

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 chimie

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} **HAKEM Hayat**

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: chimie physique des matériaux

Sujet :

Étude des propriétés physique et le paramètre de désordre chimiques de l'alliage Cdx Zn_{1-x} Se.

Soutenu le :02-06-2016

Devant le jury:

• Mr Haouzi.A	Pr	Président
• Mr Kadari.A	MCA	Examineur
• Mr Larabi.A	MAA	Examineur
• Mr Adjadj.A	MCB	Encadreur

Dédicace

Je Dédie ce travail à Mes Parents

et Mon deuxième mère Mokhtaria Drissi .

Et à Mon Professeur Monsieur Adjadj Aze edinne

Et à Mes Frères et Soeurs

et A Ma cousine Mdérbel Asmaa,

Et Madam Regagba Zineb

et Madam Mabrek Houria et Monsieur Hebri khaled

Et tout Mes Chères 'Hocine Gaidi' et Mes proches

Hayat Hakem



Remerciements

*Mes remerciements vont tout premièrement, à **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience durant toutes ces années d'études.*

*Je tiens vraiment à exprimer ma profonde gratitude et ma reconnaissance envers **Mes Parents** de leurs soutiens moral inconditionnel et leurs encouragements tout au long de ces années d'études.*

*Je suis également profondément reconnaissant envers **Mr. Dr ADJADI Aze Eddine** qui m'a encadré et qui malgré son emploi du temps très chargé m'a consacré le temps qu'il fallait.*

*Je voudrais adresser mes remerciements aux membres de mon jury pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail de mémoire. Je remercie **Mr. Pr Haouzi** qui a présidé ce jury, **Mr. Dr A.Kadari**, **Mr. Dr. A.Larabi** pour avoir accepté d'être examinateurs de ma mémoire.*

*Mes sincères remerciements s'adressent aussi à Mon deuxième Mère **Mokhtaria Drissi** et mon petite **Walid** et **Madame Mabrek Houria** pour leur soutien pour moi dans ma réussite.*

*Je remercie ma famille de m'avoir toujours encouragé et de croire en moi et Je remercie tous **Mes amis 'Hocine Gaidi'** et **Collègues**.*

Hayat Hakem

Liste des figures

Figure. I.1 - Mailles élémentaires des structures zinc blende et würtzite définies par les 3 vecteurs primitifs a, b, c. A gauche : empilement des couches ABCA dans la direction [111] correspondant à une structure zinc blende. A droite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe C_{3v} (axe c) correspondant à une structure würtzite	11
Figure I.2- Schéma des niveaux d'énergie de deux atomes de silicium couplés (en ne tenant compte que des niveaux s et p)	12
Figure. I.3- Représentation simple de la structure de bande d'un semi-conducteur massif (en fonction du vecteur d'onde k et en ne tenant compte que des niveaux s et p)	13
.Figure. 1.4- Première zone de Brillouin d'un cristal de structure Blende et würtzite..	14
.Figure II-1 Cycle d'auto cohérence dans l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT)..	31
Figure II.2 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour l=0 (lignes continues), l=1 (tiret) et l=2 (lignes pointillées)	37
Figure II-3 La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0	39
Figure III-1 Structure cristalline zinc blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre. Les liaisons tétraédriques entre premiers voisins sont représentées.	50
Figure III-2 La courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ZnSe en utilisant la LDA.	52
Figure III-3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans les différentes phases : zinc blende, NiAs et NaCl pour le composé ZnSe LDA.	53
Figure III-4 la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ZnSe en utilisant la LDA.	54
Figure III-5 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans les différentes phases : zinc blende, NiAs et NaCl pour le composé CdSe LDA..	55
Figure III-6 Structure de bande de ZnSe et CdSe (Zinc blende) par l'approximation LDA..	58
Figure III-7 : Densité totales et partielles de ZnSe.	60
Figure III-8 : Densité totales et partielles de CdSe.	61
Figure III-9 : Super-cellule cubique de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$ pour la Concentration $x = 0.25$ (A), $x = 0.50$ (B) , $x = 0.75$ (C).	65
Figures III-10 : Variation de l'énergie totale du $Cd_xZn_{1-x}Se$ pour $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 (Zinc blende) en fonction du volume dans LDA..	66
Figure III-11 La structure de bande électronique de l'alliage semi-conducteur $Cd_{0.25}Zn_{0.75}Se$, $Cd_{0.50}Zn_{0.50}Se$ et $Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se$ au paramètre de réseau moyen par LDA.	68
Figures III-12 : Paramètre de courbure en fonction de la concentration (x) de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$	70

Liste des tableaux

Tableau. I.1 - Morceau du tableau périodique des éléments de Mendeleïv..	7
Tableau. I.2 - Données numériques du sélénure de zinc ($ZnSe : 300K$).....	8
Tableau I.3 Données numériques du sélénure de Cadmium ($CdSe : 300K$).....	9
Tableau I.4 - Electronegativité dans l'échelle de Pauling..	12
Tableau III-1 paramètres constitutifs de $ZnSe$ utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO (1 u.a= 0.529177A0 et 1Ry =13.605814ev) dans les trois structure.	51
Tableau III-2 Les paramètres du réseau a, module de rigidité B et sa dérivée B' de $ZnSe$ dans la phase Zinc Blende et Rocksalt..	52
Tableau III-3 paramètres constitutifs de $CdSe$ utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO dans les trois structure.	54
Tableau III-4 Les paramètres du réseau a, module de rigidité B et sa dérivée B' de $CdSe$ dans la phase Zinc Blende et Rocksalt.	55
Tableau III-5 Energies des transitions $\Gamma-\Gamma$, $\Gamma-X$ de semi-conducteur $ZnSe$ par la (LDA).....	57
Tableau III-6 Energies des transitions $\Gamma-\Gamma$, $\Gamma-X$ de semi-conducteur $CdSe$ par la (LDA).	57
Tableau III-7 Paramètres constitutifs de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$, utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.....	64
Tableau III-8 Les Propriétés statiques de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$: paramètre du réseau a_0 module de rigidité B_0 et sa dérivé B'_0	66
Tableau III-9 : Energie de gap de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$ en fonction du concentration x, énergie direct E_{Γ} . Γ (Ryd), énergie indirect $E_{X,\Gamma}$ (Ryd).....	67
Tableau III10 :- Energie de gap de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$ en fonction du concentration x, énergie direct E_{Γ} . Γ (Ryd), énergie indirect $E_{X,\Gamma}$ (Ryd).....	69

Liste d'abréviations

CPA	coherent potential approximation
DFT	density-functional theory
DOS	density of states
FP-LMTO	full-potential linearized Muffin-tin Orbitales (method)
GGA	generalized gradient approximation (in DFT)
HF	Hartree–Fock (approximation; method)
IR	infrared
LDA	local density approximation (in DFT)
MT	muffin-tin (geometry; sphere; approximation)
RS	rocksalt (structure)
R.T.	room temperature
VCA	virtual crystal approximation (for alloys)
WZ	wurtzite (structure)
XC	exchange-correlation (energy; potential)
ZB	zinc blende (structure)
ZC	zone-center (phonon)

Sommaire

Liste des figures.	II
Liste des tableaux.	III
Liste d'abréviations.	VI
1 Introduction générale	1
Chapitre I: Les semi-conducteur II-VI	5
Introduction	6
I.1. Semi-conducteur II-VI	6
I.2. Propriétés structurales des semi conducteurs étudiés.	10
I.1. 2. Structure électronique.	12
I.1.3:Propriétés physiques et physico-chimiques des composés II VI.....	15
I.1.4. Propriétés optiques	15
II-Théorie des alliages.....	16
II.1- Définition d'un alliage.....	16
II.1.2- Classification des alliages.....	16
II.1.3- Préparation des alliages.	17
Conclusion	18
Références	19
Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	20
Introduction	21
II-1. Équation de Schrödinger.	21
II-2. Approximation de Born-Oppenheimer	23
II-3. Les approximations basées sur la fonction d'onde	24
II-3.1. Méthodes de Hartree et de Hartree-Fock.	24
II-3.1.1. L'approximation des électrons sans interaction	24
II-3.1.2. L'approche de Hartree-Fock.	25
II-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
II-4.1. Formulation de Hohenberg-Kohn.	27
II-4.2. Description de l'approche Kohn-Sham.	29
II-4.3. Les fonctionnelles d'échange-corrélation.	30
II-4.3.1.Approximation de la densité locale (<i>LDA</i>).	31
II-4.3.2 Approximation du gradient général (<i>GGA</i>).	32
II-5. L'auto-cohérence dans les calculs	32
II.6- La méthode FP-LMTO	34
II-6.1- Introduction	34
II-6.2- Instruction de base	35
II-6.3. Fonctions de base	35
II-6.4. Sphères Muffin-tin	36
II.6.5. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions »	38
II-6.5.1. Propriétés de base	40
II-6.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées	40
II-6.5.3. Les avantage des fonctions enveloppes lisses de Hankel	41
II-6.6. La contribution d'échange et de corrélation	42
II-6.7. Les fonctions d'onde.	43
II-6.8. Calcul de la densité de charge	43
II-6.9. Augmentation LAPW et LMTO	44
II-6.10. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	45

Conclusion	47
Références	48
Chapitre III Résultat et discussions	50
III -Introduction.	51
III –1. Les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs binaires.....	52
III- 1.1. Les Propriétés structurales.	52
III-1.1.1.Séléniure de zinc $ZnSe$	53
III-1.1.2.Séléniure de cadmium $CdSe$	55
III- 1.2 Les Propriétés électroniques.	58
III- .2.1.Structure de bande.	58
III- 2.2. Les densités d'états	60
III-3. Etude de l'alliage ternaire $Cd_xZn_{1-x}Se$	64
III-3.1. Méthode de calcul	64
III-3.2. Propriétés structurales des alliages $Cd_xZn_{1-x}Se$	66
III-3.3. Propriétés électroniques de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$	69
III-3.4. Le paramètre de désordre Chimique (Bowling).	71
.Conclusion	74
Références	75
Conclusion générale	78

Introduction Générale

Introduction générale

Le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des sciences des matériaux. L'outil informatique est un moyen efficace dans la recherche des sciences des matériaux.

Dans le domaine de la technologie, l'étude des semi-conducteurs a permis de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques, couches minces fabriquées par plusieurs techniques de la croissance des couches cristalline. Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. On peut décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable.

Les chercheurs ont consacré 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. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

L'évolution rapide qu'a connue la technologie optoélectronique ces dernières temps impliquant une soif incessante à explorer de nouvelles perspectives en développant de nouveaux composés semi-conducteurs de type $A_{1-x}B_xC$. Les alliages représentent une classe importante des 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 structurales et électroniques de ces systèmes, aux cristaux semi-conducteurs mixtes où les propriétés électroniques sont ajustées par la teneur en un composant de l'alliage.

Les premières approches ont alors évidemment recherché à modéliser cette dernière à l'échelle atomique. Ceci a donné naissance à un grand nombre d'approches classiques empiriques, semi-empiriques ou ab-initio.

Cependant, si le but est de déterminer les propriétés électroniques et optiques, le cristal ne doit pas être décrit par un simple système d'atomes, mais il d'avère indispensable de tenir compte des électrons, et ainsi de traiter un système d'ions et d'électrons en interaction. Toute la difficulté réside dans le fait qu'un tel système ne peut être décrit par les lois de Newton classiques, mais il est régit par la mécanique quantique, autrement dit par l'équation de Schrödinger.

Les premières méthodes «quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients

- elles nécessitent un calcul énorme pour un solide,
- et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale

caractéristique du comportement quantique des électrons.

Ces problèmes ont put être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est basé sur les deux théorèmes de Hehoneyberg et Kohn (1964) ,où l'équation de Schrödinger est remplacé par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique. Parmi les méthodes *ab-initio* les plus connues est les plus utilisé on citera en premier lieu, la méthode Linéaire des orbitale Muffin –tin (FP-LMTO), ou nous avons choisis et étudier le matériau ternaire $Cd_xZn_{1-x}Se$, Constitué de deux mélanges $CdSe$ et le $ZnSe$ qui font partie de la famille II-VI du tableau périodique, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F43m$.

Le but de ce travail est d'étudié les propriétés structurales et électroniques de composés binaires $CdSe$, $ZnSe$ dans la phase zinc-blende , puis de décrire la courbure selon les concentrations ($x=0.25$, $x=0.5$, $x=0.75$) de l'alliage $Cd_xZn_{x-1}Se$ par la méthode Linéaire Muffin Tin Orbitale FP-LMTO, basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et en utilisant l'approximation de la densité local (LDA).

Cette mémoire s'articule en trois chapitres, le Premier offre un aperçu sur les concepts généraux sur les matériaux semi-conducteurs hôtes II-VI, leurs caractéristiques

physiques et géométriques selon leur domaine d'application qui vont nous faire comprendre l'origine de la bande interdite.

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

La méthode full potentiel linéaire muffin-tin orbital (*FPLMTO*) est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de *Kohn-Sham* dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire.

Le troisième chapitre nous avons, après avoir résolu l'équation de Schrödinger, déterminé les énergies et les fonctions d'ondes. Les valeurs des énergies ont été utilisées pour la détermination de la structure de bandes des composés semi-conducteurs, tandis que les coefficients des fonctions d'ondes ont été pour le calcul de la densité de charge. La connaissance des densités de charge dans les solides revêt un intérêt primordial et fondamental en sciences des matériaux. Nous apportons d'abord des précisions sur un ensemble de méthodes et d'approximations utilisées. Dans ce but, nous explorons ensuite les différentes propriétés de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$ ainsi que les paramètres de courbures (Bowling), l'effet de désordre et du substrat par l'introduction d'un potentiel effectif du désordre dans l'approximation du cristal virtuel VCA. Les masses effectives ont été calculées par le moyen de calculs *ab-initio*. Nous utilisons dans ce cas le code *FPLMTO* puis nous analysons les résultats obtenus. Finalement nous clôturons notre mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I

Les semi-conducteurs II-VI

Introduction

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

Les matériaux semi-conducteurs à large gap est très important pour les applications dans les domaines de la technologie des dispositifs optiques, tels que la visualisation à haute densité optique, conducteurs transparents, appareils laser à semi-conducteurs, cellules solaires, et ainsi de suite sont considérés comme des dérivés de ces matériaux. La technologie de conception d'un dispositif principale est aujourd'hui très recherché, car il nous libère de l'énorme travail d'essais et d'erreurs et nous aide à créer des dispositifs attractifs à moindre coût.

Les matériaux des semi-conducteurs II-VI attirent beaucoup l'attention en raison de leur potentiel technologique. Applications gamme de dispositifs optoélectroniques tels que diodes électroluminescentes [1,2], les cellules solaires [3,4], affiche [5,6], les cellules photovoltaïques [7,8] pour tags luminescence biologiques [9-10]. Afin de comprendre les phénomènes liés à la conception pour cibler les meilleurs matériaux, nous avons besoin de mieux comprendre les propriétés électroniques et structurales de ces matériaux par l'analyse théoriques. Un certain nombre de calculs de premiers principes ont été réalisés pour étudier des composés semi-conducteurs II-VI, tel que CdSe [11-12], ZnSe [13-14], et ZnS [15-16, 17-18].

Parmi eux, les points quantiques CdSe à attirer beaucoup attention en raison de leur taille d'émission accordables dans la visible gamme. Les résultats quantiques des émissions de taille réglable confinent l'effet. Et dans d'autres domaines d'applications réussies comprennent la photo-détecteurs, amplificateurs de lumière, lasers, photo de capteurs électrochimiques de gaz pour la détection de l'oxygène, etc [19].

Ce matériau est caractérisé par différents degrés de liaison covalente, ionique et métalliques, et ils cristallisent dans différentes structures cristallines (tels que le zinc-blende et wurtzite).

Séléniure de zinc $ZnSe$ est le matériau le plus populaire pour les applications infrarouges en raison de la portée de transmission très large couvrant 0,6 à 22 μm de dépôt chimique en phase vapeur.

$ZnSe$ matériau de haute qualité optique est utilisé pour la fabrication de composants optiques (fenêtres, miroirs, lentilles) pour les lasers haute puissance IR. Il est utilisé pour former les diodes électroluminescentes et de diodes lasers. Il émet une lumière bleue caractérisée par :

- faible absorption dans l'extrémité rouge du spectre visible
- Pas hygroscopique
- Assez stable dans l'environnement de laboratoire

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques (Tableau I. 1) [20].

GROUP II	GROUP III	GROUP IV	GROUP V	GROUP VI
	B	C	N	O
Mg	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te
Hg	Tl			

II-VI

Tableau I.1 : Morceau du tableau périodique des éléments de Mendeleïv.[5]

Les semi-conducteurs du type II-VI objet de cette étude sont ceux de la famille des sélénures à savoir le CdSe et le ZnSe. Ces composés ne possèdent que 2 électrons de valence de l'élément Cd ou Zn sur leur dernière orbitale s contre 4 sur les orbitales s et p de l'élément IV le sélénium Se. La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus, une part ionique non négligeable

due à la différence de la nature chimique entre le cation (Zn, Cd) et l'anion (Se) très électronégatif [21].

