



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- NEHDI HANANE
- CHERITI GHANIA

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nanostructures Semiconductrices

Intitulé

Etude des propriétés structurales et électroniques des matériaux semi-conducteurs
CdS, CdSe et CdS_xSe_{1-x} .

Devant le jury composé de :

Président	M^r. MOKHTARI MOHAMED	MCA. C. Universitaire de Tissemsilt
Directeur de mémoire	M^r. DJOUDI LAKHDAR	MCA. C. Universitaire de Tissemsilt
Examineur	M^r. MISSOUM ADDA	MAB. C. Universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2015/2016

Remerciement

La réalisation de ce travail d'initiation à la recherche est une expérience passionnante, qui n'aurait pas été possible sans le soutien de personnes à qui nous souhaitons exprimer ici nos sincères remerciements.

Nous tenons tout d'abord à exprimer notre profond respect et reconnaissance à notre promoteur, Monsieur DJOUDI LAKHDAR, pour sa confiance, sa disponibilité et le grand intérêt qu'il nous a toujours manifesté durant la préparation de ce mémoire.

Nos plus vifs remerciements s'adressent à Monsieur MOKHTARI MOHAMED, pour nous avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de notre jury.

Nos sincères remerciements sont adressés aussi à Monsieur MISSOUM ADDA, de bien accepté d'examiner ce mémoire.

Nous pensons à tous nos amis avec qui nous a partagé de très beaux souvenirs. Nous ne pouvons oublier les gens avec lesquels on a passé de merveilleux moments en dehors des heures d'études et avec lesquels nous a noué une forte amitié. Nous remercions tous nos amis pour ces temps passés ensemble.

Nous remercions du fond du cœur nos parents, nos sœurs et nos frères de nous avoir encouragés, soutenu et cru en nos capacités et d'être de tout temps à nos côtés le long de ces années d'études.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mon cher père.

A Ma très chère mère.

A Mes frères et mes sœurs.

A mon fiancé.

A toute ma famille.

A tous mes amis.

A tous ceux que j'aime.

NEHDI HANANE

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents

*"Qui ont éclairé mon chemin et qui m'a encouragé et soutenue
tout au long de mes études".*

A mes frères et sœurs.

A toutes mes amies.

CHERRY GHANJA

Résumé :

Les propriétés structurales et électroniques des chalcogènes CdS et CdSe et leur alliage ternaire $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ dans la phase zinc-blende ont été étudiées. Les calculs ont été effectués par la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales. Cependant pour les propriétés électroniques des composés binaires et leur alliage ternaire, nous avons utilisé en plus l'approximation à savoir la LDA. Les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre et du module de compressibilité sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. D'après les résultats des propriétés électroniques, nous constatons que ces matériaux ont des bandes interdites directes. Ces résultats montrent une amélioration considérable par rapport aux autres travaux théoriques et sont plus proches aux données expérimentales.

Abstract:

The structural and electronic properties of the chalcogenide compounds CdS and CdSe in zinc-blende phase have been investigated by using the full-potential linear muffin tin orbitals method (FP-LMTO) within density functional theory. We employed the local density approximation (LDA) for the exchange-correlation (XC) potential. The equilibrium lattice constants are in agreement with the available experimental results. From the results of the electronic properties, we find that these materials have direct band gaps. These results show a significant improvement over other theoretical work and are closer to the experimental data.

Table des matières :

Introduction Générale	01
Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs II-VI	
I.1. Introduction.....	06
I.2. Propriétés des semi-conducteurs II-VI	07
I.2.1. Propriétés structurales.....	07
I.2.1.1. Structure zinc blende.....	07
I.2.1.2. Structure wurtzite.....	08
I.2.2. Propriétés électroniques.....	08
I.2.2.1. Structure de bande d'énergie.....	08
I.2.2.2. Notion de la bande interdite (gap).....	09
I.2.2.3. Gap direct et gap indirect.....	09
I.3. Applications des nano cristaux de semi-conducteurs II-VI.....	10
I.4. Définition d'un alliage.....	11
I.4.1. Classification des alliages.....	11
a. Alliage binaire.....	11
b. Alliage ternaire.....	11
c. Alliage quaternaire.....	13
I.5. Propriétés des composés binaires CdS, CdSe.....	13
I.5.1. Le sulfure de Cadmium CdS.....	14
I.5.2. Le Sélénure de Cadmium CdSe.....	15
I.6. Description de l'alliage CdSSe.....	16
I.6. Conclusion.....	18
Références.....	19

Chapitre II : Méthodes de calcul

II.1. Introduction.....	23
II.2. La théorie fonctionnelle de la densité.....	24
II.3. L'équation de Schrödinger.....	24
II.4. Théorèmes et Equations de Hohenberg-Kohn.....	25
II.5. Les équations de Kohn-Sham.....	25
II.6. Les systèmes à spin polarisé	26
II.7. Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation	27
II.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	27
II.7.2. LSDA.....	28
II.7.3. Approximation des gradients généralisés (GGA).....	28
II.8. La self-consistance dans les calculs de la DFT.....	29
II.9. La méthode utilisée "Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital" FP-LMTO... ..	30
II.9.1. Introduction.....	30
II.9.2. Instruction de base.....	30
II.9.3. Fonctions de base.....	31
II.9.3.1. Sphères Muffin-tin.....	32
II.9.3.2. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs.....	32
II.10. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions ».....	34
II.10.1. Propriétés de base.....	35
II.10.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	35
II.10.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....	36
II.11. Augmentation dans la méthode.....	37
II.12. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie- MT).....	38
II.13. La contribution d'échange et de corrélation	38
II.14. Les fonctions d'onde	39

II.15. Calcul de la densité de charge	39
II.16. Harmoniques sphériques II.16. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	40
II.17. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	41
Références	43

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction.....	45
III.2. Propriétés structurales et électroniques des composés binaires CdS et CdSe.....	46
III.2.1. Propriétés structurales	46
III.2.2. Propriétés électroniques	49
III.2.2.1. Structure de bandes.....	50
III.3. Propriétés structurales et électroniques du composé ternaire CdS _x Se _{1-x} pour différentes compositions en Cadmium (x=0.25, 0.5 et 0.75).....	52
III.3.1. Propriétés structurales	52
III.3.2. Propriétés électroniques	55
III.4. Conclusion.....	58
III.5. Références.....	59

Conclusion générale

Liste des figures :

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Structures cristallographiques « Zinc blende » des composés semi-conducteurs II-VI.	07
Figure I.2	Structures cristallographiques « Wurtzite » des composés semi-conducteurs II-VI.	08
Figure I.3	Structure de bandes d'énergie des différents types de matériaux.	09
Figure I.4	Schéma simplifié des différents processus de transitions optiques radiatives dans un semi-conducteur à gap direct (a) et indirect (b).	10
Figure I.5	Images STEM des particules de CdS en champ clair (taille moyenne de 13 nm).	14
Figure I.6	Schéma près du centre de la zone de Brillouin en tenant compte du couplage spin-orbite.	15
Figure I.7	Quelques exemples de formes de nanocristaux de CdSe possibles:(a) sphères (image DRFMC) ; (b) bâtonnets (image DRFMC) ; (c) tétrapodes; (d) hyperbranchés; (e) pyramides trigonales.	16
Figure II.1	Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.	29
Figure III.1	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de <i>CdS</i> en utilisant l'approche du LDA.	47
Figure III.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de <i>CdSe</i> en utilisant l'approche du LDA.	48
Figure III.3	Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centré (cfc). Les points de haute symétrie sont indiqués.	50
Figure III.4	Structure de bandes du composé <i>CdS</i> en utilisant l'approche du LDA.	51
Figure III.5	Structure de bandes du composé <i>CdSe</i> en utilisant l'approche du LDA.	51
Figure III.6	La Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le	53

	ternaire $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ en utilisant l'approche du LDA.	
Figure III.7	La Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le ternaire $\text{CdS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ en utilisant l'approche du LDA.	53
Figure III.8	La Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le ternaire $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ en utilisant l'approche du LDA.	54
Figure III.9	Structure de bande de l'alliage $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ en utilisant l'approche du LDA.	56
Figure III.10	Structure de bande de l'alliage $\text{CdS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ en utilisant l'approche du LDA.	56
Figure III.11	Structure de bande de l'alliage $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ en utilisant l'approche du LDA	57

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	paramètres de maille des composés semi-conducteurs CdS et CdSe dans la phase cubique et wurtzite.	13
Tableau III.1	Le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B' pour les deux composés CdS et CdSe.	49
Tableau III.2	Gaps énergétiques en eV de CdS et CdSe dans la phase Zinc-Blende.	52
Tableau III.3	Le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' pour l'alliage ternaire $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$.	54
Tableau III.4	Gaps énergétiques de alliage l'alliage $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ calculées par la LDA, et comparés à d'autres valeurs expérimentales et théoriques.	55



Introduction générale

Introduction :

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes.

Dans le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques.

Les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments II-VI sont caractérisés par une large bande interdite (gap énergétique) et ils se cristallisent dans la phase zinc blende. Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectronique.

En combinant des composés binaires semi-conducteurs II-VI, nous obtenons de nouveaux alliages permettant de diversifier les propriétés physiques telles que la bande interdite, l'accord de maille, et la constant diélectrique; afin de répondre à la nécessité des applications des dispositifs de la nouvelle génération [1, 2], dans le domaine de l'optique non linéaire, l'électronique, les détecteurs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photo détecteurs, les transistors et les diodes laser pulsées.

Les monochalcogénides à base de cadmium (CdX : $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) sont des prototypes des semi-conducteurs II-VI se cristallisant dans la phase zinc blende et sont caractérisés par une bande interdite large et une isotropie optique. Ils sont considérés comme d'excellents candidats dans la technologie des mémoires optiques à haute densité, des conducteurs transparents, des dispositifs lasers solides, ...etc. [3, 4]. Des études théoriques et expérimentales ont été effectuées afin de déterminer leurs différentes propriétés physiques. Ces études montrent soit un désaccord soit une insuffisance pour certaines propriétés.

Les propriétés physiques d'un solide sont en principe connues une fois sa structure électronique déterminée et plusieurs méthodes ont été élaborées pour la détermination de cette dernière. Parmi ces méthodes citons la méthode que nous avons utilisée à savoir la méthode LMTO (Linear muffin tin orbital), qui est basée sur la théorie

moderne de la fonctionnelle de densité (DFT) qui nous a permis d'étudier les propriétés structurales et électroniques de nos composés.

Après cette introduction, le mémoire s'organise autour de trois chapitres :

Le premier chapitre présente une recherche bibliographique détaillée, où nous avons fait une présentation des matériaux utilisés et décrire leurs propriétés physiques générales.

Le deuxième chapitre, traite le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et présente la méthode ab-initio (FP-LMTO) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés des composés binaires CdS et CdSe et leur alliage ternaire $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans ce mémoire.

Au troisième chapitre, nous avons présenté les résultats de nos calculs relatifs aux différentes propriétés pour les composés binaires, ainsi que leur alliages ternaire .

Finalement, l'ensemble des résultats essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.

