



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- *SEDDOUR Abdelkader*
- *GUEMOUR Yassine*

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nano-physique

Intitulé :

Effet de l'incorporation du Sélénium sur les propriétés structurales et électroniques de sulfure de cadmium : étude ab-initio.

Devant le jury composé de :

Président	M. MERABET MOSTEFA	MCA. C. Universitaire de Tissemsilt
Directeur de thèse	M. DJOUDI LAKHDAR	MCA. C. Universitaire de Tissemsilt
Examineur	M. BENALIA SALAH EDINNE	PR. C. Universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements :

Je remercie **ALLAH**, Je tiens à remercier mon encadreur, Monsieur **DJOUZI LAKHDAR** qui m'a guidé avec beaucoup de bienveillance tout au long de ce travail le Tout-Puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon entière gratitude pour ses orientations précieuses, qu'il ne cessait de me faire tout au long de la réalisation de ce mémoire. Je voudrai remercier également Monsieur **MERABET MOSTEFA** de me faire l'honneur de présider mon jury de mémoire. Je présente mes plus sincères remerciements à Monsieur **BENALIA SALAH EDJME**, qui a accepté de participer à ce jury en tant qu'examinateur et pour l'intérêt qu'il a porté à ce mémoire.

Dédicace

Grâce et louange à " Dieu " le Tout-Puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté et la force qui m'a éclairé le bon chemin. Je dédie ce travail à : Très chers personnes dans ma vie " mes parents " pour tout les efforts et sacrifié qu'ils ont faits pour moi. Je les porterai toujours dans mon Cœur. Tous mes enseignants. Toute ma famille surtout, mes frères et mes sœurs. A toutes mes amies. A tous ceux et celles qui nous ont aidé et encourage pour tous les bons moments passés ensemble qui nous ont rendu ce mémoire

Sommaire

Sommaire

Introduction général	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I : DESCRIPTION ET PROPRIETES DES CONSTITUANTS DES COMPOSES II-IV	
I-1 Introduction	4
I-2 Description des constituants élémentaires des composés II-VI.....	4
I-2-1 Famille des chalcogène	4
• Soufre (<i>S</i>)	5
• Sélénium (<i>Se</i>).....	5
I-3 Métaux de transition.....	5
• Cadmium (<i>Cd</i>)	5
I-4 Propriétés de <i>Cd</i> , <i>S</i> et <i>Se</i> des composés II-VI.....	5
• Le cadmium	5
• Le soufre	6
• Le sélénium.....	6
I-5 Etude des sulfures : <i>CdS</i>	6
I-6 Etude des séléniums : <i>CdSe</i>	7
I-7 Les propriétés des semi conducteurs II-VI	7
I-7-1 Les propriétés cristallographiques des composés II-VI	7
I-7-1-1 Structure blende de zinc.....	7
I-7-1-2 Structure de bande des composés II-VI.....	9
Références bibliographiques	10

Chapitre 2: METHODE DE CALCUL

II-1 Introduction	11
II-2 L'équation de Schrödinger	11
II-3 L'approximation de Born-Oppenheimer	12
II-4. Approximation de Hartree-Fock	13
II-5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	13
II-5-1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	14
II-5-2. Les équations de Kohn et Sham.....	15
II-5-2-1. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	16
a) L'approximation de la densité locale (LDA)	16
b) L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	17
II-5-3. Résolution des équations de Kohn et Sham	17
II-6. La méthode FP-LAPW et le code WIEN2K.....	20
II-6-1.Introduction	20
II-6-2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)...	20
II-6-2-1. La méthode APW	21
II-6-2-2. La méthode LAPW.....	23
II-6-2-3. Rôle des énergies de linéarisation E_l	25
II-6-2-4. Développement de la LAPW en orbitales locales	26
a) La méthode LAPW+LO.....	26
b) La méthode APW+Lo.....	27
II -6-2-5. Concept de la méthode FP-LAPW.....	28
II-6-3. Le code Wien2k.....	29
Références	32

Chapitre III : Résultats et discussions

III- 1 Détails de calcul	34
III- 2 Configuration électronique des composés	36
III- 3 Les binaires CdS et CdSe	36
III- 3-1 Les propriétés structurales de CdS et CdSe	36
III- 3-2 Les propriétés électroniques de CdS et CdSe.....	40
• Les structures de bandes.....	40
III- 4 l'alliages CdS _{1-x} Se _x	47
III- 4.1 Introduction	47
III- 4.2 La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages semi-conducteurs AB _{1-x} C _x	47
III-4-3 Les propriétés structurales de CdS _{1-x} Se _x	49
III-4-4 Les propriété électronique de CdS _{1-x} Se _x	52
• Les structures de bandes.....	52
Bibliographie.....	56
Conclusion général	58

<i>Figures</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
I.1	- structure zinc blende ZnS	8
II-1	- Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité <i>DFT</i> .	19
II-2	- Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.	21
II-3	- Le code Wien2k	31
III-1	- Première zone de Brillouin d'un réseau blende de zinc	35
III-2	- Vecteurs primitifs du réseau f.c.c. Le volume de la cellule primitive est égal au quart du volume a^3 de la cellule conventionnelle	35
III-3	- La variation de l'énergie totale en fonction du volume binaire CdS dans les deux approximations : GGA et LDA.	38
III-4	- La variation de l'énergie totale en fonction du volume binaire CdSe dans les deux approximations : GGA et LDA	39
III-5	- La structure de bandes du composé CdSe en utilisant l'approximation LDA, GGA	44
III-6	- La structure de bandes du composé CdS en utilisant l'approximation LDA, GGA.	45
III-7	- Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $CdS_{0.75}Se_{0.25}$ en utilisant la GGA.	50
III-8	- Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $CdS_{0.5}Se_{0.5}$ en utilisant la GGA.	50
III-9	- Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $CdS_{0.25}Se_{0.75}$ en utilisant la GGA.	51
III-10	- Structure de bande de l'alliage $CdS_{0.75}Se_{0.25}$	53
III-11	- Structure de bande de l'alliage $CdS_{0.5}Se_{0.5}$	53
III-12	- Structure de bande de l'alliage $CdS_{0.25}Se_{0.7}$	54

Liste des figures

--	--	--

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
I.1	- quelques propriétés des composés II-VI	9
III -1	- Les paramètres utilisés dans le calcul pour la structure zinc-blende.	36
III.2	- Paramètre de réseau (a) et le module de compression B et sa dérivée B' pour CdS et CdSe dans la phase zinc blende.	40
III.3	- Gaps énergétiques en eV de CdS et CdSe.	42
III.4	- Les gaps indirect, les gaps direct et la largeur de la bande de valence pour les composés CdS et CdSe.	42
III.5	- Les valeurs des différents niveaux énergétiques (en eV) composés CdS et CdSe en utilisant la GGA.	43
III.6	- Les valeurs des différents niveaux énergétiques (en eV) composés CdS et CdSe en utilisant la LDA.	43
III.7	- Paramètre de réseau (a) et unité de compression B dans l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$. - Gap énergétique d'alliages calculée par la GGA, et comparés à d'autres valeurs expérimentales et théoriques.	51
III.8		54

*Introduction
générale*

La Physique des Matériaux a joué et continue à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs et les transducteurs requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées.

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.

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux semiconducteurs qui sont rappelés à la base de nombreuses technologies de pointe en électronique, quantique, aérospatiale et énergie solaire. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance [1].

La combinaison de deux éléments chimiques ou plus quand cela est possible donne en général une nouvelle substance dont les propriétés sont tout à fait nouvelles. Ceci donne une latitude salubre aux chercheurs pour mettre au point de nouveaux matériaux ayant des qualités particulières recherchées.

La réalisation d'un grand nombre d'échantillons comprenant les techniques de fabrication et de caractérisation, pour évaluer leurs performances, demande assez de temps. Le coût de fabrication de ces échantillons est, par ailleurs, très élevé. Il est donc préférable d'étudier leurs propriétés avant de commencer un cycle d'élaboration. C'est dans cet objectif que s'inscrit l'étude des propriétés structurales, électronique de l'alliage semi-conducteur $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$: étude ab-initio.

Cette thèse présente les propriétés structurales et électroniques binaires CdS , CdSe et le ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ dans la phase zinc-blende. Ceci à l'aide de la méthode

des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW), dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec les deux approximations LDA (approximation de la densité locale) et GGA (approximation du gradient généralisée) de Wu et de Cohen [2], implantées dans le code WIEN2k [3].

Le premier chapitre est consacré à quelques notions de base relatives des composés binaires II-VI. Le paramètre de réseau, la structure cristalline, la liaison atomique, la structure de bande d'énergie. Vu que notre étude est basée sur le ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$.

Le second chapitre est dédié à la présentation des techniques de calcul de la structure électronique, en particulier, les méthodes ab-initio, qui devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses ; elles ont donné des bons résultats comparativement aux mesures expérimentales. La méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) est l'une des plus utilisées, actuellement, pour calculer les propriétés physiques et optiques des matériaux dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Cette méthode n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux tandis que les méthodes empiriques ou semi- empiriques utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ.

Le dernier chapitre est exclusivement réservé à la présentation et l'interprétation de nos résultats à l'image des propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité B et sa dérivée B') et des propriétés électroniques (structure des bandes) des binaires CdS , CdSe et le ternaire $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ dans la phase zinc-blend.

Enfin, ce travail est achevé par une conclusion générale résumant les différents résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] A. Zaoui. Thèse de magister. Univ Djilali Liabes, Sidi-Bel-Abbes (2000)..
- [2] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73,235116 (2006).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, (An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties), Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria, 3-9501031-1-2, 2001

Chapitre I

*Description et propriétés
des constituants*

des composes II-IV

I. 1 Introduction:

Chaque matériau est caractérisé par ces propriétés qui dépendent de sa composition chimique, des atomes ou ions constituant, de l'arrangement géométrique et de ses liaisons atomiques.

Donc la connaissance des propriétés de leurs constituants des matériaux, est importante pour une bonne connaissance de ces matériaux.

I. 2 Description des constituants des composés binaires II-VI:

Les composés binaires II-VI, se réparties comme suit en trois familles:

- Les chalcogènes: colonne VIA de l'oxygène (O)
- Les métaux de transition: colonne IIB du zinc (Zn)
- Les alcalino-terreux: colonne IIA du magnésium (Mg)

Les composés II-VI sont formés à partir d'un élément de colonne de (Zn) ou de (Mg) avec un élément des chalcogènes.

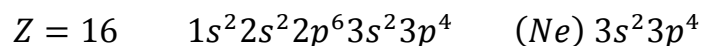
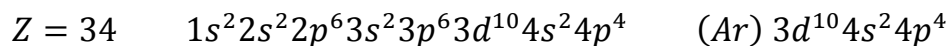
I. 2.1 Famille des chalcogènes:

Elle forme la seizième colonne du tableau de Mendeleïev (configuration électronique ns^2, np^4). Ces éléments sont caractérisés par leurs énergies d'ionisation élevées et donnent un anion X^{2-} .

Le soufre et le sélénium sont des non-métaux.

Le sélénium à des propriétés très proches de celles du soufre, il est utilisé dans les semi conducteurs et dans les cellules photoélectriques en raison de son effet photovoltaïque (sa résistivité électrique diminue quand il est éclairé).

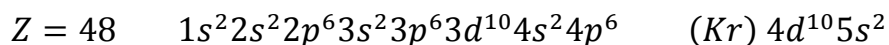
La configuration électronique des deux éléments utilisés dans nos composés binaires est:

- Soufre (S):**- Sélénium (Se):****I. 3: Métaux de transition**

Les métaux de transition sont des éléments de la colonne 12 de la classification périodique:

Parmi eux le cadmium (*Cd*) (avec une configuration électronique en $(n - 1)d^{10}ns^2$).

- **cadmium (*Cd*):**



Tout ces éléments peuvent former entre eux des composés qui les:

Sulfures (*CdS*)

Sélénures (*CdSe*)

I. 4 Propriétés de *Cd*, *S* et *Se* des composés II-VI

- **Le cadmium [1]**

Il est trouvé à l'état naturel dans les minerais de zinc, c'est un métal blanc, assez souple, naturellement déformable. On le trouve également sous forme de greenockite (*CdS* qui est un pigment jaune) et dans les minerais de plomb. Utilisé dans les piles électrochimiques et pour protéger l'acier, employé en alliage

- **Le Soufre [1]**

Il est non métallique comme élément chimique, inodore, et de couleur jaune citron. Il est répandu dans la nature, à l'état combiné dans de nombreux sulfures métalliques (composés constitués de l'association du soufre avec un autre corps).