Les tableaux (I-2) et (I-3) donne quelques propriétés des composés II-VI. Dans chaque composé ayant le même cation, nous observons une forte dépendance des propriétés du numéro atomique de l'anion. Quand le numéro atomique augmente, le paramètre du réseau augmente et la force de liaison diminue. Dans chaque composé nous observons une diminution de la chaleur d'atomisation, du gap d'énergie, et du point de fusion. Ces changements sont directement liés à la nature de la liaison.

désignation	Symbole	Valeurs
Mobilité des électrons	μ_n	500 $\text{Cm}^2/\text{V.S}$
Mobilité des trous	μ_p	30 $\text{Cm}^2/\text{V.S}$
Vitesse de saturation des électrons	v_{sn}	—
Constante diélectrique relative (La permittivité)	ϵ_r	9.1
Conductivité thermique	λ	0.18 $\text{cm}^{-1}.\text{°C}^{-1}$
Chaleur spécifique	C	0.356 $\text{J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$
Coefficient de dilation linéaire	α_l	$7.6.10^{-6}$
Indice de réfraction	n_x	2.5
Température de fusion	T_f	1515
La masse effective d'électron	m_n^*	0.21
La masse effective de trou	m_p^*	0.60
Chaleur d'atomisation		66.0(kcal/g.atom)
Différence des électronegativités		0.8
Polarité [22]		0.72
Métallicité [22]		0.53

Tableau I-2 : Données numériques du sélénure de zinc (ZnSe :300K).

désignation	Symbole	Valeurs
Mobilité des électrons	μ_n	720 $\text{Cm}^2/\text{V.S}$
Mobilité des trous	μ_p	75 $\text{Cm}^2/\text{V.S}$
Vitesse de saturation des électrons	v_{sn}	– Non-déterminé
Constante diélectrique relative (La permittivité)	ϵ_r	10.2
Conductivité thermique	λ	–
Chaleur spécifique	C	–
Coefficient de dilation linéaire	α_l	–
Indice de réfraction	n_x	2.5
Température de fusion	T_f	1258 ^o C
La masse effective d'électron	m_n^*	0.13
La masse effective de trou	m_p^*	0.45
Chaleur d'atomisation		66.0(kcal/g.atom)
Différence des électronégativités		0.8
Polarité [22]		0.72
Métallicité [22]		0.53

Tableau I-3: Données numériques du sélénure de Cadmium (CdSe :300K).

Les Semi-conducteurs II-VI et leurs hétéro-structures sont bien connus pour former des alliages ternaires et quaternaires avec une bande interdite fondamentale direct sur la plupart de la gamme de composition de l'alliage avec des coefficients d'absorption, qui peuvent être utilisés comme matériaux pour fabrication de minces photovoltaïques hétérojonctions film (PV). Les écarts d'énergie principale du ternaire et ou quaternaire alliages semi-conducteurs II-VI peuvent couvrir différents spectres de la lumière sur toute la composition et les paramètres réseau peuvent être adaptées de manière indépendante pour fabriquer des dispositifs photovoltaïques sur réseau approprié, convenant substrats [23]. Utilisation des alliages semi-conducteurs II-VI pour les applications dispositif nécessite:

- un meilleur contrôle des conditions de traitement et les paramètres au cours de la croissance matérielle et la fabrication de dispositifs.
- la modélisation fiable et précise et la simulation des propriétés structurales, électroniques et optiques des hétéro structurés comme un fonction de la déformation d'interface et de la composition [24].

Intensification de la recherche expérimentale et théorique pour un meilleur contrôle de la croissance ainsi que les paramètres du procédé de fabrication ont subit une amélioration certaine dans l'utilisation des composés II-VI .

I.1. Propriétés structurales des semi conducteurs étudiés :

Les semi conducteurs II-VI ont généralement des structures cristallisées de compacité maximale soit cubique (type zinc blende), soit hexagonale (type wurtzite).

le composé ZnSe cristallisé dans la phase zinc blende [25–26] tandis que CdSe peut avoir deux structure Zinc blende et Wurtzite, les études théorique indiquent que le composé *CdSe* est stable dans les deux structure [27,28–29]. La plus stable est la sphalérite. Celle-ci se transforme en structure hexagonale dès que la température atteint 1020⁰ C [30].

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent dans la structure zinc blende et/ou würtzite. Ces deux types de structure sont formés de l'empilement de plans d'anions et de cations successifs de maille hexagonale. Cette structure permet des liaisons *sp*³ de symétrie tétraédrique caractéristiques des liaisons covalentes des semi-conducteurs. Les semi-conducteurs II-VI sont formés d'anions A²⁻ (A=O, S, Se, Te) et de cations B²⁺ (B=Zn, Cd, Hg). Les composés ZnA et CdA sont semi-conducteurs et HgA est un semi-métal. On limitera l'étude aux composés à base de Zn. La structure zinc blende est constituée d'un empilement de couches de type ABCABCA... (La couche C étant une couche d'anions tournée de 60 degrés par rapport à l'axe c) et la structure würtzite d'un empilement de type ABABAB... comme le montre la figure I.2. Cette différence d'empilement implique une différence des anions premiers voisins autour d'un cation donné (et vice-versa). Il y a 12 premiers voisins identiques pour la structure zinc blende et deux types de premiers voisins pour la structure würtzite, chacun au nombre

de 6. ZnS et ZnSe possèdent les deux phases stables à température ambiante. ZnS, ZnSe et ZnTe cristallisent dans la structure zinc blende (groupe d'espace Fb43M). ZnO, ZnS et ZnSe cristallisent dans la structure hexagonale würtzite (groupe d'espace P63mc).

L'ionicité diminue dans la série ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe comme le montre la diminution de la différence d'électronégativité dans la série de 1.1 eV à 0.4 eV dans l'échelle de Pauling (tableau. I.4). Cette baisse d'électronégativité est visible par la diminution du transfert de charge sur les sites des anions et des cations formant le semi-conducteur II-VI.

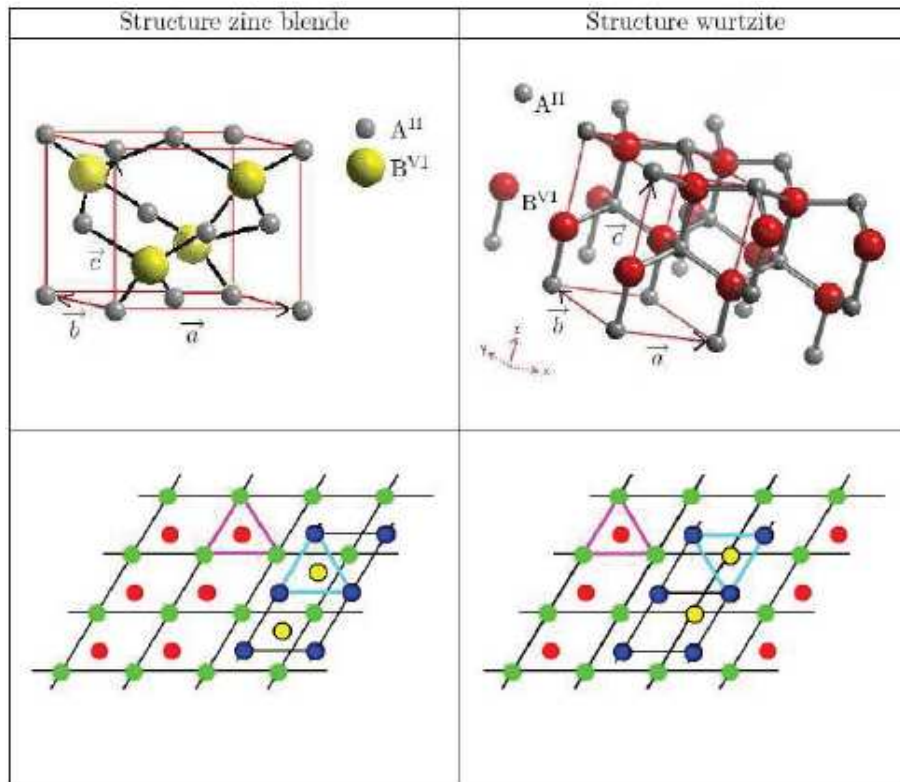


Figure. I.1 - Mailles élémentaires des structures zinc blende et würtzite définies par les 3 vecteurs primitifs a , b , c . A gauche : empilement des couches ABCA dans la direction $[111]$ correspondant à une structure zinc blende. A droite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe C_{3v} (axe c) correspondant à une structure würtzite.[13]

Atome	Zn	Cd	Hg	O	S	Se	Te
E[eV]	1.6	1.7	1.9	3.5	2.5	2.4	2.1

Tableau.I.4 - Electronégativité dans l'échelle de Pauling.

I.1. 2. Structure électronique

Les composés ZnO , ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$ sont des semi-conducteurs à gap direct. La bande de conduction est constituée principalement des orbitales $4s$ et $4p$ du Zn et appartient à la représentation a_1 du groupe de symétrie tétraédrique T_d . La bande de valence est constituée des orbitales ns np de l'anion ($n=2, 3, 4, 5$ pour O, S, Se, Te) et appartient à la représentation t_2 pour les composés zinc blende comme $ZnTe$. Pour ZnO de structure würtzite, la bande de valence subit un splitting supplémentaire dû à la distorsion trigonale en deux niveaux de symétrie a_1 et e respectivement.

La structure électronique d'un semi-conducteur massif présente une décomposition des énergies accessibles aux électrons sous forme de bandes. Pour expliquer l'existence de ces bandes, il faut revenir au couplage entre deux atomes. Par exemple prenons deux atomes identiques possédant chacun quatre électrons de valence telle que l'atome de silicium. Le couplage de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence, crée des orbitales de type s et p (liantes et anti liantes) (Figure I-3).

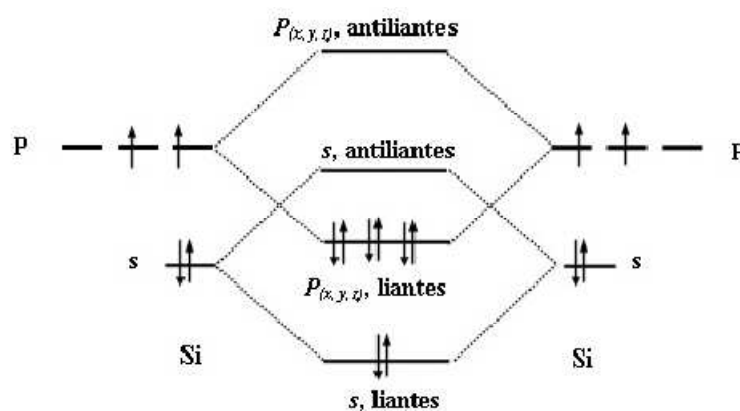


Figure I.2- Schéma des niveaux d'énergie de deux atomes de silicium couplés (en ne tenant compte que des niveaux s et p).[27]

Lors de la formation d'un cristal, l'interaction pour un grand nombre d'atomes (entre ces orbitales (s , px , py , pz)) donne naissance aux bandes d'énergie (Figure I-4).

Ainsi, la bande de valence est essentiellement constituée d'orbitales p liantes et la bande de conduction d'orbitales s anti liantes. Entre ces deux bandes apparaît une bande interdite de largeur énergétique E_g aussi appelée gap du semi-conducteur. Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin [28]. Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI [29]. La prise en compte du spin 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. Les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_{so} (figure I.4) [30]. Ceux sont finalement les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite. Quant à la bande de valence, Γ_8 , elle se compose de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes).

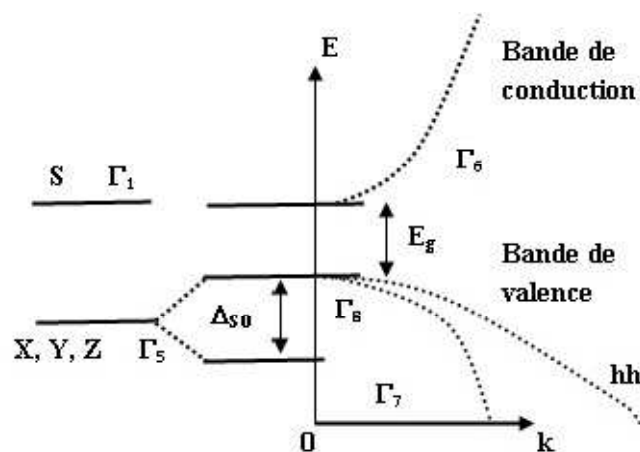


Figure. I.3- Représentation simple de la structure de bande d'un semi-conducteur massif (en fonction du vecteur d'onde k et en ne tenant compte que des niveaux s et p).[74]

La structure de bandes des semi-conducteurs II-VI est caractérisée par un écart en énergie entre la bande de conduction et la bande de valence appelée bande interdite ou gap. Plus cet écart est important, plus le matériau est isolant. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

L'apport énergétique nécessaire à la transition est le plus souvent fourni par un photon ou par une excitation électrique. Inversement, ce gap équivaut à l'énergie du photon émis par le système lors de la recombinaison d'un électron et d'un trou. C'est sur ces transitions que sont basés les systèmes d'émission ou de détection de photons (diodes, laser ou photo- détecteurs). L'étude des propriétés des composés II-VI se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure zinc-blende. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (figure I-4). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie. Les bandes d'énergies des composés II-VI possèdent en général un gap dit direct car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont pour un même point k de la zone de Brillouin, en fait, au point Γ . Un gap direct favorise les phénomènes de recombinaisons des porteurs par émission de photons et donc est à la base de l'intérêt de ces matériaux pour l'optoélectronique. La largeur de cette bande interdite directe varie en fonction de la composition des alliages.

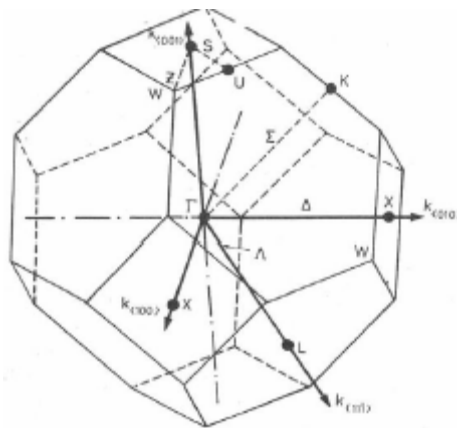
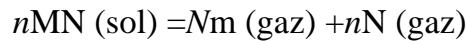


Figure I-4: Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de hautes symétrie. [23].

I.1.3. Propriétés physiques et physico-chimiques des composés II-VI :

Les composés II-VI se caractérisent par des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur plus petites ceci est dû à la différence des propriétés de leurs éléments constituant ; ces matériaux se dissocient par augmentation de température selon l'équation d'équilibre générale :



Des recherches [5] ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atomes et de molécules des éléments constitutants, et que la vapeur des éléments du groupe VI est essentiellement composée des molécules diatomiques [1]. Les pressions de vapeur partielles des constituants M(II) et N(VI) sont reliées entre elles par l'équation :

$$K_p = P_M^n P_N^n$$

Où K_p est la constante d'équilibre de la réaction.

I.1.4. Propriétés optiques

Les semi-conducteurs II-VI ont été très étudiés, tout d'abord pour leur intérêt dans le domaine des détecteurs pour les détecteurs infrarouges, pour les détecteurs de rayon X. Par ailleurs ils ont suscité beaucoup d'intérêt en recherche fondamentale dans plusieurs domaines. Les matériaux II-VI restent d'actualité pour plusieurs raisons. Sous forme de nanocristaux, ces matériaux à grand gap présentent un grand intérêt pour la réalisation des dispositifs électroluminescents. Ils présentent aussi des caractéristiques très importantes leur permettant d'être des candidats pour la conversion photovoltaïque et l'optoélectronique dans le visible. Ils forment une classe de matériaux dont le gap varie de 3.84 eV (ZnSe) à 1.44 eV (CdSe) à la température ambiante. Leurs attraits résident dans leurs forts coefficients d'absorption ainsi que leurs faibles coûts de production.

II-Théorie des alliages

II.1- Définition d'un alliage.

Le terme alliage désigne un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme était réservé durant une bonne période aux métaux, cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. Un alliage est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et optoélectroniques.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologistes a contribué efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages métalliques.

II.1.2- Classification des alliages.

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

Les alliages métalliques se classent suivant le nombre de constituants dans l'alliage binaire de la forme AB. Alliage ternaire si deux éléments binaires AB et AC sont associés, le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit

- Un alliage ternaire anionique
- Un alliage ternaire cationique

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x .

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

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

II.1.3- Préparation des alliages.