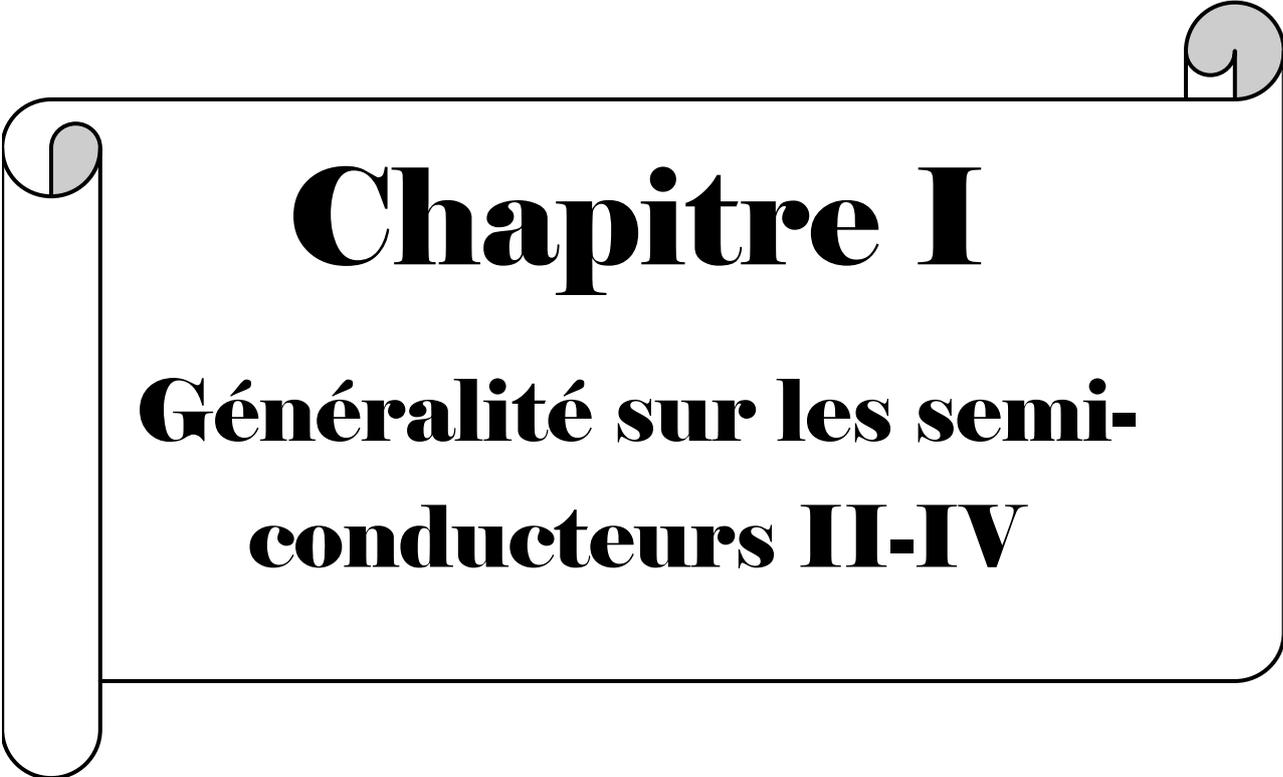
Références :

[1] A.S. Dissanayake, S.X. Huang, H.X. Jiang, J.Y. Lin, Phys. Rev. B 44 (1991) 13343.

[2] H.X. Jiang, G. Brown, J.Y. Lin, J. Appl. Phys. 69 (1991) 6701.

[3] A.E. Merad, M.B.Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H.Aourag, Full-potential investigation of the electronic and optical properties of stressed CdTe and ZnTe, Materials Chemistry and Physics Elsevier, 92 333–339. (2005).

[4] A.E. Merad, M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, Ab initio study of electronic structures and magnetism in ZnMnTe and CdMnTe diluted magnetic semiconductors. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Elsevier, 302 536–542. (2006).

A decorative scroll frame with a black outline and grey shaded scroll ends at the top-left, top-right, and bottom-left corners. The text is centered within the scroll.

Chapitre I

**Généralité sur les semi-
conducteurs II-IV**

I.1. Introduction :

Les matériaux semi-conducteurs II-VI suscitent un intérêt particulier à cause de leurs propriétés remarquables, la plus intéressante est l'énergie de la bande interdite comprise entre le visible et l'ultraviolet. Les matériaux II-VI présentent la particularité d'être des matériaux à gap direct, dont la probabilité de transitions bande à bande pour les porteurs est considérable d'où l'intérêt dans le domaine d'application pour l'optique [1].

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II et un élément de la colonne VI de la classification périodique, notre étude est basée sur les composés II-VI à base de Cadmium (CdS, CdSe) et ces alliages, qui fonctionnent dans la gamme des longueurs d'onde visible jusqu'à l'ultraviolet. L'étude des matériaux II-VI à grand gap ont été initiées dans le but de réaliser des dispositifs émettant dans le bleu et du proche ultraviolet pour le stockage de l'information et dans la gamme du spectre visible en vue d'application pour l'affichage [2]. D'autres études sont orientées vers le domaine des cellules solaires à haut rendement.

Nous commençons notre travail par l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés binaires que nous avons choisis à base de Cadmium (CdS, CdSe), ensuite nous étudions l'alliage ternaire CdSSe.

I.2. Propriétés des semi-conducteurs II-VI :

I.2.1. Propriétés structurales :

Les semi-conducteurs II–VI peuvent cristalliser dans deux types de structure : la structure cubique du type Zinc Blende et la structure hexagonale du type wurtzite, qui se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Les deux structures sont stables à température ambiante [3].

I.2.1.1. Structure zinc blende :

A chaque nœud sont associés deux atomes A(II) et B(VI) ; les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace F-43m (n° 216). Les atomes du type II sont situés en $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 0)$, et les atomes du type VI en $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$, $(3/4, 3/4, 1/4)$. (Figure 1).

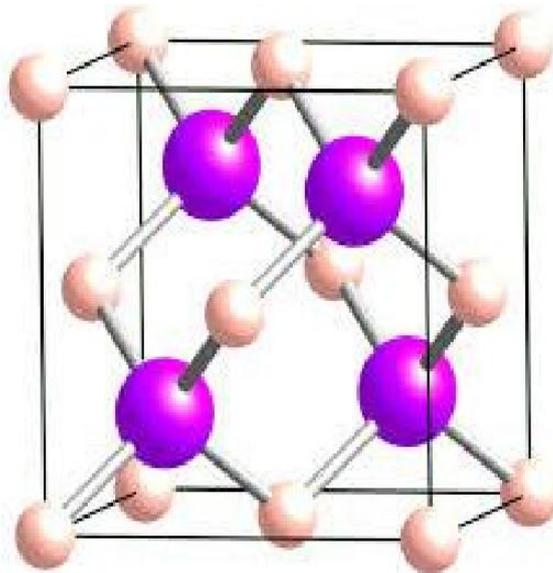


Figure (I.1): Structures cristallographiques « Zinc blende » des composés semi-conducteurs II-VI.

I.2.1.2. Structure wurtzite :

Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $(3/8)$ du paramètre c . Un atome du type II est entouré de quatre atomes de type IV disposés au sommet d'un tétraèdre régulier (figure 2). La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI réparties selon la symétrie du groupe d'espace hexagonal (n° 186). $P6_3mc$. Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : $(0, 0,0)$ et $(2/3,1/3,1/2)$ et les atomes du type VI occupent les positions $(0, 0,3/8)$ et $(2/3,1/3,1/2+3/8)$.

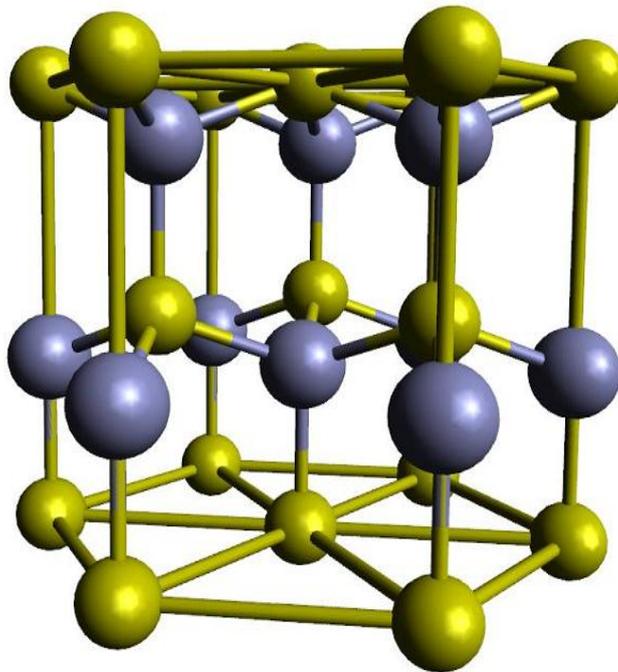


Figure (I.2) : Structures cristallographiques « Wurtzite » des composés semi-conducteurs II-VI. [4]

I.2.2. Propriétés électroniques :

I.2.2.1. Structure de bandes d'énergie :

Les semi-conducteurs II-VI à base de Cadmium sont caractérisés par une grande largeur de bande interdite, correspond à des longueurs d'onde situées dans le domaine du visible jusqu'à l'ultraviolet. Ils ont une bande de conduction qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI.

I.2.2.2. Notion de la bande interdite (gap) :

Les semi-conducteurs sont caractérisés 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.

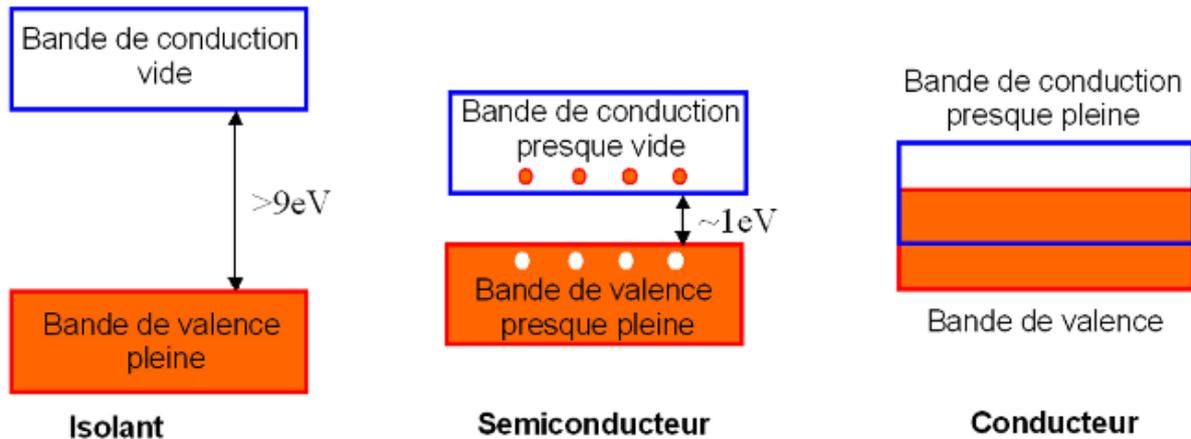


Figure (I.3) : Structure de bandes d'énergie des différents types de matériaux.

I.2.2.3. Gap direct et gap indirect :

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E dite énergie du gap et un vecteur d'onde k . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de k : on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de k différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect.

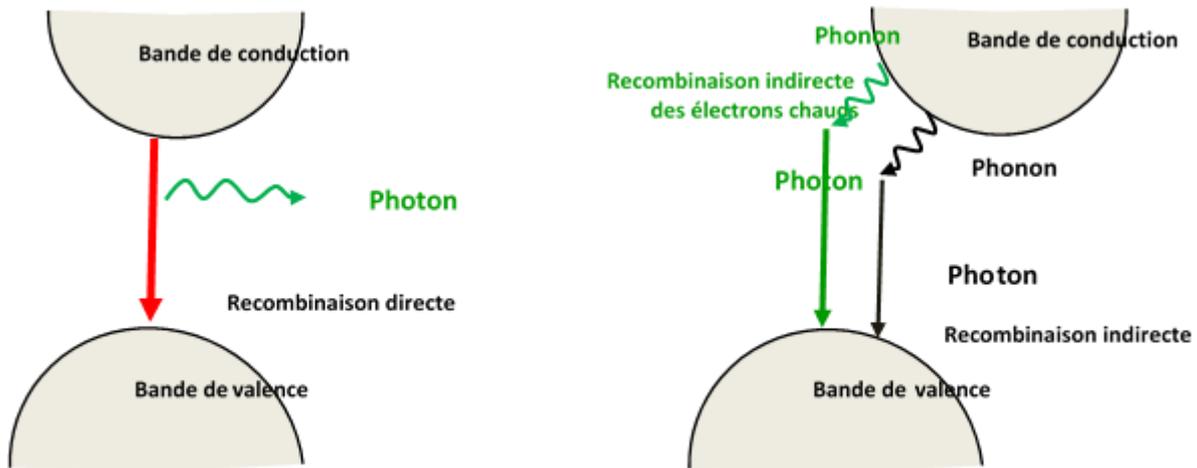


Figure (I.3) : Schéma simplifié des différents processus de transitions optiques radiatives dans un semi-conducteur à gap direct (a) et indirect (b).