- **Le sélénium [1]**

Solide non métallique, analogue au soufre. Sa conductivité électrique augmente avec la lumière qu'il reçoit c'est un élément rare, présent très souvent à l'état de traces dans les sulfures naturels ou il substitue au soufre.

Le sélénium gris conduit l'électricité. Il conduit mieux l'électricité dans la lumière que dans l'obscurité, ainsi il est utilisé dans de nombreux dispositifs photoélectriques, et également pour la fabrication de nombreux dispositifs électroniques.

I. 5 Etude des sulfures *CdS*

Les composés II-VI sont devenus des matériaux très étudiés par leur intérêt technologique dans le domaine de l'optoélectronique.

Nous allons essayer d'explorer, dans cette étude, les propriétés structurales et électroniques du composé II-VI à base de soufre le *CdS* pour voir son comportement.

La conception de nouveaux dispositifs optoélectroniques à partir de ces composés II-VI se base sur leurs caractéristiques physiques: un grand module de compressibilité et haut point de fusion qui vont lui permettre une résistance à de grandes températures. Le composé sulfure de cadmium *CdS* est le plus rigide des matériaux : le plus élevé point de fusion: 2100 K [2], large gap ($E_g=3.72$ eV) [3]. C'est ce qui lui permet d'être un matériau important pour la création des composés optoélectroniques.

I. 6 Etude des séléniures $CdSe$

Le sélénium de cadmium $CdSe$ c'est un composé binaire de type $A^N B^{8-N}$ cristallisent dans la structure zinc blende.

Le composé $CdSe$, ont provoqué ces derniers temps un grand intérêt par les chercheurs pour leur avantage technologique.

Ils représentent des matériaux protagoniste pour la création d'appareilles optoélectroniques opérant dans une région spectrale allant du bleu jusqu'à l'ultra violet [4].

I. 7 Les propriétés des semi conducteurs II-VI

I. 7.1 Les propriétés cristallographiques des composés II-VI

Les composés II-VI ont une cristallographie qui pose quelque problème du fait du polymorphisme de ces composés car ils peuvent avoir des structures cristallines de deux types principaux: structure cubique du type sphalérite et structure hexagonale du type wurtzite, dont toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique d'atomes. Aussi ils peuvent former différents types de structures analogues, qui maintiennent la disposition tétraédrique des atomes et qui ne sont en fait que des structures dérivées du zinc blende et de la wurtzite.

Certains de ces composés peuvent acquérir une structure de sel gamme $NaCl$ sous l'action de fortes pressions extérieures, caractérisées par une disposition octaédrique des atomes, bien que ces phases soient instables dans les conditions usuelles, elles peuvent subsister aux basses températures [5].

I. 7.1.1 Structure blende de zinc

Les composés II-VI peuvent former de cristaux à structure blende de zinc ZnS (figure I.1), dont leur groupe spatial est $F43m$, telle que chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS , dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes: 4 atomes de S dans les positions:

(0,0,0); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0) et 4 atomes de Zn dans les positions (1/4, 1/4, 1/4); (1/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 3/4); (3/4, 3/4, 1/4).

Tout atome d'une espèce possède un entourage de quatre atomes de l'autre espèce placés aux sommets d'un tétraèdre régulier, et se trouvant à une distance $\frac{\sqrt{3}}{4}a$

Tout atome est entouré de 12 atomes similaires dans la deuxième sphère de coordination, qui se trouvent à une distance de $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ de l'atome considéré.

Une caractéristique importante de la structure de la blende est dépourvue de centre d'inversion.

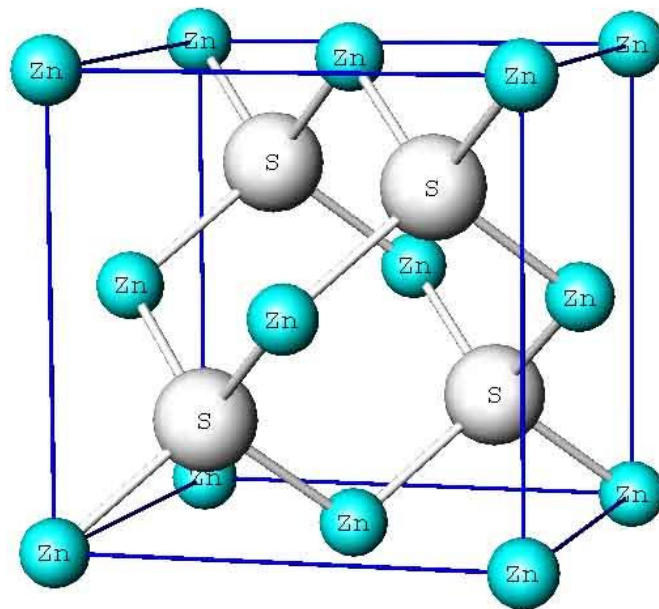


Fig. I.1 : structure zinc blende ZnS

Tableau I.1: quelques propriétés des composés II-VI

Composé II-VI	Structure cristalline	Paramètre du réseau (°A)
<i>CdS</i>	Zinc blende	$a = 5.83$ [6]
<i>CdSe</i>	Zinc blende	$a = 6.05$ [6]
<i>ZnS</i>	Zinc blende	$a = 5.41$ [7]
<i>ZnSe</i>	Zinc blende	$a = 5.57$ [7]

I. 7.1.2 Structure de bande des composés II-VI

Les extremums de la structure de bandes des semi-conducteurs II-VI se trouvent au centre de la zone de Brillouin [8]. La bande de conduction des semi-conducteurs II-VI est due à l'orbitale 5s de l'atome de la colonne II et l'atome de la colonne VI [9] a une bande de valence due à l'orbitale 3p.

Les états les plus bas correspondant aux points de symétrie de la bande de conduction des composés II-VI ont tendance à être les niveaux s.

Références bibliographique

- [1] Aven. M, Prener. J. S. Physics and Chemistry of II-VI Compounds. Amsterdam (1967).
- [2] V. Kumar and B.S.R. Sastry. Cryst. Res.Technol. 36,565 (2001).
- [3] Landolt-Bornstein. Group III: Cryst and Solid State Physic, 22. Semiconductors.
- [4] Gun-Do Lee, M. H. Lee and Jisoon Ihm, Phy, Rev. B 52,1459 (1995)
- [5] S. ZEROUAL. " Dispersion des nanocristaux des semiconducteurs ZnS et CdTe dans la matrice cristalline KBr et étude de leurs propriétés optiques ". Thèse magistère université Constantine.
- [6] O. Madelung, (ed), Londlt-Bornstein New Series III, Vol22 (Springer, Berlin, 1987).
- [7] Y. Al-Douri, H. Abid, H. Aourag, Physica, B 322, 179 (2002).
- [8] A.S. Povarennykh. " Crystal chemical classification of materials" Ed New York-londo (1972).

Chapitre II

*Théorie de la fonctionnelle
de la densité (DFT) et La
méthode des ondes planes
augmentées linéarisées
(FP-LAPW)*

II-1. Introduction

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

II-2. L'équation de Schrödinger

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

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II}-1)$$

Avec H l'Hamiltonien, ψ une fonction d'onde décrivant l'état du système et E son énergie totale.

Généralement, l'Hamiltonien H est donné par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (\text{II}-2)$$

avec T_e l'énergie cinétique des électrons, T_N l'énergie cinétique des noyaux, V_{ee} l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons, V_{eN} l'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux et V_{NN} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

D'où on peut écrire :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{II-3})$$

m_i la masse de l'électron i , M_α la masse du noyau α et Z_α sa charge.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Dans tous les autres cas (systèmes poly-électroniques), il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

II-3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born et Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_e donné par:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{II-4})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-5})$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II-5) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II-4. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation d'*Hartree* base sur l'hypothèse d'électron libres, c'est-à-dire qu'il considère que chaque électron évolue dans le champ créé par les autres électrons. Cela se traduit par un produit de fonctions d'onde comme une fonction totale du système :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi(r_N) \quad (\text{II -6})$$

Cette équation ne prend pas en compte le principe d'exclusion de *Pauli*. L'approximation de *Hartree-Fock* a été introduite pour résoudre ce problème en tenant compte du spin des électrons dans la résolution de l'équation de *Schrödinger*. Il s'agit d'une fonction d'onde multiélectronique exprimée comme un déterminant de *Slater* contenant N fonctions d'onde mono-électroniques pour tenir compte du principe d'exclusion de *Pauli*.

Cette méthode prend en considération l'échange électronique, mais elle ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen. D'autres méthodes ont apparues pour améliorer cette approximation mais d'après leurs résultats, ils sont applicables beaucoup plus en chimie quantique [3], tandis qu'en solide, elles sont moins précises. Les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) s'avèrent bien plus adaptées.

II-5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [5] et Fermi [6] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes

fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II-5-1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux Théorèmes de Hohenberg et Kohn [1]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3 \quad (\text{II -7})$$

Où

$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{e-e}[(\rho)] \quad (\text{II -8})$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique, T est l'énergie cinétique et V_{e-e} l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II -9})$$

ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle $F(\rho)$ n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

II-5-2. Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) [7] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(r)\rho(\vec{r})d^3r \quad (\text{II} -10)$$

Où : $T_0[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree des électrons, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II} -11)$$

Où le potentiel effectif est défini par:

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II} -12)$$

Avec $E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|}$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

Et $\varphi_i(r)$ sont les états d'une seule particule et la densité électronique $\rho(r)$ est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (\text{II} -13)$$

Pour résoudre le système d'équations (II –11) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} .

II-5-2-1. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

a) L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [8-11] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule ε_{xc} :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho]=\int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (\text{II -14})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II -15})$$

Où ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham [7], Wigner [12], Ceperly et Alder [13], Perdew et Wang [14] Hedin et Lundqvist [15].

b) L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA.

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-16})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [17,18].

II-5-3. Résolution des équations de Kohn et Sham

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II-17})$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Son application aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (Fig. II-1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_j S)C_j = 0 \quad (\text{II -18})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II -13).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II -19})$$

représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [19,20] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités (OPW) [20,21] mieux adaptées, aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type d'ondes planes augmentées (APW) [22] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [23,24] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [25] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

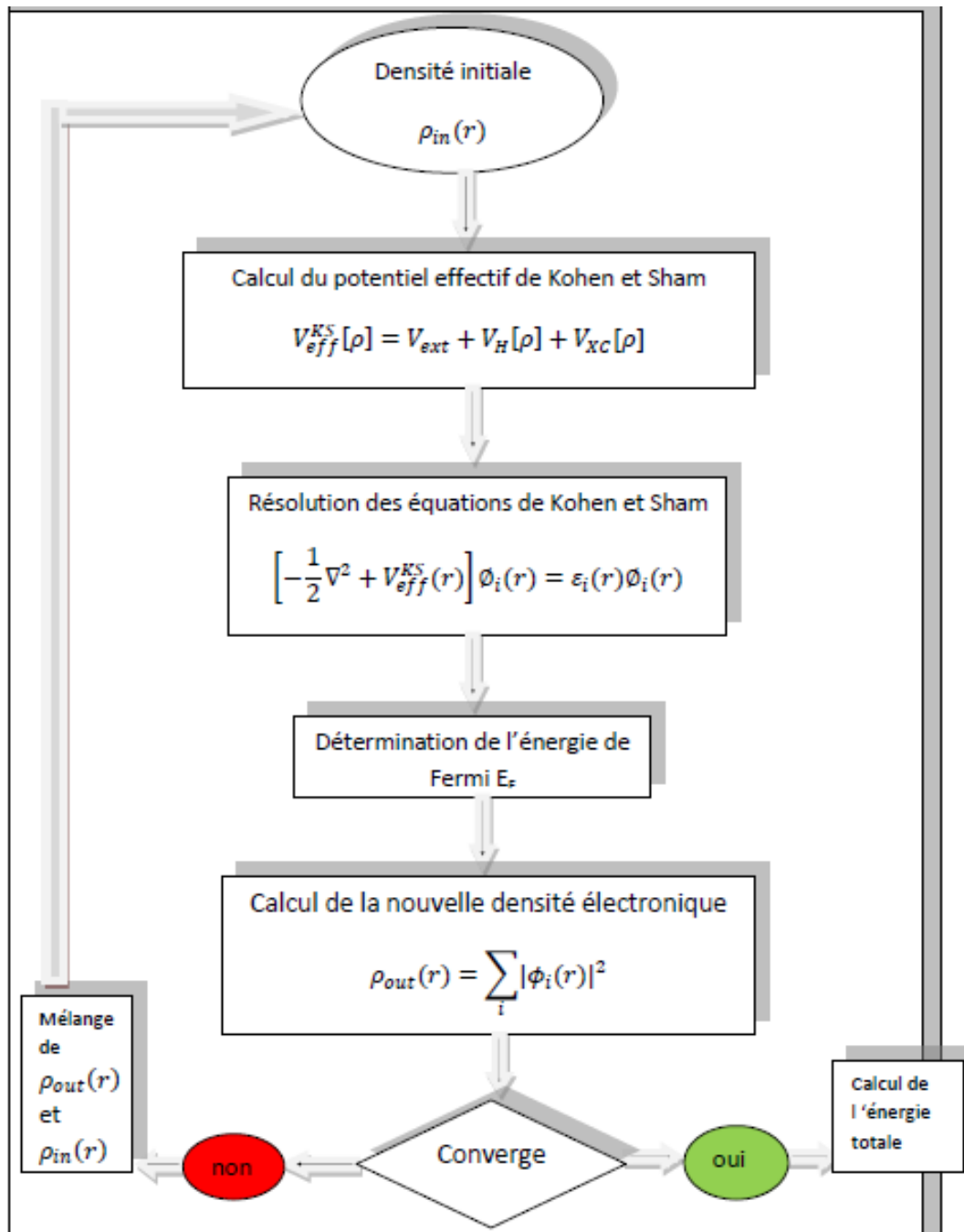


Fig. II-1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT*

II-6. La méthode FP-LAPW et le code WIEN2K

II-6-1.Introduction

Une fois les fonctionnelles d'échange et corrélation sont connues, il est théoriquement possible de résoudre les équations de *Kohn et Sham*. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui circulent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident. Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes.