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

- L'épitaxie en Phase Liquide LPE.
- L'épitaxie en Phase Vapeur VPE.
- La Déposition Chimique de la Vapeur Métallo-Organique MOCVD.
- La Déposition Chimique de la Vapeur Métallo-Organique à Faible Pression LP.MOCVD.
- L'épitaxie par Jet Moléculaire MBE

Conclusion

Dans le premier chapitre, nous avons regroupé quelques propriétés générales des matériaux binaires que nous allons étudier et les caractéristiques de ces matériaux en insistant spécialement les propriétés des structures électroniques.

Référence :

- [1] S. Coe, et al., Nature 420 (2002) 800.
- [2] N. Tessler, et al., Science 295 (2002) 1506.
- [3] D. Gal, et al., Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3135.
- [4] W.U. Huynh, et al., Science 295 (2002) 2425.
- [5] V.L. Colvin, et al., Nature 370 (1994) 354.
- [6] B.O. Dabbousi, et al., Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 1316.
- [7] B. O'Regan, et al., Nature 353 (1991) 737.
- [8] N.C. Greenham, et al., Synth. Met. 84 (1997) 545.
- [9] C.G. Van de Walle (Ed.), Wide-band-gap Semiconductors, North Holland, Amsterdam, 1993 (also published as Physica B 185, 1 (1993)).
- [10] J.K. Jaiswal, et al., Nat. Biotechnol. 21 (2003) 47.
- [11] P. Schroëer, et al., Phys. Rev. B 48 (1993) 18264
- [12] J.L.P. Hughes, et al., Phys. Rev. B 58 (1998) 7761.
- [13] M.-Z. Huang, et al., Phys. Rev. B 47 (1993) 9449
- [14] M. Oshikiri, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 2113.
- [15] Y.-N. Xu, et al., Phys. Rev. B 48 (1993) 4335.
- [16] S.-H. Wei, et al., Phys. Rev. B 60 (1999) 5404.
- [17] C.S. Wang, et al., Phys. Rev. B 24 (1981) 3393.
- [18] P. Schroëer, et al., Phys. Rev. B 47 (1993) 6971
- [19] S. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 62 (2000) 6944.
- [20] P.Baranki, V.Klotchkov, I.Potykévitsh, □Electronique des semi-conducteurs □. 2éme partie, Edition de Moscou (1978).
- [21] Vincent HUARD, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2000).
- [22] N. E. Christensen, S. Satpathy and Z. Pawlowska, Phys. Rev. B36, 1032 (1987).
- [23] E-MRS Proceeding: Symposium D. Journal of Thin Film Solids 516 (2008).
- [24] H. Morkoç, H. Ünlü, G. Ji, Principles & Technology of MODFETs, Vols. 1&2, Wiley, 1991.
- [25] M. Durandurdu, J. Phys. Chem. Solids 70 (2009) 645.
- [26] S. Cui, H. Hu, W. Feng, X. Chen, Z. Feng, J. Alloys Compd. 472 (2009) 294.
- [27] K. Wright, J.D. Gale, Phys. Rev. B 70 (2004) 035211.
- [28] Su.-H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 62 (2000) 6944
- [29] Y. Al-Douri, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 625
- [30] J. Nanda, D.D. Sarma, N. Chandrasekharan, G. Hodes Chem. Mater. 12 (2000) 1018.

Chapitre II

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

En physique comme en toute autre science, la logique seule ne règne pas, il y a aussi la raison.

*Max Planck
1858-1947*

Introduction :

L'objectif des études *ab-initio* est donc triple : aider à comprendre les données expérimentales, servir de guide pour l'expérimentation et faire des prédictions pour des nouveaux matériaux. Dans ce deuxième chapitre, nous expliquerons comment la fonction d'onde électronique peut être calculée dans le cas d'un système appelé cristal. Le modèle à particules indépendantes sera utilisé et les orbitales cristallines seront obtenues par une méthode dite *ab initio* Hartree-Fock. Nous utiliserons aussi la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer l'énergie de l'état fondamental des systèmes étudiés. Nous détaillons ensuite les différents niveaux d'approximations physiques (approximation de Born et Oppenheimer, expression approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation) et numériques (échantillonnage de la zone de Brillouin, énergie de coupure) qui sont nécessaires pour pouvoir étudier l'état fondamental d'un solide périodique qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin, nous présentons brièvement son implémentation dans un code FP LMTO (full potentiel liniaire muffin-tin orbital) en insistant sur les paramètres contrôlant la précision des résultats.

II-1. Équation de Schrödinger

La caractérisation des propriétés d'un matériau est une conséquence directe des fonctions d'ondes, états quantiques et niveaux d'énergie qui peuvent occuper les électrons d'un solide.

L'étude quantique d'un système soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (1.1)$$

où H est l'opérateur Hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde, et E est l'énergie totale du système.

Les valeurs propres de cette équation ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïde. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger.

$$H = T_{nu} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu} + V_{nu-nu} + V_{ext} \quad (1.2)$$

avec, en notant \mathbf{R}_j la position du $j^{\text{ème}}$ nucléon et \mathbf{r}_k celle du $k^{\text{ème}}$ électron :

- $T_{nu} = -\sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{R_j}^2$: terme cinétique nucléaire ;
- $T_{el} = -\sum_k \frac{1}{2m_e} \nabla_{r_k}^2$: terme cinétique électronique ;
- $V_{nu-nu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|}$: interaction coulombienne entre nucléons ;
- $V_{el-el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k>k'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|}$: interaction coulombienne entre électrons ;
- $V_{el-nu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,k} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_j|}$: interaction coulombienne électron-nucléon ;
- V_{ext} : potentiel extérieur éventuel, supposé nul dans la suite.

La recherche des états stationnaires conduit alors à l'équation aux valeurs propres

$$H\Psi = (T_{nu} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu} + V_{nu-nu})\Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

La fonction d'onde dépend des degrés de liberté des nucléons $\{\mathbf{R}\} = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$ et de ceux des électrons $\{\mathbf{r}\} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n\}$. En supposant qu'on la connaisse exactement, on peut en principe déterminer toutes les propriétés du système, en particulier son énergie

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.4)$$

L'un des problèmes principaux de la théorie microscopique de la matière condensée consiste à résoudre cette équation pour un ensemble de particules en interaction : les noyaux, particules lourdes chargées positivement, et les électrons, particules légères chargées négativement.

II-2. Approximation de Born-Oppenheimer

Dans un premiers temps, on ne considère que les termes du Hamiltonien contenant des variables électroniques. La fonction d'onde électronique est solution de l'équation aux valeurs propres

$$(T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu})\Psi_{el}(\{r\}, \{R\}) = E_{el}(\{r\}, \{R\})\Psi_{el}(\{r\}, \{R\}) \quad (1.5)$$

Pour une position $\{R\} = \{R_1, \dots, R_N\}$ des nucléons à l'instant t , on développe la fonction d'onde, en notant α les états électroniques et β les états nucléaires, sous la forme

$$\Psi(\{r\}, \{R\}) = \sum_{\alpha} \Psi_{nu,\alpha}(\{R\})\Psi_{el,\alpha}(\{r\}, \{R\}) \quad (1.6)$$

En multipliant à gauche l'équation (1.3) par $\Psi_{el,\alpha}^*$ et en intégrant sur les degrés de liberté électroniques, on obtient l'équation de Schrödinger pour les états nucléaires

$$[T_{nu} + V_{nu-nu} + E_{el}] \Psi_{nu,\alpha} + (\Delta H_1 + \Delta H_2) \Psi_{nu,\alpha} = E_{tot} \Psi_{nu,\alpha} \quad (1.7)$$

Avec

$$\Delta H_1 = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int \Psi_{el,\alpha}^* (\nabla_{R_j}^2 \Psi_{el,\alpha}) d\tau$$

et

$$\Delta H_2 = - \sum_j \frac{\hbar^2}{M_j} (\int \Psi_{el,\alpha}^* (\nabla_{R_j} \Psi_{el,\alpha}) d\tau) \nabla_{R_j} \quad (1.8)$$

Le terme $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ couple les états électroniques aux états vibrationnels.

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] consiste à le négliger dans l'équation (1.7) : on peut en effet montrer qu'il se comporte en $m/M_j \ll 1$ par rapport aux autres termes du hamiltonien : les électrons sont en effet beaucoup plus légers que les nucléons. Cette approximation est utilisée pour déterminer la structure électronique et vibrationnelle des systèmes étudiés. Les électrons et les nucléons sont découplés. L'énergie totale du système se

décompose en une partie purement nucléaire et une partie électronique. On l'écrit sous la forme

$$E_{tot} = E(\{R\}) = E_{nu}(\{R\}) + E_{el}(\{R\}) \quad (1.9)$$

On parle pour le terme potentiel de l'énergie totale de surface d'énergie potentiel de Born-Oppenheimer. On peut noter que :

- Le terme V_{nu-nu} ne dépend que de la position des nucléons et n'agit pas sur les niveaux électroniques : pour une question fixée des nucléons, il est donc constant.
- Le terme $V_{él-nu}$ est vu par les électrons comme un potentiel fixe, que l'on peut considérer comme extérieur.

II-3. Les approximations basées sur la fonction d'onde

II-3.1 Méthodes de Hartree et de Hartree-Fock

II-3.1.1. L'approximation des électrons sans interaction

En l'absence du terme d'interaction électron-électron, le hamiltonien se réécrit comme une somme de termes monoélectroniques. L'approche développée par Hartree [3] consiste à modéliser l'interaction de coulomb par un potentiel effectif $V_{Hartree}$ agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons, défini par

$$V_{Hartree} = \sum_j \int dr \psi_j(r) \psi_j^*(r) \frac{1}{|r'-r|} \quad (1.10)$$

et à écrire la fonction d'onde comme le produit de fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\Psi(r) = \prod_{i=1}^{N_{él}} \psi_i(r) \quad (1.11)$$

Chaque fonction d'onde monoélectronique est alors solution de

$$H_{eff} \psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Hartree}(r) + V_{ext} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.12)$$

Le potentiel de Hartree dépendant l'orbitale ψ_i , la résolution de l'équation (1.12) doit se faire de manière auto-cohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les n premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction.

II-3.1.2. L'approche de Hartree-Fock

Appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [4,5], on ne fait aucune approximation sur le hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater [6]

$$\Psi_{el}(\{r\}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

ce qui est la façon la plus simple de respecter le principe d'exclusion de Pauli [7]. La fonction d'onde étant normalisée, on peut montrer que l'énergie s'écrit

$$E_{HF}(r) = \langle \Psi_{el}(\{r\}) | H | \Psi_{el}(\{r\}) \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.14)$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} H_i = \int dr \psi_i(r)^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{el-nu}(r) + V_{ext}(r) \right] \psi_i(r) \\ J_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i(r) \psi_i^*(r) \frac{1}{|r'-r|} \psi_j^*(r') \psi_j(r') \\ K_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i^*(r) \psi_j(r) \frac{1}{|r'-r|} \psi_i(r') \psi_j^*(r') \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{array} \right. \quad (1.15)$$

Le terme J_{ij} est l'intégrale de coulomb, déjà présent dans l'approche de Hartree, tandis que K_{ij} est l'intégrale d'échange ou terme de Fock [8], qui découle de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde ψ_i

Pour déterminer les fonctions (r) , on utilise le principe de minimisation de Rayleigh-Ritz pour l'énergie $E_{HF}(r)$, avec comme contrainte la normalisation des fonctions d'onde

$$\delta \left(E_{HF}(r) - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \right) = 0 \quad (1.16)$$

Par une transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange λ_{ij} , ce qui conduit aux équations monoélectroniques de Fock

$$\left[T_{el} + V_{el-nu} + V_{Hartree} + V_{Fock}(\{\psi(r)\}) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.17)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{Hartree} = \sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}')^* \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\ V_{Fock} = - \left[\sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_j(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')^* \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] \frac{\psi_j(\mathbf{r})}{\psi_i(\mathbf{r})} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{array} \right. \quad (1.18)$$

ou l'on identifie le paramètre de Lagrange ε_i à une énergie à un électron. Cet ensemble d'équations est auto-cohérent (entre le terme de Hartree et le terme de Fock).

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on dispose donc jusqu'ici d'une méthode d'approximation de la fonction d'onde, cherchant à prendre en compte du mieux possible les effets physiques pour se ramener à un problème mono-électronique que l'on sait a priori mieux résoudre. Cependant on a pu constater que l'on est vite limité via cette approche.

II-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'utilisation de la densité comme variable en lieu et place de la fonction d'onde a été suggérée par Thomas et Fermi en 1927 [10,11] qui ont proposé de modéliser le terme cinétique de l'équation de Schrödinger par une fonctionnelle particulière explicite de la densité. Cette approche pose quelques problèmes majeurs (elle ne permet pas d'expliquer la liaison covalente par exemple) : plusieurs extensions ont donc été proposées, mais elles ont toutes l'inconvénient de rajouter des termes au fur et à mesure des approximations successives considérées (souci déjà présent dans l'approche de Hartree-Fock). Néanmoins, utiliser la

densité conduit à des résolutions plus simples que dans le cas de la fonction d'onde. L'approche de Hohenberg et Kohn [12] a permis de fixer un cadre de travail rigoureux permettant de s'affranchir de toute approximation.

II-4.1 Formulation de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn établis en 1964.

La densité comme variable naturelle

La densité électronique, définie pour un système à N électrons par

$$n(r) = 2N \int dr_1 \dots \int dr_{n-1} \psi^*(r_1, \dots, r_{n-1}, r) \psi(r_1, \dots, r_{n-1}, r) \quad (1.19)$$

ne dépend que des trois paramètres de position $r = (x, y, z)$. L'intérêt de l'approche de Hohenberg-Kohn est de prouver que la densité électronique est une variable pertinente dont la connaissance suffit à déterminer les propriétés du système dans son état fondamental, ce dont on peut initialement douter vue la complexité de la fonction d'onde à N-corps. Cette approche est basée sur les théorèmes suivants.

Théorème 1 *La densité électronique $n(r)$ associée au niveau fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ (le terme V_{ext} correspond au potentiel V_{el-nu} de l'équation (1.2) détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel.*

Ce théorème repose uniquement sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental. Soit $n(r)$ la densité électronique du système dans son état fondamental soumis à un potentiel extérieur $V_1(r)$. On lui associe la fonction d'onde Ψ_1 et l'énergie E_1 :

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle = \int V_1(r) n(r) dr + \langle \Psi_1 | T_{el} + V_{el-el} | \Psi_1 \rangle \quad (1.20)$$

Supposons l'existence d'un second potentiel $V_2(r) \neq V_1(r) + C^{te}$, associé à un état fondamental Ψ_2 , donnant la même densité $n(r)$. L'énergie associée s'écrit :

$$E_2 = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle = \int V_2(r) n(r) dr + \langle \Psi_2 | T_{el} + V_{el-el} | \Psi_2 \rangle \quad (1.21)$$

L'état Ψ_1 étant supposé non dégénéré, le principe de minimisation de l'énergie de Rayleigh-Ritz conduit à

$$E_2 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int (V_1(r) - V_2(r))n(r) dr \quad (1.22)$$

De même

$$E_2 \leq E_1 + \int (V_2(r) - V_1(r))n(r) dr \quad (1.23)$$

En sommant les équations 1.22 et 1.23, on obtient la contradiction

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2$$

L'hypothèse d'existence d'un second potentiel $V_2(r) + C^{te}$ conduisent à la même densité électronique est donc absurde, et la densité électronique associée au niveau fondamental détermine donc de façon unique le potentiel d'interaction.

On peut donc définir une fonctionnelle universelle de la densité électronique $F_{HK}[n]$ dite fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, telle que l'énergie électronique s'écrive :

$$E[n] = F_{HK}[n] + \langle \Psi | V_{ext}(r) | \Psi \rangle \quad \text{où} \quad F_{HK}[n] = T_{el} + V_{el-el} \quad (1.24)$$

Théorème 2 *Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[n]$, et la densité qui minimise ce fonctionnel est la densité du fondamental $n_0(r)$.*

Ce théorème n'est là encore qu'une application du principe de minimisation de l'énergie. Pour une densité électronique test \tilde{n} et en notant n_0 la densité du niveau fondamental, le principe variationnel revient à écrire

$$E[\tilde{n}] \geq E[n_0] \quad (1.25)$$

Il est à noter que, dans cette formulation, la densité test \tilde{n} doit nécessairement provenir d'une fonction d'onde antisymétrique correspondant à l'état d'un hamiltonien avec un certain potentiel v . On dit que \tilde{n} doit être v -représentable.

À partir de la densité, on peut déduire $V_{ext}(r)$ et décrire toutes les propriétés du niveau fondamental du système, en particulier son énergie et donc toutes les grandeurs dérivées associées. La fonctionnelle $F_{HK}[n]$ n'est pas connue de façon explicite.

II-4.2 Description de l'approche Kohn-Sham

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel.