I.3. Applications des nano cristaux de semi-conducteurs II-VI:

_ Le marquage fluorescent d'objets biologiques [5]. Ces fluorophores peuvent servir par exemple à imager des cellules afin d'étudier leur fonctionnement ou encore à visualiser des tumeurs cancéreuses [6].

_ Les nanocristaux ont été utilisés pour imager des cellules in vitro par conjugaison à des biomolécules qui permettent de les fixer sur différentes cibles, de la paroi cellulaire au noyau, en passant par des composants du cytoplasme [7,8]. Dans des études plus récentes l'imagerie in-vivo de petits animaux a été effectuée après injection des nanocristaux dans un embryon de têtards [9] ou dans des souris [10].

_ De nombreuses autres applications existent pour ces nanocristaux, on les retrouve notamment dans les codes à barres pour lesquels des nanocristaux de couleurs différentes sont introduits dans des microbilles de poly (styrène) permettant par exemple après incorporation à des encres, leur utilisation pour le traçage et la lutte contre la contrefaçon [11].

_ Ils peuvent aussi devenir des matériaux actifs pour l'optique : ainsi un laser a été réalisé avec de l'oxyde de titane dopé avec des nanocristaux de CdSe dont la longueur d'onde d'émission dépend de la taille des nanocristaux [12]. On peut les utiliser aussi dans les diodes électroluminescentes [13,14].

_ Mais l'application qui nous intéresse particulièrement concerne l'utilisation des nanocristaux dans des cellules photovoltaïques. En effet, les niveaux électroniques de certains nanocristaux sont tels qu'ils peuvent être employés comme le composant accepteur d'électron. De nombreuses recherches sont vu le jour depuis que Greenham, Peng et Alivisatos ont démontré en 1996 [15] qu'un composite à base d'un dérivé du nanocristaux sphériques de CdSe est capable de séparer et de transporter des charges photogénérées.

I.4. 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 rapides 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 optoélectronique. En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologues à contribuer efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs.

I.4.1. Classification des alliages :

En combinant les éléments A et B à l'aide des techniques de croissance, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de maille très voisins. Les alliages semi-conducteurs se classent suivant le nombre de constituants dans l'alliage en :

a. Alliage binaire :

Il est de la forme AB

b. Alliage ternaire :

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

* Un alliage ternaire anionique AB_xC_{1-x}

* Un alliage ternaire cationique $A_xB_{1-x}C$

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x.

La propriété physique $F(x)$ d'un cristal ternaire $A_xB_{1-x}C$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AC et BC. [16]

La valeur moyenne de la propriété physique F étant :

$$F(x) = xF_{AC} + (1-x) F_{BC} \quad (I.1)$$

Avec

$$F(x) = F(x) + Cx(1-x) \quad (I.2)$$

Où :

F : étant une propriété physique quelconque.

x : fraction moléculaire (paramètre stœchiométrique).

C : est le paramètre de courbure (bowing).

b.1. Le paramètre de maille des alliages ternaire :

Les travaux expérimentaux montrent que la constante du réseau du ternaire obéit à la loi de Vegard à l'exception de certains alliages où des très petites déviations ont été observées [17]. La constante du réseau « a » est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) qui forment l'alliage.

$$a(x) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (I.3)$$

Où :

$a(x)$: La constante du réseau de l'alliage.

a_{AC} et a_{BC} : les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement.

b.2. Gaps d'énergie de l'alliage ternaire :

La qualité de la composition de l'alliage dépend des conditions de croissance. En général, le gap énergétique $E_g(x)$ de l'alliage ternaire est donné par :

$$E_g(x) = xE_{AC} + (1-x)E_{BC} - bx(1-x) \quad (I.4)$$

Avec :

E_{AC} : est le gap du composé AC

E_{BC} : est le gap du composé BC

b : étant le paramètre de courbure (bowing) qui est souvent prouvé par l'expérience. L'origine du bowing est due à l'aspect structural et au désordre compositionnel qui sont très dominant dans les fluctuations de l'alliage ternaire.

c. Alliage quaternaire :

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

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

* Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes :

➤ Des solutions purement anioniques : $AB_xC_yD_{1-x-y}$.

➤ Des solutions purement cationiques : $A_xB_yC_{1-x-y}D$.

Les alliages binaires que nous avons choisis dans notre travail sont le CdS et le CdSe.

I.5. Propriétés des composés binaires CdS, CdSe :

Les différents paramètres de ces deux composés sont regroupés dans le tableau suivant :

Composé	Zinc Blende		Wurtzite	
	a (Å)	E_g (ev)	a (Å)	c (Å)
CdS	5.832 ^[18]	2.42 ^[19]	4.583 ^[18]	7.484 ^[18]
CdSe	6.050 ^[18]	1.70 ^[19]	4.301 ^[18]	6.007 ^[18]

Tableau (I.1) : paramètres de maille des composés semi-conducteurs CdS et CdSe dans la phase cubique et wurtzite.

I.5.1. Le sulfure de Cadmium CdS:

Le sulfure de cadmium est un semi-conducteur qui cristallise dans deux types de structures : La structure cubique zinc blende de la sphalérite et la structure hexagonale de la wurtzite. Toutes les deux, se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. La structure du type blende est une structure cubique à faces centrées (CFC) dont la maille primitive contient 4 cations (Cd^{2+}) et quatre anions (S^{2-}) [20]. Chaque espèce d'un constituant est entourée à égale distance par quatre atomes de l'autre constituant. L'ensemble définit un tétraèdre régulier dont les atomes occupent les sommets. La structure du CdS possède la symétrie du groupe d'espace $F43m$, pour la phase Sphalérite, et pour la phase Wurtzite la symétrie du groupe d'espace hexagonal $P63mc$.

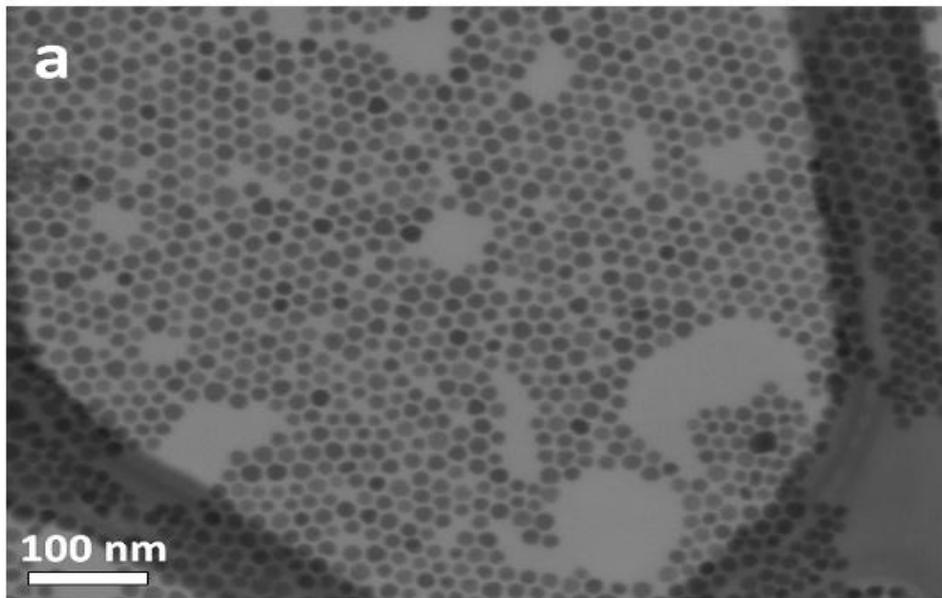


Figure (I.4) : Images STEM des particules de CdS en champ clair (taille moyenne de 13 nm)

Structure de bandes du CdS :

Le sulfure de cadmium CdS est un semi-conducteur à gap direct [21,22]. La bande de valence de CdS est essentiellement constituée de la couche p du Sulfure (de configuration $[\text{Ne}].3s2.3p6$) que complète les deux électrons de la couche s du Cadmium (de configuration $[\text{Kr}].4d10.5s2$). La bande de conduction provient de l'orbitale s du Cadmium vidée de ses électrons. La bande de conduction est donc unique (de masse effective $*m_e$), et peut être

considérée comme parfaitement parabolique pour calculer les niveaux d'énergie électronique (Figure I.5).

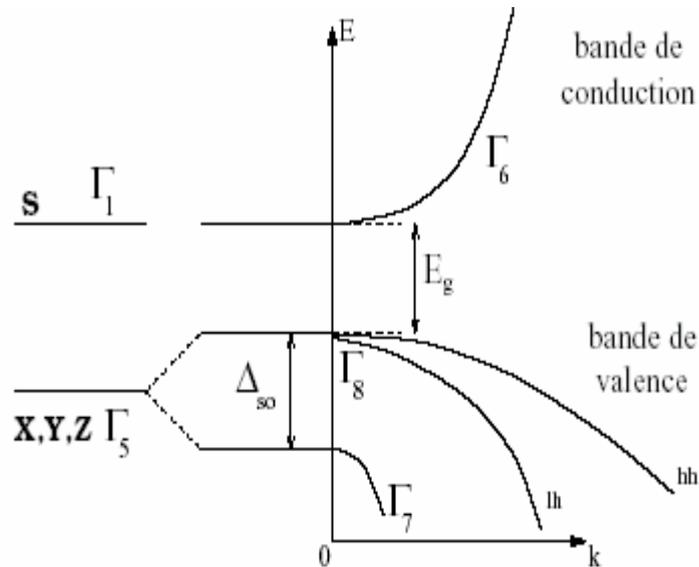


Figure (I.5) : Schéma près du centre de la zone de Brillouin en tenant compte du couplage spin-orbite.

I.5.2. Le Séléniure de Cadmium CdSe :

Ces nanocristaux de CdSe sont des particules cristallines dont le diamètre varie de 1 à 10 nm, ce qui correspond à un nombre d'atomes compris entre quelques centaines à quelques milliers. Ils peuvent être obtenus sous différentes formes : des nanoparticules sphériques, allongées ou branchées, mais les nouvelles générations de synthèse permettent d'avoir des nouvelles formes géométriques telles que des pyramides ou encore des nanocristaux hyperbranchés.

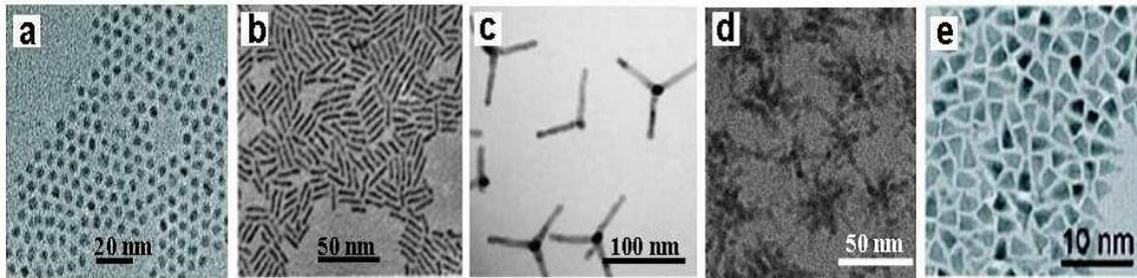


Figure (6) : Quelques exemples de formes de nanocristaux de CdSe possibles:(a) sphères (image DRFMC) ; (b) bâtonnets (image DRFMC) ; (c) tétrapodes ^[23] ; (d) hyperbranchés ^[24] ; (e) pyramides trigonales ^[25].