La résolution des équations de *Kohn et Sham* se fait par plusieurs méthodes numériques. Nous basons notre étude, dans ce chapitre, sur les concepts fondamentaux de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées [26]. Cette dernière est une technique utilisée pour résoudre les équations *Kohn et Sham* de la *DFT*. En effet, diverses méthodes sont utilisées pour déterminer la structure électronique des solides : les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales, les méthodes semi- empiriques où on doit utiliser dans les calculs plus des données fondamentales, des résultats expérimentaux, et finalement, les méthodes empiriques dont les calculs ne peuvent être effectués que par des résultats expérimentaux.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes *ab-initio* basées sur des concepts théoriques, c'est-à-dire sans paramètres ajustés sur l'expérience. Ces méthodes sont dites de premiers principes car leurs calculs sont faits à partir des premières informations qu'on a sur les interactions entre les électrons et les noyaux des atomes qui constituent le solide. Parmi ces méthodes on trouve la *LCAO* [27,28], *OPW* [28,29], *APW* [30]...etc. Les méthodes qui ont permis de gagner beaucoup de temps de calcul, sont les méthodes linéarisées de Andersen [26] : Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO).

II-6-2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [26], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite : méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [27-33]. Pour bien comprendre la méthode LAPW, il faut savoir d'abord les principes sur lesquels repose la méthode APW qu'elle en dérive.

III-6-2-1. La méthode APW

En 1937, Slater [30] a présenté la méthode des ondes planes augmentées qui base sur l'idée principale suivante : « le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome isolé ». D'où on peut tirer les deux conclusions suivantes:

- Le potentiel et les fonctions d'ondes présentent une symétrie sphérique et ils varient fortement au voisinage du noyau.
- Entre les atomes, c'est-à-dire loin du noyau, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses (approximation *muffin-tin*).

En conséquence, l'espace est divisé en deux régions distinctes : des sphères centrées sur les sites atomiques de rayons R_{MT} et une région interstitielle (Fig. II-2). De ce fait, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : des solutions radiales de l'équation de Schrödinger dans la sphère de rayon R_{MT} et des ondes planes dans la région interstitielle.

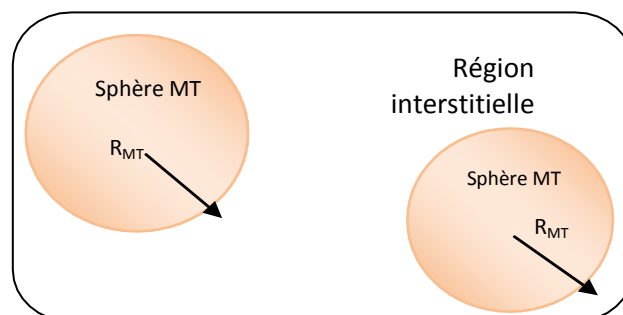


Fig. II-2: Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.

D'après l'approximation *muffin-tin*, la fonction d'onde (r) est de la form

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi(r) = \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(r) \quad \text{à l'intérieur de la sphère } R_{MT} \quad (\text{II} - 20) \\ \varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} \quad \text{hors de la sphère } R_{MT} \quad (\text{II} - 21) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi(r) = \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(r) \quad \text{à l'intérieur de la sphère } R_{MT} \quad (\text{II} - 20) \\ \varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} \quad \text{hors de la sphère } R_{MT} \quad (\text{II} - 21) \end{array} \right.$$

Où Ω est le volume de la cellule unitaire, A_l et C_G sont des coefficients de développement,

$Y_l(r)$ sont les harmoniques sphériques et $U_l(r)$ la solution régulière de l'équation de

Schrödinger pour la partie radiale qui est donnée par:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II} - 22)$$

$V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel *Muffin-Tin*) et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère [31] comme c'est montré dans l'équation de *Schrödinger* suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II} - 23)$$

Telles que U_1 et U_2 des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est construit par intégration par parties de cette équation.

Slater considère que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant, c'est-à-dire dans la région interstitielle, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais non applicable pour les matériaux asymétriques.

Pour assurer la continuité de la fonction (r) à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes de la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés de la façon suivante :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega U_1(R_{MT})}} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_{MT}) Y_{l,m}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II} - 24)$$

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon R_{MT} , et ainsi les coefficients sont exprimés en fonction des coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions d'indice G deviennent ainsi compatibles aux fonctions radiales dans les sphères, et on obtient donc des ondes planes augmentées *APW*. Les fonctions *APW* sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour les énergies E_l seulement. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G , ce qui signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Le problème de la méthode *APW* est qu'on trouve dans le dénominateur de la fonction $U_l(R_{MT})$, le paramètre E_l qui peut prendre la valeur zéro à la surface de la sphère MT , entraînant ainsi une séparation entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde plane. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode *APW*, les plus répandues sont celles de Koelling [34] et Andersen [26].

La modification d'*Andersen* consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_l , soit: $\dot{U}_l = \frac{dU_l}{dE_l}$, donnant ainsi naissance à la méthode *LAPW*.

II-6-2-2. La méthode *LAPW*

Une fois les fonctions de base et leurs dérivés sont rendues continus selon qu'elles sont devenues des fonctions radiales à énergie E_l fixe, on se retrouve devant

un schéma plus flexible et plus précis de la structure de bande des solides qui est : la méthode LAPW. La LAPW a vécu donc un grand succès après l'amélioration de la linéarisation introduite par Andersen, on cite maintenant quelques principes de la LAPW dont les détails se trouvent dans l'ouvrage de D. Singh [33].

Dans la méthode *LAPW*, à l'intérieur de la sphère atomique *MT*, les fonctions d'ondes sont présentées sous forme de combinaison linéaire des solutions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U sont définies comme dans l'équation (II-23) de la méthode *APW* et les fonctions dérivées \dot{U} doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = U_l(r) \quad (\text{II} - 25)$$

Les *LAPWs* sont des ondes planes dans la zone interstitielle de la cellule unitaire qui atteignent les fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la frontière. Dans cette méthode, aucune approximation de forme n'est faite, raison pour laquelle on désigne souvent ce procédé par le « tout potentiel *LAPW* » (*full potential FP-LAPW*). Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base de la méthode *FP-LAPW* :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r}, & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r), & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II} - 26)$$

$$(\text{II} - 27)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$ sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

Les fonctions *LAPW* sont des ondes planes uniquement dans la région interstitielle comme dans la méthode *APW*. A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPW* sont mieux adaptées que les fonctions *APW*. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APW* constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la

fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E :

$$(E, r) = (E_l, r) + (E - E_l)(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II} - 28)$$

Telle que $0((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure, la méthode *LAPW* a assuré la continuité de la fonction d'onde à la frontière de la sphère *MT*, mais concernant les calculs, ces derniers perdent leur précision par rapport à la méthode *APW*. La méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bande de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré ces erreurs, les fonctions d'ondes augmentées linéairement *LAPW* forment une bonne base pour obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie relativement large et cela pour une seule valeur de l'énergie E_l . Si ceci est impossible, on peut diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui présente une grande simplification par rapport à la méthode *APW*. En général, si U_l prend la valeur nulle à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro, ce qui résout le problème de continuité à la surface de la sphère *MT* dans la méthode *LAPW*.

Takeda et Kubler [35] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *LAPW* standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode *FP-LAPW* standard. Singh [36] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base utilisée sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

III-6-2-3. Rôle des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions d'onde augmentées U_l et \dot{U}_l doivent satisfaire à la condition qu'elles soient orthogonales aux états de cœur dans la sphère *MT*. Mais cette condition

n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l . En conséquence, on risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Le problème du non orthogonalité de quelques états de cœur n'est pas traité par la méthode *APW*, et l'utilisation de la méthode *FP-LAPW* nous oblige de choisir l'énergie E_l délicatement. Alors, pour effectuer le calcul, E_l doit subir une modification.

Dans ce cas, la solution idéale est d'utiliser un développement en orbitales locales. Néanmoins, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, alors, nous devons choisir un rayon de la sphère *MT* le plus grand possible.

Enfin, les diverses énergies E_l devraient être définies indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergies ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisie le plus proche possible de l'énergie de la bande si cette dernière a le même l

II-6-2-4. Développement de la LAPW en orbitales locales

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [26]. Pour la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ce qui n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [37,38] et les métaux de transition [39,40]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir résoudre ce problème, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

a) La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode *LAPW* en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des

bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [26] a exprimé les orbitales locales sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0, & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r), & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II} - 29)$$

Tels que les coefficients C_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et aussi pour un atome donné car dans la cellule unitaire, tous les atomes doivent être pris en considération et non seulement les atomes inéquivalents. Les orbitales locales peuvent également être utilisées, en plus du traitement des états de semi-cœur, pour améliorer la base des bandes de conduction. Cette amélioration qu'a subie la méthode LAPW est à l'origine du grand succès de la méthode de linéarisation dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

b) La méthode APW+Lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. La méthode LAPW+LO a pu éliminer cette dépendance mais en laissant l'inconvénient de l'utilisation d'une base de taille plus importante, et de ce fait les deux méthodes APW et LAPW+LO acquièrent une limitation remarquable.

Sjösted, Nordström et Singh [41] ont apporté une amélioration en utilisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée APW+lo et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle qui est nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base

d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base $APW+Lo$ est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r}, & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r), & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II} - 30)$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r), & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II} - 31)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes des nombres l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [42].

II-6-2-5. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à tout potentiel FP-LAPW [43], aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel, ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « full-potential ». Cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II} - 32)$$

Et de la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II} - 33)$$

II-6-3. Le code Wien2k

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [44]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [45,46], les systèmes supraconducteurs à haute température [47], les minéraux [48], les surfaces des métaux de transition [49], les oxydes non ferromagnétiques [50].

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la Fig. II-3 Le calcul se fait en trois étapes :

1. Initialisation : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case.struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes :

NN : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin-tin.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les

harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire la nouvelle densité.

2. Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à

l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générés par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X

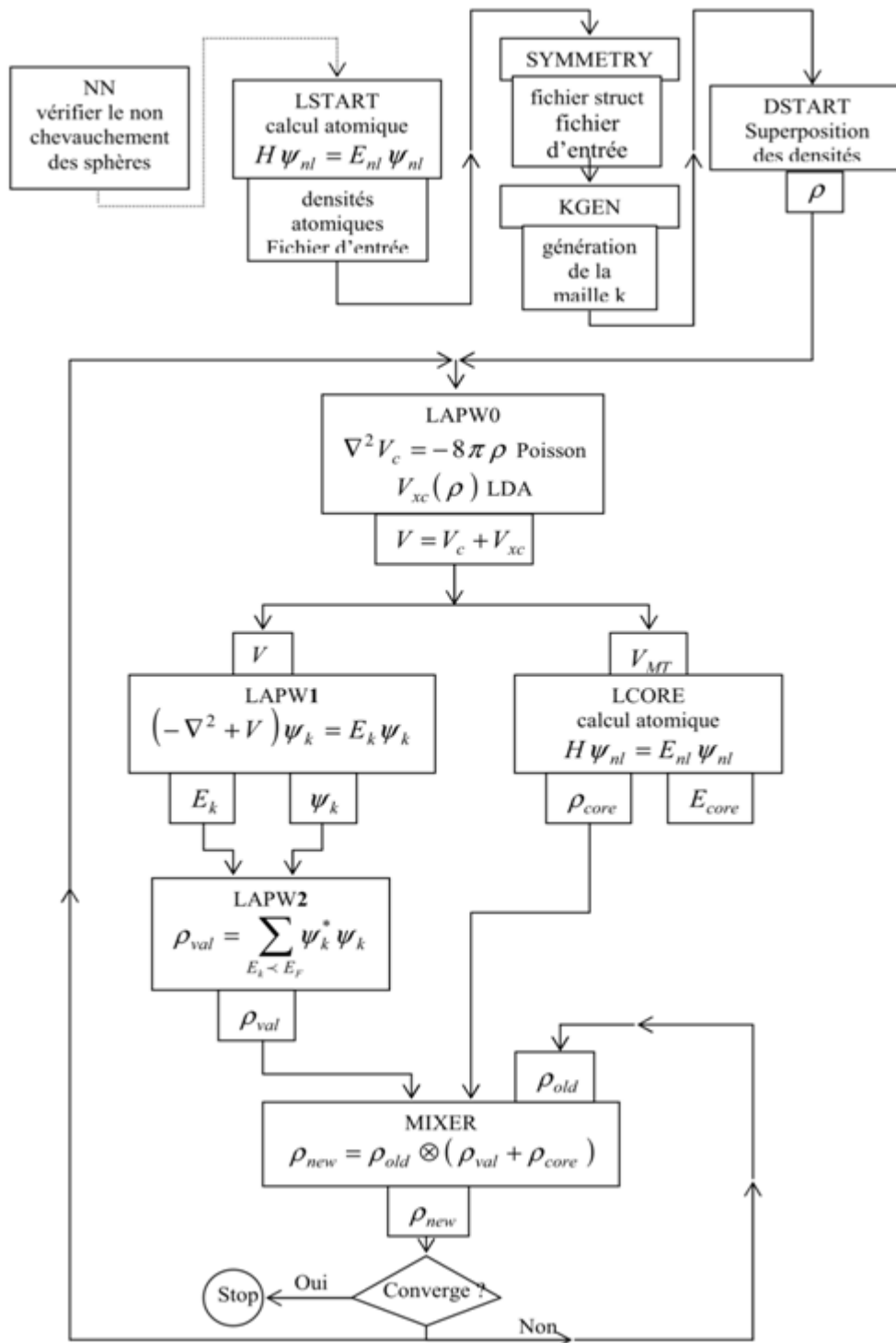


Fig. II-3: Le code Wien2k

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, ann. Phys .87. 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928). [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [5] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927).
- [6] E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [8] K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67,139 (1996). [9] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [10] J. Callaway and N.H. March, Solid State Physics 38, 135 (1984).
- [11] R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [12] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [13] D.M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [14] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [15] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [16] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [17] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [18] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77, 3865 (1996).
- [19] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [20] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [21] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [22] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [23] J. Korrynga, Physica 13, 392 (1947).
- [24] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).

- [25] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [26] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [27] F Bloch, Z. Phys. 52, (1928) 555.
- [28] J. C. Slater, " Quantum Theory of Molecules and Solids", V2, Ch. 8 (1965).
- [29] C. Herring, Phys. Rev. 57, (1940) 1169.
- [30] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [31] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, (1964) 35.
- [32] T.L. Louks, The augmented plane wave method (Benjamin, New work) (1967).
- [33] D.Singh, Planes waves, pseudopotentials and the LAPW method, (1994).
- [34] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975) 2041.
- [35] T. Takeda and J. Kubler, J, Phys. F5 (1979) 661.
- [36] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [37] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [38] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [39] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.
- [40] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [41] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15.
- [42] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted, L. Nordström, Phys. Rev. B 64, (2001) 195134.
- [43] D. R. Hamann. Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.
- [44] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [45] W. A. Harrison, Phys. Rev. B 10, 767 (1974).
- [46] W. A. Harrison and S.Ciraci, Phys. Rev. B 10, 1516 (1974).
- [47] S. P .Kowalsczyk, L. Ley, F. R. Mc Feely and D. A. Shirley, J. Chem 61, 2850
- [48] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, 2093 (1962).
- [49] P. J. Stiles, Sol. Stat. Com. 11, 1063 (1972).
- [50] D. Shifert, Phys. Rev. B 10, 3316 (1974).

Chapitre III

Résultats et discussions

III. 1 Détails de calcul

Les calculs ont été effectués avec le logiciel Wien2K [1]. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. Du point de vue physique, cela signifie que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul dont le potentiel autour des noyaux n'a subi aucune approximation. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électron » et à « potentiel complet ». C'est pour cette raison, d'ailleurs, que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Le code permet ainsi de calculer la structure de bandes électroniques, la densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les deux approximations la LDA étant l'approximation de la densité locale [2] et la GGA étant l'approximation du gradient généralisé [3]. Un calcul self-consistant des solutions des équations de Kohn et Sham est réalisé. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères muffin-tin, avec un cutoff $l_{\max} = 10$ et en ondes planes dans la région interstitielle.

Les composés CdS et CdSe cristallisent dans la structure zinc-blende [4] qui est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées. Ces deux réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale le long de la direction $\langle 111 \rangle$, et dans le cas du CdS, l'un de ces deux réseaux contient les atomes de Cadmium (Cd) tandis que l'autre contient les atomes de Soufre (S). La représentation schématique de cette structure est illustré dans la Fig. III-1 et III-1.

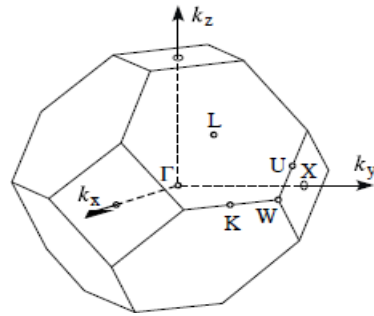


Fig. III-1: Première zone de Brillouin d'un réseau blende de zinc [5].

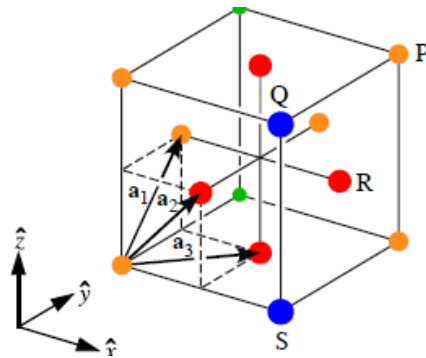


Fig. III-2 : Vecteurs primitifs du reseau f.c.c. Le volume de la cellule primitive est égal au quart du volume a^3 de la cellule conventionnelle [6].

Dans cette structure, la maille conventionnelle est cubique et contient huit atomes occupant les positions suivantes : $(0, 0, 0)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$, l'unité de longueur étant le paramètre de maille a .

Nous avons utilisé dans ce travail des méthodes d'approximation tels que l'Approximation de la Densité Local (*LDA*) paramétrisée par Perdew et Wang [7], l'approximation généralisée du gradient (*GGA*) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof [8], et celle d'Engel –Vosko a été également appliquée [9], en utilisant le code Wien2k [10]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [11,12]. Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés d'une façon auto-cohérente (self-consistent). Ces quantités sont développées en combinaison des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin jusqu'à $l = 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure Rmt^*

$k_{max}=9$ (R est le plus petit Rayon de *Muffin-Tin* et le k_{max} est la valeur de coupure pour les ondes plane). D'autres valeurs de paramètres sont $R_{mt}(Cd)=2.5a.u$, $R_{mt}(Te) = 2.4a.u$, $R_{mt}(S) = 2.1a.u$ et $R_{mt}(Se) = 2.2a.u$. Néanmoins, tous les résultats présentés sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 0.1 mRy. Pour l'intégration on utilise une maille de 1000 points-k dans la première zone de Brillouin correspondant à 73 points dans la zone irréductible de Brillouin.

Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir d'un calcul d'optimisation de l'équation de *Murnaghan* à fin d'obtenir le paramètre de maille, le module de compression et la dérivée de la pression.

III. 2 Configuration électronique des composés

Tableau III -1 : Les paramètres utilisés dans le calcul pour la structure zinc-blende.

<i>Elément</i>	<i>Rayon Muffin-Tin</i> R_{MT}	<i>Nombre d'électrons</i> Z	<i>Configuration électronique</i>
Cd	2,3	29	[Kr].4d ¹⁰ .5S ²
S	2,1	16	[Ne].3S ² .3p ⁴
Se	2,2	34	[Ar].3d ¹⁰ .4S ² .4p ⁴

III.3 Les binaires CdS et CdSe

III.3.1 Propriétés structurales des composés CdS et CdSe

Afin de déterminer les propriétés de l'équilibre tel que le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' , on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale. Celui-ci est possible dans un intervalle bien défini soit au voisinage du paramètre expérimental a_0 soit à celui du paramètre calculé par d'autres méthodes.

Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [13] donnée par :

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

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre, B et B' , le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation suivante :

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

La dérivée du module de compressibilité B' est donnée par relation qui suit:

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III-3})$$

Le paramètre du réseau d'équilibre a pour CdS et CdSe est donné par le minimum des courbes obtenues de la variation de l'énergie totale de CdS et CdSe en fonction du volume avec les deux approximations (LDA et GGA), Fig. III-1 et III-2 respectivement.

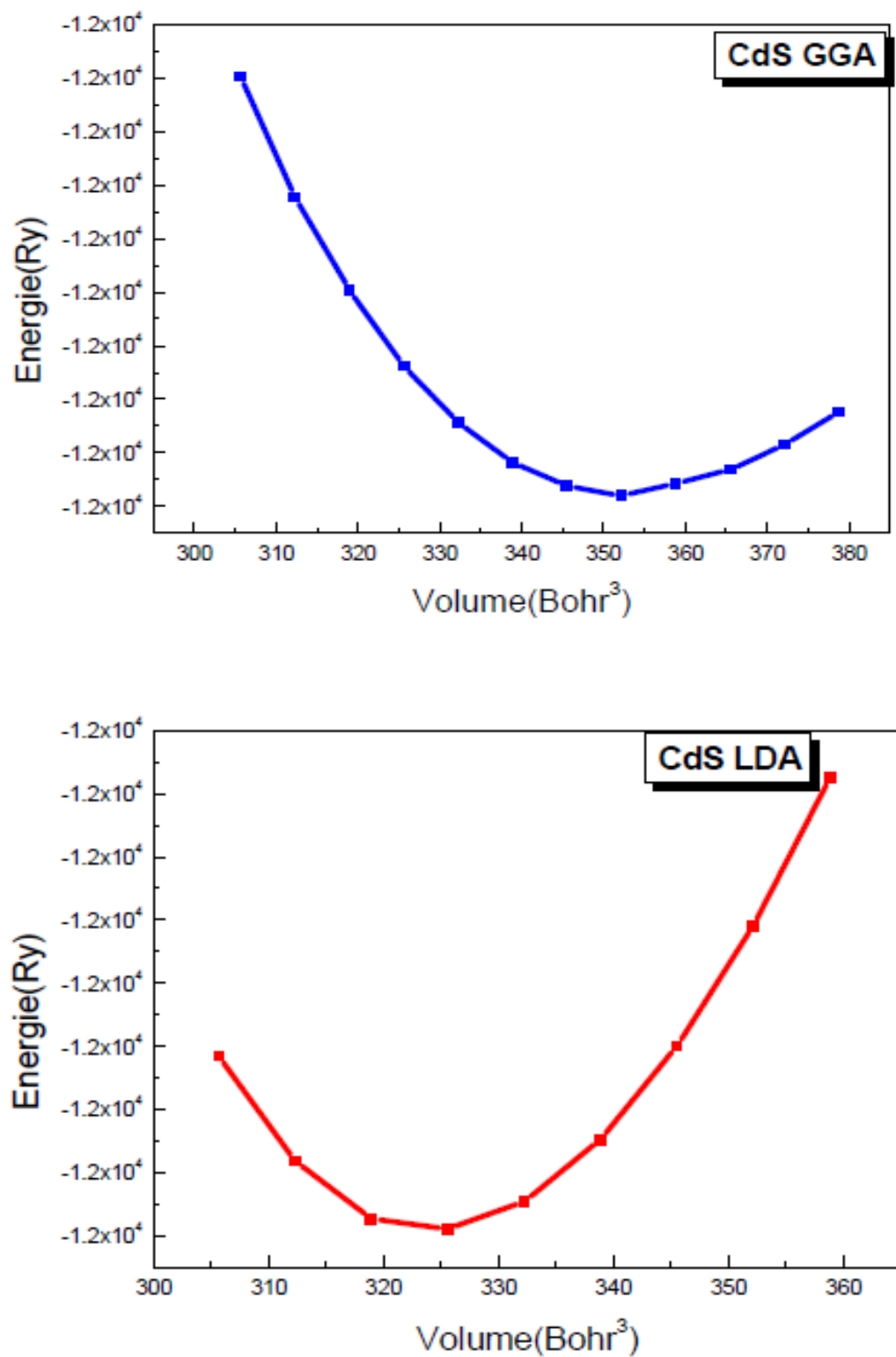


Fig. III-3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume binaire CdS dans les deux approximations : GGA et LDA.

