



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
De Master académique en

Filière : **Physique**

Spécialité : **Nano Physique**

Présentée par : **Ghaleb Mohamed**

Thème

**Etude Ab-initio des propriétés structurales
Et électroniques des semi-conducteurs de
Type II-VI $ZnX(X=S,Se,Te)$**

Soutenu le, ...24/06/2021....

Devant le Jury :

Djoudi Lakhder	Président	Prof.	Univ-Tissemsilt
Hadj Zoubir Miloud	Encadreur	M.A.A.	Univ-Tissemsilt
Boumia Lakhder	Examineur	M.C.A.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2020-2021

Science

Never solves a problem without creating ten more

Ne résolut jamais un problème sans créer dix autres

George Bernard Shaw

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier « ALLAH » tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce travail.

Je remercie mon encadreur Monsieur le Pr HADJ ZOBIR, Miloud maitre de conférences à l'université de Tissemsilt pour avoir encadré efficacement cette thèse. Je le remercie pour ses discussions utiles et fructueuses, ainsi que ses conseils, qui m'ont été très précieuses.

Je remercie tous les professeurs qui m'ont enseigné et m'ont donné des connaissances, sans qui je ne serais pas arrivé à ce point.

Je remercie les collègues qui ont étudié avec moi étaient les meilleurs amis « Ahmed, Ali, Houssine, Abdelouahed, Mohamed, Younes, Amina, et Fatima, Amel » de l'option de Master « Nano physique ».

Je n'oublierai pas d'exprimer mes vifs remerciements aux membres du Division Etude et Prédiction de sciences de la matière (SM).

Enfin, Je tiens à adresser tous mes remerciements les plus chaleureux à mes parents pour leur soutien moral et financier inconditionnels.

SOMMAIRE

Liste des figures	04
Liste des tableaux	06
Unités et abréviations	07
Résumé	08

INTRODUCTION GÉNÉRALE

..... 09

PREMIER CHAPITRE

I. PRÉSENTATION ET ORIGINALITÉ DES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

I.1. Introduction :	13
I.2. Bref historique des semi-conducteurs de type II-VI	13
I.3. Les semi-conducteurs à base de Zinc	14
I.4. Propriétés physiques	16
I .4.1. Propriétés structurales	16
I.4.1.1 Structure cristalline	16
I .4.1.2 Structure Zinc-blende	18
I .4.1.3 Structure wurtzite (Héxagonale)	18
I.4.1.4 Structure NaCl	19
I .4.1.5 Réseau réciproque de La zone de Brillouin	20
I.4.2 Propriétés électroniques	21
I.4.2.1. Structure de bande d'énergie électronique	21
I .4.2.2 Gap direct et Gap indirect	21
I.5 Etude sur les alliages semi-conducteurs	23
I.5.1 Classification des alliages	23
I.6 Conclusion	23
Bibliographie	24

DEUXIÈME CHAPITRE

II. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE DFT

II. Introduction	27
II.1 Approximation de Born-Oppenheimer	27
II. 2 Approximation de Hartree	28
II.3 Approximation de Hartree-Fock	30
II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité	31
II.5 Approximation de la densité locale (LDA)	35
II.6 LSDA	38
II.7 La self-consistance dans le calcul de la DFT	40
Bibliographie	41

TROISIÈME CHAPITRE

III. LA METHODE LINEAIRE DES ORBITALES MUFFIN-TIN (FP-LMTO)

III. Introduction	43
III.1 Instructions de base	43
III.2 Fonction de base	44
III.3 Sphères Muffin-tin	45
III.4 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs	47
III.5 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions »	49
III.5.1 Propriétés de base	49
III.5.2 Formalismes des fonctions de Hankel lissées	50
III.5.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel	51
III.6 Augmentations dans la méthode	53
III.7 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD)	53
III.8 La contribution d'échange et de corrélation	54
III.9 Les fonctions d'onde	55

III.10 Calcul de la densité de charge	56
III.10.1 Densité du cœur	56
III.11 Harmoniques sphériques	57
III.12 Augmentation LAPW et LMTO	58
III.13 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	59
Bibliographie	61

QUATRIÈME CHAPITRE

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Etude des Propriétés structurales des composés ZnS, ZnSe et ZnTe	63
IV.1.1 Introduction	63
IV.1.2 Détails de calcul	65
IV.1.3 Structure cristallographique	65
IV.1.3.1 Zinc blend	65
IV.1.3.2 La phase rocksalt NaCl	66
IV.1.4 Les propriétés structurales	66
IV.1.5 Résultats	67
IV.1.5.1 Sélénium de Zinc ZnSe	67
IV.1.5.2 Soufre de Zinc ZnS	69
IV.1.5.3 Tellure de Zinc ZnTe	70
IV.2 Propriétés électroniques	71
IV.2.1 Structure de bandes	71
IV.2.2 Densité d'états électroniques	73

CONCLUSION GENERALE

.....	75
Bibliographie	77

Liste des figures



CHAPITRE I PRESENTAION ET ORIGINALTE DES MATERIAUX ETUDIES	
Figure I.2 : Exemple domaines d'application du ZnO.	14
Figure I.4.1 : Mailles élémentaires des structures zinc-blende et wurtzite définies par les 3 vecteurs primitifs a, b, c. Á gauche : empilement des couches ABCA dans la direction [111] correspondant à une structure zinc-blende. Á droite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe C correspondant à une structure wurtzite.	16
Figure I.4.1.1 : La structure cristalline Zinc-blende et projection de la structure sur le plan [001].	18
Figure I.4.1.2 : La structure Wurtzite et Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan [0001].	19
Figure I.4.1.3 : Maille élémentaire de NaCl.	19
Figure I.4.1.4 : Zone de Brillouin des structures Zinc-blende et Wurtzite.	20
Figure I.4.2.1 : Structure de bande d'énergie.	21
Figure I.4.2.3 : Structure de bande d'énergie des semi-conducteurs : A) gap indirect B) gap direct.	22
CHAPITRE II LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE [DFT]	
Figure II.1 : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.	40
CHAPITRE III METHODE DE CALCUL FP-LMTO	
Figure III.1 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.	50
Figure III.2 : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrö-	52

<p>dingier radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au-dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.</p>	
<p>Figure III.3 : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.</p>	59
<p>CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSIONS</p>	
<p>Figure IV.1.1 : Structure cristalline zinc blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre. Les liaisons tétraédriques entre premiers voisins sont représentées (Figure extraite de la référence [12]).</p>	64
<p>Figure IV.1.2 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique centré (c.c). Les coordonnées des points et des directions de haute symétrie figurant sur le schéma sont indiquées à droite de la figure (Figure extraite de la référence [12]).</p>	64
<p>Figure IV.1.3 : Représentation des structures ; a) zinc blende, b) NaCl</p>	66
<p>Figure IV.5.1 : Variation de l'énergie totale de ZnSe (zinc blende et NaCl) en fonction du volume</p>	68
<p>Figure IV.5.2 : Variation de l'énergie totale de ZnS (zinc blende et NaCl) en fonction du volume</p>	69
<p>Figure IV.5.3 : Variation de l'énergie totale de ZnTe (zinc blende et NaCl) en fonction du volume</p>	70
<p>Figure IV.2.1 : structure de bande de ZnSe</p>	72
<p>Figure IV.2.2 : structure de bande de ZnS.</p>	72
<p>Figure IV.2.3 : structure de bande de ZnTe.</p>	73

Figure IV.2.4 : Densités d'états électroniques totale pour le composé ZnSe (FP-LMTO). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.	74
Figure IV.2.5 : Densités d'états électroniques totale pour le composé ZnS (FP-LMTO). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.	74
Figure IV.2.6 : Densités d'états électroniques totale pour le composé ZnTe (FP-LMTO). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.	75

Liste des tableaux



CHAPITRE I PRESENTAION ET ORIGINALTE DES MATERIAUX ETUDIES	
Tableau I.4.1.1 : Les constantes du réseau expérimental.	17
Tableau I.4.2.3 : Les différentes propriétés des composés binaires II-VI structure Zinc blende.	22
CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSIONS	
Tableau IV.1 : Propriétés structurales de ZnSe, dans les structures Zinc blende	68
Tableau IV.2 : Propriétés structurales de ZnS, dans les structures Zinc blende	69
Tableau IV.3 : Propriétés structurales de ZnTe, dans les structures Zinc blende	70
Tableau IV.4 : Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de ZnSe, ZnS et ZnTe dans la structure zinc blende (énergie en eV)	71

Unités et abréviations



DFT : Density-Functional Theory.

FP-LMTO : Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital.

LDA : local density approximation (in DFT) .

MINDLAB : (CODE de calcul des propriétés physiques).

Å : Angstrom.

α : Paramètre de maille.

B_0 : Module de rigidité.

HF : Hartree–Fock (approximation ; method).

KS : Kohn-Sham (des équations).

LSDA : locale spin density Approximation.

ASA : Atomic sphere Approximation.

CC : Cubic Center.

Résumé



Les propriétés structurales et électroniques des matériaux binaire semi-conducteurs II-VI ZnSe, ZnS, ZnTe, dans la phase B1 (Rocksalt) et dans la phase B3 (Zinc Blind) sont étudiés, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) par le code de calcul MINDLAB. A cet effet, les calculs du premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT sont utilisés via la méthode full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO).

Les énergies d'échange et de corrélation sont décrites dans l'approximation de la densité locale (LDA). L'effet de la composition sur le paramètre de réseaux, le module de compressibilité et de la bande est étudié. Les paramètres structuraux d'équilibre pour le ZnSe et ZnS et ZnTe sont obtenus à partir des calculs de minimisation de l'énergie.

Mots clés : ZnSe, ZnS, ZnTe, semi-conducteurs (II-IV), DFT, AB-INITO.

INTRODUCTION **GENERALE**

La science des matériaux est un domaine vaste et comprend plusieurs branches, dont les plus importantes sont les semi-conducteurs, sur lesquels on s'est de plus en plus concentré ces derniers des années. Les pays développés ont rivalisé pour les exploiter en raison de leur grand rôle dans l'avancement des économies des pays, car ils sont impliqués dans la plupart des technologies et des appareils électroniques contemporains, sinon tous, en raison de leur jouissance de bons et grands propriétés physiques.

Où elle a joué un grand 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, et 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.

Pendant plus d'une décennie, les semi-conducteurs II-VI ont un intérêt croissant dû à leur application en optoélectronique. Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV. Ces caractéristiques font d'eux des matériaux adéquats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche-ultraviolet et visibles du spectre de la lumière. Ces semi-conducteurs sont utilisés ou différentes formes tels que les couches et films minces des nanocristaux et nano composites. Le sélénium de zinc (ZnSe), le tellure de zinc (ZnTe) et le sulfure de zinc (ZnS) sont parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI importants en raison de leur vaste potentiel d'applications dans différents dispositifs optoélectronique, spécifiquement les diodes laser émettant de la lumière visible, et dans la région bleue du spectre. Ils sont largement utilisés aussi pour leur grande efficacité dans les cellules photovoltaïques [1].

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencé fortement au début du 19^{ème} siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi eux se trouvent le sélénium de zinc (ZnSe) et le sulfure de zinc (ZnS), et Tellure de zinc (ZnTe) de la colonne II et IV du tableau périodique. La composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs [2].

Donc le but de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques des semi-conducteurs II-VI (ZnSe) et (ZnS), (ZnTe) en utilisant la méthode Ab initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Par code MINDLAB.

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

Le premier chapitre présente une recherche bibliographique sur présentation et originalité des matériaux et décrire leurs propriétés physiques générales.

Le deuxième chapitre traite le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et mettre en évidence les approximations utilisées dans cette thèse.

Le troisième chapitre présente la méthode ab-initio et une explication de son fonctionnement qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés l'alliage ZnSe et ZnS et ZnTe, et l'application pratique pour le calcul des Energies d'interfaces. ZnSe, ZnS, ZnTe.

Le quatrième chapitre nous avons présenté les résultats et les discussions sur nos calculs pour les énergies d'interfaces ZnSe ZnS et ZnTe aux différentes conditions de l'excès choisies.

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

Bibliographie :

[1] : Ferahtia Samia, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques semi-conducteurs dans des phases structurales différentes, Faculté des Sciences Exactes, Département des Sciences de la Matière, Université Beskra

[2] : http://www.optiqueingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Grain_OPI_fr_M05_C02_1.html

Chapitre I :

PRÉSENTATION ET ORIGINALITÉ DES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

I.1 Introduction :

La science des matériaux est née depuis l'Antiquité et s'est ramifiée dans de nombreuses revues et branches, y compris les polymères, les composés organiques, les céramiques, les semi-conducteurs, etc.

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semiconducteurs.

Les semi-conducteurs II-VI ont un intérêt croissant dû à leur application en optoélectronique. Alors que les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV [1, 2]. Ces caractéristiques font d'eux des matériaux adéquats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche-ultraviolet et visibles du spectre de la lumière. Ces semi-conducteurs sont utilisés sous différentes formes tels que les couches et films minces des nano cristaux et nano composites,

Le séléniure de zinc (ZnSe), le tellure de zinc (ZnTe) et le sulfure de zinc (ZnS) sont parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI importants en raison de leur vaste potentiel d'applications dans différents dispositifs optoélectronique, spécifiquement les diodes laser émettant de la lumière visible, et dans la région bleue du spectre. Ils sont largement utilisés aussi pour leur grande efficacité dans les cellules photovoltaïques [3].

Les méthodes Ab-initio ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces méthodes de calcul Ab-initio sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voire même dangereuse, destructive ou polluante [4].

Notre travail est basé sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs ZnS, ZnSe et ZnTe avec le code MINDLAB, et ce pour avoir des indications sur le comportement des propriétés des semi-conducteurs.

1.2 Bref historique des semi-conducteurs de type II-VI :

Les semi-conducteurs II-VI tels que le ZnS, ZnSe, et le ZnTe, et ZnO sont une classe spéciale de matériaux dont les propriétés se situent entre celles des isolants et des conducteurs, comprenant des éléments des groupes II et VI du tableau périodique, parmi lesquels l'oxyde de zinc (ZnO) est un élément important Matériau semi-conducteur II–VI utilisé dans une large gamme d'applications. La première application de ZnO remonte à il y a quelques milliers d'années, à l'âge du bronze [1], lorsque les gens ont commencé à l'utiliser pour soigner les blessures. Plus tard, les Romains ont appris à utiliser le ZnO dans la production

de laiton, bien que les ingrédients exacts soient inconnus. Et au cours de l'année 1866 [2], le ZnS a été signalé pour la première fois par le chimiste français Théodore Sidot en 1866. Ses découvertes ont été présentées par A. E. Becquerel, réputé pour ses recherches sur la luminescence. Le ZnS a été utilisé par Ernest Rutherford et d'autres dans les premières années de la physique nucléaire comme détecteur à scintillation, car il émet de la lumière lors de l'excitation par rayons X ou faisceau d'électrons, ce qui le rend utile pour les écrans à rayons X et les tubes à rayons cathodiques. [3] Cette propriété a rendu le sulfure de zinc utile dans les cadrans des montres au radium.

De nos jours, le semi-conducteur type II-VI est un composant essentiel qui apparaît dans divers produits, tels que les plastiques, les céramiques, les caoutchoucs, les lubrifiants, les batteries, les peintures, les revêtements protecteurs, les ignifuges et les produits pharmaceutiques puis la Technologie optique et dispositifs électroluminescents. (Figure I.2)



Figure I.2 : Exemple domaines d'application du ZnO.