Les nanocristaux de CdSe peuvent exister sous deux structures cristallines distinctes, la structure Wurtzite dans laquelle les deux sous-réseaux de Cd et de Se composant le cristal sont hexagonaux compacts, et la structure spharélite (type blende de zinc) dans laquelle les deux sous-réseaux sont cubiques faces centrées. Ces deux structures peuvent être obtenues par des voies de synthèse différentes. Afin d'éviter leur coalescence lors de la synthèse, il est nécessaire de stabiliser les nanocristaux par des molécules capables de se fixer à leur surface. Ainsi les nanocristaux colloïdaux sont constitués d'un cœur inorganique entouré d'une couche de molécules organiques, les ligands, dont la présence à leur surface provoque une répulsion suffisante pour empêcher leur agrégation. La surface des nanocristaux peut présenter des défauts comme par exemple des liaisons pendantes ou encore des états pièges pour les porteurs de charges, qui peuvent affecter certaines propriétés optiques des nanocristaux telle que la fluorescence. Certains ligands introduits à la surface des nanocristaux par une réaction d'échange permettent d'augmenter la fluorescence des nanocristaux [26,27]. Une autre possibilité consiste à faire croître, une ou plusieurs coquilles inorganiques à la surface du nanocristal synthétisé [28]. Les matériaux choisis pour cette coquille sont généralement des semi-conducteurs de gap supérieur au CdSe, et dont le désaccord des paramètres de maille avec le CdSe est faible. De ce fait, le ZnSe et le CdS sont de bons candidats pour la passivation des nanocristaux de CdSe [29,30].

I.6. Description de l'alliage CdSSe :

En combinant les deux composés binaires semi-conducteurs CdS et CdSe nous obtenons un nouvel alliage ternaire qui est le CdSSe.

Le cristal $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ est constitué du composé CdS avec une fraction (x) et du composé CdSe avec une fraction ($1-x$). Cet alliage permet de diversifier les propriétés physiques telles que la bande interdite, l'accord de maille, et la constante diélectrique ; afin de répondre à la nécessité des applications des dispositifs de la nouvelle génération, dans le domaine de l'optique non linéaire, l'électronique, les détecteurs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photo détecteurs, les transistors et les diodes lasers pulsés.

- La variation du paramètre de maille de l'alliage $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ est donné par :

$$a(\text{CdSSe}) = x.a(\text{CdS}) + (1-x).a(\text{CdSe}) \quad (\text{I.5})$$

$$a(\text{CdSSe}) = 5.832x + 6.050(1-x) \quad (\text{I.6})$$

- La variation de l'énergie du gap de l'alliage $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ est donné par :

$$E_g(\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}) = xE_g(\text{CdS}) + (1-x) E_g(\text{CdSe}) - x(1-x) b \quad (\text{I.7})$$

$$E_g(\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}) = 2.42x + 1.70(1-x) - x(1-x)0.45 \quad (\text{I.8})$$

I.6. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons effectué un survol rapide sur les semi-conducteurs II-IV. Nous avons décrit leurs différentes propriétés structurales et électriques ainsi leurs applications. Puis nous avons donné une description des composés binaires CdS, CdSe et une description de l'alliage ternaire CdSSe.

I.7. Références :

- [1] M.Lomascolo, G.H. Li, K. Syassen, R.Cingolani, I. Suemune, *physRev B*, Vol 50, P14635, (1994).
- [2] G. G. Van de Walle, "wid-Band-Gap Semiconductors," North Holland, Amsterdam, (1993).
- [3] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykeritch, "électronique des semi-conducteurs", Ed. Mir Moscow (1978).
- [4] K. S. Ramaiah, R. D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson and A.K. Bhatnagar, *Mat. Chem.And phys* 68(2001) 22-30.
- [5]Pellegrino, T.; Kudera, S.; Liedl, T.; Javier, A. M.; Manna, L.; Parak, W. J., On the development of colloidal nanoparticles towards multifunctional structures and their possible use for biological applications. *Small* 2005, 1, (1), 48-63.
- [6] Gao, X. H.; Cui, Y. Y.; Levenson, R. M.; Chung, L. W. K.; Nie, S. M., In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. *Nat. Biotechnol.* 2004, 22, (8), 969-976.
- [7] Chan, W. C. W. Nie, S. M., Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *Science* 1998, 281, (5385), 2016-2018.
- [8] Wu, X. Y.; Liu, H. J.; Liu, J. Q.; Haley, K. N.; Treadway, J. A.; Larson, J. P.; Ge, N.F.; Peale, F.; Bruchez, M. P., Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. *Nat. Biotechnol.* 2003, 21, (1), 41-46.
- [9] Dubertret, B.; Skourides, P.; Norris, D. J.; Noireaux, V.; Brivanlou, A. H.; Libchaber, A., In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. *Science* 2002, 298, (5599), 1759-1762.
- [10] Parungo, C. P.; Soybel, D. I.; Colson, Y. L.; Kim, S. W.; Ohnishi, S.; DeGrand, A.M.; Laurence, R. G.; Soltesz, E. G.; Chen, F. Y.; Cohn, L. H.; Bawendi, M. G.; Frangioni, J.V., Lymphatic drainage of the peritoneal space: A pattern dependent on bowel lymphatics. *Ann. Surg. Oncol.* 2007, 14, (2), 286-298.

- [11] Chang, S.; Zhou, M.; Grover, C. P., Information coding and retrieving using fluorescent semiconductor nanocrystals for object identification. *Opt. Express* 2004, 12, (1), 143-148.
- [12] Eisler, H. J.; Sundar, V. C.; Bawendi, M. G.; Walsh, M.; Smith, H. I.; Klimov, V., Color-selective semiconductor nanocrystal laser. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, (24), 4614-4616.
- [13] Lee, J.; Mathai, M.; Jain, F.; Papadimitrakopoulos, F., Layer-by-layer growth of CdSe-based nanocrystal light-emitting diodes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2001, 1, (1), 59-64.
- [14] Lim, J.; Jun, S.; Jang, E.; Baik, H.; Kim, H.; Cho, J., Preparation of highly luminescent nanocrystals and their application to light-emitting diodes. *Adv. Mater.* 2007, 19, (15), 1927-1932.
- [15] Greenham, N. C.; Peng, X. G.; Alivisatos, A. P., Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. *Phys. Rev. B* 1996, 54, (24), 17628-17637.
- [16] J. E. Bernard and A. Zunger, *phys. Rev. B* 36, 3199, (1987).
- [17] L. Vegard, *Z. phys.* 5, 17(1921).
- [18] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykeriteh, "électronique des semi-conducteurs", Ed. Mir Moscow, (1978).
- [19] Rogalski, Antaszewski, and Faraone, Third-generation infrared photodetector arrays, *J. Appl. Phys.* 105, 191101 (2002).
- [20] I. N. Orgorodnikov, V. A. Pustovarov, V. S. Chermnykh; *Optics and Spectroscopy* 95 2 413 (2001).
- [21] Virginie Albe, these de doctorat, université Montpellier II, science et techniques du Languedoc (1997).
- [22] [http:// www.semiconductors.co.uk](http://www.semiconductors.co.uk).
- [23] Kumar, S.; Nann, T. Shape control of II-VI semiconductor nanomaterials. *Small* 2006, 2, (3), 316-329.

- [24] Zhog, H. Z. Zhou. Y. Yang, Y. Yang, C. H. Li, Y. F. Synthesis of type II CdTe/CdSe nanocrystal heterostructured multiple-branched rods and their photovoltaic applications. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, (17), 6538-6543.
- [25] Nair, P. S. Fritz, K. P. Scholcs, G. D. Evaluationary shape control during colloidal quantum-dot growth. *Small* 2007, 3, (3), 481-487.
- [26] Kalyuzhny, G. Murray, R. W. Ligand effects on optical properties of CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, (15), 7012-7021.
- [27] Bullen, C. Mulvaney, P. The effects of chemisorption on the luminescence of CdSe quantum-dots. *Langmuir* 2006, 22, (7), 3007-3013.
- [28] Hines, M. A. Guyot. Sionnest, P. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, (2), 468-471.
- [29] Reiss, P. Bleuse. J. Proms. A. Highly luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell nanocrystals of low size dispersion. *Nano Lett.* 2002, 2, (7), 781-784.
- [30] Peng, X. G. Schlamp, M. C. Kadvanich, A. V. Alivisator, A.P. Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS Core/Shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, (30), 7019-7029.



Chapitre II

Méthodes de calcul

II.1. Introduction :

Le progrès récent dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules. Parmi les arrangements qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus, c'est le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), que nous allons le décrire dans cette section. Nous préciserons, en particulier, le but de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Dans ce sens, le développement de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) couplée à l'approximation de la densité locale (LDA) a été mis en évidence pour résoudre les systèmes qui peuvent contenir plusieurs atomes par cellule unitaire.

II.2. La théorie fonctionnelle de la densité :

Parmi les méthodes ab initio, La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) proposée par Hohenberg et Kohn [1,2] est une méthode de calcul de structure électronique. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W.Kohn [1] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [2] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

II.3- Théorèmes et Equations de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg- Kohn(1964) [1].Son principe considère que chaque état possédant une énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représenté comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental $n(\mathbf{r})$.

$$E=E [n(\mathbf{r})] \quad (\text{II.1})$$

$$E=E[n(\mathbf{r})]=F[n(\mathbf{r})]+\int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.2})$$

Où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel extérieur, $F[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, cette dernière ne dépend pas du potentiel extérieur. Les différentes interactions présentent dans la fonctionnelle seront disponibles que si la fonctionnelle de Kohn et Sham est connue.

II.4. Les équations de Kohn-Sham :

D'après Kohn et Sham [4] la fonctionnelle $F[n(\mathbf{r})]$ s'écrit sous la forme suivante :

$$F[n(\mathbf{r})]=T[n(\mathbf{r})]+V_{e-e}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II.3})$$

avec $T[n(\mathbf{r})]$ représente l'énergie cinétique et $V_{e-e}[n(\mathbf{r})]$ le potentiel d'interaction électron-électron. Si nous avons un ensemble d'électrons non interagissant dans un potentiel complexe avec la même densité $n(\mathbf{r})$ alors :

$$E[n(\mathbf{r})] = T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.4})$$

J : l'énergie d'interaction de coulomb.

$T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie du système non interagissant.

$\int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$: L'énergie potentielle d'interaction avec le champ extérieur.

E_{xc} : l'énergie d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange et de corrélation résulte de l'interaction électron-électron. Cette interaction est de nature électrostatique (coulombienne) et traduit la répulsion entre les électrons. Donc pour résoudre ce problème, on suppose que les électrons ont des configurations spatiales distinctes, ce qui diminue leurs énergies d'interaction.

La connaissance du terme d'échange et corrélation est alors nécessaire pour la résolution du système électronique. Puisque $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ n'est pas connue exactement, on fait appel alors à l'approximation de la densité locale.