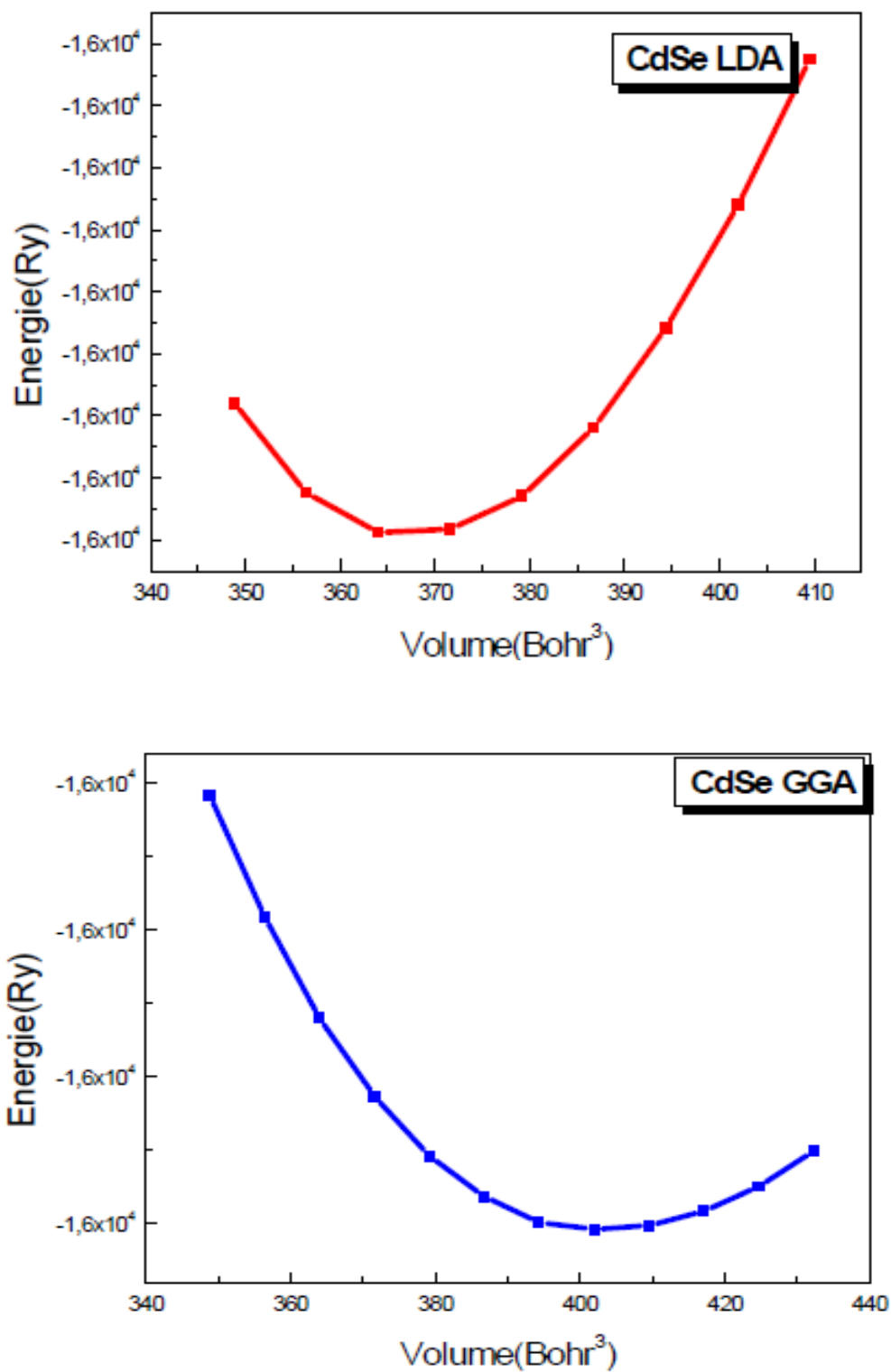


Fig. III-4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume binaire CdSe dans les deux approximations : GGA et LDA.

Le paramètre du réseau, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée des composés CdS et CdSe dans la structure zinc-blende présentés et comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques dans le Tableau III-2 . Les calculs sont effectués en utilisant les deux approximations LDA et GGA de Wu et Cohen. La détermination de ces paramètres permet d'accéder par la suite aux autres propriétés électroniques .

Tableau III.2: Paramètre de réseau (a) et le module de compression B et sa dérivée B' pour CdS et CdSe dans la phase zinc blende.

		<i>Notre calcul</i>		<i>Travaux expérimentaux</i>	<i>Autres calculs</i>
		LDA	GGA(WC)		
CdS	a (Å)	5.77	5.95	5.82 ^a	5.94 ^c , 5.81 ^d
	B (GPa)	68.75	56.84	62 ^a	55.8 ^c , 72.42 ^d
	B'(GPa)	4.70	4.50	-	-
CdSe	a (Å)	6.017	6.216	6.05 ^a	6.05 ^c
	B (GPa)	58.68	45.16	53 ^a	65.12 ^c
	B'(GPa)	5.12	4.38	-	-

^a.Ref. [14] Exp, ^dRef. [16] LDA, ^cRef. [15] GGA

Par comparaison, nous notons que la LDA sous estime légèrement la constante de réseau d'environ 0.86 % et 0.55 % par rapport à celles trouvées expérimentalement pour les composés CdS et CdSe respectivement , Alors que la valeur calculée par GGA est surestimée 2.75%.

Pour le CdS, le module de compressibilité obtenu par la LDA est surestimé d'environ 10% alors que celui calculé par la GGA est sous estimé d'environ 8.32% quant à la valeur expérimentale.

III.2.2 Propriétés électroniques:

• Structures de bandes:

Un atome d'un élément donné présente donc des niveaux d'énergie bien définis auxquels on peut associer des fonctions d'onde bien définies. Il en est de même dans un solide cristallin où les atomes sont arrangés selon un réseau triplement périodique. Les électrons occupent alors des niveaux d'énergie bien définis correspondant à des modes de propagation également bien définis. Ces niveaux sont extrêmement proches les uns des autres et sont regroupés en bandes appelées bandes d'énergie permise. Les

bandes d'énergie permise sont séparées par des zones appelées bandes interdites où il n'y a pas de niveau d'énergie permise.

Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les matériaux binaires CdSe et CdS sont des semi-conducteurs à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre.

de la zone de Brillouin (point Γ sur figure). L'absorption et l'émission de lumière peuvent alors se faire avec conservation du vecteur d'onde sans impliquer d'interaction avec d'autres quasi-particules comme les phonons.

Nous pouvons dire que pour les différentes Fig. III-5 et III-6, les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans les bandes de conduction sont plus libres donc moins localisés. Les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie sont données dans le Tableau (III.3). Notons en passant que ces valeurs sont sous-estimées par rapport à celles trouvées expérimentalement. Ceci ne doit pas être une surprise, la DFT étant une théorie exacte de l'état fondamental, ne peut pas en principe prévoir une grandeur telle que le gap qui fait intervenir des états excités. Cette sous estimation est d'ailleurs connue dans la littérature et est connue sous le nom de « Problème du gap ».

Les structures de bandes obtenues pour chaque composé par l'utilisation de la LDA et la GGA, ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes.

Tableau III.3: Gaps énergétiques en eV de CdS et CdSe.

	<i>Nos calculs</i>		<i>Exp</i>	<i>Autres calculs</i>	
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>			
CdS	1.131	0,84	2,55 ^a	1,11 ^a	1,34 ^b
CdSe	0.44	0,46	1,90 ^a	0,48 ^a	0,73 ^b

^a Ref. [17]; ^b Ref. [18]

Tableau III.4: Les gaps indirect, les gaps direct et la largeur de la bande de valence pour les composés CdS et CdSe

	Le gap direct ($\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{15c}$)	Le gap indirect ($\Gamma_{15v} \rightarrow L_{1c}$)	Le gap indirect ($\Gamma_{15v} \rightarrow X_{1c}$)	La largeur de la bande de valence
CdS				
No calculs GGA	1.131	2.90	3.62	-12.028
No calculs LDA	0.84	2.66	3.10	-12.59
CdSe				
No calculs GGA	0.44	2.26	3.24	-12.27
calculs LDA	0.46	2.90	2.89	-12.87
	0.48 ^a 0,73 ^b	2.79 ^c 2.56 ^d	3.53 ^c 3,17 ^d	-12.09 ^c -12.36 ^d

^a Ref. [17] ^b Ref. [18]; Theory^c Ref. [19] ; Theory^d Ref. [20].

Tableau III.5: Les valeurs des différents niveaux énergétiques (en eV) composés CdS et CdSe en utilisant la GGA

X_{1c}	X_{3c}	Reference	Γ_{1v}	Γ_{15v}	Γ_{1c}	Γ_{15c}	L_{1v}	L_{1v}	L_{3v}	L_{1c}	L_{3c}	X_{1v}	X_{3v}	X_{5v}
CdS	Present	-12,028	0,00	0,97	6,44	-11,65	-4,12	-0,67	2,90	6,96	-11,53	-3,78	-1,00	
3,62	4,29	Theory ^b	-11,95	0,00	1,37	6,87	-10,98	-4,14	-0,65	3,25	7,30	-10,66	-3,85	-1,66
3,64	4,58	Theory ^b	-12,55	0,00	2,83	8,65	-11,66	-4,33	-0,68	4,82	9,02	-11,29	-4,05	-1,74
5,08	6,17	Theory ^a	-12,92	0,00	1,45	6,60	-12,39	-4,46	-0,78	3,42	7,30	-12,29	-3,88	-1,98
3,72	5,09	GDSP/DFT ^C	-12,40	0,00	1,00	6,57	-11,94	-4,64	-0,79	2,91	-----	-11,80	-4,11	-1,99
3,42	4,68													
CdSe	Present	-12,27	0,00	0,46	5,82	-11,95	-4,00	-0,72	2,26	6,42	-11,85	-3,89	-1,80	
3,24	3,84	Theory ^a	-12,09	0,00	1,08	6,08	-11,74	-4,47	-0,79	2,79	7,15	-11,63	-4,03	-1,97
3,53	5,30	Theory ^b	-12,36	0,00	0,76	6,18	-11,57	-4,22	-0,68	2,56	6,65	-11,30	-4,01	-1,70
3,17	3,92	Theory ^b	-12,71	0,00	2,01	7,60	-11,91	-4,42	-0,71	3,87	8,04	-11,65	-4,22	-1,78
4,37	5,20													

Tableau III.6 : Les valeurs des différents niveaux énergétiques (en eV) composés CdS et CdSe en utilisant la LDA.

	Reference	Γ_{1v}	Γ_{15v}	Γ_{1c}	Γ_{15c}	L_{1v}	L_{1v}	L_{3v}	L_{1c}	L_{3c}	X_{1v}	X_{3v}	X_{5v}	X_{1c}
CdS	Present	-12,59	0,00	0,84	5,99	-12,15	-4,85	-1,13	2,66	6,67	-12,03	-4,28		
-2,14	3,10	4,13	Theory ^b	-11,95	0,00	1,37	6,87	-10,98	-4,14	-0,65	3,25	7,30	-10,66	-3,85
-1,66	3,64	4,58	Theory ^b	-12,55	0,00	2,83	8,65	-11,66	-4,33	-0,68	4,82	9,02	-11,29	-4,05
-1,74	5,08	6,17	Theory ^a	-12,92	0,00	1,45	6,60	-12,39	-4,46	-0,78	3,42	7,30	-12,29	-3,88
-1,98	3,72	5,09	GDSP/DFT ^C	-12,40	0,00	1,00	6,57	-11,94	-4,64	-0,79	2,91	-----	-11,80	-4,11
-1,99	3,42	4,68												
CdSe	Present	-12,87	0,00	0,46	5,70	-12,45	-4,74	-0,89	2,90	6,35	-12,31	-4,35		
-2,032	2,89	3,56	Theory ^a	-12,09	0,00	1,08	6,08	-11,74	-4,47	-0,79	2,79	7,15	-11,63	-4,03
-1,97	3,53	5,30	Theory ^b	-12,36	0,00	0,76	6,18	-11,57	-4,22	-0,68	2,56	6,65	-11,30	-4,01
-1,70	3,17	3,92	Theory ^b	-12,71	0,00	2,01	7,60	-11,91	-4,42	-0,71	3,87	8,04	-11,65	-4,22
-1,78	4,37	5,20	GDSP/DFT ^C	-12,76	0,00	0,45	5,80	-12,36	-4,65	-0,80	2,24	----	-12,23	-4,28
-1,98	2,94	4,03												

Theory^aRef. [19] ; Theory^bRef. [20] ; GDSP/DFT^CRef. [21].