I.3 Les semi-conducteurs à base de Zinc :

La matière de Zinc est le troisième métal de transition le plus élaboré par l'homme après le fer et le cuivre, mais aussi second plus utilisé par les organismes vivants, toujours après le fer. Symbole Zn ; numéro atomique 30 ; poids atomique 65,39 ; un élément métallique du groupe II B (groupe 12) ; configuration électronique [Ar] $3d^{10}4s^2$; valence +2 ; rayon atomique 1,34 Å ; rayon ionique 0,60 Å (CN 4) et 0,74 Å (CN 6) ; potentiel d'électrode standard, E° pour $Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$ est $-0,7618$ V ; cinq isotopes naturels : Zn-64 (48,63%), Zn-66 (27,92%), Zn-67 (4,11%), Zn-68 (18,84%), Zn-70 (0,61%); dix-neuf isotopes radioactifs artificiels dans la gamme de masse 57, 59-63,65, 69, 71-81; le radio-isotope à vie la plus longue, Zn-65, $t_{1/2}$ 243,8 jours; radio-isotope à durée de vie courte, Zn-57, $t_{1/2}$ 0,04 seconde. Histoire, occurrence et utilisations. Le zinc est un autre métal connu le plus ancien. L'utilisation de son alliage, le laiton, remonte à la préhistoire. Le métal a été produit en Inde au 13^{ème} siècle en réduisant la calamine (un minéral silicate de zinc) avec de la laine. Marggraf a produit le métal en 1746 en réduisant la calamine avec du charbon de bois. L'élément tire son nom du mot allemand *zink* qui signifie « d'origine obscure ». Lotheyens a utilisé ce nom pour la première fois en 1697 [5].

Dans les semi-conducteurs de type II-VI, plusieurs semi-conducteurs contiennent du zinc, tels que le sélénure de zinc (ZnS), le sulfure de zinc (ZnSe) et le tellure de zinc (ZnTe). Au fur que les étudiées associées des effets de taille quantique dans les composés semi-conducteurs II -VI ont été menées de manière approfondie au cours des 20 dernières années [6].

Le sulfure de zinc (ZnS) : est l'un des premiers semi-conducteurs découverts. Il a traditionnellement montré une grande polyvalence et promesse pour de nouvelles applications fondamentales et diverses. Le ZnS est un semi-conducteur composé direct à large bande interdite appartenant au groupe II-VI avec un indice de réfraction élevé et une transmittance élevée dans le domaine du visible et est l'un des matériaux les plus importants dans la recherche en photonique. Il a une large bande interdite (3,5-3,9 eV) et il est utilisé dans diverses applications, les appareils électroniques, le domaine biomédical, la véracité des capteurs, etc. utilisant le logiciel ATK-VNL basé sur la théorie fonctionnelle de la densité. Pour n'en nommer que quelques-uns, le ZnS a une bande interdite plus grande de $\sim 3,72$ eV et $\sim 3,77$ eV (pour la blende de zinc cubique (ZB) et la wurtzite hexagonale (WZ) ZnS, respectivement) par rapport au ZnO ($\sim 3,4$ eV) et donc plus convient aux dispositifs à base de lumière ultraviolette (UV) aveugle visible tels que les capteurs photo détecteurs [7].

Le sélénure de zinc (ZnSe) : Le sélénure de zinc est un composé chimique binaire, solide ionique jaune à rouge clair, à base de zinc 'Zn' et de sélénium 'Se', de formule ZnSe. Ce corps se trouve rarement dans la nature. Donc il peut être produit au laboratoire soit dans le réseau cristallin cubique (plus commun) soit hexagonal. Et est un semi-conducteur à bande interdite directe II – VI avec une énergie de bande interdite de 2,7 eV à température ambiante. Il a une énergie de liaison à l'exciton de 21 MeV, un petit rayon de Bohr de 4,5 nm et il est transparent au spectre visible. Le ZnSe est un matériau prometteur pour les dispositifs infrarouges, les dispositifs opto-thermiques et les dispositifs électroluminescents ; et comme couche tampon à la fois dans les cellules solaires à couche mince et dans les cellules absorbantes minces. L'utilisation de ZnSe comme matériau de couche tampon au lieu de CdS dans des cellules solaires à base de Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS) a été signalée. Les avantages de l'utilisation du ZnSe par rapport au CdS comprennent sa non-toxicité, sa bande interdite d'énergie plus large que le CdS et sa capacité à fournir une meilleure correspondance de réseau avec la couche absorbante CIGS. Le ZnSe est un matériau à indice de réfraction élevé, il peut donc être utilisé dans des combinaisons de films multicouches et comme revêtement protecteur et antireflet pour les surfaces de contrôle thermique électro-chromiques à infrarouge [8].

Tellure de zinc ZnTe : Le tellure de zinc (ZnTe) est l'un des matériaux semi-conducteurs composés II-VI importants qui a des applications potentielles dans une variété de dispositifs à l'état solide tels que les cellules solaires, les photos détecteurs et les diodes électroluminescentes. Il s'agit d'un matériau à bande interdite directe dans la région verte du spectre avec une bande interdite d'énergie de 2,26 eV à température

ambiante. Dans les applications de cellules solaires, du ZnTe de type p à faible résistance est requis comme contact arrière pour les cellules solaires au tellure de cadmium (CdTe), ce qui est important pour la fonctionnalité de ces cellules. Les hétéro structures à base de ZnTe et HgTe sont utilisées pour les optiques infrarouges. Lorsqu'il est dopé au vanadium, le ZnTe devient un matériau semi-conducteur photo réfractif et a de bonnes applications potentielles pour les applications de limitation de puissance optique. Contrairement aux autres semi-conducteurs II – VI, le ZnTe contient toujours un excès d'anion (Te), ce qui en fait intrinsèquement un semi-conducteur de type p [8].

I.4 Propriétés physiques

I.4.1 Propriétés structurales : Les composés II-VI cristallisent, soit dans la phase cubique Zinc-blende ou bien dans la phase hexagonale Wurtzite.

I.4.1.1 Structure cristalline : La structure cristalline est complètement décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, de son groupe d'espace et de la position des atomes dans la maille. Ces atomes se répètent dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Cette structure est un concept fondamental pour de nombreux domaines de la science et de la technologie.

Les semi-conducteurs II-VI se forment d'anions A^{-2} (A= O, S, Se, Te) et de cations B^{+2} (B=Zn, Cd, Hg). Les composés ZnA et CdA sont des semi-conducteurs et HgA est un semi métal. On limitera l'étude aux composés à base Zn. La structure zinc-blende est constituée d'un empilement des couches de type ABCABCA .(la couche C étant une couche d'anions tournée de 60 degrés par rapport à l'axe c) et la structure wurtzite d'un empilement de type ABABAB...Comme le montre la (Figure I.4.1).

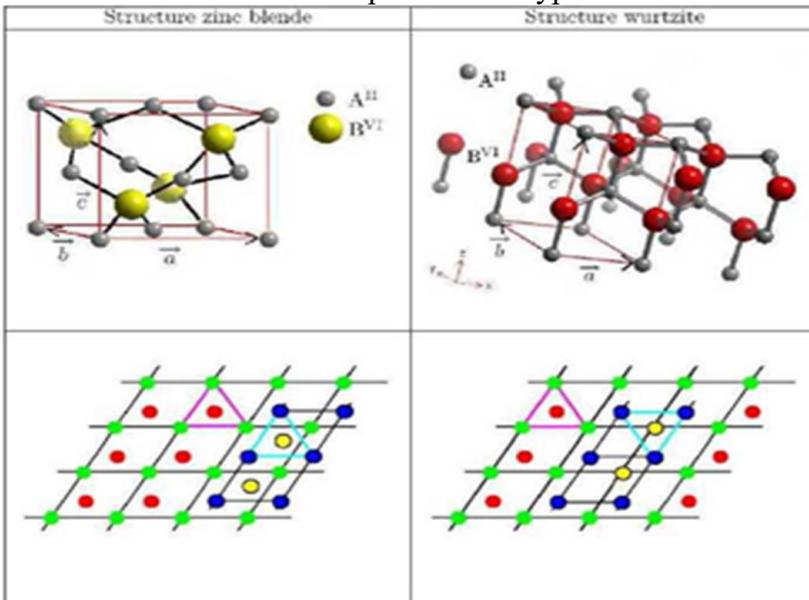


Figure I.4.1 : Mailles élémentaires des structures zinc-blende et wurtzite définies par les 3vecteurs primitifs a, b, c. Á gauche : empilement des couches ABCA dans la direction [111] correspondant à une structure zinc-blende. Á droite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe C correspondant à une structure wurtzite.

Les semi-conducteurs II-IV ont généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (type zinc blende), soit hexagonale (type wurtzite). La structure cubique zinc-blende, ayant le groupe ponctuel de symétrie $F43m$ de numéro 216, présent 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée. Ainsi les semi-conducteurs ayant un tel groupe de symétrie voient les composantes de leur tenseur de susceptibilité optique réduites en un nombre restreint de composantes indépendantes. Ces matériaux binaires cristallisent dans la structure cubique zinc-blende : Les atomes de zinc et les atomes de sélénium, tellure ou sulfure, forment deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube (Figure I.5). Les positions des atomes sont :

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

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

Chaque atome d'un élément donné est entouré dans un environnement tétraédrique par quatre atomes de l'espèce opposé. La structure cristalline de type zinc-blende présente un taux de compacité maximale de l'ordre de (34%) et qui est le taux de remplissage. Elle est donc considérée comme une structure ouverte d'où la possibilité d'insertion d'atomes légers.

La structure hexagonale de type wurtzite possède des liaisons covalentes tétraédriques comme la structure cubique du diamant [9]. Le groupe d'espace de cette structure est le P_{63mc} de numéro 186. La structure de wurtzite ou la phase B4 est représentée sur la figure I.1. Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $\frac{3}{8}$ du paramètre c. Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : $(0,0,0)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$, et les atomes du type VI occupent les positions $(0, 0, u)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}+u)$ avec $u = \frac{3}{8}$.

La différence du paramètre de maille (Tableau I.4.1.1[10]) entre ZnSe, ZnTe, et ZnS est très importante car ce désaccord joue un rôle primordial dans la réalisation d'hétérostructures. Et ils possèdent les deux phases stables (zinc-blende et wurtzite) à température ambiante. La plupart des composés II-VI, quand ils sont comprimés à haute pression, notent une transition de la structure tétraédrique à la structure NaCl.

Les composés	ZB		Wurtzite			
	A	Réf	A	C	U	Réf
ZnS	5.410	[11]	3.8230	6.2429	0.375	[13]
ZnSe	5.668	[11]	4.003	6.540	0.375	[14]
ZnTe	6.101	[12]	-	-	-	-

Tableau I.4.1.1 : Les constantes du réseau expérimental [10].

I.4.1.2 Structure Zinc-blende :

La structure cubique se compose deux réseaux à faces centrées, formées respectivement des atomes de la colonne II-VI décales l'un de l'autre du quart d'une diagonale égale $a\sqrt{3}/4$ et le taux de remplissage de cette structure égale 0,34. Cette structure est décrite par un réseau cubique à face centrée et d'un empilement de type ABCABC dans la direction [111] et la base est formée de deux atomes en (0,0,0) et (1/4,1/4,1/4). La maille de bravais contiens un atome du groupe II (Zn) dans les cordonnée (0, 0, 0) ; (0, 1/2, 1/2) ; (1/2, 0, 1/2) ; (1/2, 1/2, 0) et trois atomes de groupe VI (S, Se, Te) dans les positions : (1/4, 1/4, 1/4) ; (1/4,3/4,3/4) ; (3/4,1/4,3/4) ; (3/4,3/4,1/4) et chaque atome se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce et chaque atome de (Zn) est entouré de quatre atomes de (S, Se, Te).

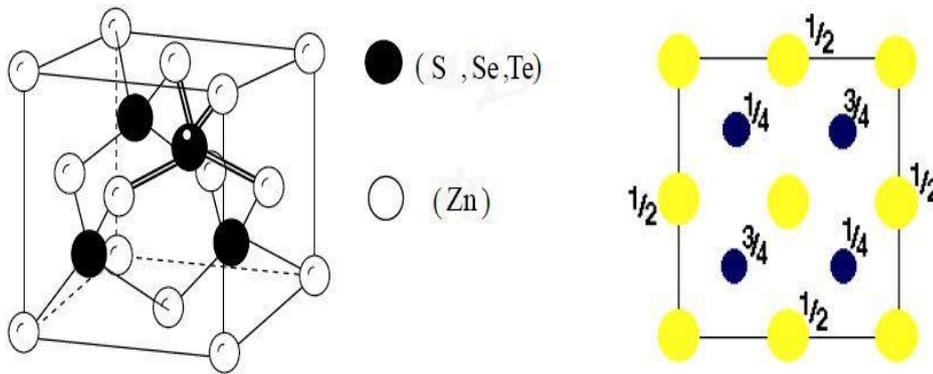


Figure I.4.1.1 : la structure cristalline Zinc-blende et projection de la structure sur le plan [001].

I.4.1.3 Structure wurtzite (Hexagonale) :

La structure hexagonale est composée de deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de 3/8 du paramètre C. La maille élémentaire est constituée de deux atomes de groupe II occupant les sites (0, 0, 0) et (2/3, 1/3, 1/2). Par conséquent un atome du type II est entouré de quatre atomes du type VI disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. La structure Wurtzite possède un empilement de type ABA-BAB dans la direction [0001] (voir Figure I.4.1.2).

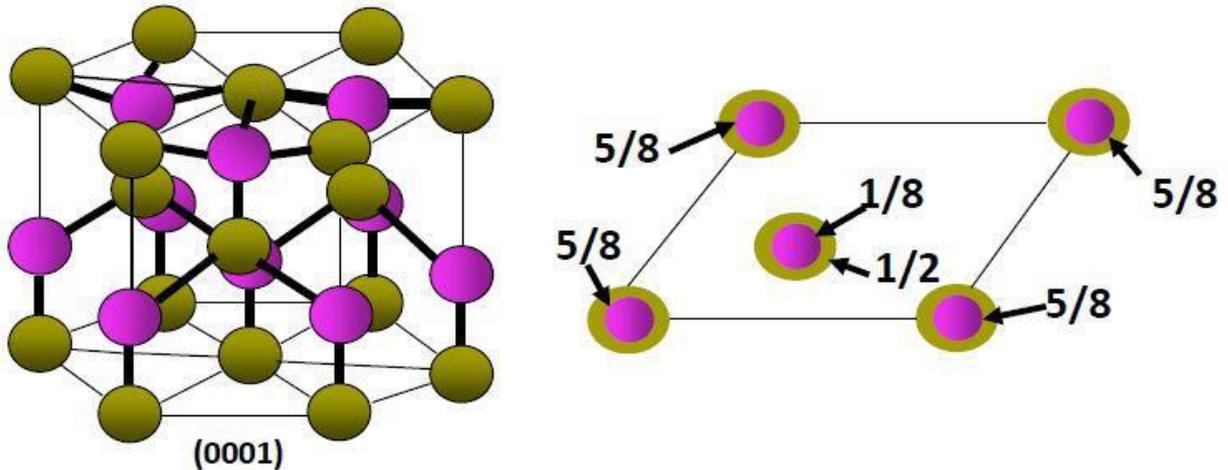


Figure I.4.1.2 : La structure Wurtzite et Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan [0001] [15].

