans le cas de PbS_xSe_{1-x} ou les valeurs des gaps augmentent avec l'augmentation des concentrations de S , cette variation du gap est non-linéaire. Il est connu que les sels du plomb ont plusieurs anomalies, ce qui peut expliquer le changement dans la variation du gap d'un système à un autre.

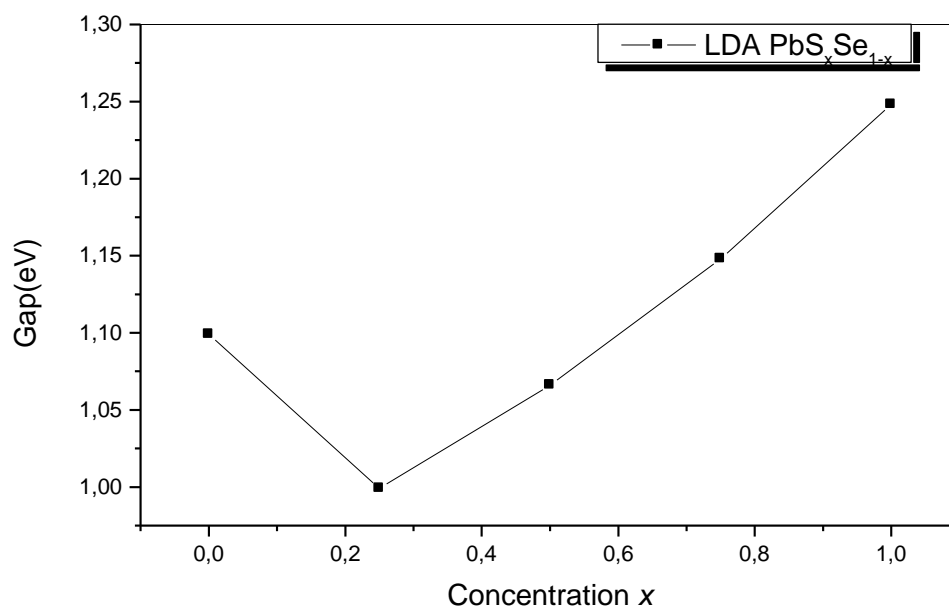


Figure IV-13. Variation des gaps énergétiques de l'alliage PbS_xSe_{1-x} en fonction de la concentration x en utilisant la *LDA*.

IV.4. Conclusion

Nous avons utilisé la méthode FP-LMTO, pour étudier (dans le traitement potentiel total) la structure électronique des composés binaires PbS et $PbSe$ et leur alliage ternaire $PbSSe$. D'après notre calcul, les résultats obtenus sont comme suit :

Nous avons vérifié à travers les calculs des propriétés de l'état fondamental de ces matériaux, les paramètres de réseau d'équilibre et les modules de compressibilité, sont bien décrits par L'approximation appliquée dans cette étude (l'approximation de la densité locale de Perdew-Wang LDA).

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

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

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

Nos calculs présents de nouveaux résultats des propriétés structurales, électroniques. Ces résultats montrent l'importance fondamentale de la nature de la liaison chimique pour déterminer les propriétés physiques de ces matériaux. Notre étude reste une partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés physiques des matériaux à base du plomb.

Références

- [1] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [2] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [3] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Landolt-Bornstein, New Series, vol. 17, Springer, Berlin, 1983.
- [4] R. Dalven, in: H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), Solid State Physics, vol. 28, Academic, New York, 1973, p. 179.
- [5] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, second ed. Springer Series in Solids States Sciences, vol. 75, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [6] A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson, J.M. Wills, Int. J. Quantum Chem. 69 (1998) 349.
- [7] H.T. Stokes, D.M. Hatch, J. Dong, J.P. Lewis, Phys. Rev. B 69 (2004) 174111.
- [8] M. Chall, B.Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Chem. B 104 (2000) 1191.
- [9] E.A. Albanesi, C.M.I. Okoye, C.O. Rodriguez, E.L. Peltzer y Blanca, A.D. Petukhov, Phys.Rev.B61(2000)16589.
- [10] M. Lach-hab, A. Dimitrios Papaconstantopoulos, M.J.Mehl, J. Phys. Chem. Solids 63 (2002)833.
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 1999.
- [12]. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [13] S.Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 55 (1997) 13605.
- [14] P.K. Nair, M. Ocampo, A. Fernandez, M.T.S. Nair, Sol. Energy Mater. 20 (1990) 235.
- [15] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, second ed. Springer Series in Solids States Sciences, vol. 75, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [16] G. Nimtz, B. Schlicht, B. Dornhaus, Narrow Gap Semi-Conductors: Springer Tracts in Modern Physics, Springer, New York, 1983, and references therein.
- [17] Z. Nabi, B. Abbar, S. Méc , abih, A. Khalfi, N. Amrane, Comp. Mater. Sci. 18 (2000)127.

- [18] E.A. Albanesi, C.M.I. Okoye, C.O. Rodriguez, E.L. Peltzer y Blanca, A.D. Petukhov, Phys. Rev. B 61 (2000) 16589.
- [19] A. Zaoui, S. Kacimi, M. Zaoui, B. Bouhafs, Materials Chemistry and Physics xxx (2008)xxx.
- [20]. R.G. Parr and W. Yang, Density functional theory of atoms and molecules, Oxford University Press, New York, (1989).
- [21] Kacimi S, Zaoui A, Abbar B and Bouhafs B 2008 J. Alloys Compounds 462 135.
- [22] L. Vegard, Z. Phys, 517 (1921).

Conclusion générale

Conclusion générale

Après avoir établi tout un chapitre pour les résultats obtenus, on va donner l'intérêt et l'originalité de notre travail par cette conclusion.

Notre travail a été divisé en quatre sections, on a pu présenter la méthode (FP-LMTO) nouvellement développée avec les propriétés suivantes :

Le potentiel est traité sans aucune forme d'approximation, basé sur le type muffin-tin avec une géométrie des sphères atomiques non chevauchées et une région interstitielle.

Les résultats peuvent être améliorés en augmentant les paramètres de convergence.

Les forces sont en tant que dérivés de l'énergie totale.

L'utilisation des fonctions lissées de Hankel qui jouent le rôle des fonctions enveloppes, ces fonctions sont analytiques dans toutes les parties de l'espace et égalent les fonctions de Hankel standard pour des grands rayons.

La fonction de Hankel considérée d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{1-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de cette fonction doit être remplacé à l'intérieur de certaine sphère s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement.

La méthode est utilisée pour étudier les changements d'énergie liés aux perturbations des atomes autour de leurs sites d'équilibre.

Pour les propriétés structurales, on a pu à travers l'énergie totale, déterminer le paramètre d'équilibre, le module de compressibilité et la première dérivée de ce module. Ces résultats trouvés sont comparés à ceux des matériaux massifs et restent comme indications aux futurs calculs.

Pour ce qui est de l'étude électronique, le calcul de structure de bandes a été révélateur dans la mesure où on a pu monter la sous-estimation du gap d'énergie des méthodes ab-initio comparés aux méthodes empiriques.

L'originalité de notre étude sur les propriétés structurales et électroniques de l'alliage *PbSSe* nous a mené à prévoir l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de la technologie. Certes la méthode (FP-LMTO) dans l'approximation de la densité locale (*LDA*) sous-estime les gaps d'énergie et les paramètres d'équilibre, mais reste une méthode très efficace pour le calcul des énergies totales.