La fonctionnelle $E[n]$ se réduit à l'énergie cinétique, pour un système sans interaction. Cependant, on ne sait pas l'exprimer comme fonctionnelle de la densité. Par contre, on sait très bien l'écrire en absence d'interaction sur une base d'états électroniques à un corps ($\{\phi_i\}$)

$$T_0[\{\phi_i\}] = -\sum_i \langle \phi_i | \frac{\nabla_i^2}{2} | \phi_i \rangle \quad (1.26)$$

Cette idée est la base de l'ansatz de Kohn-Sham [13] : on suppose qu'il existe un système, dit système auxiliaire, d'électrons non-interagissant soumis à un potentiel extérieur V_{aux} tel qu'il ait la même densité électronique que le système réel. Par application du théorème de Hohenberg-Kohn, ce potentiel auxiliaire est défini de façon unique. La densité électronique peut alors s'identifier de façon exacte à la somme sur les états occupés

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\phi_i|^2 \quad (1.27)$$

La modification du terme cinétique dans l'énergie permet de répondre exactement la même méthode de résolution que dans l'approche de Hartree-Fock : le niveau d'énergie fondamental est obtenu par minimisation sous la contrainte d'orthonormalisation des états propres de Kohn-Sham :

$$\delta \left(E_{KS}(r) - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \right) = 0 \quad (1.28)$$

On obtient alors les équations dites de Kohn-Sham, qui sont rigoureuses que les équations mono-électroniques de Fock, puisqu'ici la fonctionnelle de l'énergie est exacte (à l'hypothèse de l'existence du système auxiliaire près) :

$$H_{KS} \phi_i = (T_0 + V_{KS}(r)) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (1.29)$$

où

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J[n(r)]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)}$$

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (1.30)$$

Le terme $J[n] = \sum_{ij} J_{ij} = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr$ (1.31)

est le terme classique de Hatree introduit en 1.16.

Le terme $v_{xc}(r) = \delta E_{xc}[n(r)] / \delta n(r)$ (1.32)

est appelé potentiel d'échange-corrélation. À ce stade, on sait juste qu'il peut en théorie s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité.

Enfin, $v(r)$ est le potentiel extérieur, qui se limite ici à l'interaction Colombienne électron-nucléon $v_{el-nu}(r)$.

Les équations 1.27 et 1.29 constituent les équations de Kohn-Sham. Cet ensemble est auto-cohérent, la densité étant fonction des états propres, eux même solution d'une équation dépendant de la densité.

On peut alors expliciter les différentes contributions à l'énergie électronique

$$E_{el}[n] = F_{KS}[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr + E_{xc}[n] + \int v_{el-nu}(r)n(r) dr \quad (1.33)$$

Soit, pour l'énergie totale du système, en utilisant l'équation 1.9,

$$E[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr + E_{xc}[n] + \int v_{el-nu}(r)n(r) dr + E_{nu}(\{R\}) \quad (1.34)$$

À supposer que le terme d'échange-corrélation soit parfaitement déterminé, on peut proposer une méthode de résolution itérative des équations de Kohn-Sham : partant d'orbitales test, on calcule la densité électronique et le potentiel associé. Puis on résout les équations de Kohn-Sham, ce qui permet de calculer une nouvelle densité que l'on compare à la première. On réitère ce processus de façon auto-cohérente jusqu'à atteindre un critère de convergence donné (par exemple sur l'énergie totale).

II-4.3 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, on a besoin de deux approximations. La première approximation est numérique et nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes. La deuxième approximation concerne la construction de l'expression inconnue de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n(\vec{r})]$ que nous allons discuter.

II-4.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

La valeur de l'énergie d'échange et de corrélation en chaque point r dépend simultanément des corrections locales en ce point et de tout point du système, lui octroyant un caractère non local. Cependant, si l'on considère que $n(\vec{r})$ varie lentement dans le système, il devient possible de construire une fonctionnelle dépendant de la valeur locale de la densité, chaque point apportant l'énergie d'échange et de corrélation qu'aurait un gaz d'électrons libres dans le modèle du Jellium. C'est l'approximation de la densité locale (local density approximation, LDA) [12]. De manière générale, on pose

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n) d^3\vec{r} \quad (1.35)$$

où $\varepsilon_{xc}(n)$ est la densité d'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz d'électrons uniforme de densité $n(\vec{r})$. Il s'en suit que

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_{xc} + n(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}}{dn(\vec{r})} \quad (1.36)$$

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation. Le terme d'échange par particule est connu et se déduit de la fonctionnelle énergie d'échange de Dirac [14]. Le terme de corrélation n'est cependant pas connu analytiquement et nécessite d'être approché. Ceperley et Adler [15], et plus récemment Ortiz et Billone [16], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par simulations de type Monte-Carlo quantique. De nombreux travaux ultérieurs en particulier par Vosko et al. [17], Perdew et Zunger ont permis d'établir diverses expressions paramétrisées du terme d'échange et corrélation $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(\vec{r})]$.

La LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants à transfert de charge sont prédits métalliques. De plus, en LDA, les énergies de cohésion sont souvent surestimées et les volumes à l'équilibre trop faibles.

II-4.3.2 Approximation du gradient général (GGA)

(General Gradient Approximation GGA) permet de tenir compte de la non-homogénéité du gaz, en prenant en compte la variation locale de la densité, l'énergie d'échange-corrélation dépend alors du potentiel $V_{xc}(\vec{r})$ s'exprime en fonction de la densité électronique local $n(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla n(\vec{r})$ Perdew et al (1985,1993) [18].

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (1.37)$$

Bien que l'approximation GGA permet souvent d'améliorer la concordance des paramètres de structure avec l'expérience (en particulier sur l'énergétique des phases d'un même matériau), cette amélioration n'est pas systématique et il n'y a pas d'amélioration concernant les niveaux d'énergies des électrons (bandes d'énergie). Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

II-5. L'auto-cohérence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, en résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Les états propres sont obtenus par la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I-1) On commence par une densité d'essai $[n]_{in}$ pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité $[n]_{out}$. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la premier étape, et en mélangeant les deux densités de charge $[n]_{in}$ et $[n]_{out}$ de la manière suivante :

$$[n]_i^{i+1} = (1 + \alpha)[n]_{in}^i + \alpha[n]_{out} \quad (II.38)$$

i : représente l' i^{eme} itération.

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

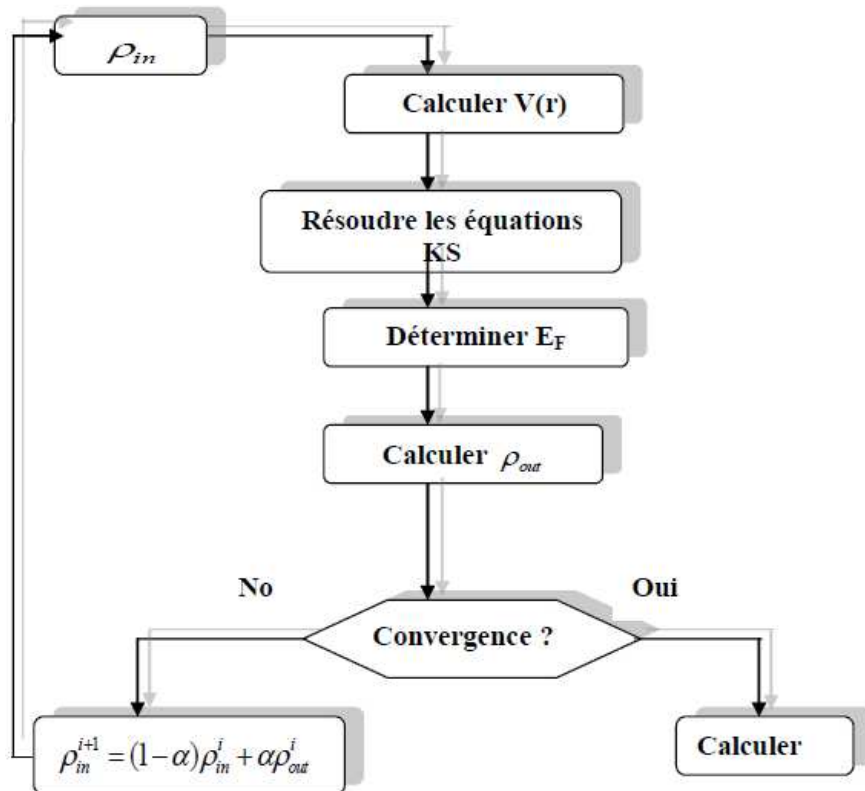


Figure II-1 : Cycle d'auto cohérence dans l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.6- La méthode FP-LMTO :

II-6.1- 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 [6] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

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

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

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [19] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

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

II-6.2- Instruction de base :

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

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (2.31)$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (2.32)$$

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

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \psi_{k\lambda} = 0 \quad (2.33)$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (2.34)$$

et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{Lk\tau}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{Lk\tau}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (2.35)$$

II-6.3- Fonctions de base :

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

Helmholtz : $(-\nabla^2 - \mathcal{E})f(r, \mathcal{E}) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = k_v^2$.

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 la forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

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

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau < S_\tau \quad (2.36)$$

$$\text{Et} \quad \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau > S_\tau \quad (2.37)$$

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

II-6.4- Sphères Muffin-tin :

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) \quad (2.38)$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad (2.39)$$

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

alors, la relation (2.38) devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad (2.40)$$

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

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

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L \Phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad (2.41)$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad (2.42)$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) \quad (2.43)$$

$$\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) \quad (2.44)$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \phi_{vlk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (2.45)$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \dot{\phi}_{vlk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (2.46)$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \phi_{vlk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (2.47)$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \dot{\phi}_{vlk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (2.48)$$

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

Les propriétés d'ortho normalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{vlk\tau}, \phi_{vlk\tau} \right\} = 1 \quad (2.49)$$

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \phi_{vlk\tau}(\mathbf{r}_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (2.50)$$

II-6.5- Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » :

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

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

II-6.5.1- Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [20,21] peut être prise de la figure II.2. 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 (e^{-ikr}) , spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r=0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance 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 $e^{(-r^2/R_{sm}^2)}$ 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. Grâce 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.

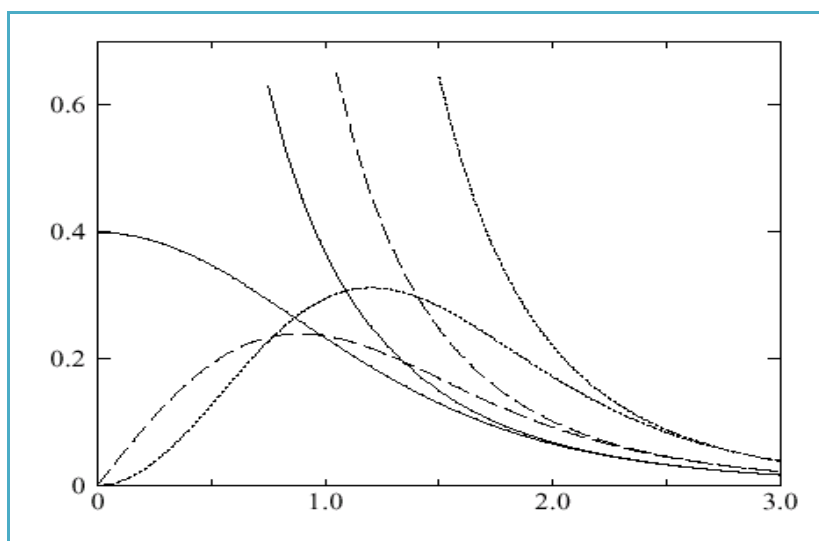


Figure II.2 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

II-6.5.2- Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

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

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

$$(\Delta+\varepsilon) h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (2.51)$$

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, $h_0(r)$ est la réponse de l'opérateur $\Delta+\varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta+\varepsilon) h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (2.52)$$

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, avec un lissage plus important, et se comporte comme une constante r^l pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base de l'état s , p , d etc. Ceux ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r)=r^l Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2-y^2)$. En substituant les dérivées partielles ∂_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 l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla) h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta+\varepsilon)H_L=-4\pi G_L(r)= -4\pi y_L(-\nabla) g_0(r) \quad (2.53)$$

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

deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [22].

II-6.5.3- Les avantages des fonctions enveloppes 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.

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 pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (2.54)$$

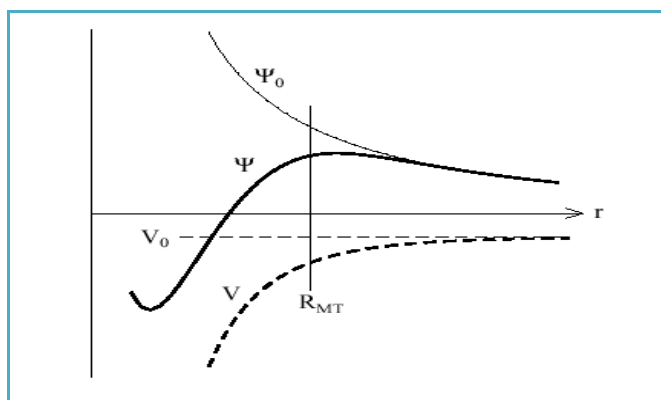


Figure II-3: La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon Muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

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.

II-6.6- 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 :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau}) Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta \rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (2.59)$$

alors

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta \rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta \rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (2.60)$$

$$[\delta \rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (2.61)$$

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

$$V_{\tau}^{xc}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(\mathbf{r}_{\tau}) i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad (2.62)$$

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

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad (2.63)$$

II-6.7- Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation (3.4) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_{\tau}) \quad (2.64)$$

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

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \quad (2.65)$$

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

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (2.66)$$

II-6.8- Calcul de la densité de charge :

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

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

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^{l''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad (2.67)$$

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

$$\tilde{T}_{L'kLk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2 f_{K\lambda} A_{L'k\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (2.68)$$

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

$$T_{lm'k'lk}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{\tau*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (2.69)$$

II-6.9- 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. 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 solide » $H_L(\mathbf{r}) = h_l(k \mathbf{r}) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (3.3).

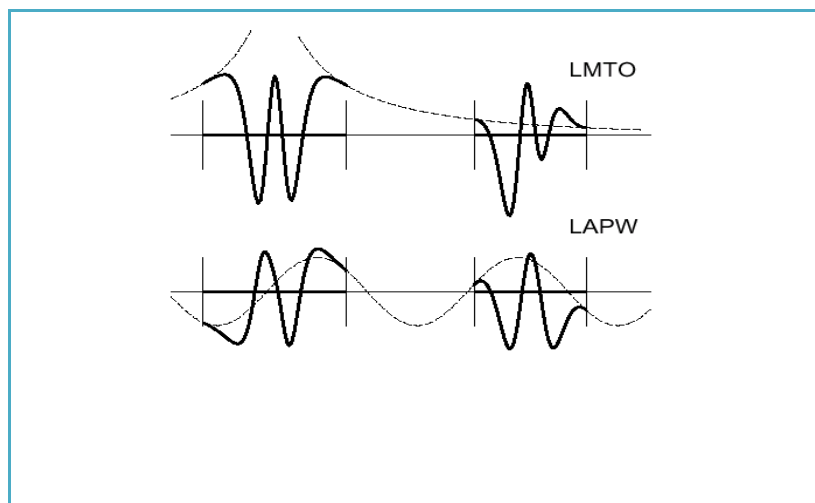


Figure II-4 : Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes 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.

II-6.10- 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 semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce

que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique - $\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ 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 fourni 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 indiqué.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

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

Conclusion

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer la réponse de n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. Ces méthodes nécessitent au préalable, un entraînement dans la pratique. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleures conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes les mieux appropriées à ce type de problèmes.

Références :

- [1] Chris G. Van de Walle and Richard M. Martin. “Theoretical *calculations of hetero junction discontinuities in the Si/Ge system*”. Phys. Rev. B, 34(8):5621–5634, Oct 1986. doi :10.1103/PhysRevB.34.5621.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84** 457 (1927)
- [3] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I: theory and methods, Proc. Cambridge. Philos. Soc.24, 89 (1928).
- [4] V. Fock : Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1),126-148, (1930).
- [5] D. R. Hartree. Proc.Camb. Phil. Soc.1928,24, 89.(b) V. Z.Fock. Physik.1930,24,89
- [6] J. C. Slater. “The Self-Consistent Field for S. Molecules and Solids.” (McGraw-Hill, NewYork, 1974).
- [7] W. Pauli. Z.Physik, 31,756, 1925.
- [8] V. Fock, N“äherungs methode zur L“osung des quanten mechanischen Mehrk“orper problems, Z.Phys. 61, 126 (1930).
- [9] Hückel, *Erich Z. Physik* 1931, 70, 204-86; Huckel, *Erich Z. Physik* 1931, 72, 310-37;.
- [10] L.H. Thomas, « *The calculation of atomic field* », *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol. 23, **1927**, p. 542-548
- [11] E. Fermi, « *Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome* », *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, **1927**, p. 602-607
- [12] P.Hohenberg and W.Khon. Inhomogeneous electron gas. Physical Review, 136,B864, 1964.
- [13] W. Kohn, et L.J. Sham, « *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* »,Phys.Rev.,vol. 140, n° 4A, **1965**, A1133-A1138.
- [14] P.A.M. Dirac.Proc. Royal Soc. London. Series A,123:714, 1929. 19
- [15] J. P. Perdew and Alex Zunger. Phys. Rev. B, 23(10) : 5048-5079, May1981. 19
- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder.Phys. Rev. Lett., 45(7) :566-569, Aug1980. 19
- [17] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair.Can. J. Phys., 58:1200, 1980. 20
- [18] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B **48**, 4978 (1993).
- [6] P. Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136 :B864, 1964.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140 :A1133, 1965.
- [8] P. Ghosez. First-principles Study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate. PhD thesis, Université Catholique de Louvain, 1997.
- [9] R. M. Martin. Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, 2004.
- [10] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [11] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [13] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [15] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [16] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [18] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [19] K. B. Wong, M. Jaros, M. A. Gell, D. Ninno, *J.Phys C* 19, 53 (1986).