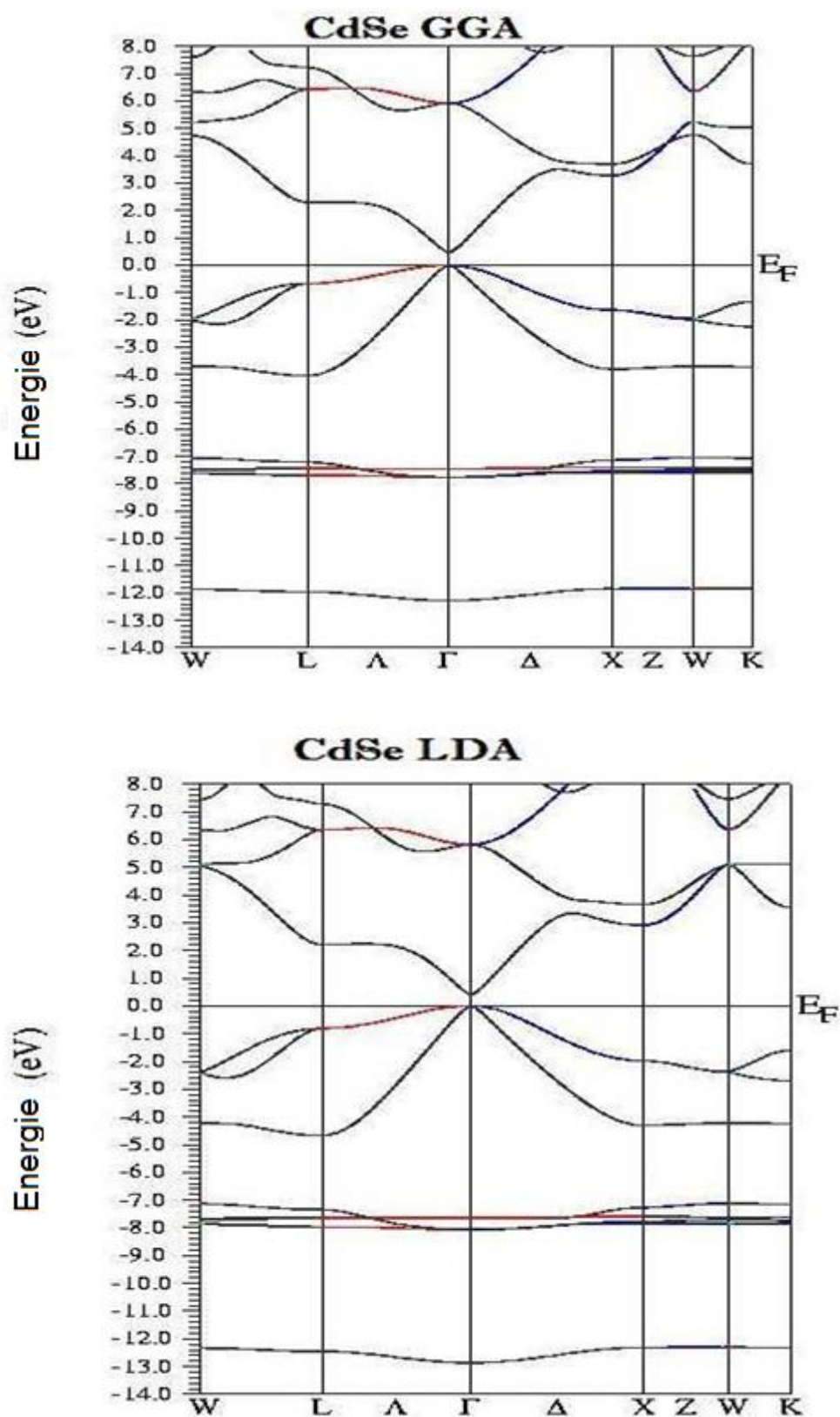


Fig. III-5 : La structure de bandes du composé CdSe en utilisant l'approximation LDA, GGA.

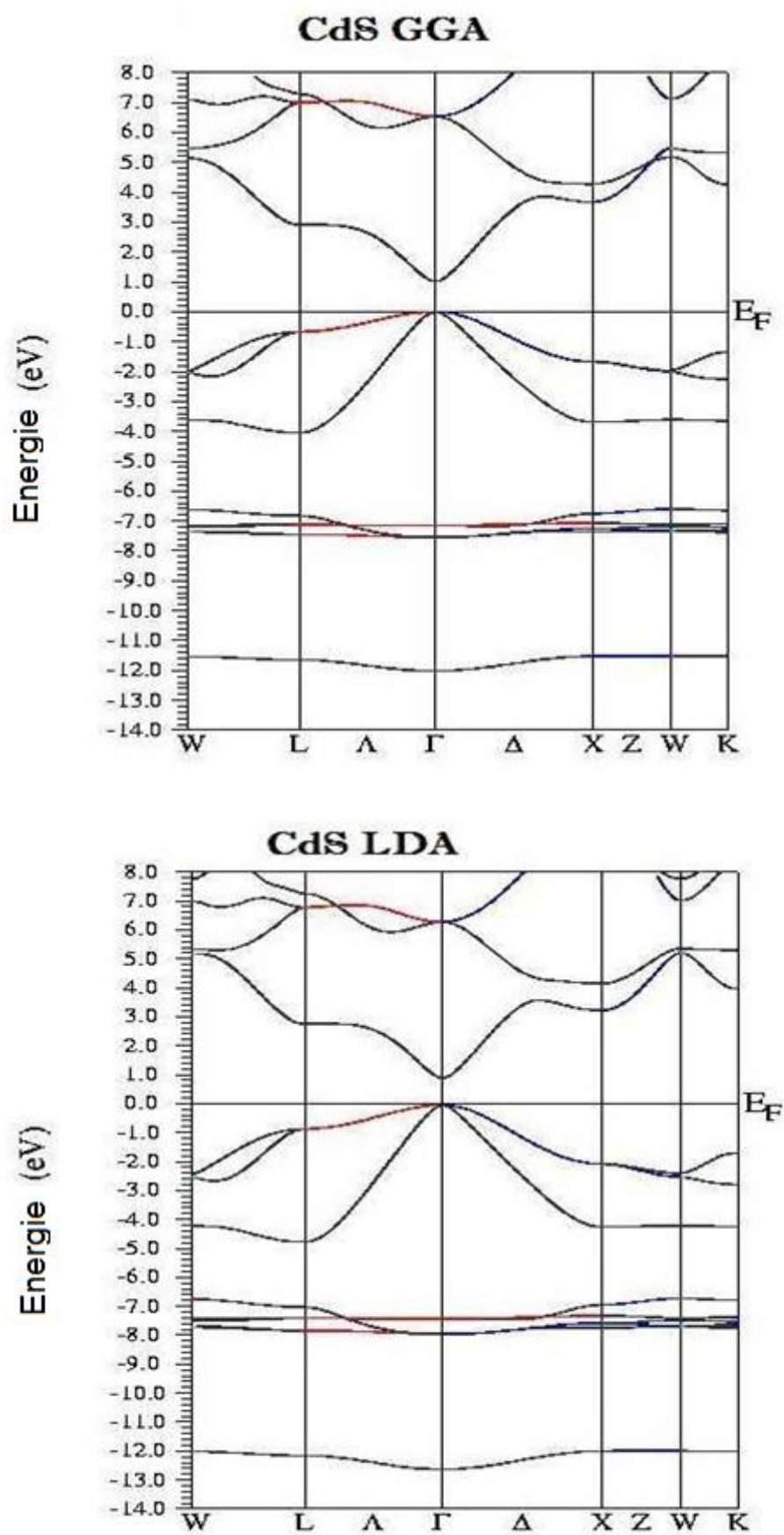


Fig. III-6: La structure de bandes du composé CdS en utilisant l'approximation *LDA*, *GGA*.

On remarque a partir du tableau (III.3) et la Fig. III-5 et III-6 que nos résultats obtenus par GGA sont en désaccord avec ceux de l'expérience et les calculs théoriques

Les approximations LDA et GGA généralement sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est du principalement à leurs formes qui sont simples et qui ne sont pas suffisamment souples pour reproduire exactement le potentiel d'échange-corrélation. Pour éviter ce déficit; Engel et Vosko [22] en tenant de cette lacune, construisent une nouvelle forme de la densité fonctionnelle de la GGA qui est en mesure de mieux reproduire le potentiel d'échange. Cette forme contient des améliorations sur le potentiel d'échange et de corrélation. et fournit un meilleur gap d'énergie et quelques autre propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Cette approximation est dite l'approximation de Engel-Vosko-GGA (EV-GGA).

III.4 l'alliage $CdS_{1-x}Se_x$

III.4.1 Introduction

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

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

III.4.2 La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages semi-conducteurs $AB_{1-x}C_x$

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

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

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

Certaines propriétés suivent la loi de Végard comme le paramètre du réseau donné par [26] :

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

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

Dans ce chapitre, on s'intéresse aux alliages ternaires $CdS_{1-x}Se_x$. Cette étude a été réalisée également par la méthode FP-LAPW (code Wien2k).

Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développée par Zunger et al. [27-28] qui rend bien compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes.

Dans le cas général, Bernard et Zunger [29] considèrent un alliage du type $AB_{1-x}C_x$.

$$AB(a_{AB}) + AC(a_{AC}) \rightarrow AB_{0.5}C_{0.5}(a_{eq}) \quad (\text{III-6})$$

Où, à l'équilibre, a_{AB} et a_{AC} sont les pas des réseaux des matériaux parents AB et AC, a_{eq} le pas du réseau de l'alliage. Le réseau du composé AB est ensuite dilaté et celui de AC comprimé. Le pas du réseau a de l'alliage devient une fonction de x .

$$a = a(x) = (a_{AB} + a_{AC}) \quad (\text{III.7})$$

La déformation du volume (VD) de chaque composé (effet équivalent à une Pression hydrostatique).

$$b_{VD} = 2[\varepsilon_{AB}(a_{AB}) - \varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a_{AC}) - \varepsilon_{AC}(a)] \quad (\text{III-8})$$

L'échange de charge (b_{CE}) entre les composés AB-AC

$$b_{CE} = 2[\varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a) - 2\varepsilon_{ABC}(a)] \quad (\text{III-9})$$

La relaxation de la liaison structurale de l'alliage

$$b_{RS} = 4[\varepsilon_{ABC}(a) - \varepsilon_{ABC}(a_{eq})] \quad (\text{III-10})$$

Et le coefficient général de désordre bowing se présente sous la forme de la somme de trois composantes b_{VD} , b_{CE} et b_{RS} :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{RS} \quad (\text{III-11})$$

Tous les termes dans les équations (III.9)-(III.10) sont déterminés séparément à partir d'un calcul auto-cohérent de la structure de bandes. La résolution de ces équations exige la connaissance expérimentale du pas du réseau des composés AC et BC, ainsi que de la valeur de $a(x)$ calculée à partir de la relation (III.8), ce qui est équivalent à l'application de la loi de Végard pour chaque concentration.

III.4 Propriétés structurales

Nous avons établi la variance énergétique totale en fonction de la taille du réseau d'alliages à différentes concentrations : $x=0.25 ; 0.5 ; 0.75$, Parmi l'alliages $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ représentés dans les courbes suivantes: les Fig. III-7, III-8 et III-9 .Partant du fait que la GGA surestime le paramètre du réseau, on peut dire que nos calculs GGA pour les composés binaires sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et ceux des autres travaux théoriques. Généralement, dans le traitement des problèmes liés aux alliages, on considère que les atomes sont localisés dans des sites idéaux du réseau et les paramètres de maille varient linéairement selon la loi de Végard .

