



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE
ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE L'AABI TEBESSI TEBESSA

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DES SCINCES DE LA NATURE
ET DE LA VIE

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MASTER EN PHYSIQUE

SPECIALITE: SCIENCES DES MATERIAUX

THEME



ÉTUDE DE L'EFFET DE L'OXYGÈNE SUR
LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU SÉLÉNIUM

PAR :
MAAMRI SABER
ABIDI EL-HADJ

Devant le jury:

Président : Pr. Boumali Abdelmalek

Rapporteur : Pr. Benkhedir Mohammed Loufii

Examineur : Dr. Chaouche Yassine

Dédicaces

A mon très cher père .

Ma très chère mère qui m'a soutenue durant toute ma formation .

Je dédie ce travail à :

A toute ma famille .

A tous mes amis .

الملخص:

خلال هذا العمل قمنا باستعمال تقريب الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW), التي تعتمد على نظرية دالية الكثافة (DFT) من اجل حساب الخصائص الإلكترونية ل Se-O مثل كثافة الحالات, بالإضافة إلى حساب الخصائص البصرية المتمثلة في α و ϵ_1 و ϵ_2 . قمنا بحساب الخصائص في اطار تقريب التدرج المعمم للجهد GGA.

النتائج المتحصل عليها الخاصة ب Se-O تمت مقارنتها بنتائج ال Se , و ذلك لتحديد تأثير الأكسجين على الخصائص الإلكترونية و البصرية لل Se. أهم النتائج هي ظهور مستويين طاقيين للعيوب متموضعين في العصابة الممنوعة هذين العيبين يحددان الخصائص الجديدة ل Se-O و قد تم التفسير علي هذا اساس.

الكلمات المفتاحية : السيلينيوم اللابلوري a-Se , السيلينيوم الثلاثي t-Se , الحالات المتموضعة , الحالات الممتدة , GGA , FP- LAPW , DFT

Résumé

Durant cette recherche, on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées, qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer la propriété électronique du Se-O telle que la densité d'état. De plus on a calculé aussi les propriétés optiques concernant α, ϵ_1 et ϵ_2 .

Le calcul est fait en utilisant Le potentiel d'échange et de corrélation dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA. Les résultats obtenus de Se-O ont été comparé avec celle du Se pour déterminé les effets de l'oxygène sur le Se. L'oxygène a introduit deux niveaux énergétiques de défauts localisés dans la bande interdite. Les résultats calculés sont expliqués à base de ces défauts.

Mots-clés : Sélénium amorphe a-Se, Sélénium trigonale t-Se , Les états localisés , Les états étendues , FP-LAPW,GGA,DFT.

Abstract

In this research, we have used full potential linearized augmented plane waves approach (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) to calculate electronic properties of Se-O including density of states . In addition we have calculated optical properties such as α , ϵ_1 and ϵ_2 .The calculations are done using the exchange and correlation potential in the frame of Generalized gradient approximation GGA. The obtained results of Se-O is compared with those of Se to determine the effects of oxygen on Se. the main found result is that O introduced two energetic levels of defects localized in the band gap. The calculated results are explained using these defect levels.

Key words: Amorphous Selenium a-Se , Trigonal Selenium t-Se , Localized states ,Extended states , FP-LAPW,GGA,DFT.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

a-Se	Sélénium amorphe
t-Se	Sélénium trigonal
ϵ_1	Partie réelle des constantes diélectriques
ϵ_2	Partie imaginaire des constantes diélectriques
c	Direction de la chaîne
Se_γ	Structure hexagonale
Se_α	Sélénium monoclinique
α	Coefficient d'absorption
μ	La mobilité des porteurs de charges
E_C	Bande de conduction
E_V	Bande de valence
D- et D+	Les niveaux de défauts chargés
KS	Kohn et Sham
DOS	La densité d'états
PDOS	La densité d'états partielle
E	Le champs électrique
E_g	L'énergie de gap
ρ	La densité électronique
U_{eff}	potentiel effectif
F_{HK}	La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn
V_{xc}	Potentiel d'échange et de corrélation
LDA	Approximation de la densité locale
η	Porteur de charge
Ψ_{HF}	Fonction d'onde poly-électronique
GGA	Generalized Gradient Approximations (approximation du gradient généralisé)
DFT	Density Functional Theory (La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité)
ppm	Particule par million