II.5. Les systèmes à spin polarisé :

Dans le cas de la DFT généralisée pour les systèmes de polarisation de spin, la densité de charge est composée de deux types de densités, $n\uparrow(\mathbf{r})$ (up) et $n\downarrow(\mathbf{r})$ (down) :

$$n(\mathbf{r}) = n\uparrow(\mathbf{r}) + n\downarrow(\mathbf{r}) \quad (\text{II.5})$$

Dans le cas du théorème généralisé de Hohenberg-Kohn, l'état fondamental se base sur une fonctionnelle de deux densités de spin comme suit :

$$E = E[n\uparrow(\mathbf{r}), n\downarrow(\mathbf{r})] \quad (\text{II.6})$$

L'énergie peut être décomposée comme dans l'équation suivante :

$$E[n(\mathbf{r})] = T_S[n(\mathbf{r})] + E_{ei}[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{ii}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II.7})$$

Avec

- $T_S[n(\mathbf{r})]$: l'énergie cinétique d'une particule unique
- $E_{ei}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie d'interaction électronique (de nature coulombienne)
- $E_{ii}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie d'interaction ion-ion
- $E_H[n(\mathbf{r})]$: l'énergie de Hartree
- $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie d'échange et de corrélation

Les termes coulombiens deviennent fonctionnelles de la densité totale, par contre T_S et E_{xc} deviennent fonctionnelles de deux types de densités.

$$E[n\uparrow, n\downarrow] = (T_S + E_{xc})(n\uparrow, n\downarrow) + (E_{ei} + E_H + E_{ii})[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II.8})$$

Ainsi l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$[T + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc,\sigma}(\mathbf{r})] \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.9})$$

σ est l'indice de spin

Alors l'énergie totale devient :

$$E = E_{ii}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \sum_{occ} \epsilon_i - \int n(\mathbf{r}) [V_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}. \quad (\text{II.10})$$

II.6. Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation :

Dans l'approche de Kohn et Sham toute la complexité du problème à N corps est rejetée dans E_{xc} qui contient les effets des interactions électron-électron au delà du terme de Hartree. La forme explicite de E_{xc} comme fonctionnelle de la densité n'est pas connue; on doit donc recourir aux approximations.

II.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) est très utilisée comme moyen pour approximer l'énergie d'échange et de corrélation. Elle consiste à employer le terme d'échange et de corrélation correspondant à un gaz d'électron homogène possédant une densité locale $n(\mathbf{r})$ au point r . Alors l'énergie totale d'échange et de corrélation $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ pour tout le volume est exprimée par l'équation suivante.

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \mathcal{E}_{xc}^{LDA} n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.11})$$

Où $\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électron libre.

II.6.2. LSDA

La généralisation de la LDA aux systèmes à spin polarisé est connue sous le nom d'approximation de densité de spin locale (LSDA).

$$E_{xc}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r \epsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) n_{\uparrow}(\mathbf{r}) n_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (II.12)$$

Avec : $\epsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) = \epsilon_{xc}(n)$

Où $\epsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité $n(\mathbf{r})$. (n_{\uparrow} , n_{\downarrow} sont les densités de charge d'électrons de spin \uparrow et \downarrow respectivement).

L'approximation LSDA a eu beaucoup de succès en décrivant de diverses propriétés des solides. En raison que la densité varie lentement, cela fonctionne très bien pour les électrons libres comme il est le cas des métaux. Elle fonctionne aussi pour des systèmes non homogènes tels que les semi-conducteurs et les métaux de transition. Cependant, elle échoue dans plusieurs cas où la condition que la densité de charge varie lentement ne se tient pas. Il est connu, par exemple, que la LSDA sous-estime uniformément les paramètres de maille par cause de surestimation des énergies de liaison.

II.6.3. Approximation des gradients généralisés (GGA) :

Pour corriger les erreurs de l'approximation locale de l'énergie d'échange et corrélation, beaucoup de tentatives ont été faites. L'approximation des gradients généralisée la plus utilisée (GGA) [5, 6] a été introduite pour tenir compte des cas où la densité électronique ne varie pas lentement et donc où on s'attendrait à ce que la LSDA échoue. Dans cette approximation le fonctionnel échange et corrélation dépend de la densité électronique et de son premier gradient $|\nabla n|$.

$$E_{xc}^{GGA}[n, |\nabla n|] = \int d^3r \epsilon_{xc}(n, |\nabla n|) n(\mathbf{r}) \quad (II.13)$$

La GGA n'enlève pas toute l'énergie self-interaction. Comme exemple le CoO s'avère être isolant par la GGA mais le gap est très petit. La GGA s'améliore sur la LDA dans certains cas, comme les propriétés d'état fondamental des éléments 3d. Un autre exemple, la GGA prédit correctement le Fe pour être ferromagnétique et dans la structure bcc tandis que la LDA prévoit une phase paramagnétique fcc.

II.7. La self-consistance dans les calculs de la DFT :

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation 1.16 et la densité de charge de l'itération (i+1) se met sous la forme ;

α : est un paramètre. Plusieurs techniques de calcul ont été mise en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [7], (figure1).

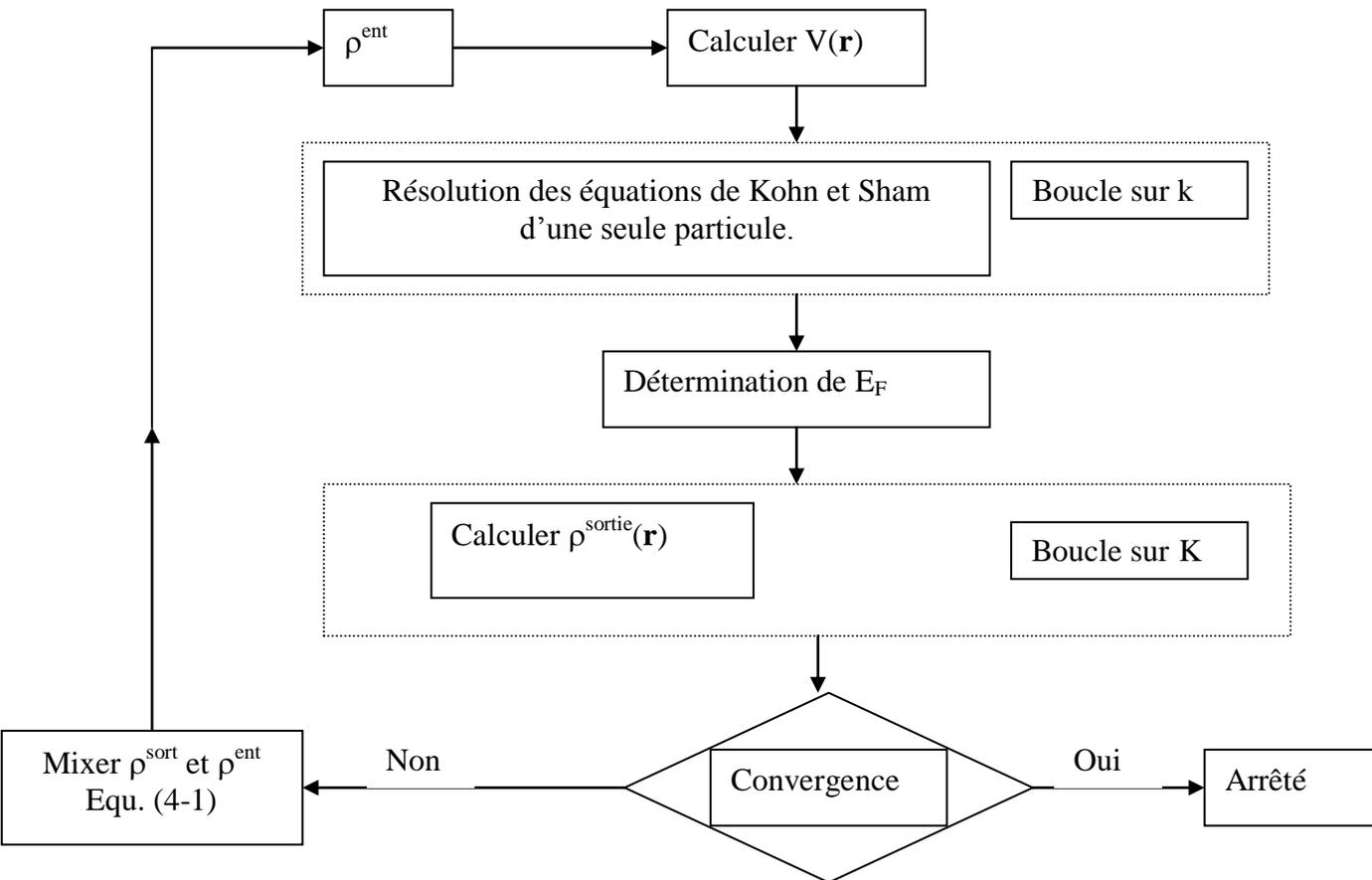


Figure 1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

II.8. La méthode utilisée “Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital“ FP-LMTO :

II.8.1. Introduction :

La méthode de calcul utilisée dans notre travail est la méthode LMTO (Linear muffin-tin orbital). Le potentiel self-consistent utilisé dans cette méthode est basé sur l'approximation de la densité local (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

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 [8] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

- 1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- 2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

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

II.8.2. Instruction de base :

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

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II.14})$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II.15})$$

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

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \psi_{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.16})$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (\text{II.17})$$

et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{Lk\tau}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{Lk\tau}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.18})$$

II.8.3. Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non 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 : $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$.

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

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

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

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

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau < S_\tau \quad (\text{II.19})$$

et

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau > S_\tau \quad (\text{II.20})$$

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.8.3.1. Sphères Muffin-tin :

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) \quad (\text{II.21})$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = - \sum_L J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad (\text{II.22})$$

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_ν et $\dot{\phi}_\nu$ avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L \Phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad (\text{II.23})$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad (\text{II.24})$$

II.8.3.2. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < s_R$. Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{kRL} . La représentation du pseudo LMTO $\left| \tilde{\chi}_{kRL}^K \right\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^K(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{ik\tau}^K(k+G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{II.25})$$

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

La fonction de Hankel considérée est $H_{kl}(r) = H_{ik}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kl}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{1-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $H_{ik}(r)$ doit être

remplacer à l'intérieur de certaine sphère s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement.

Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [9], la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kl} et la dérivée de son énergie J'_{kl} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J^{(n)}_{kl}$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [10]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l+2n+3)!!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [11]. Par contre S. Savrasov [12] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [13]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = a_l \left(\frac{r}{s}\right) e^{-r^2\eta^2 + k^2/\eta^2} i^l Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.26})$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que $a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!!$. Le paramètre le plus important est η . Il est choisi de telle sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . La solution $\tilde{K}_{kl}(\mathbf{r})$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . La fonction $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$ peut être calculée suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} r^l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2\xi^2 + k^2/4\xi^2} d\xi. \quad (\text{II.27})$$

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

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{2}{\pi} \frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!} \int_0^\infty k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2-k^2)/4\eta^2}}{k^2-K^2} . \quad (\text{II.28})$$

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

$$\tilde{\chi}_{kRI}(k+G) = \frac{4\pi}{\Omega_c} \frac{s_R^{l+1}}{(2l-1)!!} \frac{|k+G|^l}{|k+G|^2-K^2} \times e^{(K^2-|k+G|^2)/4\eta_{RI}^2} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)R} \quad (\text{II.29})$$

Où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{RI} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est à dire $\tilde{H}_{kl}(S_R) / \tilde{H}_{kl}(S_R) = 1+\delta$. L'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l=2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

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

II.9. 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. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

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

II.9.1. Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [14,15]. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon=-k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^1 près de $r=0$. Une fois multiplier par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace.

De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est à dire pour $r>3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

II.9.2. 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 :

$$(\Delta+\epsilon)h_0(r)=-4\pi\delta(r) \tag{II.30}$$

Où $\epsilon=-k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta+\epsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r=0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ est la réponse de l'opérateur $\Delta+\epsilon$ 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 :

$$(\Delta+\epsilon)h_0(r)=-4\pi g_0(r) \tag{II.31}$$

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

Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s, p, d... etc.

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [15].

II.9.3. 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.
- Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif.
- En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal.
- On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées.
- L'avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (\text{II.32})$$

Peuvent être calculés plus efficacement.

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est

de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes.

II.10. Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudopotentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [16], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudopotentiel [17] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudopotentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudopotentiel ont une similarité.

II.11. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) :

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

$$H_{L'K'\tau Lk\tau}^K = H_{L'K'\tau Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'K'\tau Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'K'\tau Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'K'\tau Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{II.33})$$

$$O_{L'K'\tau Lk\tau}^K = O_{L'K'\tau Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'K'\tau Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{II.34})$$

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

II.12. 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.