I.4.1.4 Structure NaCl :

Dans cette structure (Figure I.4.1.4), les ions Cl⁻ constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC) : ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a. Les ions Na⁺ occupent les sites octaédriques du réseau cad le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.

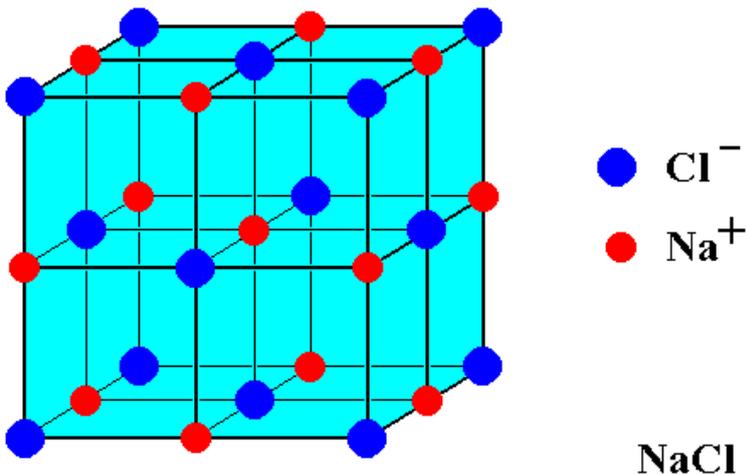


Figure I.4.1.3: Maille élémentaire de NaCl

Cette structure correspond à deux réseau CFC d'arête a : l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de (1/2 0 0), (0 1/2 0) ou (0 0 1/2) cad de a/2 selon une arête du cube. La maille type NaCl comprend : -8 anions Cl⁻ aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/8 et 6 Cl⁻ aux centres des faces, chacun comptant pour 1/2, soit 4 anions Cl⁻. - 12 cations Na⁺ aux milieux

des arêtes, chacun comptant pour 1/4 et un ion Na+ au centre du cube, soit 4 cations Na+. Dans cette maille il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires NaCl [16].

I.4.1.4 Réseau réciproque de La zone de Brillouin :

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont fonction du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi la structure de bandes d'énergie du semi-conducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde K.

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin à la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (voir la Figure I.4.1.4).

Elle présente un centre d'un symétrique à l'origine (noté Γ) et des axes de symétrie :

- Les axes $\langle 100 \rangle$ à symétrie d'ordre 4(Δ)
- Les axes $\langle 111 \rangle$ à symétrie d'ordre 6(Λ)
- Les axes $\langle 011 \rangle$ à symétrie d'ordre 2(Σ)

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :

- Points X de coordonnées $(2\pi/a, 0, 0)$ sur les axes $\langle 100 \rangle$.
- Points L de coordonnées $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ sur les axes $\langle 111 \rangle$.
- Points K de coordonnées $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$ sur les axes $\langle 011 \rangle$.

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule unitaires. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [17,18].

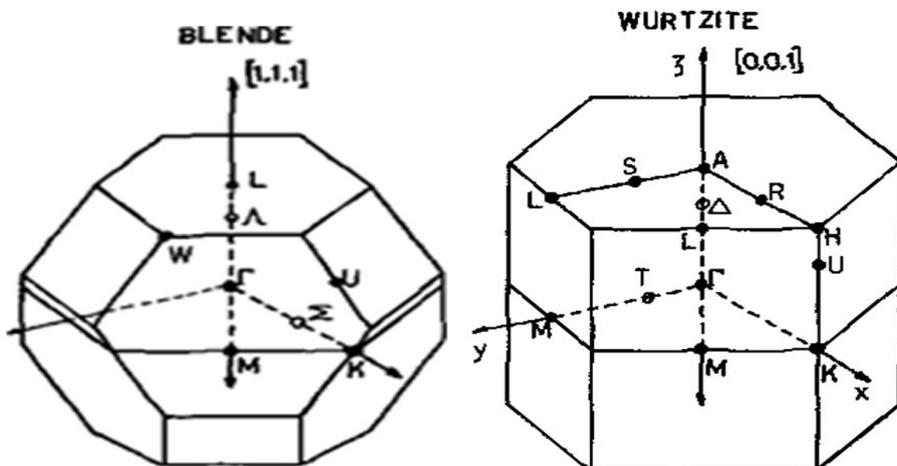


Figure I.4.1.4 : Zone de Brillouin des structures Zinc-blende et Wurtzite [19].

I.4.2 Propriétés électroniques :

Les semi-conducteurs II-VI à base de Zinc sont caractérisés par une grande largeur de bande interdite, correspond à des longueurs d'onde situés dans le domaine du visible jusqu'à l'ultraviolet. Ces matériaux semi-conducteurs possèdent un gap direct qui varie de 3.741 eV (ZnS [20]) à 1.525 eV. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au centre de la zone de Brillouin.

I.4.2.1 Structure de bande d'énergie électronique :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction (voir la Figure I.4.2.1). La bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est la plus haute. La bande interdite qui les sépare détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur [21].

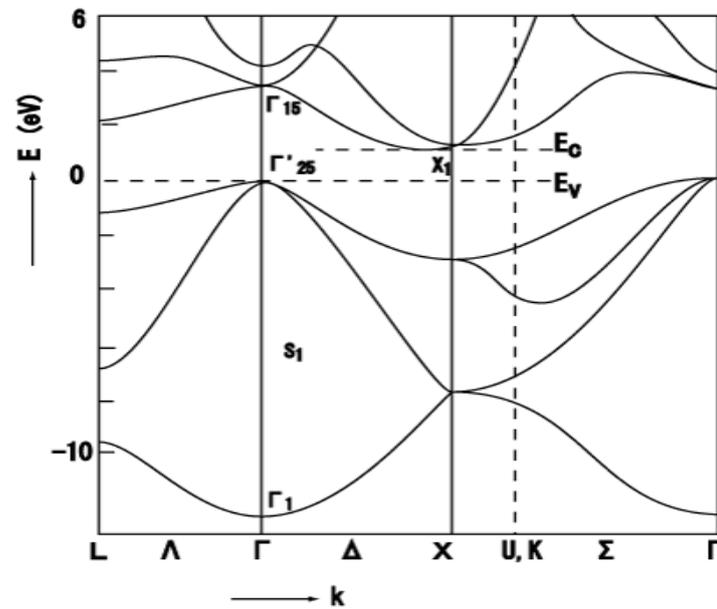


Figure I.4.2.1 : Structure de bande d'énergie.

I.4.2.2 Gap direct et Gap indirect :

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans la (Figure I.4.2.3) font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur.

Les semi-conducteurs à gap indirect, dont le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre, ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité.

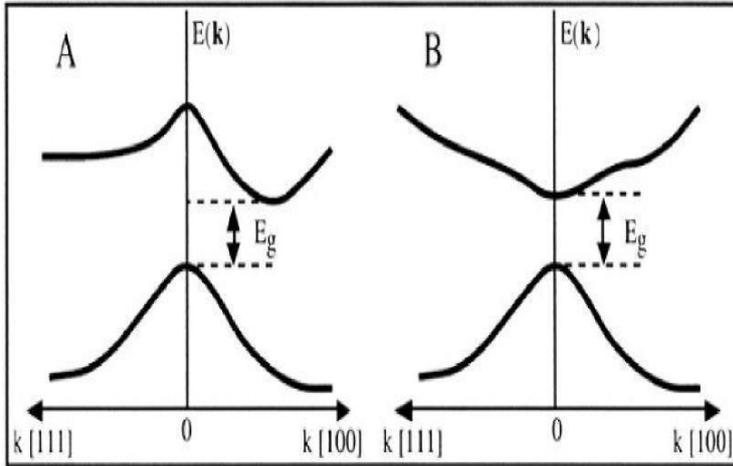


Figure I.4.2.3 : Structure de bande d'énergie des semi-conducteurs : A) gap indirect B) gap direct [22].

L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celle des isolants, et à la structure de bande indirecte, comme le Telluride de Zinc, ils ont en générale peu d'intérêt pour l'optoélectronique où une structure de bande direct est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces. (Le tableau I.4.2.3) résume les principales propriétés des semi-conducteurs II-VI à base de Zinc [23].

Propriétés	ZnS[24]	ZnSe[25]	ZnTe[26]
a [Å]	a = 5.410	a =5.573	a =6.101
Eg [eV]	3.765	2.704	2.276
eχ [eV]	3.9	4.09	3.5
Δs0 [eV]	0.067	0.42	0.97
m* _e /m ₀	0.067	0.42	0.97
m* _{hh} /m ₀	1.76	1.44	1.27
μ _e [cm ² /Vs]	230	400	1500
μ _h [cm ² /Vs]	40	110	102

Tableau I.4.2.3 : Les différentes propriétés des composés binaires II-VI structure Zinc blende [23].

I.5 Etude sur les alliages semi-conducteurs

I.5.1 Classification des alliages :

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants :

- Alliages binaires de la forme $A^N B^{8-N}$.

Lorsque les éléments binaires : $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ sont associés, l'alliage formé peut être soit :

- Alliage ternaire anionique : $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$.
- Alliage ternaire cationique : $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-1}$.

Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stœchiométrique x.

Cependant, il existe également un autre type d'alliage semi-conducteurs il s'agit des matériaux "quaternaires". Ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et est caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques : x et y.

Un intérêt a été porté récemment aux alliages quaternaires principalement à cause de l'avantage qu'ils offrent de concevoir des dispositifs avec les propriétés physiques souhaitées.

Ces alliages peuvent être divisés en deux classes :

- Les solutions quadratiques : ces alliages ont la forme $A_{1-x}^N B_x^N C_y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$
- Les solutions triangulaires : dans cette classe. Deux cas se présentent, les solutions purement

anionique s : $A^N B_x^{8-N} C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$.

Et les solutions purement cationiques $A_x^N B_x^N C_{1-x-y}^N D^{8-N}$.

I.6 Conclusion :

Dans ce chapitre, on a présenté généralement un aperçu des semi-conducteur type II-VI à base de Zinc, et quelques propriétés physiques. Ces matériaux existent sous deux forme différentes la plus répandue sont la structure Zinc blende pour ces deux composés (ZnTe et ZnS). On a vu aussi les caractéristiques et les propriétés des composés II-VI sur le plan structural et électronique ainsi on à présenter quelques les domaines d'utilisation de ces types des composés.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] : Jonathan Coulombe, thèse de doctorat, Université de Montreal (2000).
- [2] : Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, Toute la physique, Dunod, Paris(1999).
- [3] : J. Gutowski, P. Michler, H. I. Ruckmann, H. G. Brunig, M. Rowe, K. Sebalvand, T. Voss, Phys. Stat. Sol, B 234(2002) 70.
- [4] : C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hatree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems, Springer-Verlag, (1986).
- [5] : Pradyot Patnaik (2002). Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill.
- [6] : H. Zhong, G.D. Scholes, in Comprehensive Nanoscience and Technology,2011.
- [7] : Sidot, T. (1866)."Sur les propriétés de la blende hexagonale". Compt. rend. 63:188–189.
- [8] :Advancesinthe II-VI Compounds Suitable for Solar Cell Applications, 2014:000-000 ISBN 978-81-308-0533-7 Editor: Shadia J. Ikhmayies.
- [9] : C. Kittel, Physique de l'état solide, 7th édition (Dunod, Paris 1998).
- [10] : Thomas Chanier, Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilues de type II-VI, Thèse de doctorat, Université de Provence, 2008.
- [11] : J. C. Jamieson and H. H. Demarest, J. Phys. Chem. Solids, 41(1980) 963.
- [12] : CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed., edited by R. C. Weast, D. R.Lide, M. J.Astle and W. H. Beyer, pp. E-106 and E-110, Chemical Rubber, Boca Raton 1990.
- [13] : R. R. Reeber and G. W. Powell, J. Appl. Phys, B38 (1967) 1531.
- [14] : W. M. Yim, E. J. Stofko,,J.Electrochem.Soc,119 (1972) 381.[31] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. M. Massouave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal (2000).
- [15] : NESLIHAN UZAR; M CETIN ARIKAN, "Synthesis and investigation of opticalproperties of ZnS nanostructures"; Bull, Master. Sci, Vol. 34,No. 2, April (2011), pp. 287-292.
- [16] : N. el JOUHARI. Universite mohammed v-agdal, faculte des sciences, departement de chimie Filière SMC3, Module: Chimie mineraleI, Element: Cristalochimie I.

- [17] : J. S. Blakemore. "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide". J. Appl. phys. 53 (10) October (1982).
- [18] : Francis Levy. "Traité des matériaux (18). Physique et technologie des Semi-conducteurs". Presses polytechniques et universitaires Romandes (1995).
- [19] : M. BALKANS, STRUCTURE DE BANDE DES COMPOSES II-VI, JOURNAL DE PHYSIQUE, 28 (1967) 3.
- [20] : P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykeritch, "électronique des semi-conducteurs", Ed.MirMosocow, (1978).
- [21] : Henry Mathieu, "physique des semi-conducteurs et des composants électroniques", Dunod, ISBN 210005654 9, paris (2001).
- [22] : J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976).
- [23] : S. Laval, "Physique des Semi-conducteurs III-V", Institut d'Electronique Fondamentale, CNRS (URA 022) Bat, 220. Université Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex, France.
- [24] : H. Chen, Y.Hu, X. Zeng; "Green photoluminescence mechanism in ZnS nanostructures", Spring (2010).
- [25] : C. L. Cheng, Y. F. Chen, "Low temperaturesynthesis of ZnSenanowires by self-catalyticliquid-solidgrowth", Materials Chemistry and physics 115 (2009) 158-160.
- [26] : I. Hernandez. Calderon, "opticalproperties and electronic structure of wide band gap II-VI semi-conductores", in II-VI Semiconductor Materilas and their Applications, Taylor and Francis New York' 113-170 (2002).

Chapitre II :

La théorie de la fonctionnelle De la densité [DFT]

Introduction :

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste. Ces méthodes de calcul peuvent être divisées en trois catégories :

- ✚ Les méthodes empiriques qui exigent des données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- ✚ Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour la détermination des structures de bandes.
- ✚ Les méthodes ab-initio (de premiers principes), dont les paramètres sont libres et bases

Seulement sur les interactions fondamentales entre les électrons et eux-mêmes et entre électrons et noyaux.

Or, il existe d'autres méthodes basées sur les Hamiltonien modèles (comme l'Hamiltonien de Hubbard ou l'Hamiltonien d'impureté d'Anderson), utilisées pour étudier les systèmes corrélés, tels que les managanites. Les paramètres en fait sont ajustés aux expériences ou parfois extraits à partir des calculs de premiers principes. Ces paramètres d'entrées aux Hamiltonien modèles sont introduits comme un point de départ pour des calculs compliqués dans les systèmes à N corps.

Les méthodes de premiers principes visent à résoudre le problème compliqué des électrons se déplaçant dans un champ électrostatique dû aux noyaux. Comme une première approximation, les noyaux sont considérés fixes et le problème devient seulement celui des électrons dont le mouvement est régi par l'équation de Schrödinger. Premiers principes signifient que la seule information d'entrée exigée est les nombres atomiques des constituants du système. Dans beaucoup de cas les positions atomiques sont également données. Celles-ci sont obtenues à partir des mesures expérimentales. Deux méthodes principales sont utilisées à ce stade pour résoudre le problème électronique : Hartree-Fock (HF) et théorie de la fonctionnelle de densité (DFT en anglais).