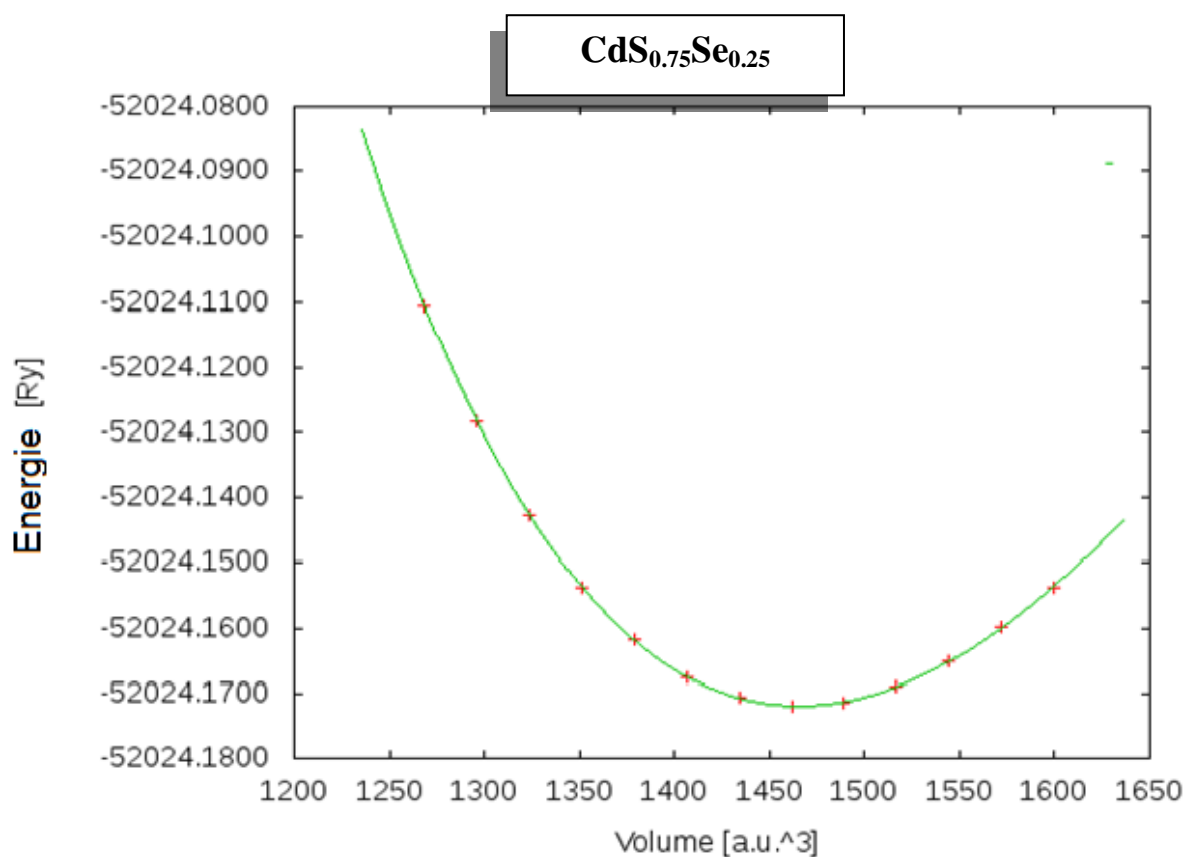


Fig. III-7: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ en utilisant la GGA.

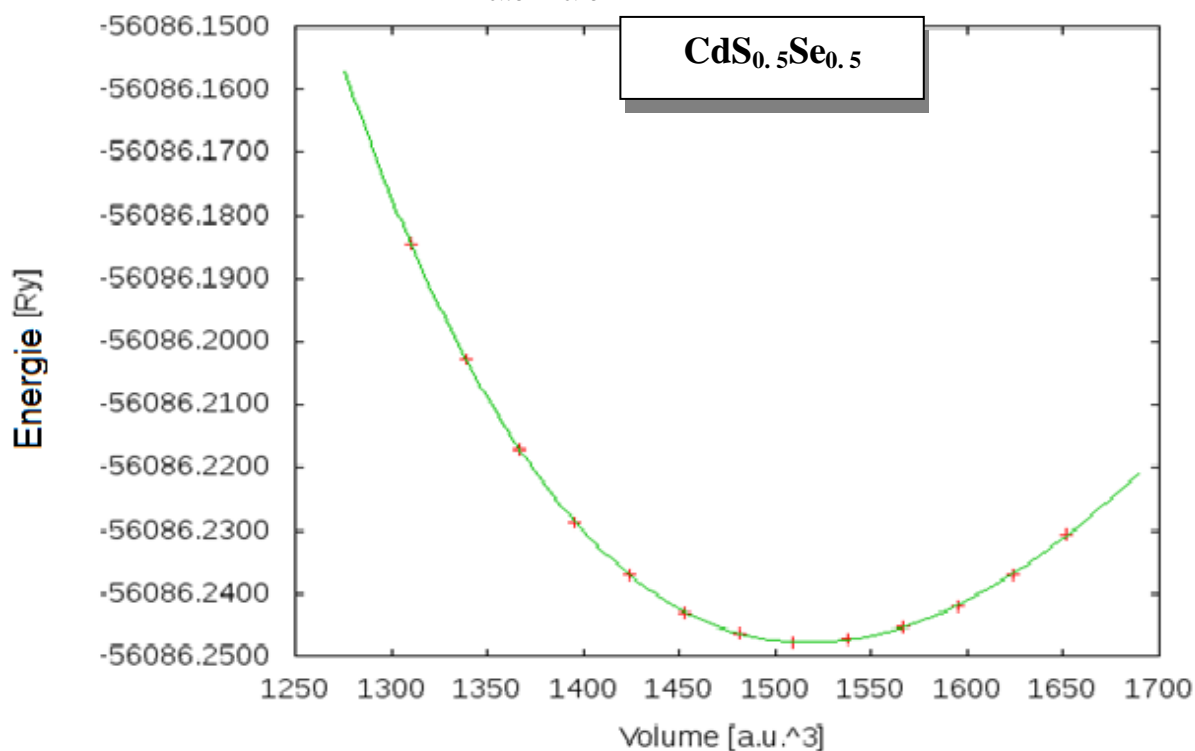


Fig. III-8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ en utilisant la GGA.

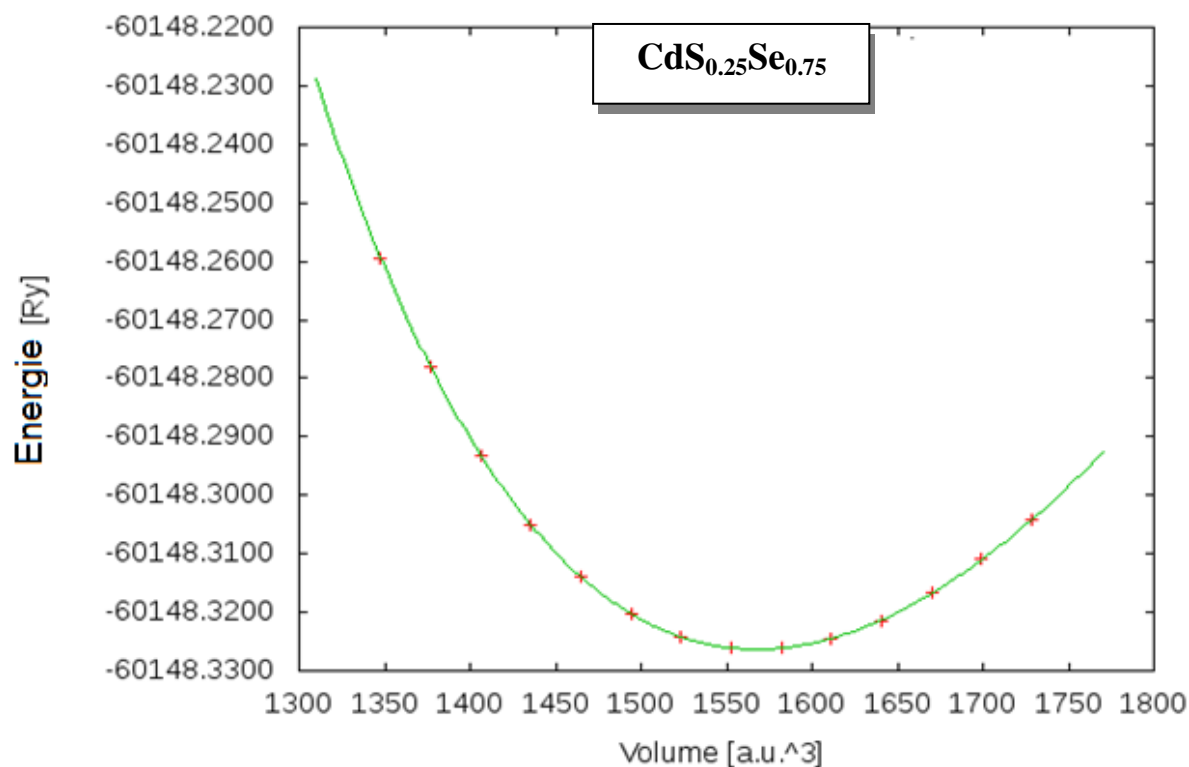


Fig. III-9 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CdS_{0.25}Se_{0.75} en utilisant la GGA.

Tableau III.7: Paramètre de réseau (a) et unité de compression B dans l'alliage CdS_{1-x}Se_x

	X	a (Å)			B (GPa)			B' (GPa)
		Nos calculs	Exp.	Autres calculs.	Nos calculs	Exp.	Autres calculs.	
CdS_{1-x}Se_x	0	5.95	5.82 ^a	5.896 ^b , 5.94 ^c , 5.81 ^d	56.84	62 ^a	55.8 ^c , 72.42 ^d	4.50
	0.25	6.021			50.93			4.63
	0.5	6.088			48.08			4.67
	0.75	6.155			46.18			4.70
	1	6.216	6.05 ^a	6.210 ^b , 6.05 ^d	45.16	53 ^a	65.12 ^d	4.38

^aRef. [31] Exp, ^bRef. [32]LSDA, ^cRef. [30]GGA, ^dRef. [33]LDA

Les résultats obtenus dans le tableau (III.7) et les Fig. III-7, III-8 et III-9 montrent que la Constante du réseau augmente en augmentant la concentration de x , laquelle augmente après chaque addition d'atome de sélénium. Le module de compressibilité est réduit en augmentant la concentration x et nous en concluons qu'une différence de concentration en x affecte les propriétés structurales et électroniques des alliages.

III.5 Propriétés électroniques

- Structures de bandes

Les différents gaps énergétiques à différentes concentrations ont été déterminés pour les alliages en question en utilisant les approximations GGA .

Le CdS et CdSe sont des semi-conducteurs à gaps d'énergie direct E_g^Γ . L'étude de la structure de bandes électronique d'alliages ternaires, $CdS_{1-x}Se_x$ sont calculés pour des points de haute symétrie de la zone de Brillouin. Les résultats obtenus pour toutes les concentrations variant de 0 à 1 sont rassemblés dans le tableau (III.8). les Fig. III-10, III-11 et III-12 montre la structure de la bande électronique à différentes concentrations ; la référence zéro d'énergie est le maximum de la bande de valence. Cette figure nous indique que le maximum de la bande de valence est au point Γ et que le minimum de la bande de conduction est aussi au point Γ , l'alliages sont au 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).

Il est important alors de voir la dépendance en composition des gaps d'énergie d'alliages, nommés gap direct E_g^Γ (pris comme étant la transition ($\Gamma_v - \Gamma_c$)).