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^L Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(\mathbf{r}_{\tau}) + \delta \rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \quad (\text{II.35})$$

Où

$$[\delta \rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau})]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^L Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad (\text{II.36})$$

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

$$V_{\tau}^{xc}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(\mathbf{r}_{\tau}) i^L Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad (\text{II.37})$$

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

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

II.13. Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation (II.17) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_{\tau}) \quad (\text{II.38})$$

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

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \quad (\text{II.39})$$

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

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II.40})$$

II.14. 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.

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^{L''} Y_{L''}(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II.41})$$

de la même manière pour le 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 variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'kLk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II.42})$$

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

$$T_{lm'k'l k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m_1 m_1}^{\gamma*}(\gamma) \tilde{T}_{l m_1 k' l m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II.43})$$

II.15. Harmoniques sphériques :

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

$$Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II.44})$$

qui est orthonormalisée dans une sphère S .

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{II.45})$$

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

$$Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{II.46})$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} \quad (\text{II.47})$$

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

$$C_{l'm'm}^{l''m''} = C_{l''m''m}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{l'm'm}^{l''m''} \quad (\text{II.48})$$

II.16. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

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

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

-
-
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides.
 - 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.
 - 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.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus en 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.

Références :

- [9] K. H. Weyrich, Phys. Rev. B37 (1987) 10269.
- [10] M. Weinert, J. Math. Phys. 22 (1981) 2433.
- [11] J. M. Wills and B. R. Cooper, Phys. Rev. B36 (1987) 3809.
- [12] S.Y Savrasov, phys. B54 (1996) 16470.
- [13] M. Methfessel, Mark van Shilfgraade, and R. A. Casali, “A full-potential LMTO method based on smooth functions”, lecture notes in physics, ed. H. Dreysse.
- [14] M. Methfessel, PhD thesis, Katholiek Universiteit Nijmegen (1986).
- [15] E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt (1997); E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Smidt, Phys. B 26 (1982) 4199.
- [16] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [17] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B26 (1982) 4199.



Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des composés II-IV à base de Cadmium (CdS et CdSe) et leur alliage ternaire $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ pour différentes compositions d'alliage ($x=0.25$, $x=0.50$, $x=0.75$) en utilisant la méthode LMTO (Linear muffin tin orbital) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La première étape du calcul consiste à calculer l'énergie en fonction du volume pour déterminer les paramètres d'équilibre correspondants au volume cela nous permet de donner la valeur du paramètre de maille $a(\text{\AA})$ pour chaque composé binaire CdS et CdSe et pour l'alliage ternaire $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$.

La deuxième étape du travail consiste à calculer la structure de bande (SB) pour chaque composé binaire dans la phase Zinc-blende par l'approximation LDA et ensuite pour l'alliage ternaire $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$.

III.2. Propriétés structurales et électroniques des composés binaires CdS et CdSe :

III.2.1. Propriétés structurales:

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent. La connaissance de ces informations nous a permis d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, thermodynamiques...).

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales telles que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Birch[1].

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 + \frac{9}{16} B_0 V_0 (B' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3$$

Où :

E_0 : l'énergie minimale.

B_0 : le module de compression.

V_0 : le volume à l'équilibre.

Le module de compression est déterminé au point minimal de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III. 2})$$

B' : la dérivée du module de compressibilité déterminé par la relation :

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{B'} - v_0 \right] + \frac{B_0}{B} (v - v_0) \quad (\text{III. 3})$$

La variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés CdS et CdSe dans la structure zinc-blende est représentée sur les figures (III.1) et (III.2).

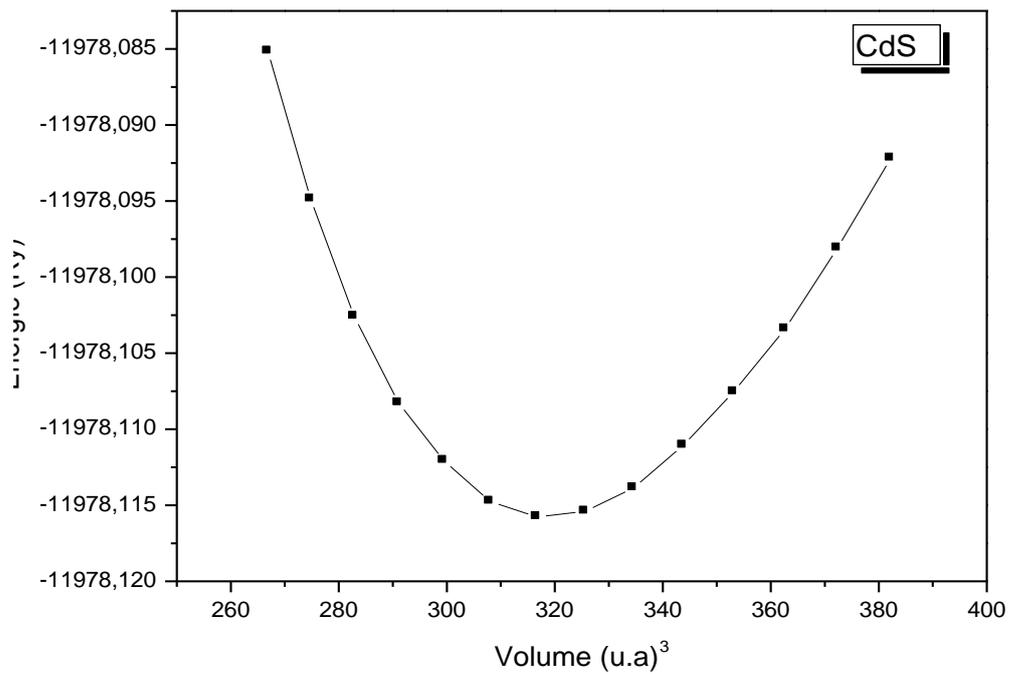


Figure (III.1): La variation de l'énergie totale en fonction du volume de *CdS* en utilisant l'approche du LDA.

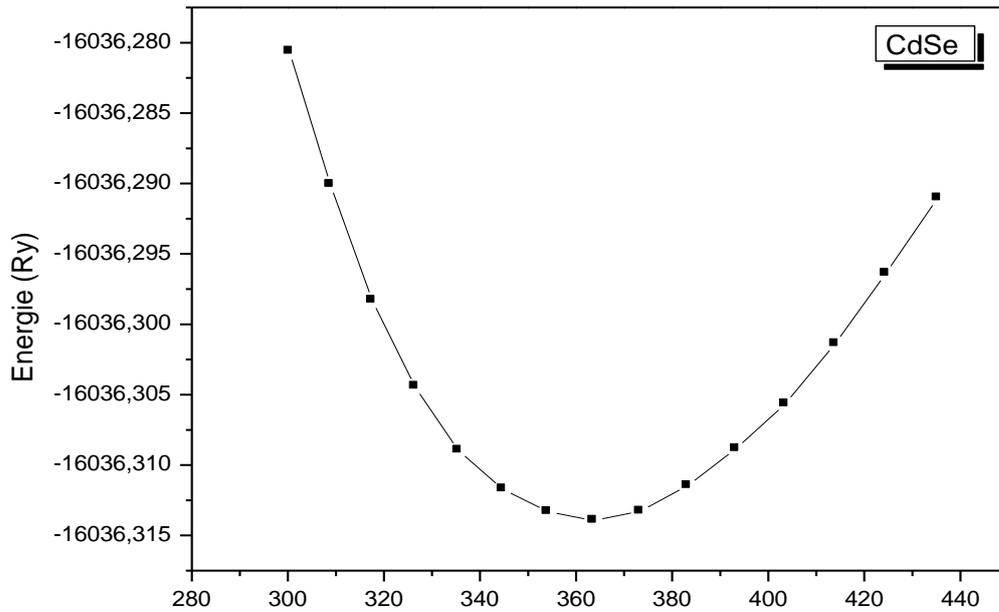


Figure (III.2): La variation de l'énergie totale en fonction du volume de *CdSe* en utilisant l'approche du LDA.

Les résultats obtenus pour les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre de réseau le module de compressibilité et sa dérivée sont rassemblés dans le tableau (III.1). Nous avons ainsi inclus dans le tableau les résultats expérimentaux et d'autres résultats obtenus par d'autres méthodes pour faciliter la comparaison avec nos calculs.

Notre travail	Composé	a (Å)	B_0 (GPa)	B'
	CdS	5.73	76.60	4.55
	CdSe	5.99	64.84	4.61
Autres calculs		5.77 ^b	68.75 ^b	4.70 ^b
	CdS	5.81 ^c	72.42 ^c	-
		6.017 ^b	58.68 ^b	5.12 ^b
	CdSe	6.05 ^c	65.12 ^c	-
Résultats	CdS	5.82 ^a	62 ^a	-
Expérimentales	CdSe	6.05 ^a	53 ^a	-

^aRef. [2], ^bRef. [3], ^cRef. [4].

Tableau (III.1) : Le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B' pour les deux composés CdS et CdSe.

Un sommaire de nos résultats pour les propriétés structurales et comme suit :

- Nos calculs montrent que le paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' pour les deux matériaux, comparés avec d'autres résultats expérimental et d'autres calculs théoriques, par l'approximation LDA sont en bon accord et présentent une erreur relative de (1.54) pour a_0 pour le composé CdS, et (0.99) pour le composé CdSe.
- La dérivée du module de compressibilité (B') des deux matériaux calculés à l'équilibre par l'approximation LDA est d'environ 4.
- Le paramètre du réseau (a_0) obtenu à l'équilibre est sous-estimé par rapport à la valeur expérimentale.

III.2.2. Propriétés électroniques :

Nous avons étudié dans cette partie les propriétés électroniques des composés binaires. En physique de solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . A partir de l'équation de dispersion $E(k)$ qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, ces propriétés électroniques comprennent les structures de bandes, les énergies de gap (E_g) et les densités d'états.

III.2.2.1. Structure de bandes :

Dans notre étude, nous avons calculé les bandes d'énergies des composés binaires CdS et CdSe le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin, en utilisant l'approximation LDA. La première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées est formée d'un octaèdre tronqué. L'espace du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie :

W ($1/2, 1/4, 3/4$), L ($1/2, 1/2, 1/2$), Γ ($0, 0, 0$), X ($1/2, 0, 1/2$) et K ($3/8, 3/8, 3/4$) ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points figure (III.3).

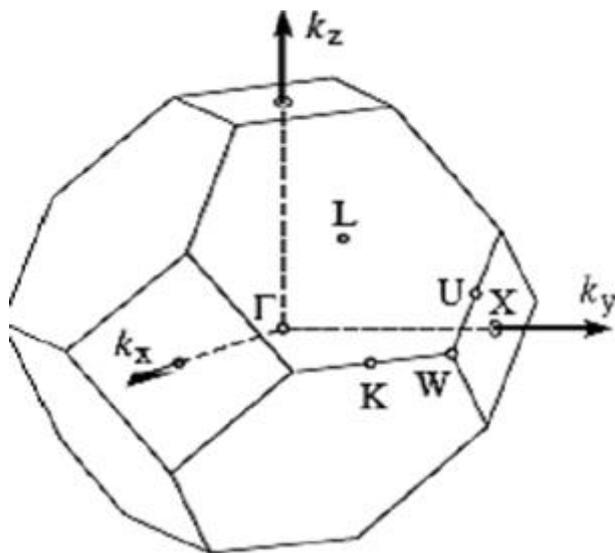


Figure (III.3) : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centrée (cfc). Les points de haute symétrie sont indiqués.

Les structures de bandes pour les deux binaires CdS et CdSe sont représentées dans les figures (III.4) et (III.5) respectivement. D'après ces figures, nous remarquons que les deux composés possèdent un gap direct. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de symétrie Γ dans la phase Zinc-Blende.