II.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

Etant donné que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons, le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent [1]. A chaque instant le système électronique peut être considéré dans l'état fondamental de chaque configuration ionique instantané. Cette approximation, également connue sous le nom d'approximation adiabatique a permis de séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. La fonction d'onde totale du système des électrons et des noyaux peut alors être factorisée comme produit de deux fonctions d'ondes, une pour les noyaux et l'autre pour les électrons seuls.

L'hypothèse, considérée dans la plupart des cas intéressante mais il existe des situations où l'accouplement du mouvement électronique à celui des noyaux est important comme dans la théorie de polarons dans les manganites. L'approximation adiabatique échoue quand l'état fondamental électronique est presque dégénère. Dans l'approximation adiabatique, l'Hamiltonien électronique est écrit comme :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r_i - r_I|} \right) \quad (\text{II} - 1)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique de l'électron i , le deuxième est l'interaction coulombienne entre l'électron i et les électrons restants marqués j et finalement le dernier terme est le potentiel externe, dû aux noyaux. Z_I sont les nombres atomiques de noyaux aux positions \mathbf{R}_I . L'équation de Schrödinger pour le système électronique est alors écrite comme suit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II} - 2)$$

Où Ψ est la fonction d'onde à plusieurs électrons et E l'énergie du système électronique dans le potentiel externe. La présence de l'interaction électron-électron, cependant, rend le problème trop compliqué et d'autres approximations sont nécessaires pour le résoudre. La plupart de ces approximations visent à ramener le problème de N électrons agissant l'un sur l'autre à un problème de N quasi particules indépendantes dans un champ effectif. La fonction d'onde à N corps est alors écrite en termes de fonctions d'onde à une particule.

II.2 Approximation de Hartree :

Cette approximation, également connue sous le nom de champ moyen, consiste à réduire le problème de N électrons en interaction à un problème de N électrons indépendants se déplaçant dans le champ moyen dû à tous les autres électrons. Le champ est calculé à partir de la densité totale des électrons. Dans l'approximation de Hartree [2] la fonction d'onde à N corps $\Psi(\mathbf{r})$ est remplacée par le produit de fonctions d'onde à une particule $\Psi_i(\mathbf{r}_i)$:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_i^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II} - 3)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\left[-\nabla_i^2 + V_i^H(\mathbf{r}) + V_i^{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 4)$$

Où des maintenant, nous utilisons les unités atomiques en Rydberg

($\hbar = 2m = e^2 = 1$). Le potentiel de Hartree est :

$$V_i^H(\mathbf{r}) = \int \frac{n_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II} - 5)$$

Obtenu à partir de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_i^H(\mathbf{r}) = 4\pi n_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 6)$$

Et le potentiel ionique externe :

$$V_i^{ext}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (\text{II} - 7)$$

Avec la densité électronique exprimée dans le potentiel de Hartree, définie par :

$$n_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{occ} |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II} - 8)$$

En principe, en calculant le potentiel de Hartree pour l'électron i sa densité ne devrait pas être incluse, comme il est explicitement écrit ($j \neq i$) dans la définition de $n_i(\mathbf{r})$. Dans la pratique, cette restriction rend les calculs très difficiles et la densité totale est utilisée à sa place. En faisant ainsi introduire une fausse interaction d'un électron avec lui-même. C'est cependant, pas le seul inconvénient principal de l'approximation de Hartree.

Enfin, maintenant nous avons les moyens de résoudre le problème électronique. Cependant nous sommes confrontés à un ensemble couple d'équations, un pour les fonctions d'onde et la seconde pour le potentiel de Hartree. La manière de procéder est d'employer une procédure auto-cohérente : commencer par une densité d'essai $n(\mathbf{r})$ et calculer le potentiel $V^H(\mathbf{r})$ en utilisant l'équation de Poisson, puis résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'onde et la densité électronique. La densité de sortie (output) est comparée à celle d'essai, s'ils diffèrent sensiblement alors le cycle est continué avec la densité de sortie utilisée comme entrée (input) pour l'équation de Poisson. La déficience principale de l'approximation

mation de Hartree est que les fonctions d'onde calculées dans cette approximation sont lionnes de représenter la réalité. Les électrons sont des fermions et par conséquent ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Le principe déclare que la fonction d'onde totale d'un système des fermions est antisymétrique sous la permutation de deux particules quelconques et la fonction d'onde de Hartree $\Psi(\mathbf{r})$ viole ce principe.

II.3 Approximation de Hartree-Fock :

Afin de remédier à la déficience de l'approximation de Hartree, Fock [3] a construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie dû au principe de Pauli. Dans l'approximation résultante de Hartree-Fock (HF) [3], la fonction d'onde est écrite sous forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à un électron :

$$\Psi e(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1)\psi_1(r_2\sigma_2)\dots\dots\dots\psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1)\psi_2(r_2\sigma_2)\dots\dots\dots\psi_2(r_N\sigma_N) \\ \dots\dots\dots \\ \psi_N(r_1\sigma_1)\psi_N(r_2\sigma_2)\dots\dots\dots\psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II} - 9)$$

Ou \mathbf{r} et σ sont les variables de position et de spin de l'électron, respectivement.

Le principe variationnel nous permet de calculer la fonction d'onde en minimisant L'énergie totale par rapport aux fonctions d'onde à un électron. Ce sont les Paramètres de la procédure variationnelle. Dans la pratique, les fonctions d'onde à une particule sont souvent écrites comme développements en termes d'orbitales Gaussiennes ou de type Slater et les paramètres variationnels sont les coefficients De ces développements. Nous sommes alors mènes à résoudre encore une équation D'onde à un électron qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$\left[-\Delta_i + V_i^H(\mathbf{r}) + V_i^{ext}(\mathbf{r}) + V_i^x(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 10)$$

Ou $V^H_i(\mathbf{r})$ et $V^{ext}_i(\mathbf{r})$ sont les mêmes potentiels définis précédemment, et le nouveau terme $V^x_i(\mathbf{r})$ est l'opérateur d'échange de Fock défini par son action sur la fonction d'onde $\psi_i(\mathbf{r})$ comme suit :

$$V_i^x(r)\psi_i(r) = -\sum_j \delta_{\sigma_i\sigma_j} \psi_j(r) \int \frac{\psi_j^*(r')\psi_i(r)}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II} - 11)$$

Ce potentiel disparaît pour des électrons avec des spins antiparallèles. C'est un opérateur intégral non local qui rend l'équation de HF très difficile à résoudre. Le terme d'échange de Fock est dû à la nature que les électrons sont des fermions et est donc purement quantique bien qu'il provienne réellement de l'interaction électrostatique entre les électrons. L'interaction électron-électron induit un terme additionnel, pas présent dans la théorie de HF, connu sous le nom de l'énergie de corrélation qui est la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie de Hartree-Fock. Les corrélations dans la théorie de HF sont calculées dans la pratique en utilisant la méthode de l'interaction de configuration (CI) [4], ou une combinaison linéaire des déterminants de Slater correspondants aux états excités mixtes. Les calculs deviennent cependant trop chers et peuvent être effectués seulement pour des systèmes réduits.

L'approximation de HF surestime les solutions quand la symétrie est brisée et surestime aussi le gap énergétique des semi-conducteurs et des isolants. Elle peut également donner un isolant ou des systèmes sont connus pour être métalliques. Elle vaut la peine de mentionner ici une approximation locale présentée par Slater [5] pour résoudre les équations de HF qui est un précédent important à l'approximation de densité locale discutée ci-dessous. Dans cette approximation dite $X\alpha$ le potentiel d'échange de Fock non local est remplacé par un potentiel local égal à celui d'un gaz homogène d'électron de densité $n(r)$:

$$V_x(r) = -6\alpha \left[\frac{3n(r)}{2\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{II} - 12)$$

Où α est changé pour améliorer les résultats obtenus, habituellement comparés aux ceux obtenus par Hartree-Fock. Elle a devenu populaire parce que son implémentation est beaucoup plus facile que l'approximation de HF.

II.4 Théorie de la fonctionnelle de densité :

La quantité fondamentale dans la théorie de Hartree et de Hartree-Fock est la fonction d'onde électronique. Il y a une alternative, cependant, qui se consiste à utiliser la densité électronique comme quantité fondamentale pour résoudre le problème électronique. L'approximation de Thomas-Fermi était la première tentative à introduire la densité comme variable fondamentale au lieu de la fonction d'onde.

Dans cette approximation les électrons sont traités comme des particules indépendantes et leurs interactions mutuelles sont décrites seulement par le terme de Hartree. L'énergie cinétique est écrite en tant que fonctionnelle de la densité électronique.

Cependant, elle mène aux résultats qui n'ont pas une réalité physique pour la plupart des systèmes : densité infinie près du noyau d'un atome, affaiblissement lent de la charge loin du noyau, absence de la liaison chimique et de ferromagnétisme. Cet échec est dû à l'expression trop simplifiée pour la fonctionnelle énergie cinétique en termes de densité électronique. Le concept d'utiliser la densité comme quantité fondamentale plus tard a été formulé rigoureusement par Hohenberg et Kohn qui ont créé les bases de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT en anglais). En DFT toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons sont exprimées en tant que fonctionnelles de la densité électronique de l'état fondamental. Hohenberg et Kohn [6] ont formulé deux théorèmes de base du DFT : Pour un système de N électrons en interaction avec un état fondamental non dégénéré

1. Le potentiel externe V^{ext} est déterminé uniquement par la densité électronique $n(r)$ de l'état fondamental, avec une constante additive.

2. L'énergie totale du système est minimisée par la densité électronique $n(r)$ de l'état fondamental

Le premier des deux théorèmes est la conséquence que la connaissance de la densité d'état fondamental $n(r)$ détermine complètement le Hamiltonien du système.

Ce dernier étant fixe par le potentiel qui est lui-même fixé par la densité. Une fois l'Hamiltonien est connu, toutes les propriétés de l'état fondamental sont complètement déterminées. Le théorème réduit ainsi le problème de N électrons à la détermination d'une fonction à trois variables, c-à-d, la densité $n(r)$.

Le deuxième théorème permet à déterminer la densité de l'état fondamental par la minimisation de la fonctionnelle énergie, qui est tout simplement le principe variationnel. L'énergie totale d'un système électronique en interaction dans un potentiel V^{ext} externe est écrite sous la forme :

$$E[n] = F[n] + \int V^{ext}(r)n(r)dr \quad (\text{II} - 13)$$

Où

$$F[n] = T[n] + V^{ee}[n] \quad (\text{II} - 14)$$

Est la fonctionnelle de la seule densité d'état fondamental. Le premier terme $T[n]$, étant l'énergie cinétique et le second terme, $V^{ee}[n]$, la répulsion coulombienne.

La fonctionnelle $F[n]$ est universelle et indépendante du potentiel externe. Par conséquent, si une bonne approximation peut être trouvée pour $F[n]$, elle devrait être valide pour tous les potentiels externes possibles. En minimisant $E[n]$ avec la contrainte

$$\int n(r)dr = N \quad (\text{II} - 15)$$

N étant le nombre total d'électrons, donne l'énergie totale et la densité n de l'état fondamental. Malheureusement la fonctionnelle F n'est pas connue. Kohn et Sham [7] ont suggéré l'existence d'un système fictif des électrons sans interaction, qui a la même densité d'état fondamental que le système original en interaction.

Pour le système fictif la fonctionnelle $F[n]$ est alors :

$$F[n] = T_0[n] \quad (\text{II} - 16)$$

Et sa fonctionnelle énergie est :

$$E[n] = F[n] + \int V^{eff}(r)n(r)dr \quad (\text{II} - 17)$$

Pour le système original en interaction (Eq. II .14) la fonctionnelle $F[n]$ est écrite comme somme de l'énergie cinétique du système sans interaction et des termes additionnels dus aux interactions électron-électron :

$$F[n] = T_0[n] + \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} drdr' + E_{xc}[n] \quad (\text{II} - 18)$$

Ceci définit la fonctionnelle échange et corrélation $E^{xc}[n]$ qui contient les interactions entre électrons non incluses dans le premier terme. Le deuxième terme du côté droit est le terme classique de Hartree V^H . La fonctionnelle énergie du système en interaction est maintenant :

$$\begin{aligned} E[n] &= F[n] + \int V^{ext}(r)n(r)dr \\ &= T_0[n] + \int n(r)[V^{ext}(r) + V^H(r)]dr + E_{xc}[n] \end{aligned} \quad (\text{II} - 19)$$

En minimisant l'énergie totale par rapport à la densité, comme il est indiqué dans le deuxième théorème donne :

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(r)} + V^{ext}(r) + V^H(r) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} = \mu \quad (\text{II} - 20)$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange qui assure que le nombre d'électrons est N. L'application du principe variationnel au système sans interaction rapporte :

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(r)} + V^{eff}(r) = \mu \quad (\text{II} - 21)$$

En comparant les deux dernières équations, nous voyons que les deux systèmes sont identiques si nous avons :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + V^H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{II} - 22)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est défini par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II} - 23)$$

Il suit alors, par la résolution des équations de Kohn et Sham (KS) à une particule :

$$H_{KS} \psi_i(r) = \left[-\Delta_i + V_i^{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II} - 24)$$

Du système fictif on peut déterminer la densité à une particule du système en interaction :

$$n(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II} - 25)$$

C'est une simplification significative du problème de plusieurs électrons. Les équations de Kohn et Sham sont semblables aux celles de Hartree que nous savons les résoudre d'une façon auto cohérente (self-consistante). Cependant, en principe les valeurs propres ϵ_i et les vecteurs propres ψ_i ne devraient pas être considérés les excitations élémentaires et les fonctions d'onde à un électron du système réel. Ils correspondent au système auxiliaire et devraient donc être considérés comme des constructions mathématiques qui nous aident à résoudre le problème original. Cependant, les niveaux d'énergie de KS

et ceux obtenus par des travaux expérimentaux sont souvent en bon accord pour des métaux et pour des systèmes où les corrélations sont petites ou modérées.

Dans le formalisme de Kohn et Sham, l'énergie totale $E[\mathbf{n}]$ de l'état fondamental du système électronique est donnée par :

$$E = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int n(\mathbf{r})V_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\mathbf{n}] \quad (\text{II} - 26)$$

Où les trois derniers termes sont des corrections pour le double compte dans la somme des valeurs propres. En traitant les énergies cinétiques et électrostatiques exactement on espère que la partie d'échange et de corrélation est seulement une petite contribution et son traitement approximatif plus tard devrait être un problème mineur. Tandis que c'est le cas dans beaucoup de systèmes, il y a d'autres qui sont corrélés où il n'est plus possible d'ignorer les erreurs faites par l'approximation de l'échange et de corrélation.

II.5 Approximation de la densité locale (LDA) :

Le formalisme de la DFT présenté jusqu'ici traite le problème d'un système d'électrons en interaction exactement. Cependant, la présence du terme d'échange et de corrélation qui est inconnu a besoin d'être approximé afin de résoudre les équations de la DFT. L'approximation la plus utilisée couramment pour la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation est l'approximation de densité locale (LDA en anglais).

Cette approximation est valide dans le cas où la densité de charge $n(\mathbf{r})$ varie lentement en fonction de \mathbf{r} . L'énergie d'échange et de corrélation est donnée, dans l'approximation LDA [7], par :

$$E_{xc}^{LDA}[\mathbf{n}] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (\text{II} - 27)$$

Où $\epsilon_{xc}(n)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme en interaction de densité n .

L'énergie $E_{xc}[\mathbf{n}]$ peut être scindée en deux contributions :

$$E_{xc}[\mathbf{n}] = E_x[\mathbf{n}] + E_c[\mathbf{n}] \quad (\text{II} - 28)$$

Avec $E_x[n]$ l'énergie d'échange et $E_c[n]$ l'énergie de corrélation.