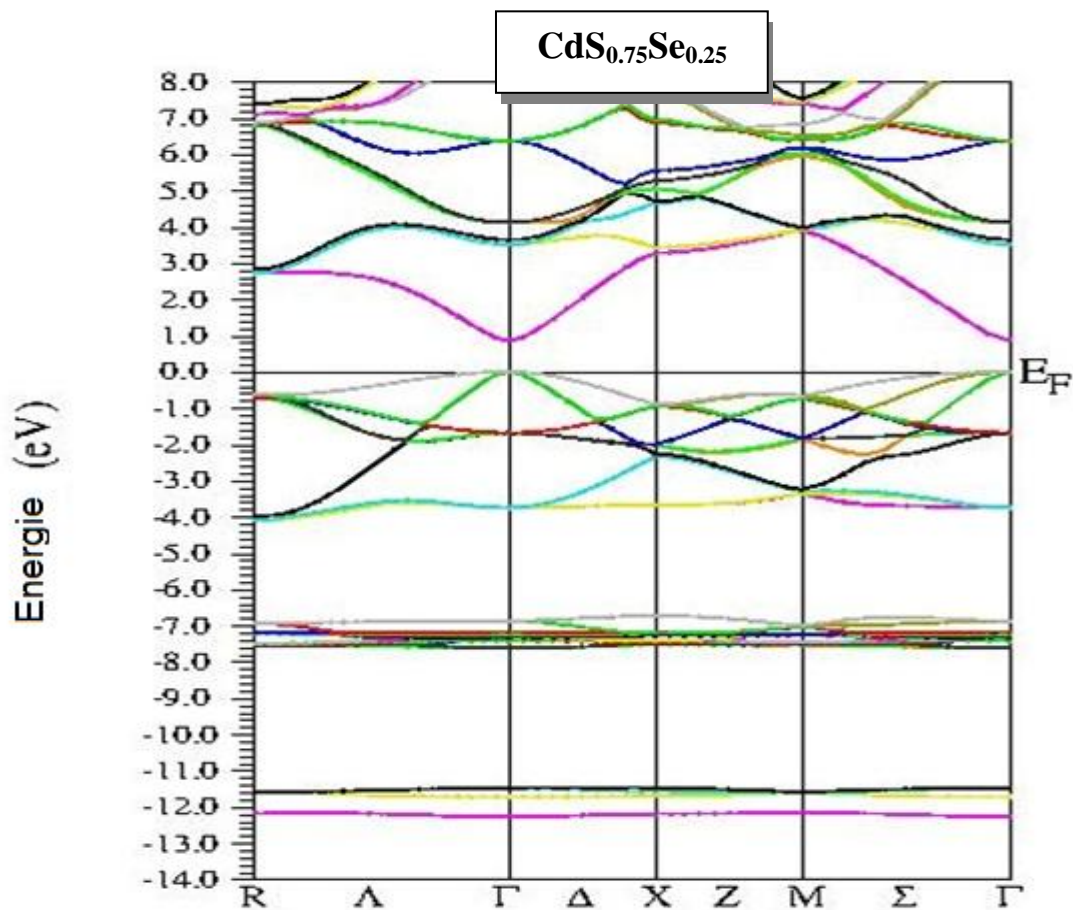


Fig. III-10: Structure de bande de l'alliage CdS_{0,75}Se_{0,25}

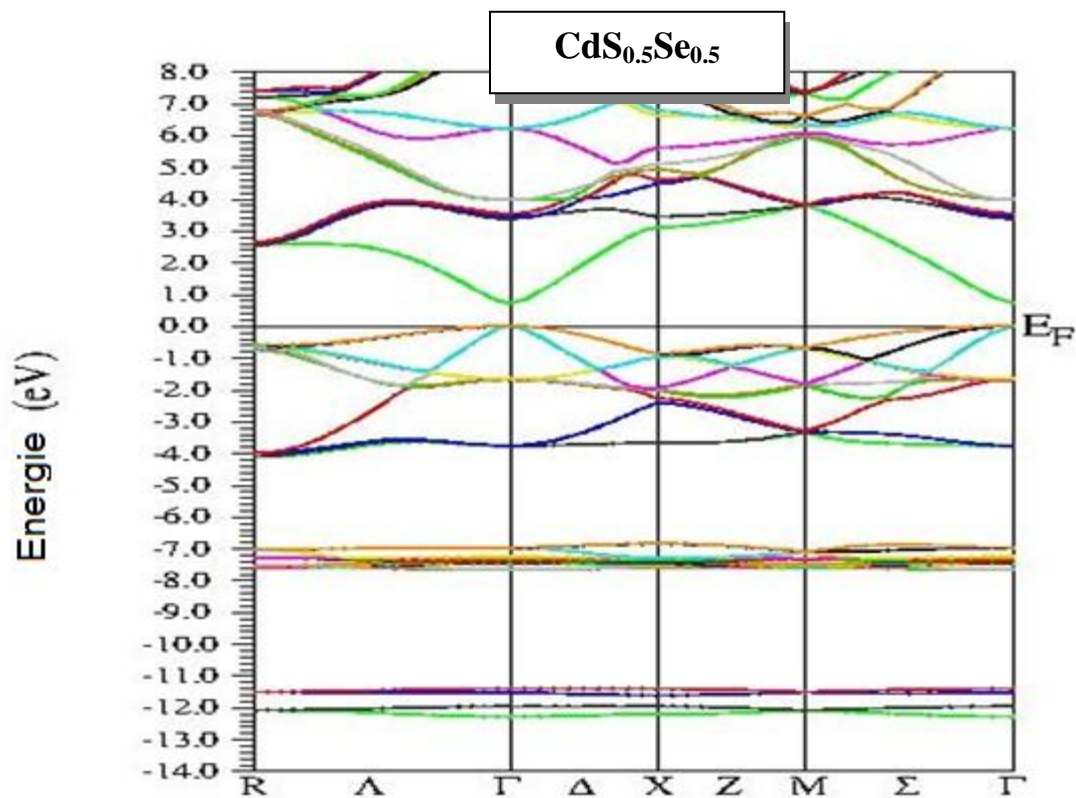


Fig. III-11 : Structure de bande de l'alliage CdS_{0,5}Se_{0,5}

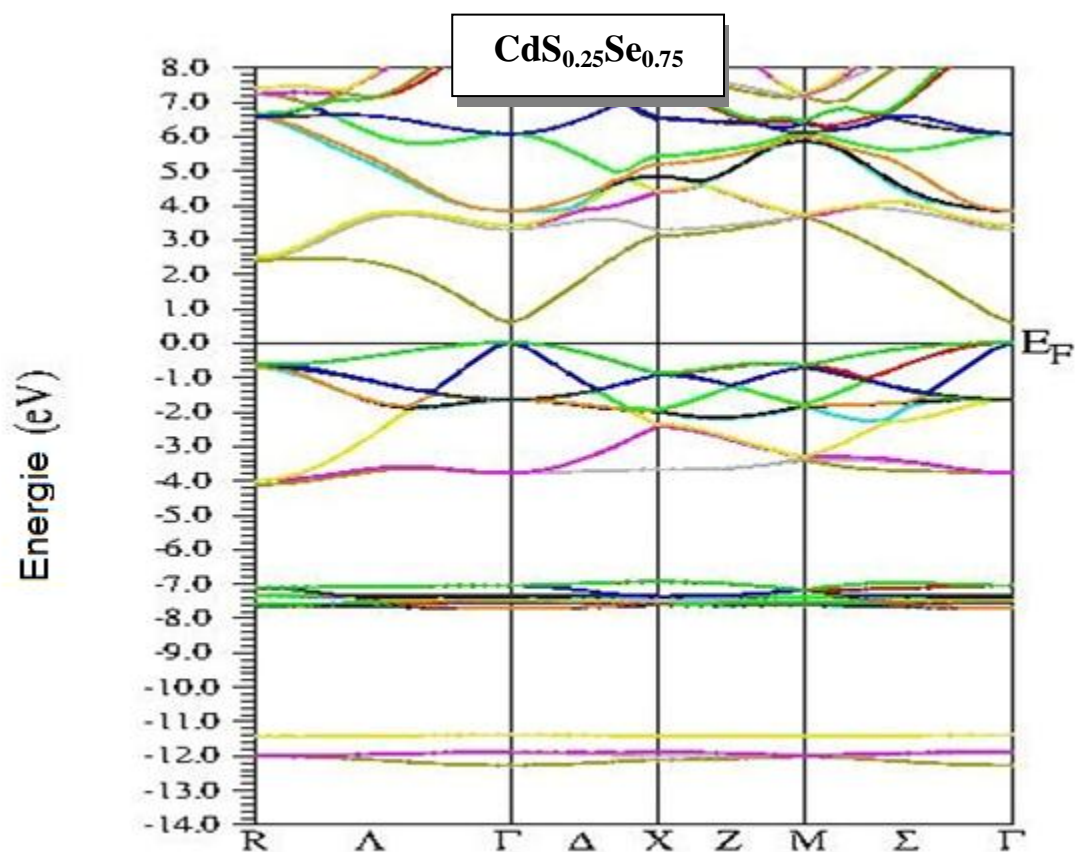


Fig. III-12: Structure de bande de l'alliage $\text{CdS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$

Tableau III.8: Gap énergétique d'alliages calculée par la GGA, et comparés à d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

	x	Gaps énergétiques (eV)		
		Nos calculs	Exp.	Autres calculs.
		GGA		
$\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$	0	1.131	2.55 ^a	1.11 ^b , 1.45 ^c
	0.25	1.127		
	0.5	1.009		
	0.75	0.909		
	1	0.440	1.90 ^a	0.48 ^b , 1.08 ^c

^aRef.[31] Exp, ^bRef.[32]LSDA, ^cRef. [33] LDA

Sur la base des résultats obtenus dans les Fig. III-10, III-11 et III-12 et dans le Tableau III.8, nous avons constaté que le gap énergétique diminue en augmentant la concentration x , c'est-à-dire en augmentant le nombre d'atomes de sélénium. Nous concluons que le gap énergétique dans l'alliage est lié aux atomes qui le constituent.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, (An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties), Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria, 3-9501031-1-2,2001.
- [2] D. M. Ceperley , B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [3] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [4] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. 7ed (1996, by Wiley and sons, Inc.)
- [5] Landolt-Börnstein. Semiconductors, volume III/17.B. Springer, Berlin, 1999.
N.Q.Tuong,
- [6] Thèse de doctorat de l'université Paris (2006).
- [7] Perdew, J. P. and Wang Y., Phys. Rev., B45, 13244 (1992).
- [8] J.P Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.77, 3865 (1996).
- [9] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, “an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, edited by Karlheinz Schwarz (Tech. Universitat Wien, Austria, 2001), ISBN 3-9501031-1-2.
- [11]K. Schwarz and P. Blaha in Lecture Notes in Chemistry 67, 139 (1996).
- [12]S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. B32, 7792 (1985).
- [13] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 244.
- [14] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, edited by O.Madelung, M. Schlz, H.Weiss, Landolt-Borstein (Springer , Berlin, 1982) , Vol.17.
- [15]S. Zerroug, F. Ali Sahraoui, N. Bouarissa, Eur. Phys. J. B 57 (2007) 9.
- [16]E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Physica B 373 (2006) 124.
- [17] J.E.Peralta, J. Uddin, G.E.Scuseria, J. Chem. Phys.122,084108 (2005).
- [18] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Physica B 373 (2006) 124.
- [19] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Loui, Phys. Rev. B 50 (1994) 10780.

- [20] X. Chen, X. Hua, J. Hu, J. Langlois, W. Goddard III, Phys. Rev.B 53 (1995) 3.
- [21] A. Feswar and Z. Hanke, Phys. Rev. B 62, 2466 (2000).
- [22] J.P.Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett.77.3865 (1996)
- [23] C. Kittel, Physique de l'état solide, Ed. Dunod Université (1983) 287, 325.
- [24] N. Bouarissa, Matter. Chem. Phys. 72 (2001) 387.
- [25] S. Bounab, Thèse de magister, Univ. de Constantine, Algeria, (2002).
F. Mezrag, Thèse de magister, Univ. de M'sila, Algeria, (2003).
- [26] L. Vegard, Z. Phys. 5 (1921) 17
- [27] G.P. Srivastava, J.L. Martins and A. Zunger, Phys. Rev. B 31, 2561 (1985).
- [28] S-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B 43, 1662 (1991).
- [29] J.E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B 34, 5992 (1986).
- [30] S. Zerroug, F. Ali Sahraoui, N. Bouarissa, Eur. Phys. J. B 57 (2007) 9.
- [31] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, edited
by O.Madelung, M. Schlz, H.Weiss, Landolt-Borstein (Springer , Berlin, 1982) ,
Vol.17.
- [32] J. Heyd, J.E. Peralta ,G.E.Scuseria, J. Chem. Phys. 123 (2005) 174101.
- [33] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Physica B 373 (2006) 124.

*Conclusion
générale*

Après avoir établi tout un chapitre pour les résultats obtenus, on va souligner l'intérêt et l'originalité de notre travail par cette conclusion. Pour cela, on va citer les différents points qu'on a traités avec les déductions correspondantes montrant ainsi l'intérêt et la nouveauté.

Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (*FP-LAPW*). Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des deux approximations largement utilisées: L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation généralisée du gradient (GGA)

Notre travail est réparti en deux sections : la première concerne une étude détaillée des propriétés structurales et électroniques des éléments binaires CdX (X= S et Se). La seconde partie est consacrée à l'étude l'alliages ternaires

$\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ la concentration $x= 0 - 1$.

Ainsi, pour les propriétés structurales, les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibre, des 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, tous les 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 de gaps d'énergie calculées par les deux approximations LDA et GGA sont loin de ceux trouvées expérimentalement.. Les origines des bandes de valences et des conductions des binaires CdS, et CdSe ont été étudiées et analysées en calculant la densité d'états par les approximations LDA et GGA