- [20] R. A. Morrow and K. R. Brownstein, *Phys. Rev.* B30, 678 (1984).
- [21] S. R. White, G. E. Margues, and L. J. Sham, *J. Vac. Sci. Technol.* 21, 544 (1982)
- [22] Q. C. Zhu and H. Kroemer, *Phys. Rev. B* 27, 3519 (1983).
- [23] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1988)

Chapitre III

Résultat et discussions

Introduction

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

Ce moyen permet de calculer la structure électronique des solides cristallins, il est conçu pour réaliser la structure de band électronique, densité d'états, les opérations du groupe cristal, l'énergie totale d'un cristal et calcul des forces. Le processus est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT[1] Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité local LDA paramétrées par Perdew-Wang[2]. aussi bien que dans sa version LDA, approximation de la densité locale[3]. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères muffin tin, et en ondes planes dans la région interstitielle. Dans ce chapitre, nous allons analyser les résultats obtenus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, appliquée aux *CdSe* et *ZnSe*. Bien qu'une partie des calculs présentés ont été établis indépendamment par d'autres auteurs, une étude théorique approfondie de ces composés, demeure indispensable pour être certain de la fiabilité de notre approche avant de l'étude des composés ternaires. Les calculs entrepris nous ont permis d'évaluer les différentes propriétés des binaires et de les comparer aux résultats expérimentaux disponibles. En premier lieu, on a déterminé l'énergie de cut-off (EC) pour assurer la convergence de l'énergie totale et les paramètres constitutifs de la méthode, afin d'obtenir les données structurale de binaire étudiées dans les trois phases Zinc blende (B3), NaCl (B1), et NiAs (B8) en ajustant

l'Energie totale en fonction du volume V , pour la détermination de l'état fondamental. Ces paramètres sont calculés après avoir effectué le filtrage en utilisant l'équation de Murnaghan [4] donnée par l'équation (III-1)

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

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

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(a)$, et le module de compressibilité B est déterminé par l'application de la formule (III-2).

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

III – 1. Les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs binaires

III- 1. 1. Les Propriétés structurales :

Nous avons présenté une optimisation structurale détaillée en minimisant l'énergie totale. L'optimisation structurale pour les deux binaires *CdSe* et *ZnSe* s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , on doit connaitre pour chacun d'entre eux les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre a_0 , le module de compression B et sa dérivée par rapport a la pression B' à partir d'un seul paramètre du réseau « a » pour la structure zinc blende, qui se cristallisent dans le groupe d'espace ($F43m$) où la base de la maille primitive contient deux atomes; l'un dans la position $(0,0,0)$, et l'autre dans la position $(1/4,1/4,1/4)$.

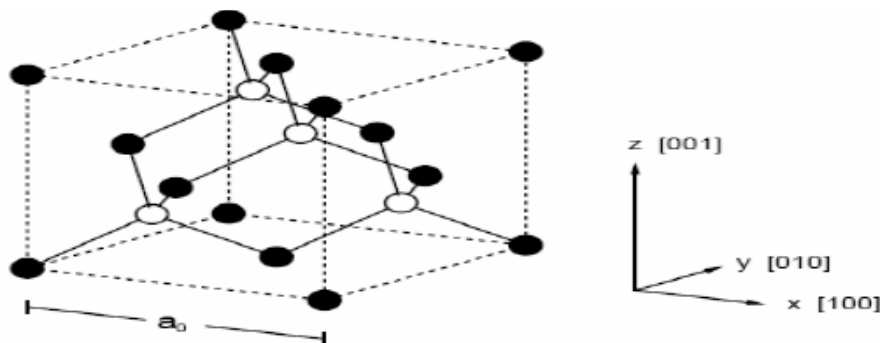


Figure III-1 : Structure cristalline zinc blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre. Les liaisons tétraédriques entre premiers voisins sont représentées[5].

III-1.1.1. Séléniure de zinc ZnSe :

Nous avons utilisé une énergie de cut-off de 53.316 pour la LDA, l'énergie totale a été calculée d'une façon auto cohérente, le rayon de la sphère (RMT) et le nombre des ondes planes utilisées (PW) sont donnés dans le tableau (III-I).

		NaCl (B ₁)	Zinc-blende (B ₃)	NiAs (B ₈)
Ondeplane (PW)		3942	2974	16382
R_{MT}	<i>Zn</i>	2.57	3.285	1.908
	<i>Se</i>	2.78	2.798	2.145
Cut-offE_c (Ryd)		83.621	53.316	148.711
Nombre de point k		16	22	40

Tableau III-1 : paramètres constitutifs de ZnSe utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO (1 u.a= 0.529177A0 et 1Ry =13.605814ev) dans les trois structure.

A partir de l'ajustement de courbes à l'aide de l'équation l'état de Murnaghan, nous avons calculé le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée première. Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux, ils sont comparés avec d'autres calculs ab -initio.

A titre de comparaison, nos résultats des calculs obtenus pour le paramètre de maille par la LDA sont en concordance avec les valeurs expérimentales, la LDA sous estime le paramètre de maille expérimentales a_{exp} d'environ 8.84%. Par contre Les valeurs du module de compressibilité sont surestimé d'environ 23.3% par l'approximation LDA , comparativement à d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

Les valeurs d'équilibre calculées telles que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première par rapport à la pression B_0' sont regroupées dans le tableau (III-2). les valeurs des autres calculs correspondantes y sont également reportées à titre de comparaison.

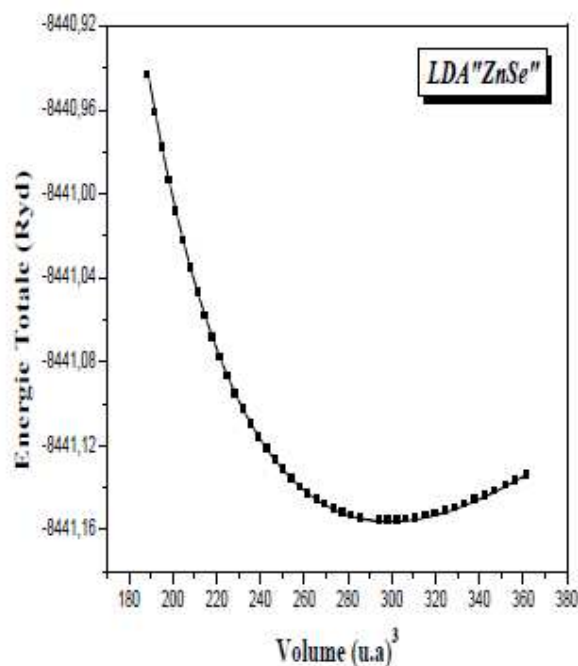


Figure III-2: La courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ZnSe en utilisant la LDA.

		<i>Constante du réseau $a_0(\text{Å})$</i>	<i>B_{0eq} (GPa)</i>	<i>B'_0</i>
<i>ZnSe (B₃)</i>	Notre calcul	5.616	68.37	3.03
	Exp	5.667 ^{6,7} ; 5.657 ⁶ 5.67 ⁸	64.7 ⁶	
	Autres calculs	5.747 ⁹ 5.688 ^{10,11} 5.66 ¹²	56.48 ⁹ ; 63.9 ¹⁰ ; 59.01 ¹¹	4.77 ⁶ ; 4.82 ⁹ 3.8 ¹⁰
<i>ZnSe NaCl (B₁)</i>	Notre calcul	5.182	88.55	4.13
	Exp	5.29 ¹⁶	100.75 ¹⁶	4 ¹⁶ ;
	Autres calculs	5.304 ¹⁵	104 ¹⁵	4.1 ¹⁵ ;

Tableau III-2 : Les paramètres du réseau a, module de rigidité B et sa dérivée B' de ZnSe dans la phase Zinc Blende et Rocksalt.

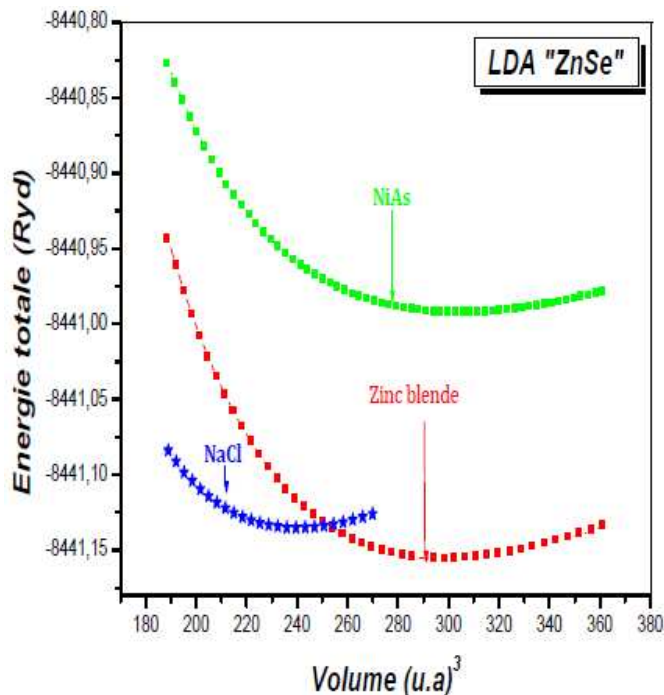


Figure III-3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans les différentes phases : zinc blende, NiAs et NaCl pour le composé ZnSe LDA.

La figure (III-3) illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue pour les différentes phases structurales étudiées pour *ZnSe* dans l'approximation LDA. Les courbes obtenues pour ce composé permettent de confirmer que la structure zinc blende est la plus stable comparée aux différentes phases citées auparavant. Néanmoins, de manière globale nos résultats sont fiables et cohérents.

III-1.1.2. Séléniure de cadmium *CdSe* :

Pour résoudre l'équation d'état dans les différentes phases structurales, nous avons utilisé des rayons R_{MT} constants et propres à chaque type d'atome, Les valeurs des rayons muffin-tin R_{MT} et le nombre des ondes planes utilisées (PW) pour les différentes structures (B1, B3 et B8) sont représentés dans le tableau (III-3).

Reproduisant la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans l'approximation LDA. Le tableau (III-4) regroupe les résultats des propriétés structurales de composé *CdSe* à pression atmosphérique, obtenus par l'ajustement des courbes d'énergie totale à l'équation de Murnaghan. Une comparaison est faite entre les autres travaux disponibles en bibliographie.

		NaCl (B ₁)	Zinc-blende (B ₃)	NiAs (B ₈)
Ondeplane (PW)		3942	2974	16908
R _{MT}	Cd	2.859	3.227	2.288
	Se	2.859	2.64	2.288
Cut-off E _c (Ryd)		73.3452	57.333	128.270
Nombre de point k		16	22	40

Tableau III-3: paramètres constitutifs de *CdSe* utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO dans les trois structure.

A titre de comparaison, nos résultats des calculs obtenus pour le paramètre de maille par la LDA sont en concordance avec les valeurs expérimentales, la LDA sous estime d'environ 0.22% par rapport à a_{exp} . Les valeurs du module de compressibilité trouvée par la LDA est surestimé de 16%, comparativement à d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

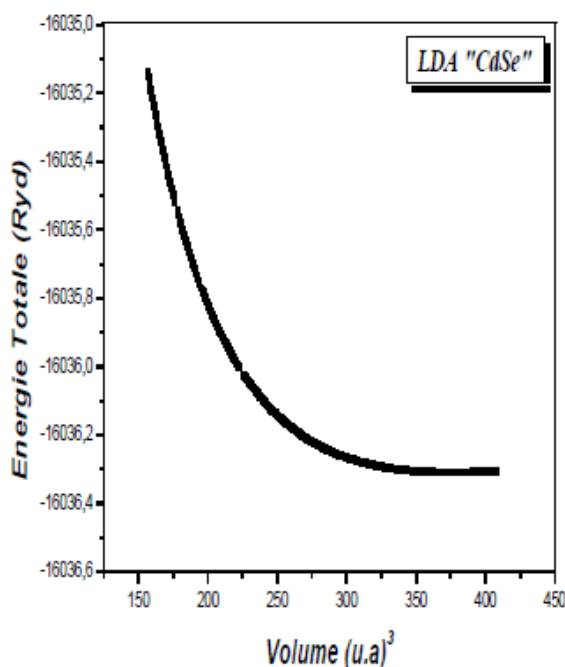


Figure III-4: la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé *ZnSe* en utilisant la LDA.

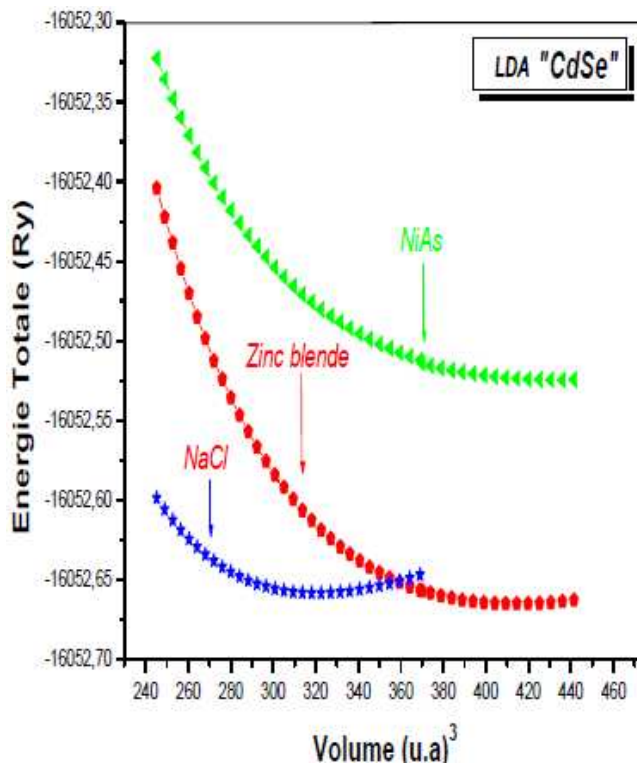


Figure III-5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans les différentes phases : zinc blende, NiAs et NaCl pour le composé CdSe LDA.

		Constante du réseau $a_0(\text{Å})$	B_{0eq} (GPa)	B'_0
Notre calcul		6,037	58,9	3.16
<i>CdSe</i> (B_3)	Exp	$6.05^{26,27}$	53^{26}	
	Autres calculs	6.19^{29}	45.94^{30}	$4.20^{31};$
		6.212^{30}	65.12^{31}	4.58^{32}
		6.07^{31}	57.20^{29}	
Notre calcul		4.49	77.04	4.13
<i>CdSe</i>	Exp	5.5762^{33}	83.47^{33}	$4.00^{33};$
<i>NaCl</i> (B_1)	Autres calculs	5.72^{34}	84.96^{34}	
		5.71^{35}		

Tableau III-4 : Les paramètres du réseau a, module de rigidité B et sa dérivée B' de CdSe dans la phase Zinc Blende et Rocksalt.

La même interprétation que celle établie précédemment pour le composé $ZnSe$, peut être appliquée à la figure (III-4) qui schématise la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $CdSe$ dans l'approximation LDA . Cette figure confirme la stabilité de $CdSe$ dans la structure zinc blende. Les différentes grandeurs déduites de l'équation d'état du système étudié sont résumées au tableau (III-4) d'autres calculs correspondantes y sont également reportées en vue de juger d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

III- 1.2. Les Propriétés électroniques

Les structures de bandes des composés étudiés dans ce chapitre ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques plutôt que ceux fournis par l'expérience. Cette démarche est logique dans le contexte d'un calcul premier principe auto cohérent et permet de comparer les résultats théoriques à l'expérience. Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous trouvons que le maximum de la bande de valence, et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie Γ . Donc, tous les semi-conducteurs possèdent une transition directe (gap direct).