✚ Gaz homogène d'électrons

Les systèmes simples jouent un rôle très important dans la science. Par exemple, l'atome d'hydrogène est un paradigme pour toute la physique atomique. De la même manière le gaz homogène d'électrons [8] est un paradigme pour la physique de l'état solide et également pour la théorie de la fonctionnelle de densité. Dans ce système, la densité électronique $n(\mathbf{r})$ est uniforme ou constante dans tout l'espace, et le nombre d'électrons est ainsi infini. La charge négative des électrons est neutralisée par un fond rigide, positif et uniforme. Nous pourrions imaginer créer un tel système prés, en commençant par un métal simple, considéré comme cristal parfait formé par des électrons de valence et des ions, et puis séparer les électrons hors les ions pour faire le fond uniforme de charge positive. En fait le sodium est un bon exemple de gaz homogène d'électrons. Dans la suite, on va donner les différentes expressions des énergies, cinétique, d'échange et de corrélation pour un gaz d'électrons de densité uniforme n .

✚ Energie cinétique :

Soit $N = nV$ le nombre d'électrons dans un cube de volume V . Ces électrons occupent les N basses orbitales de Kohn et Sham, c-à-d, ceux pour lesquelles $k < k_F$:

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk 4\pi k^2 = V \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (\text{II} - 29)$$

Ou k_F est le vecteur d'onde de Fermi. Il est clair que :

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{3}{4\pi r_s^3} \quad (\text{II} - 30)$$

Avec r_s le rayon de Seitz, c'est le rayon de la sphère qui contient un électron aux moyennes.

L'énergie cinétique est donc :

$$t(n) = \frac{3}{5} \frac{k_F^2}{2} = \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{3}{10} \frac{(9\pi/4)^{2/3}}{r_s^2} \quad (\text{II} - 31)$$

✚ **Energie d'échange :**

L'énergie d'échange d'un gaz homogène d'électrons est donnée par :

$$e_x(n) = -\frac{3}{4\pi} k_F = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} = -\frac{3}{4\pi} \frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s} \quad (\text{II} - 32)$$

✚ **Energie de corrélation :**

Les expressions analytiques exactes pour l'énergie de corrélation par électron $e_c(n)$ d'un gaz homogène, sont connues seulement dans les limites extrêmes.

A haute densité ($r_s \longrightarrow 0$) :

$$e_c(n) = c_0 \ln r_s - c_1 + c_2 r_s \ln r_s - c_3 r_s + \dots \quad (\text{II} - 33)$$

Déterminée par la théorie des perturbations de N corps [9]. Les deux constantes positives $c_0 = 0.031091$ [39] et $c_1 = 0.046644$ [10] sont connues.

A faible densité ($r_s \longrightarrow \infty$) : l'énergie de corrélation est [11] ;

$$e_c(n) \rightarrow -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (\text{II} - 34)$$

Les constantes $d_0 = -9/10$ et d_1 peuvent être estimées par l'énergie électrostatique de Madelung et l'énergie de vibration au zéro absolu respectivement.

Une expression qui englobe les deux limites (II . 33) et (II .34) est [12] :

$$e_c(n) = -2c_0(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{2c_0(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right] \quad (\text{II} - 35)$$

Avec :

$$\beta_1 = \frac{1}{2c_0} \exp\left(-\frac{c_1}{2c_0}\right) \quad (\text{II} - 36)$$

$$\beta_2 = 2c_0 \beta_1^2 \quad (\text{II} - 37)$$

Les coefficients $\alpha_1 = 0.21370$, $\beta_3 = 1.6382$, et $\beta_4 = 0.49294$ sont trouvés par ajustement des énergies de corrélation aux estimations exactes de Monte Carlo quantique [13] pour $r_s = 2, 5, 10, 20, 50$ et 100 .

II.6 LSDA :

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

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)

$$n(\mathbf{r}) = n\uparrow(\mathbf{r}) + n\downarrow(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 38)$$

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

$$E = E[n\uparrow(\mathbf{r}), n\downarrow(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 39)$$

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

$$E[n(\mathbf{r})] = T_S[n(\mathbf{r})] + E_{ei}[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{ii}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 40)$$

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

$$E[n\uparrow, n\downarrow] = (T_S + E_{xc}) (n\uparrow, n\downarrow) + (E_{ei} + E_H + E_{ii}) [n(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 41)$$

Ainsi l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$[T + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc\sigma}(\mathbf{r})] \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 42)$$

σ est l'indice de spin

Et,

$$n_{\sigma}(r) = \sum_{occ} \phi_{i\sigma}^*(r) \phi_{i\sigma}(r) \quad (\text{II} - 43)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{xc,\sigma}(r) = \frac{\delta E_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})}{\delta n_{\sigma}(r)} \quad (\text{II} - 44)$$

Avec l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée par :

$$E_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) d^3r \quad (\text{II} - 45)$$

Alors l'énergie totale devient :

$$E = E_{ii}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int n(\mathbf{r}) [V_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r})] d^3r. \quad (\text{II} - 46)$$

D'une façon générale, les équations de Kohn et Sham sont établies sous la forme suivante :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ie} + V_{ee} + V_{xc} \right] \phi_{i\sigma} = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \quad (\text{II} - 47)$$

La décomposition de la densité électronique en deux densités ramène toujours à la même résolution de ces équations comme dans le cas de spins non polarisés.

II.7 La self-consistance dans le calcul 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 (II – 43) et la densité de charge de l'itération (i+1) se met sous la forme ;

$$n_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha) n_{out}^{i+1} + \alpha n_{out}^i \quad (\text{II} - 48)$$

α : est un paramètre. Plusieurs techniques de calcul ont été mise en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [14], figure (II.1).

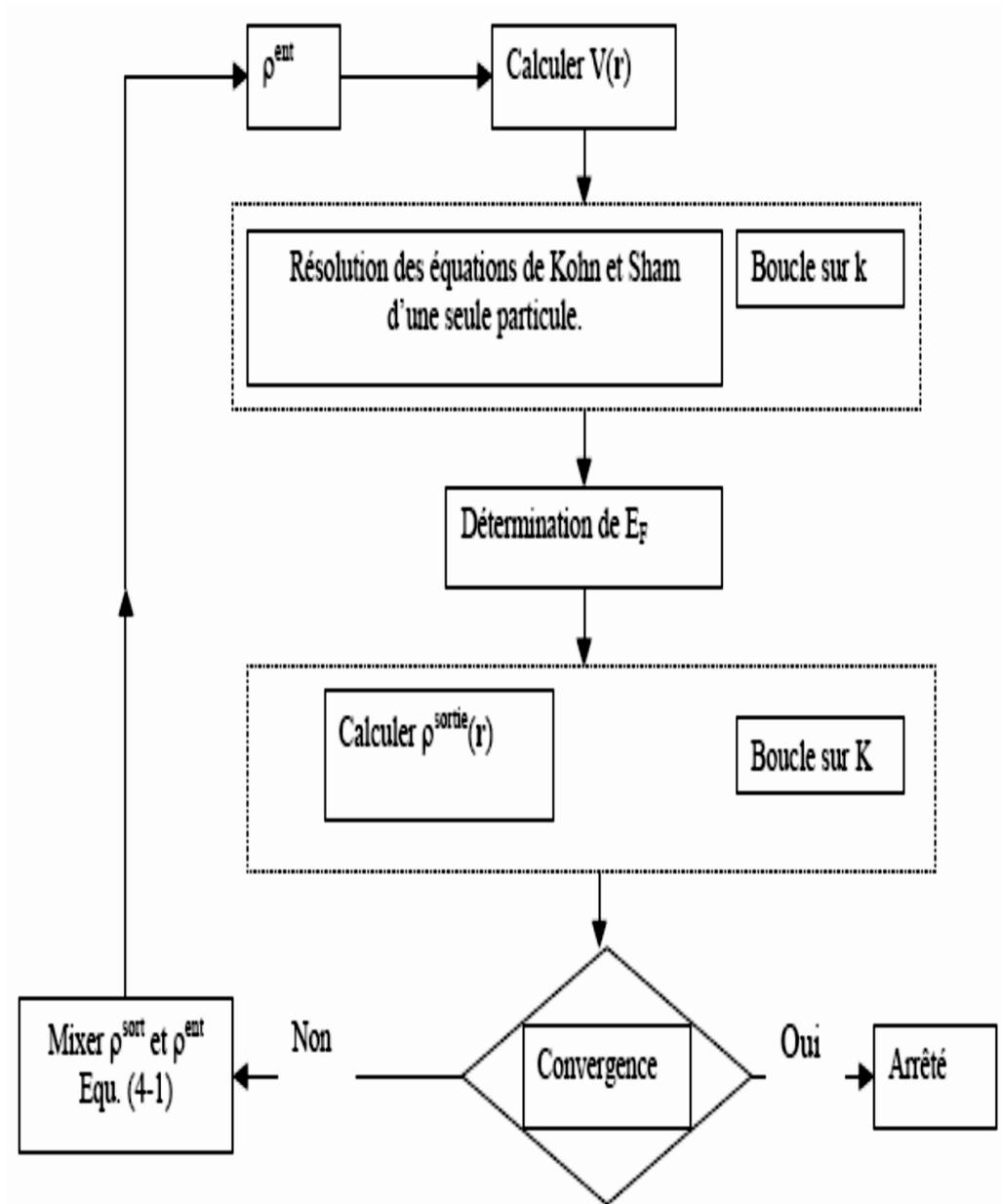


Figure II.1 : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] : M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 1927, p 457.
- [2] : D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 1928, p 89.
- [3] : V. Fock, Z. Physik 61, 1930, p 126.
- [4] : C. F. Bender and E. R. Davidson, Phys. Rev. 183, 1969, p 23.
- [5] : J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 1951, p 385.
- [6] : P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, (B), 1964, p 864.
- [7] : W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, (A), 1965, p 1133.
- [8] : P. Fulde, Electron cCorrelations in Molecules and Solids, Springer, Berlin, 1993.
- [9] : M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, Phys. Rev. 106, p 364, 1957.
- [10] : L. Onsager, L. Mittag and M. J. Stephen, Ann. Phys. (Leipzig) 18, p 71, 1966.
- [11] : R. A. Coldwell-horsfall and A. A. Maradudin, J. Math. Phys. 1, p 395, 1960. p 566
- [12] : J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, p 13244, 1992.
- [13] : D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 1980, p 566.
- [14] : S. Bloom and T. K. Bergstresser, Solid State Commun. 6, 465 (1968).

Chapitre III :

Méthode de calcul FP-LMTO

III. Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de densité [1] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

1. L'utilisation des fonctions de base d'atomes centrés 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. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées. Par exemple **Methfessel** [2] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel (Augmented Smooth Hankel functions) qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, **Savrasov** a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformées de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles. De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO).

III.1 Instructions de base :

On suppose que l'espace cristallin est divisé en sphères d'atomes centrés 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 :

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

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

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

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

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

Et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{Lk\tau} \left(\left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| -\nabla^2 + V \right| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle \right) A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (\text{III} - 5)$$

III.2 Fonction de base :

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

$$\left(-\nabla^2 - \varepsilon \right) f(r, \varepsilon) = 0 \quad \text{Avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne } \varepsilon_v = k^2 \dots$$

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 développée 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 :

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

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

III.3 Sphères Muffin-tin :

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

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

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

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

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

on obtient :

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

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

$J_{Lk\tau}(r_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$, où $\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_ν et $\dot{\phi}_\nu$ avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère.

Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

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

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

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

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

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

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

Où ;

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

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

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

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

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

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

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

III.4 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction

lisse pour $r_R < s_R$. Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{kRL}^k . La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{\chi}_{kRL}^k\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

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

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

La fonction de Hankel considérée est $H_{kl}(r) = H_{lk}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kl}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $H_{kl}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaine sphère S par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [3], la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kl} et la dérivée de son énergie \dot{J}_{kl} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J_{kl}(n)$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [4]. 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 [5]. Par contre S.

Savrasov [6] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [7]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

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

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le

paramètre a_l est une constante de normalisation telle que : $a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!!$ 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 $\tilde{K}_{kl}(r)$ 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 quel que soit r . La fonction $\tilde{H}_{kl}(r)$ peut être calculer suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

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

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

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

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

$\tilde{\chi}_{kRI}(k+G)$ sont donnés par :

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

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.

III.5 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

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

III.5.1 Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [8,9] peut être prise de la figure (III.1). 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^l près de $r=0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est à dire pour $r>3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r=0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le

rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

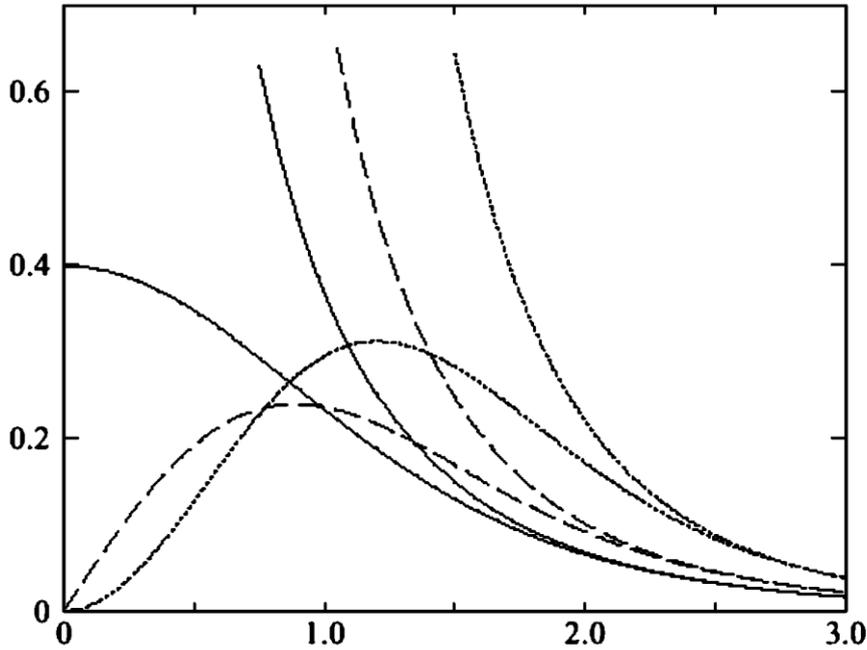


Figure III.1 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (Lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction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

III.5.2 Formalismes des fonctions de Hankel lissées :

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

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

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

de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

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

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp(r^2/R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r. Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^l pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s, p, d etc. Ceux-ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = r^l Y_L$ est un polynôme en x, y, et z, par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x, \partial_y$ et ∂_z pour x, y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont

$H_L(r) = Y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

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

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [9].