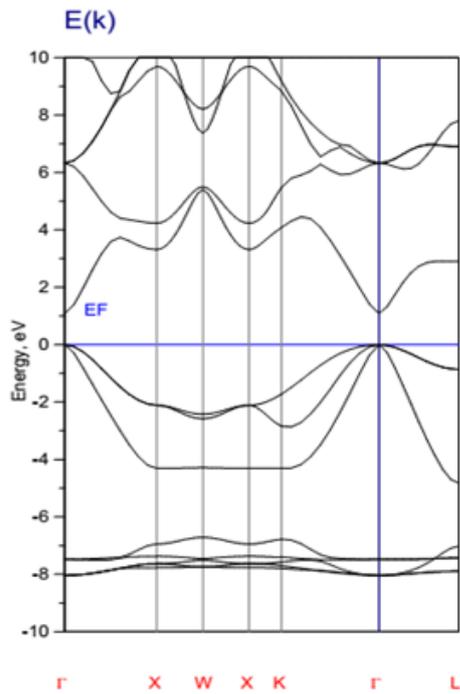


Figure (III.4) : Structure de bandes du composé CdS en utilisant l'approche du LDA.

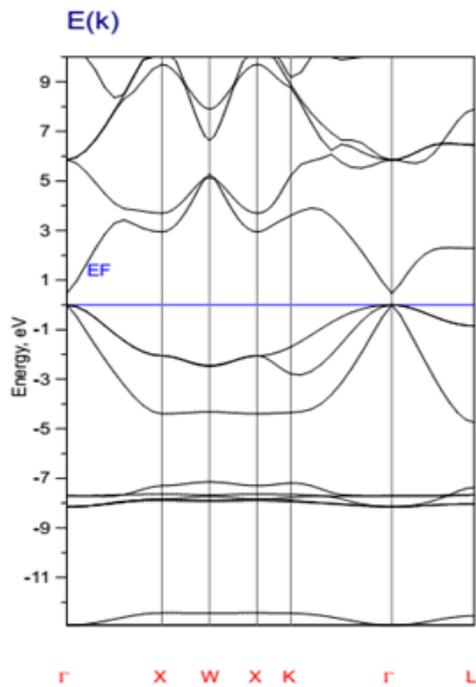


Figure (III.5) : Structure de bandes du composé CdSe en utilisant l'approche du LDA.

Dans le tableau suivant nous avons reporté nos calculs obtenus par l'approximation LDA et d'autres calculs expérimentaux et théoriques pour la phase Zinc-Blende.

	<i>CdS</i>			<i>CdSe</i>		
Notre travail	1.63			0.47		
Expérience	2.55 ^a			1.90 ^a		
Autres résultats	1.11 ^c	1.34 ^d	0.84 ^b	0.48 ^c	0.73 ^d	0.46 ^b

^cRef. [5], ^dRef. [6].

Tableau III.2 : Gaps énergétiques en eV de CdS et CdSe dans la phase Zinc-Blende.

III.3. Propriétés structurales et électroniques du composé ternaire CdS_xSe_{1-x} pour différentes compositions en Cadmium ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) :

Comme deuxième étape dans ce travail, nous avons étudié les propriétés physiques telles que les propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire CdS_xSe_{1-x} pour différentes compositions en Cadmium ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) dans la phase Zinc-Blende en utilisant l'approximation LDA.

III.3.1. Propriétés structurales :

La procédure utilisée pour déterminer les paramètres structuraux de l'alliage ternaire CdS_xSe_{1-x} consiste à évaluer l'énergie totale calculée pour différents volumes autour du volume d'équilibre pour chaque concentration $x=0.25, 0.5$ et 0.75 . L'ensemble des résultats des paramètres structuraux des alliages ternaires à savoir le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 et le module de compressibilité B_0 sont rassemblés et comparés à d'autres résultats disponibles dans le tableau (III-3). Nous avons constaté que nos valeurs calculées pour l'alliage ternaire sont en excellent accord avec les valeurs calculées par d'autres méthodes théoriques.

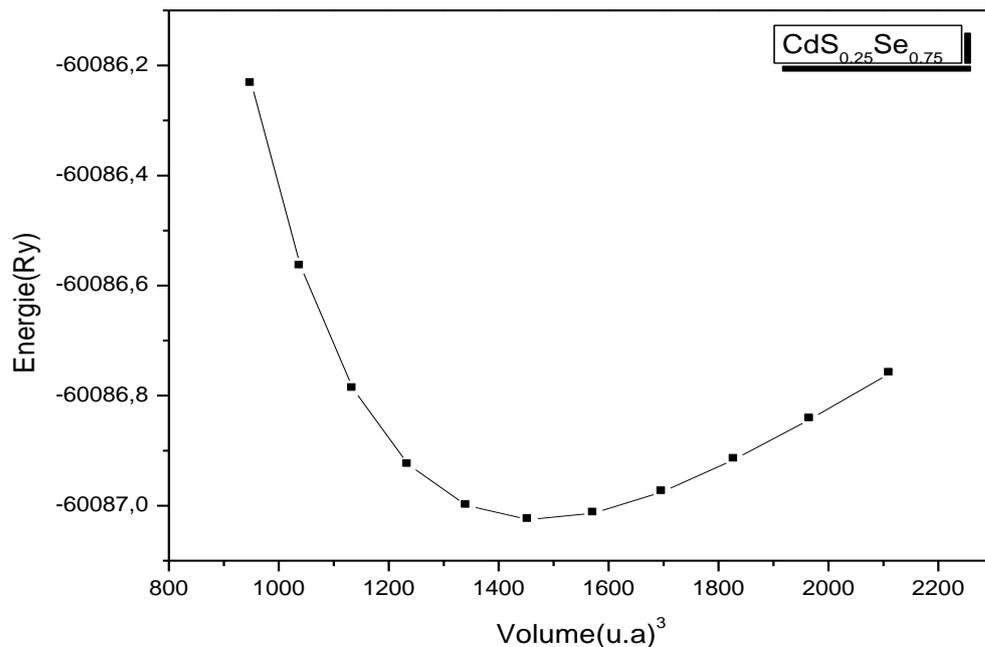


Figure (III.6) : La Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le ternaire CdS_{0.25}Se_{0.75} en utilisant l'approche du LDA.

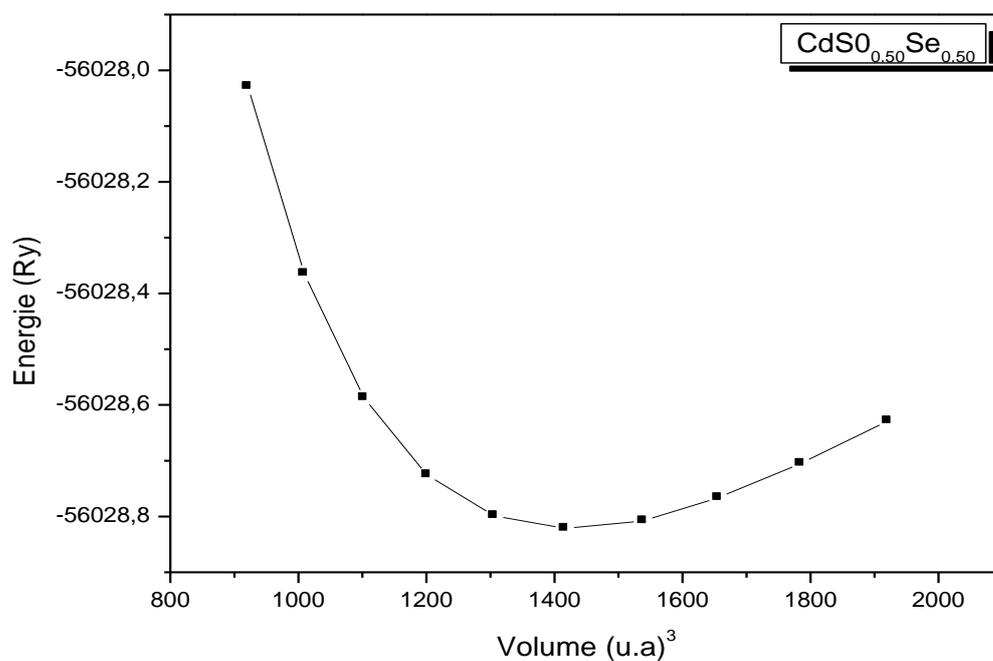


Figure (III.7): La Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le ternaire CdS_{0.50}Se_{0.50} en utilisant l'approche du LDA.

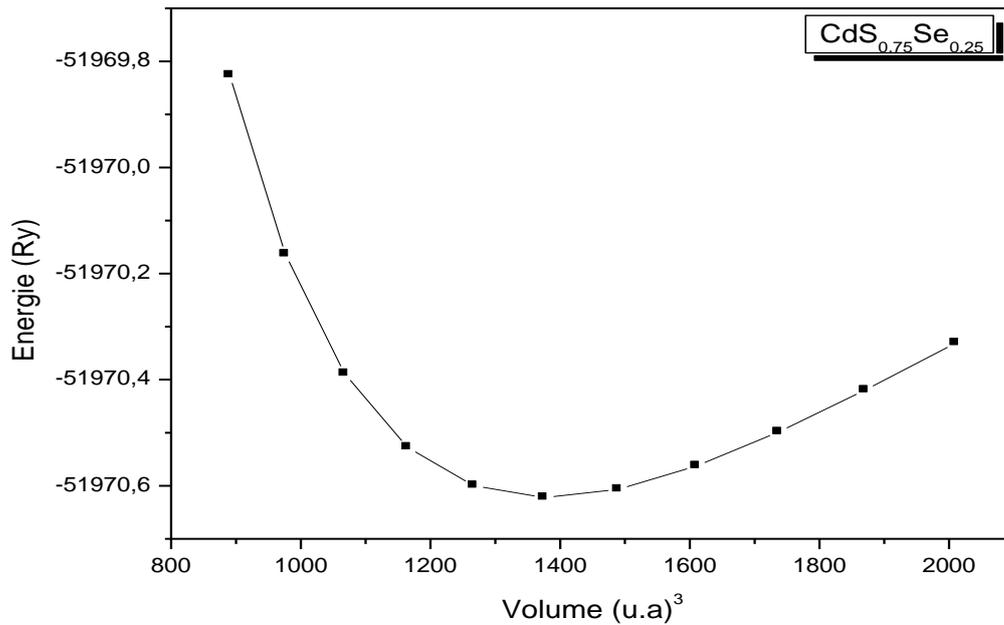


Figure (III.8): La Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le ternaire $CdS_{0.75}Se_{0.25}$ en utilisant l'approche du LDA.

CdS _x Se _{1-x}	a (Å)			B ₀ (GPa)			B'		
	Nos Calculs	Autres calculs	Exp	Nos Calculs	Autres calculs	Exp	Nos Calculs	Autres calculs	Exp
X= 0.25	6.02	6.02 ^b	-	55.57	50.93 ^b	-	4.58	-	-
X=0.50	5.96	6.09 ^b	-	57.78	48.08 ^b	-	4.55	-	-
X=0.75	5.89	6.15 ^b	-	59.84	46.18 ^b	-	4.53	-	-

^bRef. [3]

Tableau (III.3) : Le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' pour l'alliage ternaire CdS_xSe_{1-x} .

III.3.2. Les propriétés électroniques :

L'étude de la structure de bandes électroniques de l'alliage ternaire $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ sont calculés pour des points de haute symétrie de la zone de Brillouin. Les résultats obtenus pour les concentrations 0.25, 0.5 et 0.75 sont rassemblés dans le tableau (III.4). Les figures(III.9) (III.10) et (III.11) représentent la structure de bande électronique pour les trois concentrations respectivement. A partir de ces figures nous pouvons indiquer que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ , cet alliage est à gap direct E (Γ - Γ). Les bandes de conduction sont plus dispersées que celles des bandes de valences, cela est dû au fait que les électrons des bandes de conduction sont plus libres (délocalisés).

	x	Gaps énergétiques (eV)		
		Nos Calculs	Autres calculs	Exp
$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$	X= 0.25	0.531	0.589 ^b	-
	X=0.50	0.674	0.717 ^b	-
	X=0.75	0.835	0.860 ^b	-

^bRef. [3]

Tableau (III.4) : Gaps énergétiques de alliage l'alliage $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ calculées par la LDA, et comparés à d'autres valeurs.