III- 2.1. Structure de bande :

Nous avons étudié la structure de bandes des composés $ZnSe$ et $CdSe$ dans la phase zinc-blende, en utilisant l'approximation LDA. Les figures (III-6) représente l'énergie le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Nos résultats sont comparés avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans les tableaux (III-5) et (III-6). En prenant en considération l'approximation LDA appliquée au potentiel d'échange-corrélation, nos résultats sont généralement en bon accord avec ceux obtenus auparavant par d'autres auteurs. Cependant, les valeurs obtenues sont sous-estimées en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles, quelle que soit la méthode de calcul utilisée. La sous-estimation de la bande interdite s'explique par l'absence du terme non-local dans le potentiel

d'échange corrélation utilisée dans le formalisme de la fonctionnelle densité (DFT) [45].

	E_{Γ}^{Γ} (eV)			E_{Γ}^{X} (eV)		
	Notre calcul	Exp	Autres calculs	Notre calcul	Exp	Autres calculs
<i>CdSe.B₃</i>	1,18	2.80 ^{d1}	1.39	5,11	4.5	4.49
<i>Zinc-Blende</i>		2.82	2.85		4.3	4.54
			1.17			3.5

Tableau III-5 : Energies des transitions Γ - Γ , Γ - X de semi-conducteur *ZnSe* par la (LDA).

	E_{Γ}^{Γ} (eV)			E_{Γ}^{X} (eV)		
	Notre calcul	Exp	Autres calculs	Notre calcul	Exp	Autres calculs
<i>ZnSe.B₃</i>	0,42	1.9	1.08	4,95	5.4	5.4
<i>Zinc-Blende</i>		2.82	1.48			6.2
			0.76			
			2.65			

Tableau III-6 : Energies des transitions Γ - Γ , Γ - X de semi-conducteur *CdSe* par la (LDA).

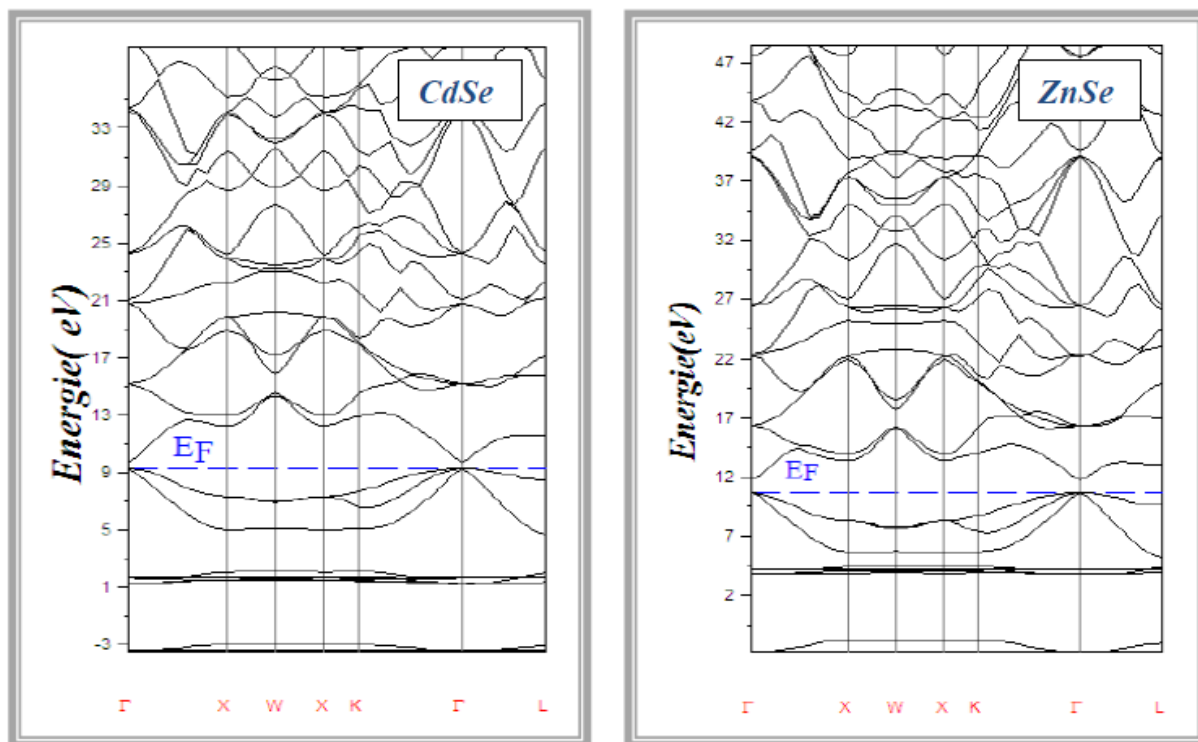


Figure III-6 : Structure de bande de *ZnSe* et *CdSe* (Zinc blende) par l'approximation LDA.

III- 2.2. Les densités d'états :

La densité d'états est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physique d'un matériau. Elle permet de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes. L'analyse des fonctions diélectriques, propriétés de transport, le spectre de photo mission des solides exige la connaissance de la densité électronique des états (DOS). Les quantités théoriques titrent d'exemple l'énergie électronique totale du solide, la position du niveau de Fermi, et les probabilités de perçage d'un tunnel des électrons réclament des calculs détaillés de la densité électronique d'état. Pour élucider plus loin la nature de la structure de bande électronique, nous avons également calculé les densités totales et partielles de ces composés (*ZnSe* et *CdSe*).

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) projetées, entre -6 eV et 7 eV calculés par la LDA sont illustrées respectivement sur les figures (III-6), le niveau de fermi est pris comme origine des énergies. De manière générale, on remarque que la densité d'état totale présente trois régions dans la bande de valence.

- Une région profonde, qui est au dessous -4.7 eV est dominée principalement par la contribution des états 4p de l'anion Se.
- La seconde région comprise entre -6.5 eV et -5.6 eV est dominée par les états 3d des cations Zn. et une région comprise -2.5 eV et 4 eV est dominée par les états 4s des cations Cd
- Le haut de la bande de valence, qui est au dessus de -4 eV, est constitué par les états 2p des anions Se.

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

Les figures (III-7) et (III-8) représentent les densités des états totales et partielles de binaire calculées par la LDA qui sont utilisés pour analyser les états différentes des orbitales.

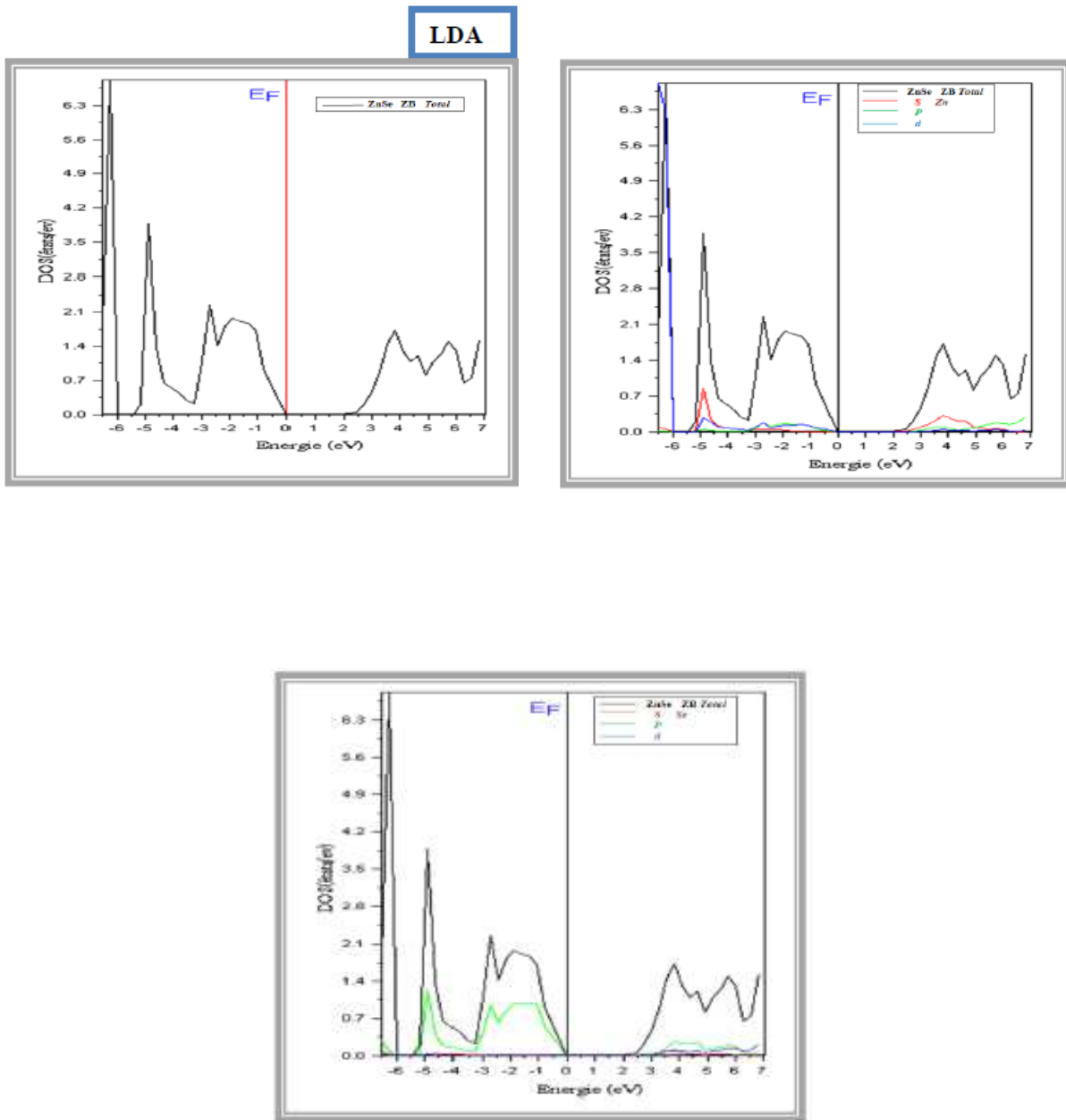


Figure III-7 : Densité totales et partielles de ZnSe

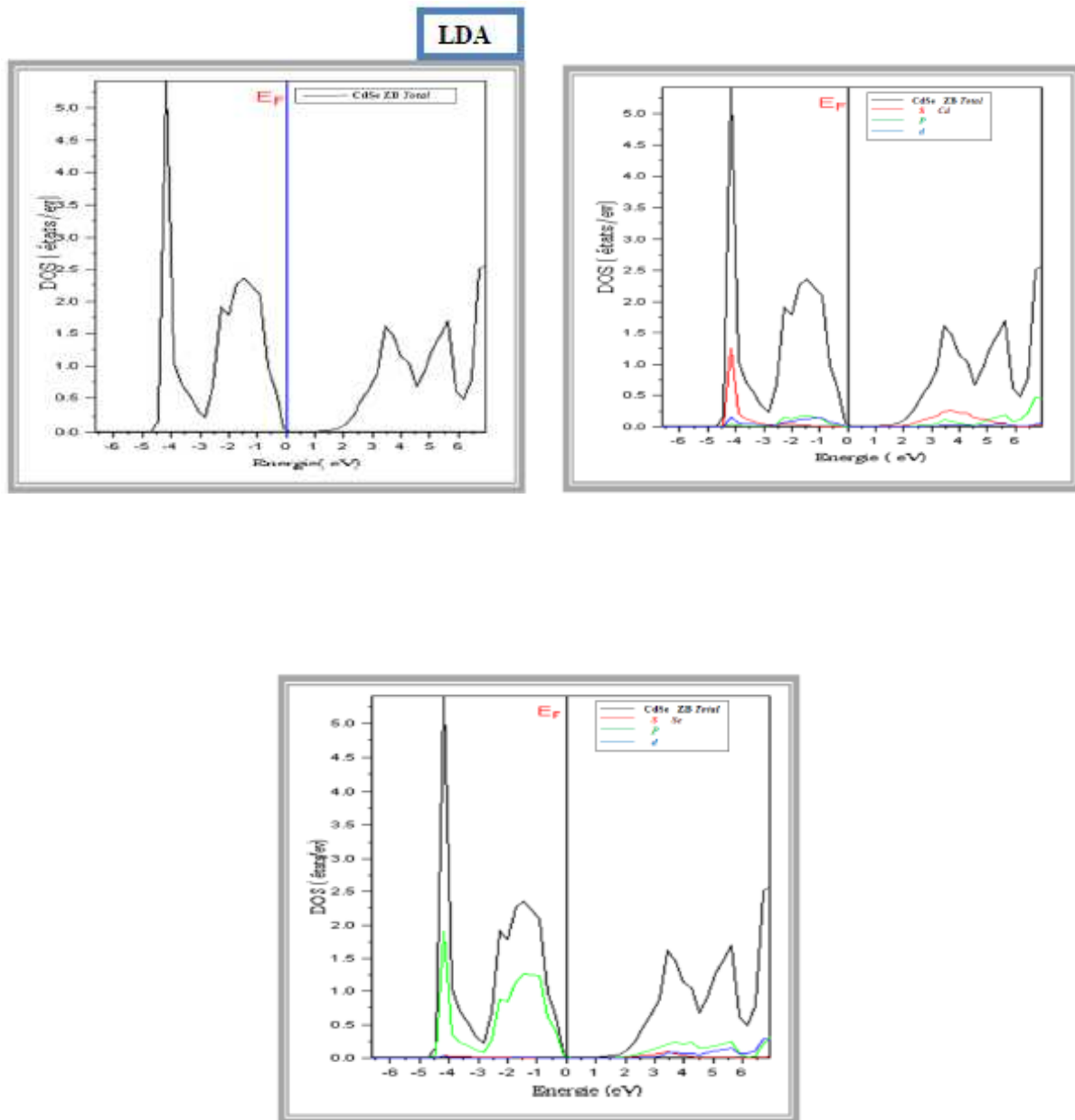


Figure III-8 : Densité totales et partielles de CdSe

III-3. Etude de l'alliage ternaire $Cd_xZn_{1-x}Se$

L'étude des propriétés structurale et électronique de cet alliages est basée sur celle de son éléments parents. Plusieurs méthodes de simulation ont été appliquées dans l'étude des propriétés électroniques des alliages de semi-conducteur II-VI. Celles-ci incluent des méthodes basées sur le modèle diélectrique de deux-bande [4], la méthode des liaisons fortes semi-empirique [5,6], la méthode pseudo-potentielle semi-empirique [7-8] et la méthode cohérente en utilisant l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale (LDA) [9,10]. Traditionnellement, en raison de sa simplicité, l'approximation du cristal virtuelle (VCA) est préférable pour le traitement du désordre chimique des alliages de semi-conducteur [11,12].

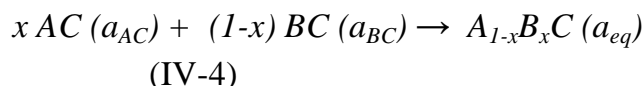
III-3. 1. Méthode de calcul :

Pour l'étude des propriétés physiques des alliages ternaires, nous utilisons la VCA. Cependant, les études expérimentales et théoriques récentes sur plusieurs alliages semi-conducteurs indiquent que la VCA est rompue quand la différence entre les propriétés électroniques des atomes constitutifs dépasse une certaine valeur critique [6,13-14]. Généralement, cette anomalie est attribuée à l'effet compositionnel de désordre non pris en considération dans la VCA [5,6]. Ceci a provoqué un intérêt pour la compréhension des facteurs de Bowing, c-à-d expliquent la déviation de la VCA en termes de propriétés des composés constitutifs.

Le cristal ternaire $A_{1-x}B_xC$ est composé des molécules AC avec une fraction molaire $(1-x)$ et des molécules BC avec une fraction (x) . Ainsi, la propriété physique $F(x)$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AC et BC [15]. Cette étude a été réalisée également par la méthode FP-LMTO. Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développée par Zunger et al. [22] qui rend bien compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes. L'approximation du cristal virtuel (VCA) [2] devrait être corrigé par un terme quadratique ayant pour coefficient le paramètre de désordre b (voir relation 4.1). La variation de la bande interdite E_g en fonction de la concentration x a été mise sous la forme générale :

$$E_g(x) = xE_{BC}(a_{BC}) + (1-x)E_{AC}(a_{AC}) - bx(1-x) \quad (\text{III-3})$$

Afin de déterminer l'origine du phénomène de désordre, Bernard et Zunger [23] ont décomposé ce paramètre en trois termes reflétant la contribution de la déformation volumique, du transfert de charge, et de la relaxation structurale à une concentration fixée. Pour une concentration donnée les alliages ternaires $Cd_xZn_{1-x}Se$ peuvent être représenté par la réaction formelle dans le cas général :



où, a_{AC} et a_{BC} sont les pas des réseaux des matériaux parents AC et BC , a_{eq} le pas du réseau d'équilibre de l'alliage pour une constante x donnée. Le réseau du composé AC est ensuite dilaté et celui de BC comprimé. Le pas du réseau a de l'alliage devient une fonction de x . Les différentes contributions au paramètre de désordre b du gap sont attribuées à plusieurs facteurs.