III.5.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

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

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimal Je comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (III.2), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions 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. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise

les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

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

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

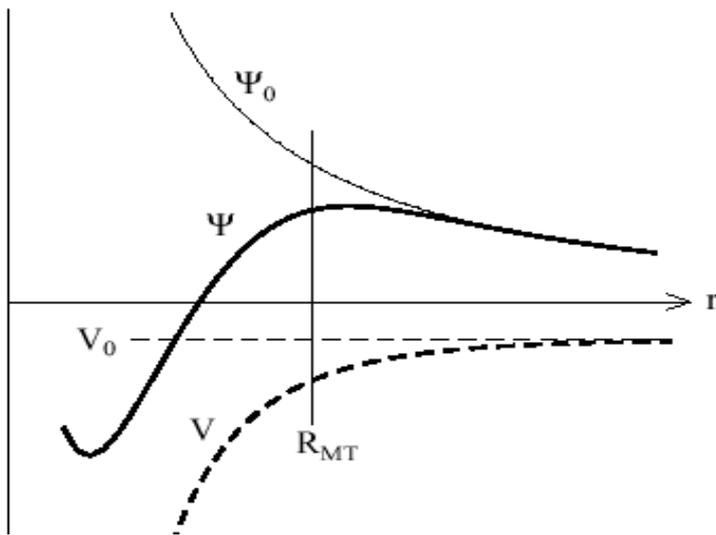


Figure III.2 : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au-dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont

alors identiques pour une précision acceptable. L'espace demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au-dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

III.6 Augmentations dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être 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 [6], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinés pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [10] a un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

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

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

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

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

Où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans 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.

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

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

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

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

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

- La contribution de la région interstitielle est :

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

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

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

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

Alors ;

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_{\tau}^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho_{\tau}^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{III} - 36)$$

Où

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

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

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

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

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

III.9 Les fonctions d'onde :

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

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

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

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

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

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

III.10 Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux 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.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_{\tau}) i^{l''} Y_{L''}(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{III} - 42)$$

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

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{III} - 43)$$

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

$$T_{l'k'm'lkm}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l m_2 k}^{\hat{g}^{-1}\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{III} - 44)$$

III.10.1 Densité du cœur :

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

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

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

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

III.11 Harmoniques sphériques :

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

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

Qui est orthonormalisée dans une sphère S

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

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

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

Où

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

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 :

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

III.12 Augmentation LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères.

A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphériques sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-électron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

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

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide » $H_L(r) = h_l(kr)Y_L(\hat{r})_{se}$ composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L=(l,m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (III.3).

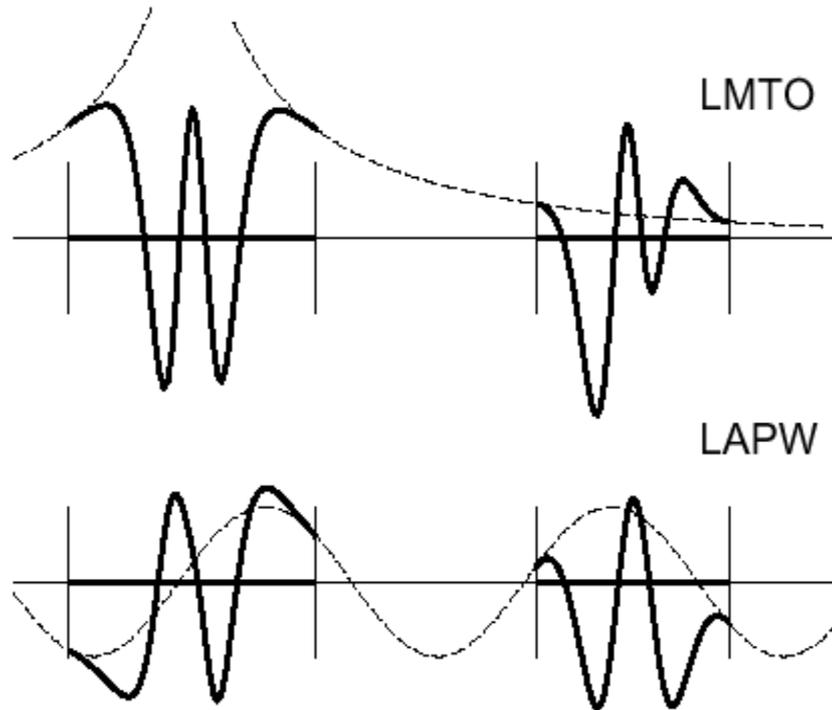


Figure III.3 : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

III.13 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

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

- ✚ Les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- ✚ Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devrait être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- ✚ Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

- ✚ Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- ✚ En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- ✚ Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- ✚ L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- ✚ Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

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

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

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

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] : W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, (A), 1965, p 1133.
- [2] : M. Methfessel, Phys. Rev. B, 38, 1988, p 1537.
- [3] : D. Brust and L. Liu, Phys. Rev. 154, 647 (1967).
- [4] : G. Weisz, Phys. Rev. 149, 504 (1966).
- [5] : M. A. Gell, D. Ninno, M. Jaros, D. J. Wolford, T. F. Keuch, and J. A. Bradley, Phys. Rev. B 35, 1196 (1987).
- [6] : G. B.Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [7] : G. Bastard, Phys. Rev. B 30, 5693 (1981).
- [8] : R. A. Morrow and K. R. Brownstein, Phys. Rev. B 30, 678 (1984).
- [9] : S. R. White, G. E. Margues, and L. J. Sham, J. Vac. Sci. Technol. 21, 544 (1982).
- [10] : Q. C. Zhu and H. Kroemer, Phys. Rev. B 27, 3519 (1983).

Chapitre IV :

Résultats Et Interprétations

IV.1 Etude des Propriétés structurales des composés ZnS , ZnSe et ZnTe

IV.1.1 Introduction :

Ces dernières années, un intérêt croissant s'est manifesté pour les matériaux semi-conducteurs à large bande interdite et plus spécialement pour les composés II-VI notamment sur les composés ZnS , ZnSe et ZnTe .

L'attrait pour ces composés binaires provient de leurs applications potentielles dans les télécommunications et les dispositifs optoélectroniques.

Les composées étudiées dans ce chapitre appartiennent à la famille des semi-conducteurs II-VI qui cristallisent dans la structure zinc blende. La cellule primitive comporte deux atomes, un cation et un anion, et chacun des atomes a quatre paires de liaison atomique, formant ainsi un tétraèdre. La structure zinc blende peut être vue comme une superposition de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart suivant la diagonale principale. La maille conventionnelle de la structure zinc blende est représentée dans la figure (IV.1.1). Le réseau réciproque de la structure zinc blende est un réseau cubique centré (cc). La figure (IV.1.2) représente un schéma descriptif de la première zone de Brillouin du réseau associé à la structure zinc blende ainsi que les différentes coordonnées des points et des directions de haute symétrie correspondantes. Les composés ZnX, (X = Se, S et Te) cristallisent, quant à eux, dans la structure zinc blende. Malgré l'existence de nombreux travaux théoriques de premier principe [1-5] consacrés aux propriétés structurales et électroniques des ses ZnX (X= X = Se, S et Te) dans leur phase cubique, il existe très peu de données expérimentales relatives à ces composés [6].

Les propriétés fondamentales (paramètre du réseau à l'équilibre et module de rigidité) ainsi que les propriétés électroniques de ZnX, (X = Se, S et Te) ont été étudiées par Luo H et al [1-3] . L'ensemble de ces études est basé sur la LDA associée à la DFT. Dans ce contexte, notre étude a pour but de calculer par la méthode FP-LMTO les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de rigidité et sa dérivée première) à l'équilibre des composés ZnX (X= Se, S et Te),

Nous présentons dans ce qui suit une application de la méthode FP- LMTO afin d'étudier ZnX (X= Se, S et Te) dans les phases zinc blende (B3), NaCl (B1). L'ensemble de ces études est basé sur la LDA [7-9] associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [10] [11].

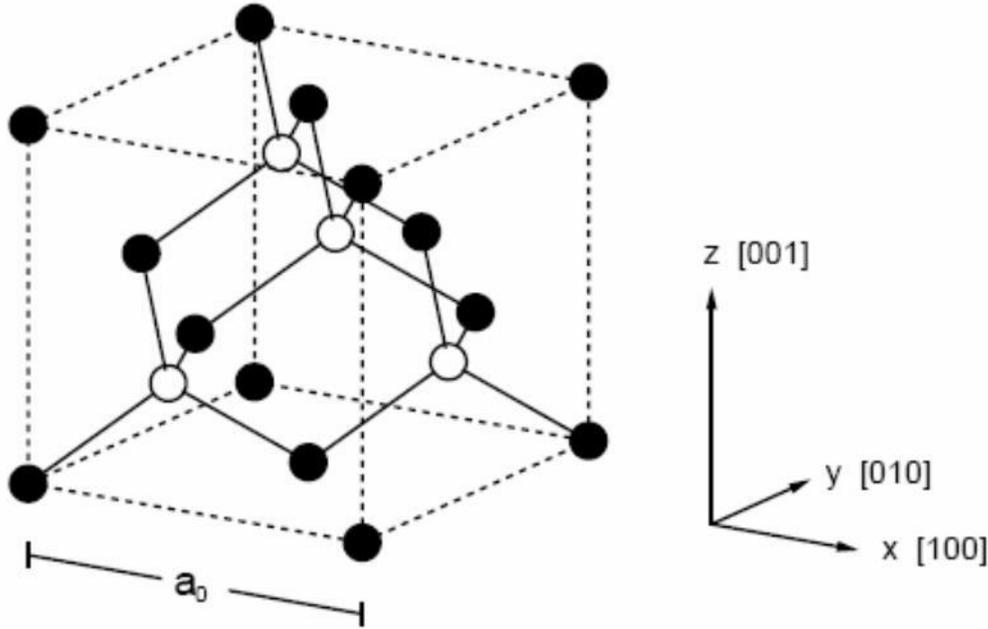
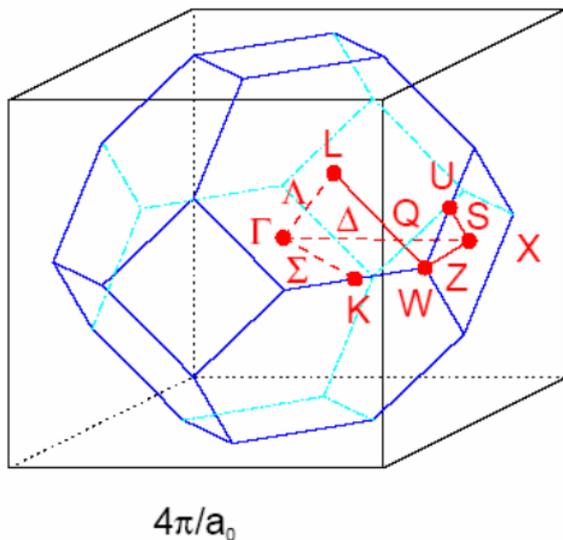


Figure IV.1.1 : Structure cristalline zinc blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre. Les liaisons tétraédriques entre premiers voisins sont représentées (Figure extraite de la référence [12]).



$\Gamma = \frac{2\pi}{a_0}[0, 0, 0]$	$U = \frac{2\pi}{a_0}[1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]$
$X = \frac{2\pi}{a_0}[1, 0, 0]$	$W = \frac{2\pi}{a_0}[1, \frac{1}{2}, 0]$
$L = \frac{2\pi}{a_0}[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$	$K = \frac{2\pi}{a_0}[\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0]$
$\Delta = \frac{2\pi}{a_0}[\xi, 0, 0],$	$0 \leq \xi \leq 1$
$\Lambda = \frac{2\pi}{a_0}[\xi, \xi, \xi],$	$0 \leq \xi \leq \frac{1}{2}$
$\Sigma = \frac{2\pi}{a_0}[\xi, \xi, 0],$	$0 \leq \xi \leq \frac{3}{4}$
$Z = \frac{2\pi}{a_0}[1, \xi, 0],$	$0 \leq \xi \leq \frac{1}{2}$
$Q = \frac{2\pi}{a_0}[1 - \xi, \frac{1}{2}, \xi],$	$0 \leq \xi \leq \frac{1}{2}$
$S = \frac{2\pi}{a_0}[1, \xi, \xi],$	$0 \leq \xi \leq \frac{1}{4}$

Figure IV.1.2 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique centré (c.c). Les coordonnées des points et des directions de haute symétrie figurant sur le schéma sont indiquées à droite de la figure (Figure extraite de la référence [12]).

IV.1.2 Détails de calcul :

Dans ce travail, les propriétés structurales et électroniques du ZnSe, ZnS, ZnTe ont été déterminées par la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) décrite dans le chapitre précédent ; basée sur l'approximation LDA issues de la théorie de la fonctionnelle de densité. Le potentiel d'échange et de corrélation utilise ici est celui de **Perdew** et **Wang** [13].

Dans ce travail, nous avons utilisé des rayons muffin-tin R_{mt} de 2.213 Bohr (Zn), 2.397 Bohr (Se), de 2.184 Bohr (Zn), 2.273 Bohr (S) et de 2.325 Bohr (Zn), 2.730 Bohr (Te). Nous avons traité les états Zn ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), S ($1s^2 2s^2 2p^6$), Se ($1s^2 2s^2 2p^6$) et Te ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$) comme étant des états de cœur, et les états Zn ($3d^{10} 4s^2$), Se ($4s^2 3d^{10} 4p^4$), S ($3s^2 3p^4$) et Te ($5s^2 4d^{10} 5p^4$) comme étant des états de valence.

Le ZnSe, ZnS, ZnTe cristallise dans la structure zinc blende (noté par B3), ses cellules unité sont des cubique à face centrées avec deux atomes par cellule unité positionnés à : Zn (0, 0, 0)a et S (1/4, 1/4, 1/4)a, Se (1/4, 1/4, 1/4)a, Te(1/4, 1/4, 1/4)a .

Nous avons aussi étudié ZnX (X = S, Se, Te) dans ; la structure NaCl .

La structure NaCl (noté par B1), est deux cubiques à faces centrées décalés par un demi de la diagonale ; les positions des atomes dans la cellule unité seront donc Zn (0, 0, 0) et S (1/2, 1/2, 1/2), Se (1/2, 1/2, 1/2) et Te (1/2, 1/2, 1/2), L'optimisation structurale du ZnX (X = S, Se, Te) dans les deux phases « B1, B3 » se fait en calculant l'énergie totale en fonction du volume.

IV.1.3 Structure cristallographique :

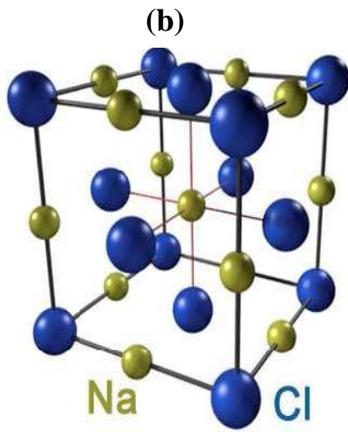
IV.1.3.1 Zinc blend :

Les binaire AC se cristallisent dans le groupe d'espace $F43m$ où la cellule unité est représentée par deux réseaux cubiques à faces centrées décalées 1/4 de la diagonale principale de l'axe, occupés l'un par les atomes cationiques, et les autres par les atomes d'anions, cette maille contient deux positions atomiques en (0,0,0) a et (1/4,1/4,1/4) a. (figure IV.1.3 ,a)

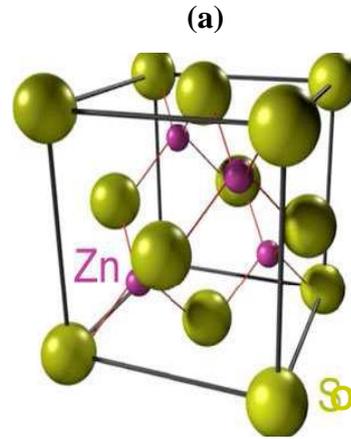
L'hybridation des orbitales atomique dans la structure zinc blend est de type sp^3 où la coordination est tétraédrique.