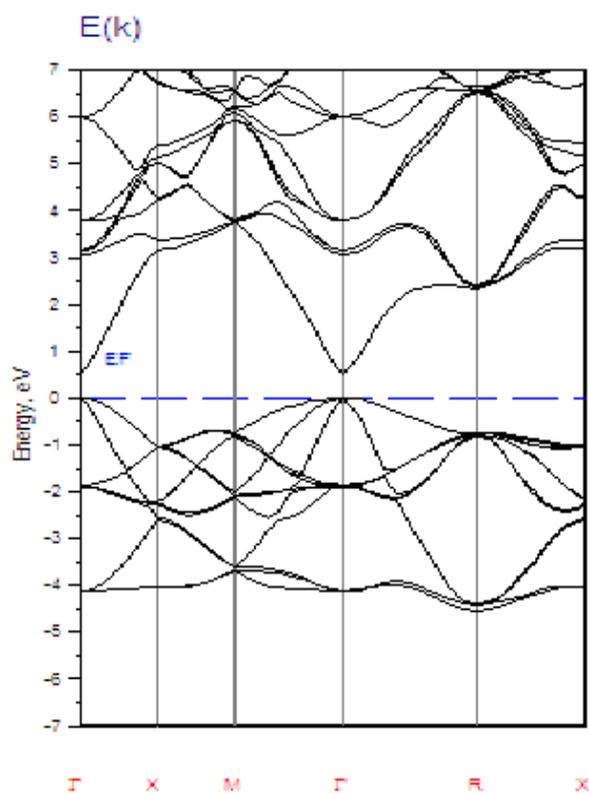


Figure (III.9) : Structure de bande de l'alliage $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ en utilisant l'approche du LDA.

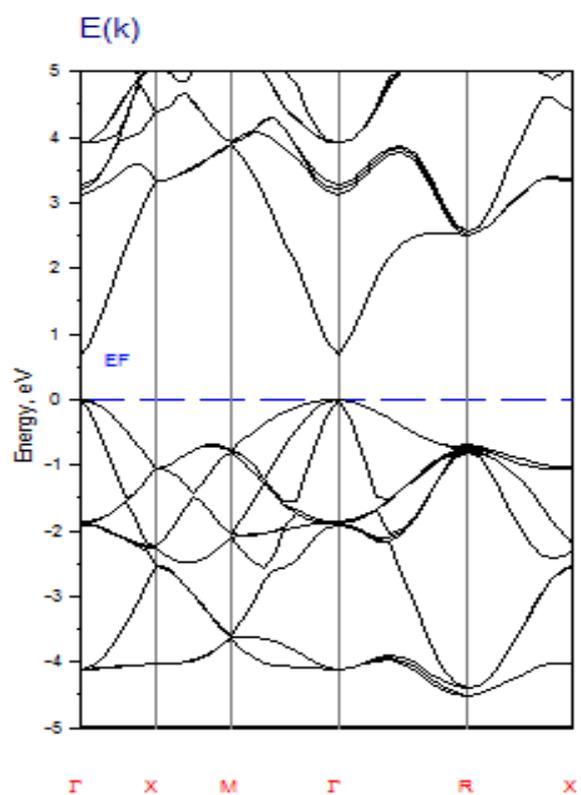


Figure (III.10) : Structure de bande de l'alliage $\text{CdS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ en utilisant l'approche du LDA.

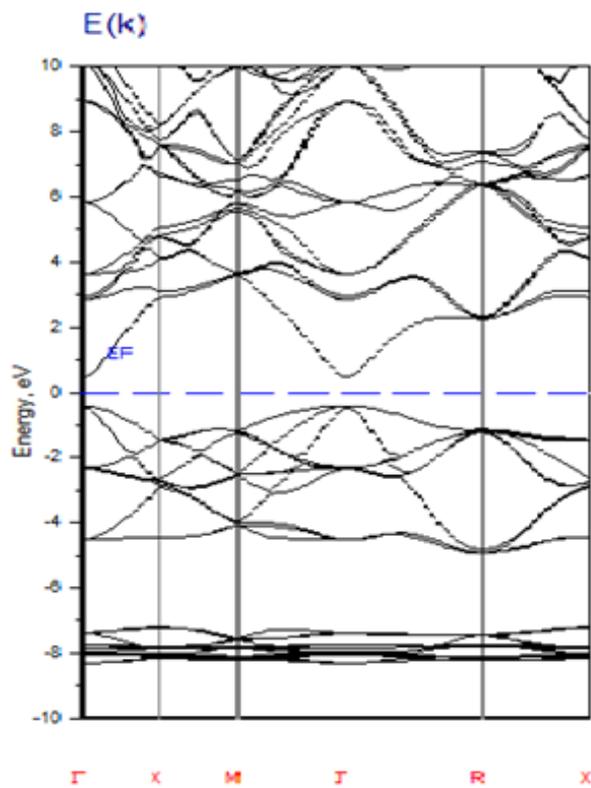


Figure (III.11) : Structure de bande de l'alliage $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ en utilisant l'approche du LDA.

III.4. Conclusion :

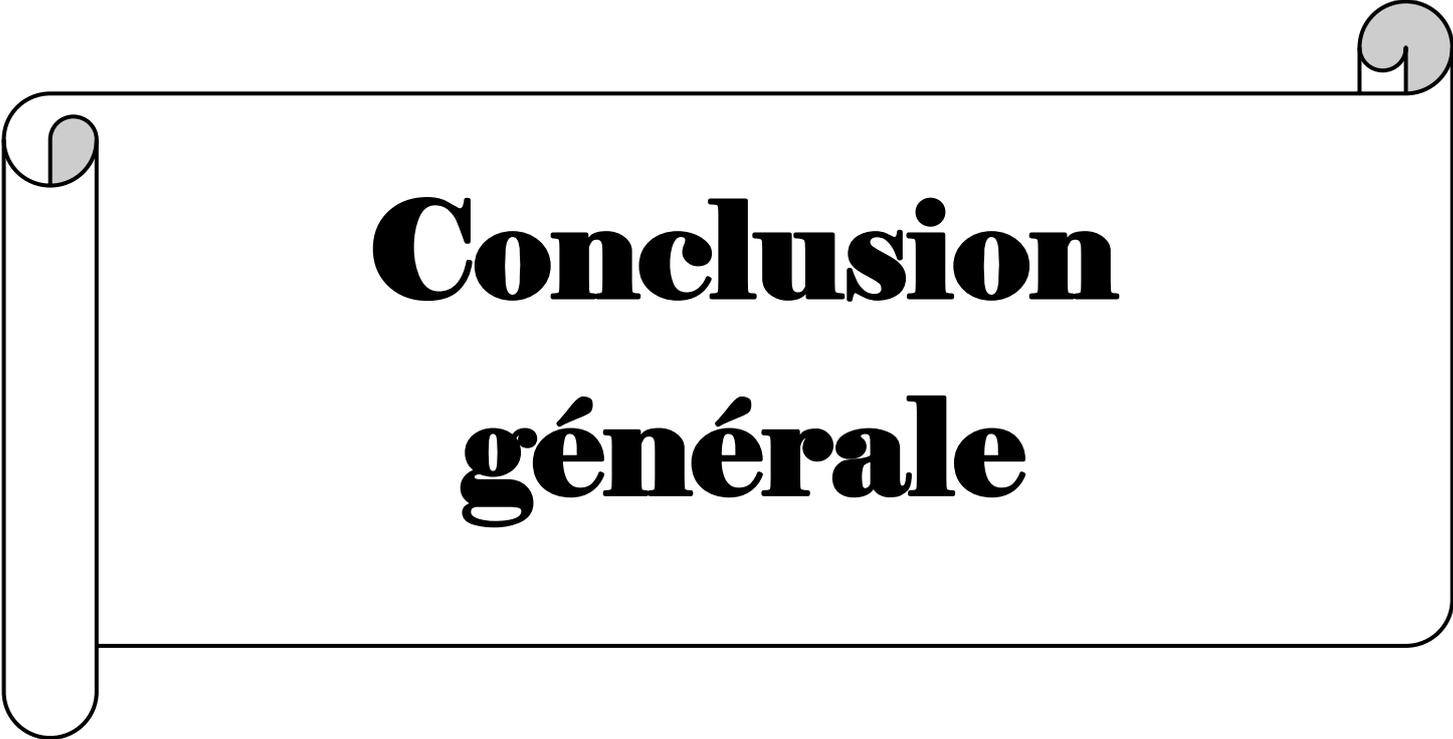
Nous avons présenté dans ce chapitre les propriétés structurales et électroniques (structure de bande) des matériaux II-VI à base de Cadmium CdS, CdSe et l'alliage ternaire $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ pour différentes compositions ($x=0.25, 0.50, 0.75$) en utilisant l'approximation LDA et dans la phase Zinc-Blende.

Nous avons montré que les résultats obtenus pour les propriétés structurales (paramètre de maille a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivé B') des deux binaires sont en accord avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques. Dans l'étude des propriétés électroniques nous avons montré que les deux binaires possèdent des gaps d'énergies directs au point de haute symétrie Γ .

Pour l'alliage ternaire nous avons indiqué que nos résultats concernant le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B' sont en excellent accord avec les valeurs calculés par d'autres méthodes théoriques. Nous remarquons également que pour les différentes compositions ($x=0.25, 0.50, 0.75$) le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au même point Γ de symétrie, donc cet alliage possède un gap direct pour les trois compositions. Nous pouvons souligner que le caractère du gap direct de l'alliage semi-conducteur étudié $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ a une grande importance pour les transitions optiques et pourrait être utile pour la conception des composants optoélectronique.

Références:

- [1] F. Birch, J. Geophys. Res. 83 (1978) 1257.
- [2] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, edited by O.Madelung, M. Schlz, H.Weiss, Landolt-Borstein (Springer , Berlin, 1982) , Vol.17.
- [3] OUENDADJI Salima.Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques descomposés binaires semiconducteursCdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternairespar la méthode des ondes planes linéarisées (FPLAPW).Université BADJI MOKHTAR-ANNABA. (2010).
- [4] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Physica B373 (2006) 124.
- [5] J.E.Peralta, J. Uddin, G.E.Scuseria, J. Chem. Phys.122, 084108 (2005).
- [6] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Physica B373 (2006) 124.



Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant la méthode LMTO (Linear muffin tin orbital). Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre de l'approximation largement utilisée:

L'approximation de la densité locale (LDA) pour la phase B3 (zinc blende).

Notre travail est réparti en deux sections : la première concerne une étude détaillée des propriétés structurales et électroniques des éléments binaires CdS et CdSe. La seconde partie est consacrée à l'étude de l'alliage ternaire $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ avec la concentration $x=0-1$.

Ainsi, pour les propriétés structurales, les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibre, les modules de compressibilité et leurs premières dérivées sont trouvés en bon accord avec ceux calculés par l'expérience et d'autres travaux théoriques.

Pour ce qui est de l'étude électronique, les deux composés possèdent un gap d'énergie direct au point de haute symétrie Γ qui correspond à des transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Les valeurs du gap d'énergie calculées par l'approximation LDA sont proche de ceux trouvées expérimentalement.

La méthode FP-LMTO s'avère être puissante pour prédire les propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaires $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Ces matériaux étudiés sont trouvés être des semi-conducteurs à gap direct pour l'intervalle de x compris entre 0 et 1. L'évolution du gap en fonction de la concentration a montré un comportement non linéaire dû au désordre dans l'alliage et qui est traduit par le paramètre de désordre.