Premièrement, à une déformation volumique (b_{VD}), qui représente le changement de la valeur du gap des matériaux parents $CdSe$ et $ZnSe$ dont le premier a subi une compression et dont le deuxième a subi une dilatation. Ce changement modifie les valeurs de leurs paramètres de réseau respectifs par rapport à l'équilibre à une valeur intermédiaire égale à celle de l'alliage dans son état fondamental $a_{eq} = a(x)$. Cette contribution est représentée par la réaction :

La valeur de b_{VD} qui en résulte est :

$$b_{VD} = \frac{E_{CA}(a_{CA}) - E_{CA}(a)}{1-x} + \frac{E_{BA}(a_{BA}) - E_{BA}(a)}{x} \quad (\text{IV-6})$$

En second lieu, au transfert de charge (b_{CE}), qui représente le changement de la valeur du gap relatif au mélange des deux constituants, préparés à volume commun (correspondant à $a_{eq} = a(x)$), sans tenir compte d'aucune relaxation structurale. Ce terme inclut les effets du transfert de charge par rapport aux liaisons atomiques des composés parents ; la contribution de cet effet au paramètre de désordre est :

$$\mathbf{b}_{CE} = \frac{E_{CA}(a)}{1-x} + \frac{E_{BA}(a)}{x} - \frac{E_{AB1-xC_x}(a)}{x(1-x)} \quad (\text{IV-8})$$

Finalement, à la relaxation structurale (\mathbf{b}_{SR}). Cette contribution représente le changement de la valeur du gap provoqué par la relaxation géométrique du système. Ce terme tient compte de l'interaction inter-bandes due à la relaxation atomique, tel que :

$$\mathbf{b}_{SR} = \frac{E_{AB1-xC_x}(a) - E_{AB1-xC_x}(a_{eq})}{x(1-x)} \quad (\text{IV-10})$$

L'addition de ces trois contributions correspond à la valeur totale du paramètre de désordre optique b .

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_{VD} + \mathbf{b}_{CE} + \mathbf{b}_{SR} \quad (\text{IV-11})$$

Tous les termes dans l'équation \mathbf{b} sont déterminés séparément à partir d'un calcul auto-cohérent de la structure de bande. La résolution de ces équations exige la connaissance expérimentale du pas du réseau des composés AC et BC, ainsi que de la valeur de $a(x)$ calculée à partir de la relation (IV-2), ce qui équivalent à l'application de la loi de Vegard pour $x = 0.5$.

III-3.2. Propriétés structurales des alliages $Cd_xZn_{1-x}Se$.

Nous avons employé la méthode FP-LMTO pour étudier l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$. Ces calculs ont été effectués dans l'approximation LDA, avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le tableau (III-7) contient les paramètres de ce calcul : L'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (Cutoff), le nombre d'ondes planes utilisées (PW), et le rayon de la sphère MT (RMT).

x	PW	kp	E_{cut} (Ryd)	R_{mt} (a.u)		
				Cd	Zn	Se
LDA						
0.25	33400	24	123.6695	2.44	2.44	2.27
0.50	33400	46	128.0745	2.40	2.4	2.22
0.75	33400	24	133.5318	2.35	2.35	2.35

Tableau III-7 : Paramètres constitutifs de l'alliage $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$, utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.

Pour les structures considérées, nous avons procédé à l'optimisation structurale en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres de la cellule et aussi les positions atomiques, pour les compositions $x = 0,25$, $x = 0,5$ et $0,75$ avec une structure simple de huit atomes.

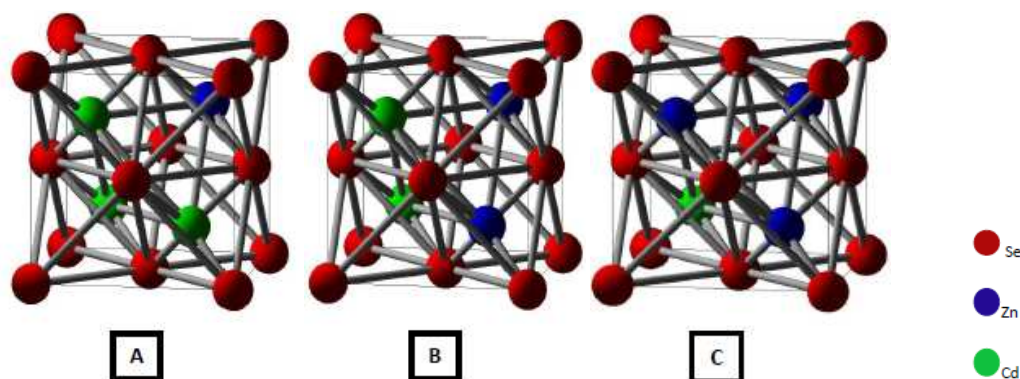


Figure III-9: Super-cellule cubique de l'alliage $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ pour la Concentration $x = 0.25$ (A), $x = 0.50$ (B), $x = 0.75$ (C)

Les énergies totales calculées en fonction du volume de la maille ont été ajustées par l'équation d'État de Murnaghan [18]. Les propriétés structurales d'équilibres tels que les constantes de réseau et le module de compressibilité ont été obtenus pour la composition de l'alliages, Compte tenu de la tendance générale LDA sous-estime les paramètres de maille [19]. Les résultats figurent dans le tableau ci-après.

$Cd_xZn_{1-x}Se$	Lattice constant, a (Å)	Bulk modulus, B (GPa)	B'
X	Nos calculs	Nos calculs	Nos calculs
	<u>LDA</u>	<u>LDA</u>	<u>LDA</u>
0.25	5,98	56,9	3.34
0.50	5,87	59.7	3.47
0.75	5.75	62,37	3.41

Tableau III-8: Propriétés statiques de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$: paramètre du réseau a_0 module de rigidité B_0 et sa dérivé B'_0 .

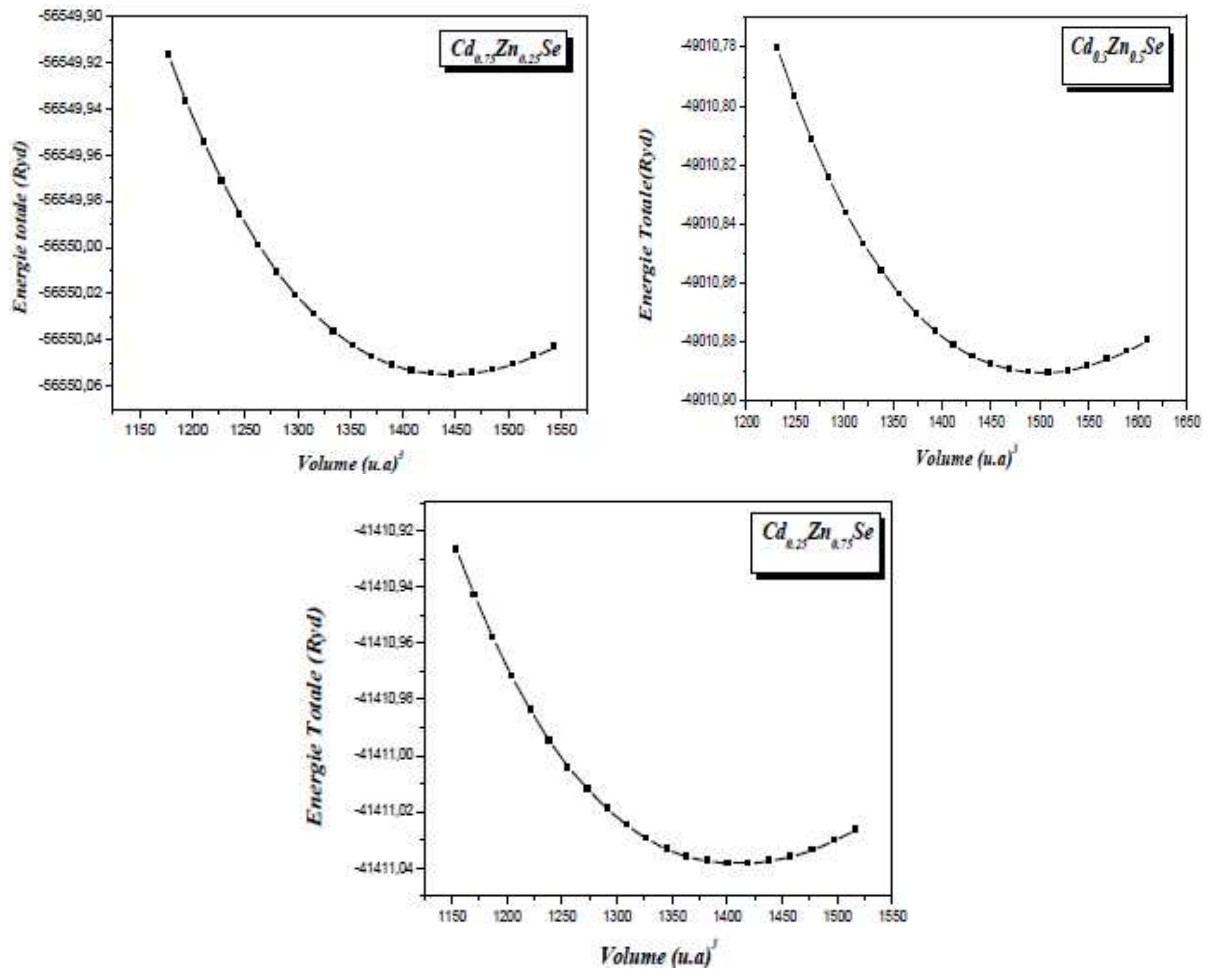


Figure III-10: Variation de l'énergie totale du $Cd_xZn_{1-x}Se$ pour $x=0.25, 0.5$ et 0.75 (Zinc blende) en fonction du volume dans LDA.

III-3.3. Propriétés électroniques de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$:

Le $ZnSe$ et le $CdSe$ sont des semi-conducteurs à gaps d'énergie direct E_{Γ}^{Γ} . L'étude de la structure de bandes électronique de l'alliage ternaire $Cd_xZn_{1-x}Se$ est calculée pour des points de haute symétrie de la zone de Brillouin, par l'approximation LDA.

Les figures (III-11), représentent les structures de bandes électroniques pour $x = 0.25$, 0.5 et $x = 0.75$, indiquent que le maximum de la bande de valence est au point Γ et que le minimum de la bande de conduction est aussi au point Γ , les alliages ternaires $Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se$, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Se$ et $Cd_{0.25}Zn_{0.75}Se$ sont au gap direct $E(\Gamma-\Gamma)$. Ayant pour valeur $0,48(eV)$, $0,62(eV)$, $0,83(eV)$ par LDA.

	x	E_{Γ}^{Γ} (eV)	E_{Γ}^X (eV)
		Nos calculs	Nos calculs
$Cd_xZn_{1-x}Se$		<u>LDA</u>	<u>LDA</u>
	0.25	0.44	4.26
	0.50	0.62	4.29
	0.75	0.83	4.73

Tableau III-9: Energie de gap de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$ en fonction du concentration x , énergie direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ (Ryd), énergie indirect $E_{X-\Gamma}$ (Ryd).

on remarque l'écart de l'énergie de gap direct et indirect par rapport à la concentration x a un comportement linéaire dans l'approximation LDA. L'étude de la fonction polynomiale fait apparaitre que notre alliage possède un gap direct avec les différentes concentrations (0.25 , 0.5 et 0.75), l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$ se stabilise et ne subit aucun changement et reste direct.

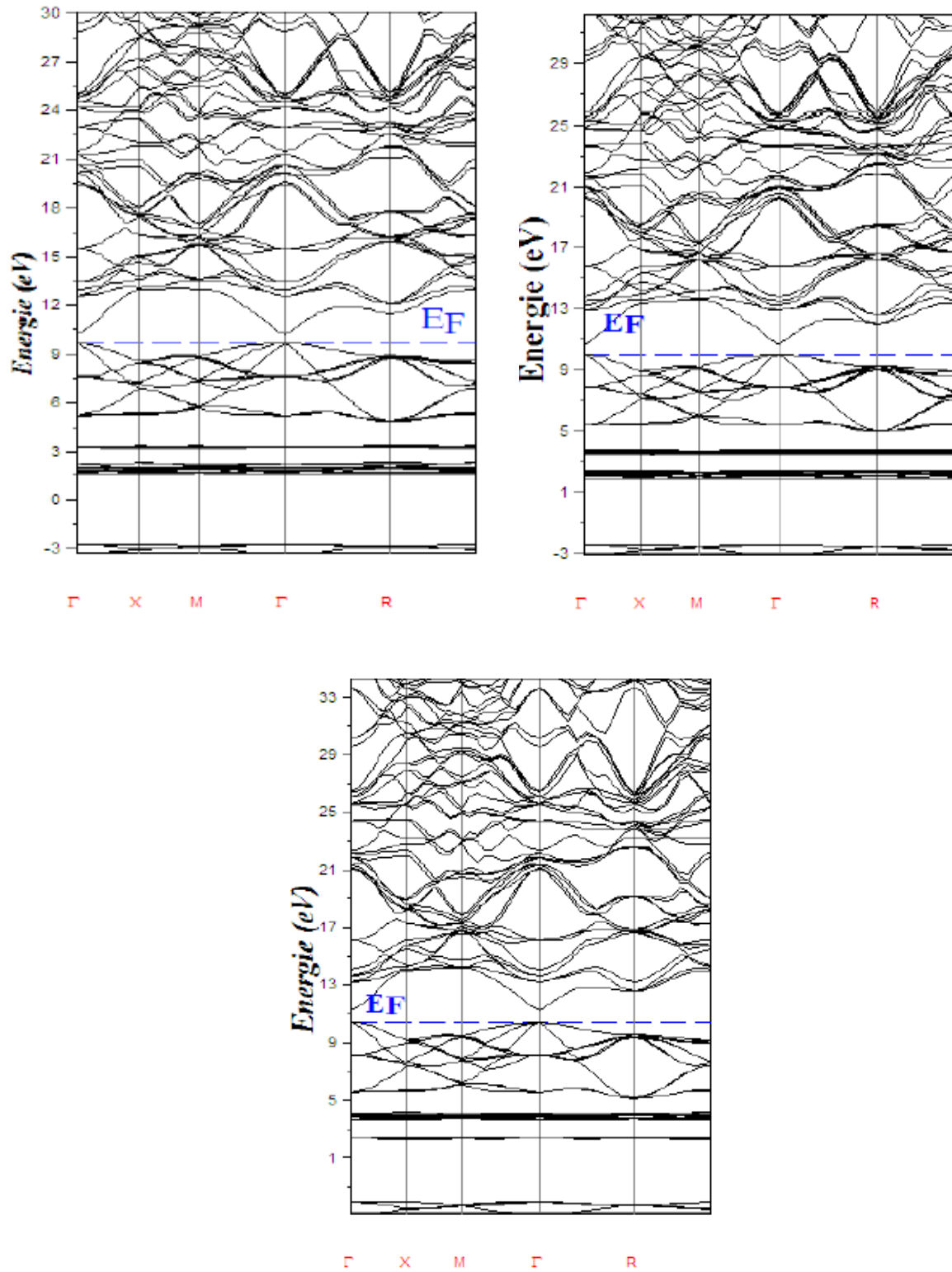


Figure III-11: La structure de bande électronique de l'alliage semi-conducteur $Cd_{0.25}Zn_{0.75}Se$, $Cd_{0.50}Zn_{0.50}Se$ et $Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se$ au paramètre de réseau moyen par LDA

III-3.4. Le paramètre de désordre Chimique (Bowling)

Le Bowling totale est obtenu à partir de l'équation (IV-11). Les résultats sont donnés dans le tableau (IV-6,7) par l'approximation *LDA*. On remarque pour la concentration comprise entre 0.25 à 0.5 une augmentation à la hausse de la relaxation structurale b_{SR} et une légère diminution de la contribution de déformation volumique (b_{VD}) visible au point 0.5. C'est deux contributions de bowing se sont inversés a partir de la concentration comprises entre 0.5 et 0.75 . ce qui concerne la contribution de l'échange de charge (b_{CE}), On observe une importante progression des le départ par rapport aux autre contributions .

Material	x		<u>LDA</u>
$Cd_xZn_{1-x}Se$	0.25	b_{VD}	0.398
		b_{CE}	5.698
		b_{SR}	0.3086
		b	6.401
	0.50	b_{VD}	0.426
		b_{CE}	5.501
		b_{SR}	0.278
		b	6.205
	0.75	b_{VD}	0.457
		b_{CE}	9.578
		b_{SR}	0.335
		b	10.371

tableau III-10: Décomposition du Bowling chimique des gaps directs de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$ ($x= 0.25, 0.5$ et 0.75)

Dans la figure (III-12), nous représentons les gaps énergétiques en fonction de composition de cadmium en utilisant l'approximation (*LDA*). Le gap varie non linéairement en fonction de la concentration x , le facteur de Bowling calculé par la *LDA* est relativement faible. L'analyse de ces résultats permet de déduire les remarques suivantes.