IV.1.3.2 La phase rocksalt NaCl :

La structure NaCl (noté par B1), est deux cubiques à faces centrées décalés par un demi de la diagonale ; les positions des atomes dans la cellule unité seront donc (0 , 0 , 0)a et (½, ½ , ½)a , (Figure IV.1.3 ,b)



**Structure rocksalt
NaCl (B1)**



**Structure zinc blende
ZnS (B3)**

Figure IV.1.3 : Représentation des structures ; a) zinc blende, b) NaCl

IV.1.4 les propriétés structurales :

Les paramètres du réseau à l'équilibre tel que le volume V_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 sont obtenus en ajustant l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de

Birch [14] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{8} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 + \frac{9B_0V_0}{16} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 \quad \text{(IV-1)}$$

Où E_0 , V_0 , B_0 et B'_0 sont, respectivement, l'énergie d'équilibre, volume, module de compressibilité, et la dérivée du module de compressibilité.

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$, et le module de compressibilité B est déterminer par :

$$B = V_0 \frac{\delta^2 E}{\delta V^2}$$

Où V_0 est le volume d'équilibre, E est l'énergie.

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par l'équation suivante :

$$E(V) = E_0 + B'(B'-1) \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + B'(V - V_0) \quad (\text{IV-2})$$

Où E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre. B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée respectivement.

Ces paramètres sont calculés après avoir faire le fittage en utilisant l'équation de **Birch (IV-1)**

IV.1.5 Résultats :

Le calcul des propriétés structurales a été effectué en utilisant la LDA, la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ZB- ZnX (X = S , Se , Te), et ZnX (X = S , Se , Te) dans la structure NaCl, est donnée respectivement dans les figures (IV.5.1) à (IV.5.3).

Les paramètres structuraux de ZnX (X = S , Se , Te) ont été calculé dans le travail actuel avec les

méthodes indiquées. V_0 est le volume d'équilibre, a est le paramètre du réseau, B_0 le module de

compressibilité et sa dérivée B_0 , V_0 est pris égal à $\frac{a^3}{4}$ pour la structure zinc blende et NaCl, $\frac{a^3}{2}$ pour la structure CsCl.

IV.1.5.1 Sélénium de Zinc ZnSe :

La figure (IV.5.1) montre la variation de l'énergie totale de ZnSe, calculée à partir-des paramètres constitutifs en fonction du volume de la maille. Cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation d'état de de **Birch [14]**. Les résultats obtenus (le paramètre de maille à l'équilibre a , le module de compressibilité B_0

et sa dérivé $B'(\theta)$ sont reportés dans le tableau (IV.1). Nous remarquons que nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, de Luo H, Chandehari K [2]

	Pas du réseau a_0 (Å)	Module de rigidité B_0 (GPa)	B'
Nos calcule	5.632	67.9577	3.229
Expériences	5.667 [15]	64.7 [15]	4.77 [15]
Autres calcules	5.667 [16]	69.3 [16]	4.67 [17]
	5.618 [17]	67.6 [17]	

Tableau IV.1 : Propriétés structurales de ZnSe, dans les structures Zinc blende

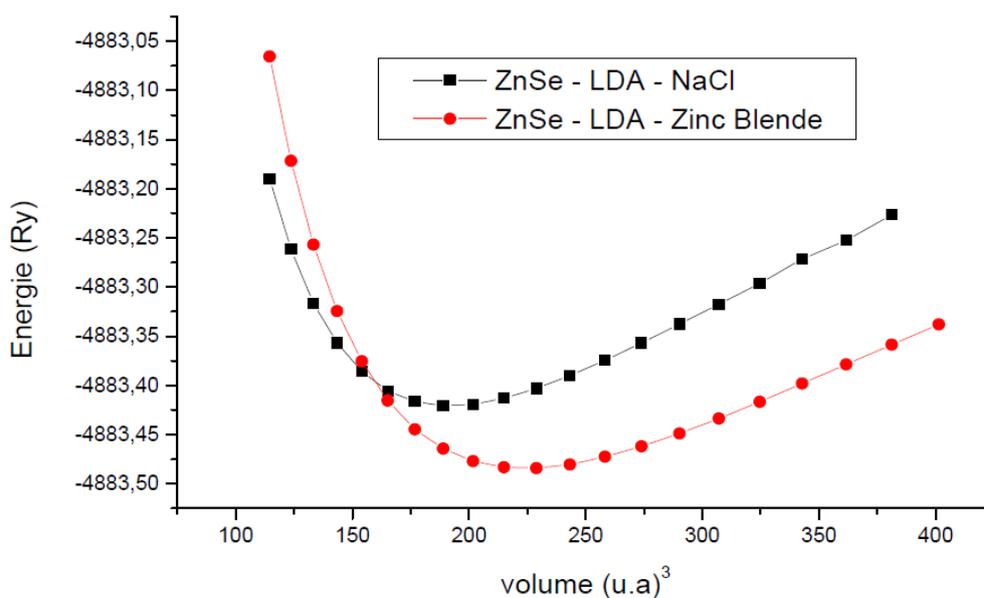


Figure IV.5.1 : Variation de l'énergie totale de ZnSe (zinc blende et NaCl) en fonction du volume

IV.1.5.2 Soufre de Zinc ZnS :

Le pas du réseau (Figure IV.5.2) est obtenu à partir de l'ajustement de la courbe de la figure (IV.5.2) à l'aide de l'équation d'état de **Birch [14]**. Nous avons obtenu une valeur du pas du réseau à l'équilibre, un module de rigidité et une dérivée (Tableau IV.2). Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [18].

	Pas du réseau a₀ (Å°)	Module de rigidité B₀ (GPa)	B'
Nos calcule	5.445	81.093	4.09
Expériences	5.409 [18]	76.9 [18]	
Autres calcules	5.458 [19]	69.353 [19]	

Tableau IV.2 : Propriétés structurales de ZnS, dans les structures Zinc blende

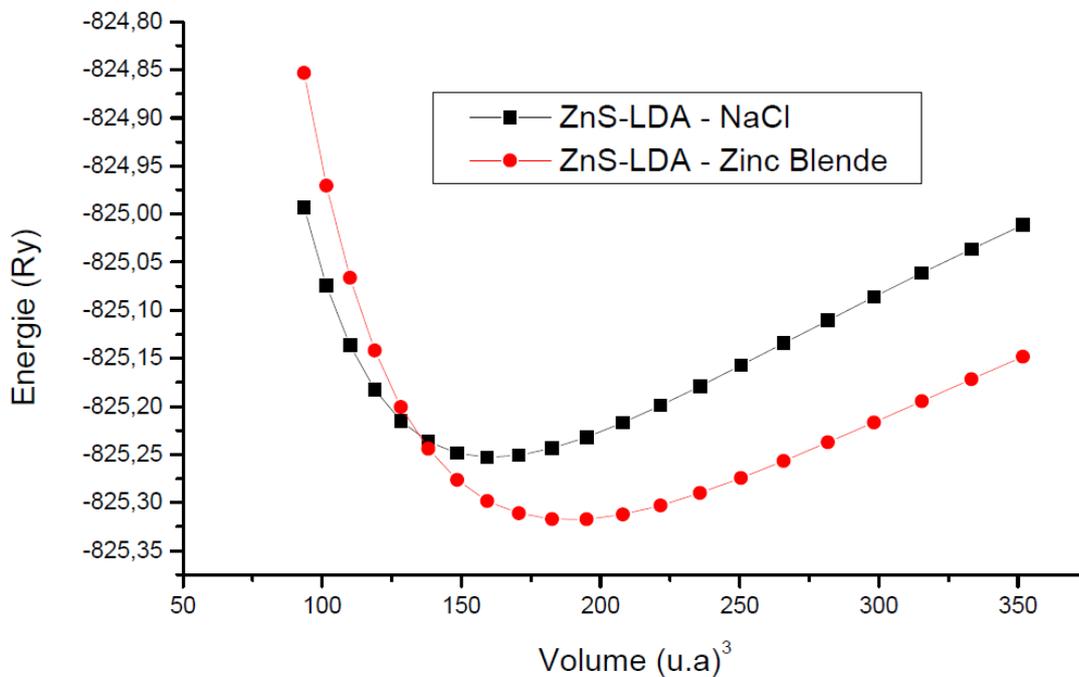


Figure IV.5.2 : Variation de l'énergie totale de ZnS (zinc blende et NaCl) en fonction du volume

IV.1.5.3 Tellure de Zinc ZnTe :

Les propriétés structurales de ZnTe à l'équilibre (a_0 , B_0 , B') sont calculées en ajustant nos résultats (Figure : IV.5.3) à l'aide de l'équation d'état de Birch [14]. Les résultats sont donnés dans le tableau (IV.3) et sont comparés avec des mesures expérimentales [20].

Nous remarquons que le paramètre de maille et le module de compressibilité sont en très bon accord avec les mesures expérimentales [20].

	Pas du réseau a_0 (Å)	Module de rigidité B_0 (GPa)	B'
Nos calcule	6.176	44.5	4.55
Expériences	6.103 [20]	50.5 [20]	
Autres calcules	6.198 [19]	43.3 [19]	

Tableau IV.3 : Propriétés structurales de ZnTe, dans les structures Zinc blende

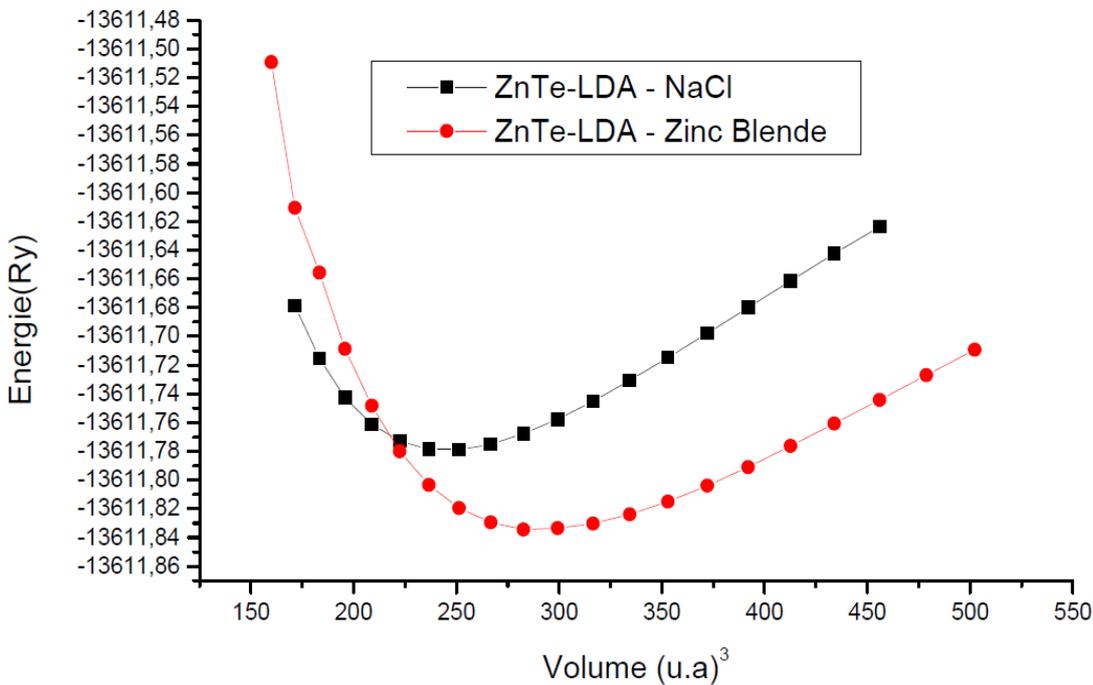


Figure IV.5.3 : Variation de l'énergie totale de ZnTe (zinc blende et NaCl) en fonction du volume

IV.2 Propriétés électroniques

IV.2.1 Structure de bandes :

Les structures de bandes obtenues par la méthode FP-LMTO de ZnSe, ZnS et ZnTe sont illustrées par les figures (IV.2.1), (IV.2.2) et (IV.2.3). La forme des courbes est la même pour les composés.

La référence zéro de l'énergie est le maximum de la bande de valence. Il se présente au point Γ , tandis que le minimum de la bande de conduction se présente au point Γ . Alors, la bande du gap de **ZnSe**, **ZnS** et **ZnTe** est Γ - Γ gap direct.

Les valeurs du gap trouvées par notre calcul pour l'approximation (LDA) sont en accord avec d'autres calculs. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.

Les énergies des bandes pour ZnSe, ZnS et ZnTe sont données dans les tableaux (IV.4). Nos valeurs des gaps sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales ou celles calculées empiriquement. Ceci est normal puisque nos calculs utilisent une méthode ab-initio.

		Nos travaux	Autres calculs	Expt
ZnSe	$E_g (\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	1.1315	1.83 [25] 1.31 [1]	2.82 [24]
ZnS	$E_g (\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	1.8684	2.16 [1] 3.66 [23]	3.80 [21]
ZnTe	$E_g (\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	0.8576	2.39 [22] 1.28 [1]	2.39 [21]

Tableau IV.4 : Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de ZnSe, ZnS et ZnTe dans la structure zinc blende (énergie en eV)

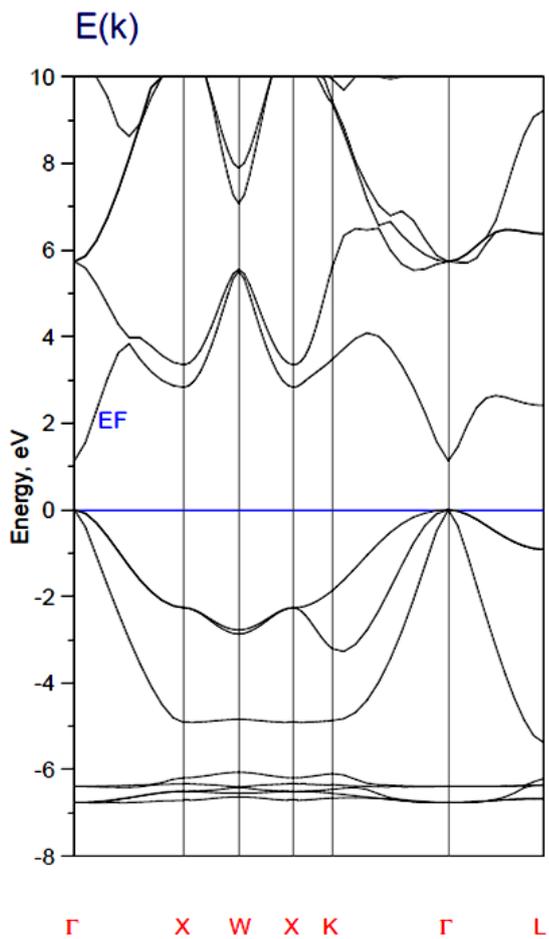
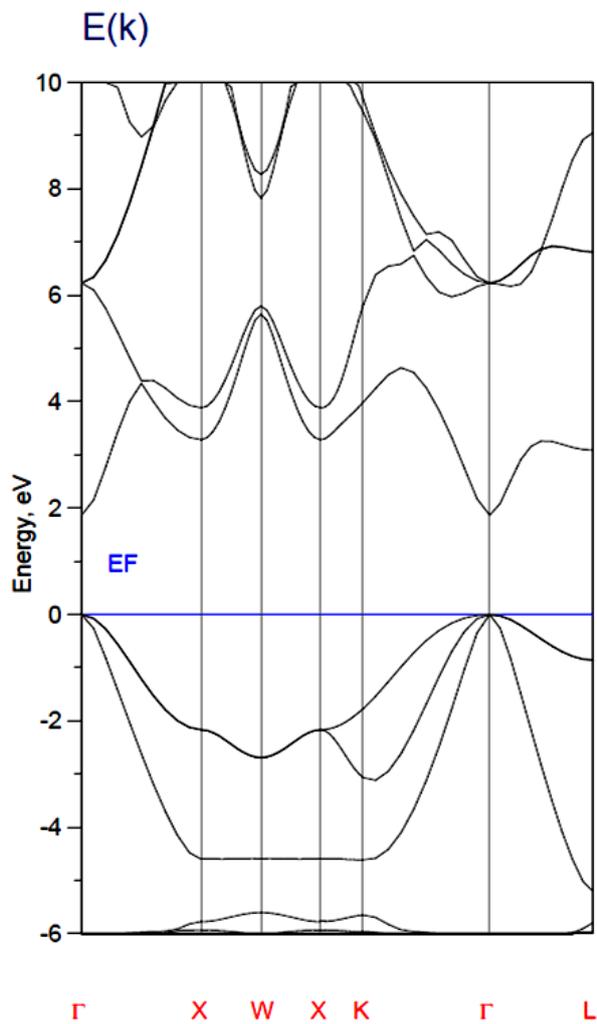


Figure IV.2.1 : structure de bande de ZnSe.

Figure IV.2.2 : structure de bande de ZnS.



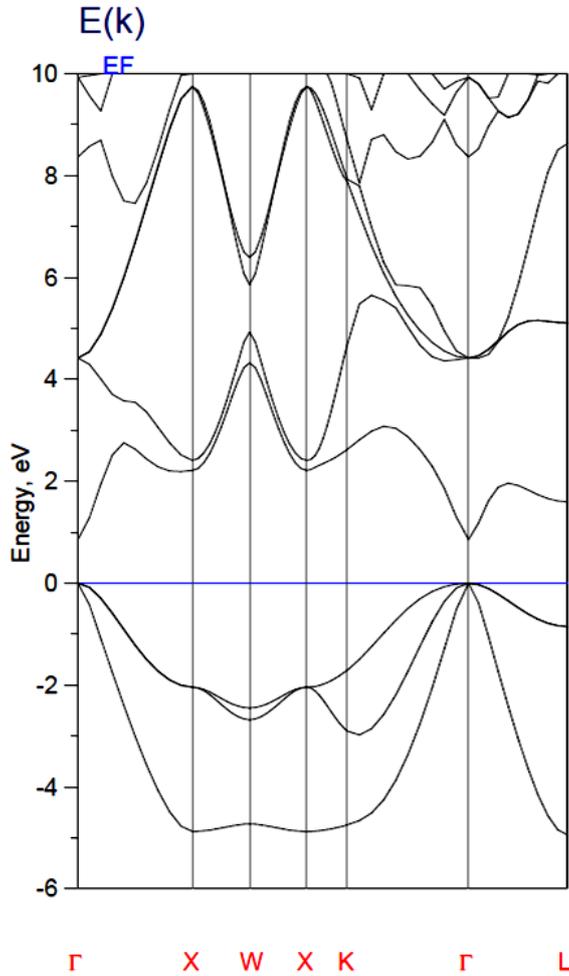


Figure IV.2.3 : structure de bande de ZnTe.

IV.2.2 Densité d'états électroniques : La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type S,p,d ou f . On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

La densité d'états totale (DOS) de *ZnSe* (zinc blende) à l'équilibre est exposée à la figure (IV.2.4). Nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importantes.

La densité d'états totale (DOS) de *ZnS* (zinc blende) à l'équilibre est exposée à la figure (IV.2.5). Nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importante.

La densité d'états totale (DOS) de *ZnTe* (zinc blende) à l'équilibre est exposée à la figure (IV.2.6). Nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importante.

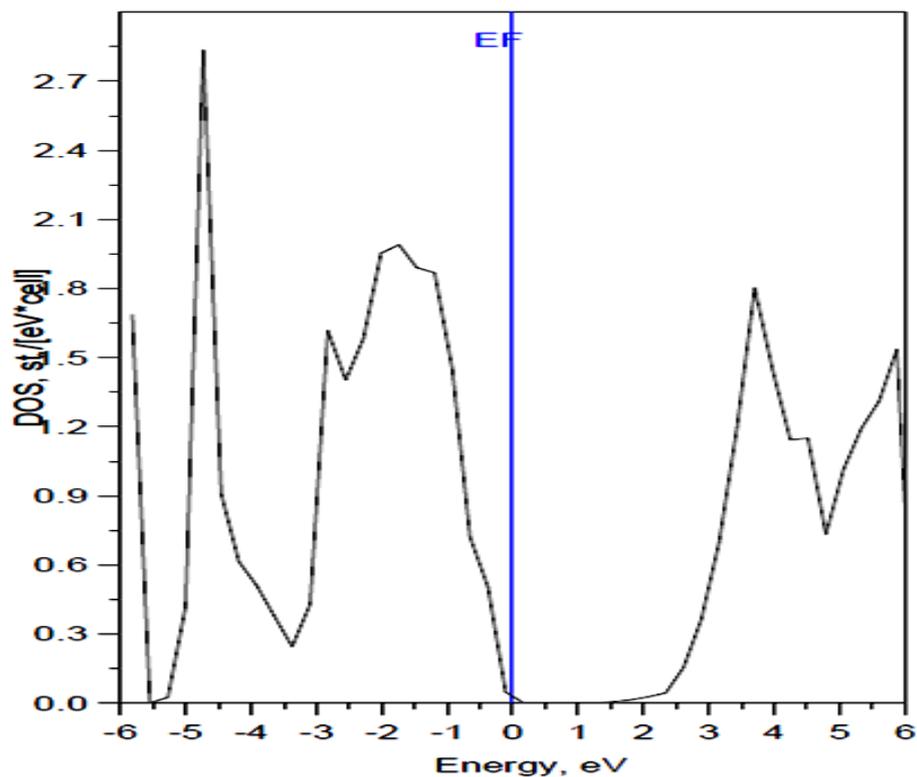


Figure IV.2.4 : Densités d'états électroniques totale pour le composé ZnSe (FP-LMTO). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

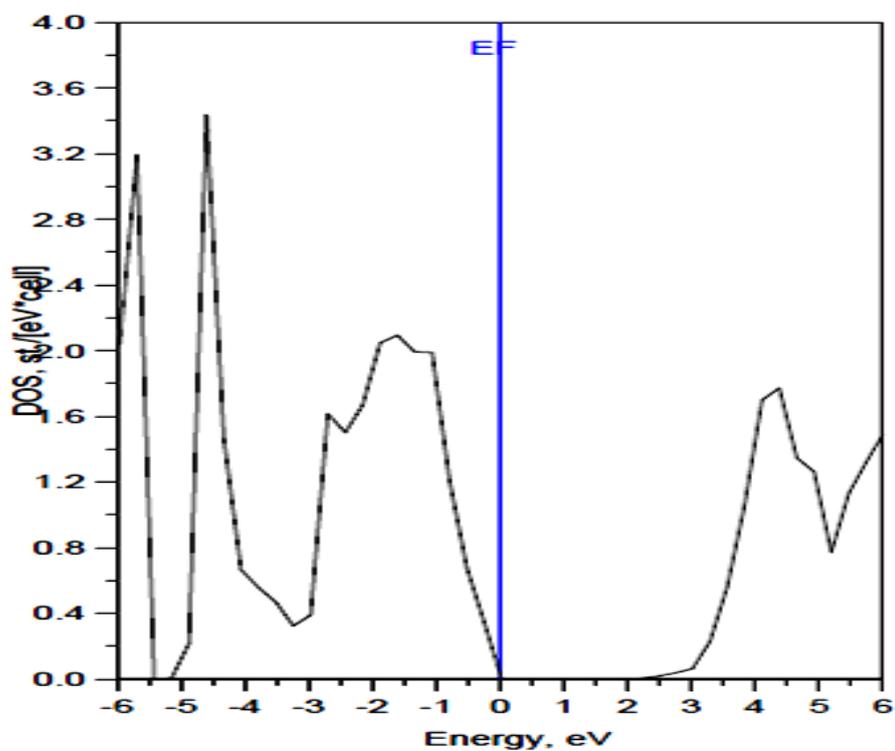


Figure IV.2.5 : Densités d'états électroniques totale pour le composé ZnS (FP-LMTO). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

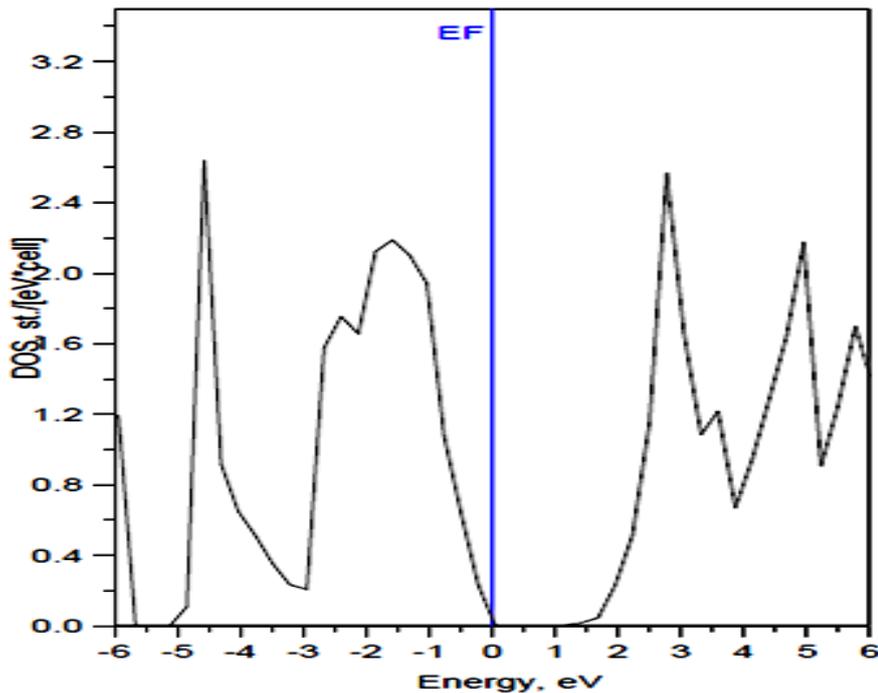


Figure IV.2.6 : Densités d'états électroniques totale pour le composé ZnTe (FP-LMTO). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

CONCLUSION GENERALE :

Au cours de ce mémoire, nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales et électroniques des composés ZnX (X = S ; Se ; Te) étudiés à l'aide d'une méthode quantique. Ainsi nous avons pu mettre en exergue le rôle primordial de la structure zinc blend dans l'étude dynamique. Ce mémoire a permis d'élucider le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW). Les simulations de type *ab-initio* pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Dans les cas les plus délicats, on pourrait même présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation des phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement. Toutes les approches théoriques utilisées jusqu'à présent pour ce type de problème n'étaient qu'empiriques et ne permettaient donc pas d'accéder à des données structurales ou énergétiques suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles. L'utilisation d'une méthode plus fine comme la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui, par ailleurs, a déjà largement démontré ses capacités, est, donc, tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes complexes.

Dans la première partie de ce mémoire nous avons réalisé une série de calculs *ab initio* pour déterminer diverses propriétés des composés (ZnS, ZnSe, ZnTe). Les paramètres de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression qui ont montré une bonne concordance avec les datas expérimentales.

La structure de bandes calculée pour ces composés binaires confirme la nature directe de la bande interdite, montrant ainsi leur utilité dans le domaine photovoltaïque. Nous avons aussi représenté leurs structures de bandes et densité d'états électroniques afin de d'approfondir notre compréhension de la composition chimique de nos composés ioniques. Ce travail représente une petite contribution de notre part, mais puisque le temps qui nous a été donné était court, nous aurions pu nous intéresser à l'étude de la stabilité de nos composés puisqu'ils nous montrent une tendance à se transformer de la phase zinc blend vers d'autres phases sous l'effet de la pression. Comme perspective, puisque ces composés binaires ; que sont nos composés ZnX (X = S, Se, Te) ; présentent un fond d'écran pour des études très complexes telles que les alliages ternaires (comme le $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ ou le $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$), quaternaires (comme le $\text{Be}_x\text{Zn}_y\text{Cd}_{1-x-y}\text{Se}$ ou le BeTe/ZnSe) voir plus ($\text{Be}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Te}/\text{MgSe}$), et cela pour plusieurs familles avec différents espaces de groupe , il serait intéressant de faire une étude systématique du mécanisme de la transition de phase d'un point de vu liaison atomique qui peut être étudié via une analyse très complexe de la densité de charge comme a montré les derniers travaux sur le composé BeO [26].

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] : Khenata R, Bouhemadou A, Sahnoun M, Reshak AliH, altache H, Rabah M. *Comput Mater Sci* 2006;38:29.
- [2] : Luo H, Chandehari K, Green RG, Ruoff AL, Trailand SS, iSalvo FJ. *Phys Rev B* 1995;52:7058.
- [3] : El Haj Hassan F, Akbarzadeh H. *Comput Mater Sci* 2006;53:423.
- [4] : Rached D, Rabah M, Benkhattou N, Khenata R, Soudini B, Al-Douri Y, et al. *Compt Mater Sci* 2006;37:292.
- [5] : Rabah M, Abbar B, Al-Douri Y, Bouhafis B, Sahraoui B. *Mater Sci Eng B* 2003;100:163.
- [6] : Luo H, Chandehari K, Green RG, Ruoff AL, Trailand SS, DiSalvo FJ. *Phys Rev B* 1995;52:7058.
- [7] : Savrasov S, Savrasov D. *Phys Rev B* 1992;46:12181.
- [8] : Savrasov SY. *Phys Rev B* 1996;54:16470.
- [9] : Perdew JP, Wang Y. *Phys Rev B* 1992;46:12947.
- [10] : P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [11] : W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [12] : N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [13] : J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, p 13244, 1992.
- [14] : F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83, 1978, p 1257.
- [15] : Lee BH. *J Appl Phys* 1970;41:2988.
- [16] : Jamieson JC, Demarest HH. *J Phys Chem Solids* 1980;41:903.
- [17] : Casali RA, Christensen NE. *Solid State Commun* 1998; 108:793.
- [18] : O. Madelung, (ed.), *Londolt-Börnstein New Series III, Vol 22* (Springer, Berlin, 1987).
- [19] : H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh. *phys. stat. sol. (b)*, 1–10 (2006).
- [20] : H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, *Phys. Rev. B* **57**, 2257 (1998).

-
- [21] : R.A. Pollak, L. Ley, S.P. Kowalczyk, D.A. Shirley, J. Joannopoulos, D.J. Chadi, M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 29 (1973) 1103; W.D. Grobman, D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 1508.
- [22] : M.Z. Huang, W.Y. Ching, J. Phys. Chem. Solids 46 (1985) 977.
- [23] : A. Benmakhlouf, A. Bechiri, N. Bouarissa, Solid State Electron. 47 (2003) 1335. Fig. 4. Pressure dependence of ϵ' of ZnS, ZnSe and ZnTe. R. Khenata et al. / Computational Materials Science 38 (2006) 29–38 37
- [24] : J.R. Cheliokowsky, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 14 (1976) 556.
- [25] : C.S. Wang, B.M. Klein, Phys. Rev. B 24 (1981) 3393.
- [26] : J. Contreras-Garcia, A. M. Pendas, J. M. Recio, J. Phys. Chem. B. 112, 9787 (2008).