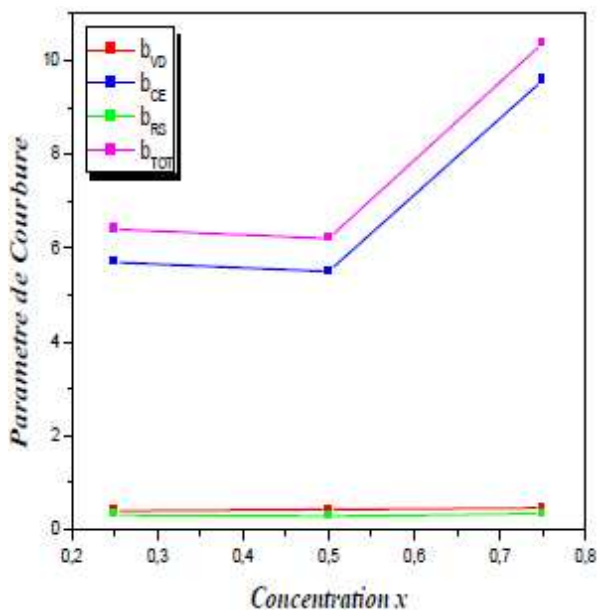


Figure III-12: Paramètre de courbure en fonction de la concentration (x) de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$.

En dépit de la large différence recensée pour les paramètres de réseau respectifs aux composés parents (12%), une faible valeur du terme de déformation volumique (b_{VD}) est enregistrée pour le semi-conducteur $Cd_xZn_{1-x}Se$. Ceci peut être simplement relié aux potentiels de déformation volumique du gap propres aux composés parents.

La plus faible contribution au paramètre de désordre chimique, est attribuée au changement de la valeur du gap (b_{SR}) une petite valeur. Cette dernière est provoquée par la relaxation structurale (géométrique) du système. Ce phénomène est attribué à la différence prononcée entre les tailles des cations dont les rayons atomiques 1.8 Å pour le Cadmium et 1.35 Å pour le zinc [47].

Une contribution (b_{CE}) positive et nettement supérieure aux deux autres contributions provient du transfert de charge. Cela est liée à la différence de l'électronégativité [47] des deux cations présents dans l'alliage et qui dans le cas présent est de moyenne ampleur (0.65) entre le cadmium (1.00) et le zinc (1.65).

On remarque pour la concentration comprise entre 0.25 à 0.5 une augmentation à la hausse de la relaxation structurale b_{SR} et une légère diminution de la contribution de déformation volumique (b_{VD}) visible au point 0.5. C'est deux contributions de bowing

se sont inversés à partir de la concentration comprise entre 0.5 et 0.75. Ce qui concerne la contribution de l'échange de charge (b_{CE}), on observe une importante progression dès le départ par rapport aux autres contributions.

Conclusion

Le but des calculs de quelques propriétés physiques de deux binaires distincts est d'apprécier les résultats; pour cela, nous avons utilisé la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) par l'approximation LDA. Notre étude s'est consacrée en premier lieu aux propriétés des deux binaires **CdSe** et **ZnSe**. Pour ces derniers, les propriétés structurales calculées sont en bon accord avec les calculs théoriques mais nous notons que la LDA sous-estime légèrement la constante de réseau et surestime le module de compressibilité par rapport à celles trouvées expérimentalement.

Les calculs des structures de bande de nos binaires (**CdSe** et **ZnSe**) donnent un gap direct suivant $\Gamma - \Gamma$ les énergies du gap obtenues sont aussi sous-estimées par rapport aux données expérimentales.

Pour l'alliage ternaire et en commençant par les propriétés structurales, nous avons trouvé pour l'approximation LDA, une variation presque linéaire du paramètre du réseau avec la concentration ce qui montre l'importance de l'ordre dans ces alliages et pour l'étude des structures de bandes, nous avons permis de conclure que notre alliage $Cd_xZn_{1-x}Se$ présente un gap direct au point $\Gamma - \Gamma$.

Nous avons calculé, le bowing chimique de l'alliage ternaire formé à partir des deux binaires (**CdSe** et **ZnSe**) en se basant sur la technique de Zunger, nous avons déduit que le bowing dépend principalement du transfert de charge, faiblement de la déformation volumique et plus faiblement de la relaxation structurale.

En conclusion, les calculs présentés dans cette mémoire ont l'originalité d'être effectués avec la méthode FP-LMTO. Les résultats de la méthode confirment une fiabilité pour une interprétation expérimentale.

Références :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864;
W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [2] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865
- [3] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [4] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390 (1944).
- [5] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [6] Lee BH. *J Appl Phys* 1970;41:2988.
- [7] Jamieson JC, Demarest HH. *J Phys Chem Solids* 1980;41:903.
- [8] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*, Springer-Verlag, Berlin, 2001 (Chapter 7)
- [9] Chami Sabah , Université de M'sila, *Etude Théorique des Propriétés Electroniques, Structurales et Elastiques des Semi-Conducteurs*
- [10] Sun-Ghil Lee and K.J.Chang, First principles study of the structural properties of MgS, MgSe, ZnS and ZnSe based superlattices, *Phys review B* Vol52, 3 (1995).
- [11] B. N. Brahmi A. E. Merad, M. R. Boufatah , *Matériaux et composants électroniques*, CNPA VIII, Béjaia 11-13 novembre 2008
- [12] F. Benkabou a, H. Aourag a;_, M. Certier b , *Materials Chemistry and Physics* 66 (2000) 10–16
- [13] M.L. Cohen, *Phys. Rev. B.* 32 (1985) 7988
- [14] Z. Nourbakhsh**Journal of Alloys and Compounds* 505 (2010) 698–711
- [15] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, D.R. Allan, S.A. Belmonte, T. Bovornratanaraks, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 5564.
- [16] Raje Gangadharan , Vengatachalam Jayalakshmi , Jayaraman Kalaiselvi , Sriramulu Mohan , Ramaswamy Murugana, Balan Palanivela ,* *Department of Physics, Pondicherry Engineering College, Pondicherry* 605 014, India
- [17] H. Kartzel *et al.*, *Phys. Rev. B* 35, 11425 (1996).
- [18]. G. J. Piermarini and S. Block, *Rev. Sci. Instrum.* 46, 973 (1975).
- [19] G. Itkin *et al.*, *Phys. Rev. B* 51, 3195 (1995).
- [20] S. Ves *et al.*, *Solid State Commun.* 56, 479 (1985).
- [21]. A. J. Majewski and P. Vogl, *Phys. Rev. B* 35, 9666 (1987).
- [22]. W. Andreoni and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 22, 4816 (1980).
- [23]. A. Qteish and A. Munoz, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, 1705 (2000).
- [24]. M. S. Miao and W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. Lett.* 94, 22550 (2005).
- [25]. R. J. Nelmes and M. I. McMahon, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 54 (Academic Press, New York, 1998), p. 145.
- [26] O. Madelung (Ed.), *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*, Landolt Börnstein, New Series Group III, vol. 17, Springer-Verlag, Berlin, 1982
- [27] E. Deligoz , K. Colakoglu and Y. Ciftci, *Physica. B* 373, 124 (2006)
- [28] L.H.Thomas, *Pro. Combridge Philos. Soc.* 23,542 (1927).
- [29] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927)

- [30] P.K. Lam, M.L. Cohen, G. Martinez, Phys. Rev. B 35, 9190 (1987).
- [31] Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Crystal and Solid State Physics, vol. 22, Springer-Verlag, Berlin, (1987)
- [32] Nourbakhsh*Journal of Alloys and Compounds 505 (2010) 698–711
- [33] E. Deligoz K. Colakoglu, Y. Ciftci ,Physica B 373 (2006) 124–130
- [34] KOURICHE ATHMANE-,UNIVERSITE DE M'SILA, Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs CdX (X=S, Se et Te) dans la phase Zinblende et wurtzite.
- [35] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 123 (2005) 174101
- [36] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag, G. Merad, Phys. Lett. A 272 (2000) 113.
- [37] N. Benkhattou, D. Rached, B. Soudini, M. Driz, Phys. Stat. Solid (b) 241 (2004) 101
- [38] J. N. Wickham, A. B. Herhold, and A. P. Alivisatos, Phys. Rev. Lett. **84**, 923 ~2000!.
- [39] *School of Chemistry, Tel Aviv University, Tel Aviv 69978, Israel* Received 21 June 2001
- [40] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat and B. Khelifa, Sol. Stat. Comm. 99: 659, 1996
- [41] W. C. Yu, P. J. Gielisse, 1971, Mater. Res. Bull. **6** 621
- [42] V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, Phys. Status Solidi (b) 244 (2007) 437.
- [43] C. He, C. Gao, Y. Ma, B. Lin, M. Li, X. Huang, A. Hao, C. Yu, D. Zhang, H. Liu, G. Zou, J. Phys. Chem. Solids 69 (2008) 2227.
- [44] Michel Coˆte´, Oleg Zakharov, Angel Rubio,* and Marvin L. Cohen ; PHYSICAL REVIEW B , 55, 1997
- [45] M. S. Hyversten, S. G. Louie, Phys. Rev. B 34: 5390, 1986; R. W. Godby, M. Schluter, L. J. Sham, Phys. Rev. Lett. 56: 2415, 1986; R. W. Godby, M. Schluter, L. J. Sham, Phys. Rev. 35: 4170, 1987.
- [46] I.M. Tsidilkovski, Band Structure of Semiconductors, Pergamon Press, Oxford, 1982
- [47] Cardona M. J Appl Phys 1961;32 (Suppl.):2151.
- [48] Xiaojie Chen, Xinlei Hua, Jinsong Hu, Jean-Marc Langlois, and William A. Goddard III *Materials and Molecular Simulation Center, Beckman Institute (139-74), Division of Chemistry and Chemical Engineering (CN9043), California Institute of Technology, Pasadena, California 91125.*
- [49] Y. Al-Douri. H. Abid, H. Aourag. Materials Letters 2034 59 (2005).
- [50] M. Ameri, , D. Racheda, , M. Rabaha, R. Khenataa, N. Benkhattoua, B. Bouhafsd, M. MaachoucMaterials Science in Semiconductor Processing 10 (2007) 6 13
- [51] Chelikowsky JR, Cohen ML. Phys Rev B 1976;14:556.
- [52] F. El Haj Hassan, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, Phys. Rev. B 73 (2006) 195202.
- [53] C. Narayana, V. J. Nesamony, and A. L. Ruoff. Phys. Rev. B56: 14338, 1997
- [54] I.M. Tsidilkovski, Band Structure of Semiconductors, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [55] Y. Al-Douri. H. Abid, H. Aourag. Materials Letters 2034 59 (2005).
- [56] R.R. Reddy, K. Rama Gopal, K. Narasimhulu, L. Siva Sankara Reddy, K. Raghavendra Kumar, G. Balakrishnaiah, M. Ravi Kumar, J. Alloys Compd. 473 (2009) 28
- [57] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Loui, Phys. Rev.B 50 (1994) 10780
- [58] Y. Duan, M. Jungen, Eur. Phys. J. B 2 (1998) 183
- [59] I.M. Tsidilkovski, Band Structure of Semiconductors, Pergamon Press, Oxford,1982.

[60] Cardona M. J Appl Phys 1961;32 (Suppl.):2151

[61] Holscher HW, Nothe A, Uihlein C. Phys Rev B 1985; 31:2379.

[62] Baaziz H, Charifi Z, El Haj Hassan F, Hashemifar SJ, Akbarzadeh H. Phys Status Solidi B 2006;243:1296

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail en utilisant la méthode ab-initio Linéaire Muffin Tin Orbitale (LMTO), on a étudié les propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire $\text{Cd}_x\text{Z}_{1-x}\text{Se}$ dans sa structure cubique par l'approximation de la densité locale LDA.

En premier lieu nous avons effectué une étude théorique systématique ; étude Des propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compression, et sa dérivée), et des propriétés électroniques (structure de bande) des deux binaires qui Constituent l'alliage ZnSe et CdSe ce qui nous montre que ces composés cristallisent dans la structure zinc blende. Par conséquent les valeurs obtenues pour les paramètres du réseau et les modules de compressibilité sont en bon accord avec les résultats théoriques mais légèrement surestimés par rapport aux résultats expérimentaux, a Cause de l'utilisation de la LDA.

Notre étude montre que la structure qui présente une stabilité est attribuée à La structure zinc blende.

Notre travail a fait aussi l'objet d'une étude de la structure électronique de nos composés à base de sélénium. ZnSe et CdSe. La topologie de la structure de bande de ces binaires est presque similaire avec une petite différence. Cette étude nous a permis d'affirmer que ces derniers composés ne présente pas du gap direct.

Les énergies du gap obtenues sont aussi sous-estimées à cause de la déficience connue de la théorie de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants.

Pour les propriétés structurales de l'alliage ternaire $\text{Cd}_x\text{Z}_{1-x}\text{Se}$, nous avons calculé le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' pour les trois concentrations ($x=0.25, 0.5, 0.75$) et cela pour la structure Zinc blende.

Suivant la loi de Vegard, on a trouvé une variation presque linéaire du paramètre du réseau avec la concentration, ce qui montre l'importance de l'ordre dans cet alliage.

L'étude des structures des bandes électroniques, nous a permis de conclure que notre

alliage $\text{Cd}_x\text{Z}_{1-x}\text{Se}$, présente un gap direct pour les trois concentrations ($x=0.25, 0.5, 0.75$).

J'ai été dans l'impossibilité de procéder à la comparaison des résultats de mon ternaire avec d'autres résultats antérieurs à cause de l'inexistence de ces derniers malgré mes minutieuses recherches.

Mon présent travail constitue aussi une bibliographie sur notre alliage, précisément les propriétés des binaires.

En conclusion, l'approche LMTO nous a permis de trouver des résultats satisfaisants, quand on les compare avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Par conséquent cette méthode reste un outil puissant pour le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux.

Résumé :

La recherche objet de ce mémoire est d'étudier les propriétés de deux binaires CdSe et ZnSe distincts par la méthode FP-LMTO, qui possèdent une base unique et commune de théorie dénommée DFT (la théorie de la fonctionnelle de la densité). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation de la densité local (LDA), les propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, le module compressibilité et leur premier dérivé sont calculés. concerne les propriétés structurales, électroniques des binaires *CdSe* et *ZnSe* et leur alliage pour cela nous avons employé l'approximation de la densité locale (LDA). En déterminant l'effet de la composition sur les propriétés structurales telles que le paramètre d'équilibre, le module de compressibilité et les énergies des structures de bande. Nous rapportons les résultats concernant la variation des structures de la bande directe et indirecte aussi que le paramètre de courbure (bowing). En utilisant l'approche de Zunger et ces collègues, les origines microscopiques de la structure de bande du paramètre de courbure ont été détaillées et expliquées. Un accord raisonnable est trouvé entre nos résultats et d'autres calculs théoriques de comparaison.

Mot clés : FP-LMTO, alliage

Abstract

The aim of this work is to study the properties of two distinct binary by methods FP-LMTO. who have a single and common theory called DFT (density –functional theory) the method using to detect structural and elastic properties of binary. The structural and electronic properties of CdSe , ZnSe and their alloy .For this we used the local density approximation (LDA).We have investigeted the effect of composition on structural properties such as lattice constants ,bulk modulus and band gap .we report the results concerning the variation of the gaps and crossorver of the direct ,indirect band gap and the bowing .Using the approach of Zunger and coworkers the microscopic origins of band band gap bowing have been detailed and explained . A reasonable agreement is found between our results and other theoretical calculations for comparison.

Keywords : FP-LMTO, alloy.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة خصائص اثنين من الثنائية المتميزة من قبل طريقتين مختلفتين اللتان يعتمدان على نظرية واحدة ومشاركة تسمى DFT تم استخدام طريقة FP-LMTO لدراسة الخصائص البنيوية و الميكانيكية مثل ثابت الشبكة معامل الانضغاط و مشتقته الاولى ثابت المرونة للثنائية بالنسبة للطريقة الثنائية FP-LMTO تتعلق بالخصائص البنيوية و الالكترونية ل CdSe,ZnSe و خلانظهم , بغية حساب كمون التبادل و الارتباط استعمالنا تقريبا كثافة الموضع LDA و تقريبا التدرج المعمم لقد درسنا الخصائص البنيوية مثل عناصر التوازن كذلك حساب عامل الانضغاطية و طاقات الفرق في البنية . اعطينا نتائج الاختلاف في الفرق في البنية المباشرة و غير المباشرة و ايضا عامل الانحناء باستعمال مقاربة Zunger و زملائه . المبادئ المجهرية لبنية معامل الانحناء شرحت بطريقة مفصلة . تم العثور على اتفاق معقول بين نتائجنا والحسابات النظرية الأخرى

كلمات مفتاحية : خليط FP-LMTO