TABLE DES FIGURES

Figures	Titre	Page
CHAPITRE : 01		
Figure 1-1	<i>Structure hexagonale de sélénium pure (à la gauche de la figure) et la structure monoclinique de sélénium phase β (le droit de la figure)</i>	02
Figure 1-2	<i>Le modèle de chaîne aléatoire de la structure de α-Se montrant des régions localisées en forme d'anneau et en forme de chaîne</i>	03
Figure 1-3	<i>La densité des états dans le t-Se calculer en utilisant la DFT</i>	04
Figure 1-4	<i>La densité d'état dans la bande de gap de α-Se de duit dans ce travail(ligne continue),et comme proposé par Abkowitz(ligne discontinue).La position des états profond peut être fixé uniquement avec des approximations.</i>	06
Figure 1-5	<i>Coefficient d'absorption α de trigonal Se à 20 k</i>	07
Figure 1-6	<i>La partie imaginaire du constante diélectrique (ϵ_2)de Se trigonal à 300 k</i>	08
Figure 1-7	<i>La partie réelle du constante diélectrique (ϵ_1) de Se trigonal à 300 k</i>	08
Figure 1-8	<i>La partie réelle du constante diélectrique (ϵ_1) de Se trigonal à 20 k</i>	09
Figure 1-9	<i>La partie imaginaire du constante diélectrique (ϵ_2) de Se trigonal à 20 k</i>	09
Figure 1-10	<i>Structure et énergie des configurations de liaison simples pour les atomes Se. Les lignes droites représentent les orbitales de liaison, les lobes représentent les orbitales à paire unique (non liées) et les cercles représentent les orbitales anti-liantes. L'énergie d'une paire isolée est considérée comme l'énergie nulle</i>	11
Figure 1-11	<i>Illustration de la structure Se-adétaillant un défaut IVAP</i>	12

TABLE DES FIGURES

CHAPITRE : 02		
Figure 2-1	<i>Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » S et une région</i>	25
Figure 2-2	<i>Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité</i>	31
CHAPITRE : 03		
Figure 3-1	<i>�nergie totale en fonction du volume.</i>	34
Figure 3-2	<i>La densité d'état partiel du Se et Se-O , l'atome Se et O .</i>	35
Figure 3-3	<i>La densité des �tats dans le SeO calculé en utilisant la DFT</i>	36
Figure 3-4	<i>Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le Se et Se-O.</i>	38
Figure 3-5	<i>Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'énergie pour le Se et Se-O.</i>	39
Figure 3-6	<i>Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le Se et Se-O.</i>	40
Figure 3-7	<i>Présentation typique d'un seuil d'absorption pour le Se et SeO</i>	41
Figure 3-8	<i>Courbes de Tauc de SE et Se-O.</i>	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
CHAPITRE : 03		
<i>Tableau 3-1</i>	<i>propriétés structurales du Se et SeO[2]</i>	34

TABLE DES MATIERES

DEDICACES	I
المخلص	II
RÉSUMÉ	II
ABSTRACT	III
LISTE DES ABRÉVIATIONS	IV
TABLE DES FIGURES	V , VI
LISTE DES TABLEAUX	VII
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1:LES PROPRIETES OPTIQUE ET ELECTRONIQUES DU a-Se et t-Se	
1-1 Microstructure de sélénium	2
1-2 Propriété Électronique	2
1-2-1 Propriété électronique de t-Se	4
1-2-2 Propriétés électroniques de a-Se.....	4
1-3 Les Propriétés optiques.....	6
1-3-1 Propriétés optiques de t-Se	6
1-3-1-1 L'absorption	6
1-3-1-2 Les composantes de la constante diélectrique ϵ_1 et ϵ_2	7
1-3-3 Propriétés optiques de a-Se	10
1-4 Défauts dans a-Se	11
CHAPITRE 2 : LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)	
2-1 Introduction	14
2-2 Équation de Schrödinger	14

2-3	La densité électronique	15
2-4	Approximation de Born-Oppenheimer (Approximation adiabatique)	16
2-5	L'approche de Hartree	16
2-6	Approximation de Hartree-Fock	18
2-7	Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
2-8	Théorème de Hohenberg et Kohn	19
2-9	Équation de Kohn et Sham	20
2-10	Fonctionnelle d'échange-corrélation	22
2-10-1	Approximation de la densité locale (LDA)	22
2-10-2	Approximation des gradients généralisés GGA	23
2-11	Solution de l'équation de Kohn-Sham	23
2-12	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	25
2-12-1	Méthode APW	25
2-12-2	Principe De La Méthode Fp-Lapw	27
2-12-3	La structure de la fonction vectorielle	27
2-12-4	Les fonctions vectorielles non-relativistes	28
2-12-5	Détermination des potentielles	29
2-12-6	Le programme Wien2K	29
CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSION		
3-1	Étude structurale	33
3-2	Les densités d'états (DOS)	35
3-3	Les propriétés optiques	37
3-3-1	La constante diélectrique	37
3-3-2	L'indice de réfraction	40
3-3-3	Le coefficient d'absorption	41
Conclusion Général		

CHAPITRE 01
LES PROPRIETES OPTIQUE
ET ELECTRONIQUES DU
a-SE ET t-SE

Introduction générale :

Le sélénium est l'élément numéro **34** dans la classification périodique des éléments. Il est le plus ancien semi-conducteur traité par les Physiciens [1]. Ce semi-conducteur a fait la fortune de la multinationale XEROX par ses applications dans la reprographie (les machines photocopieuses). Cependant, le sélénium a été remplacée par d'autres semi-conducteurs tel que le silicium et les semi-conducteurs organiques dans cette application [2]. Le Sélénium montre une sensibilité photoélectrique importante dans le domaine des rayons X [2], et vue la facilité de préparer des couches minces de ce semi-conducteur, il est devenu un candidat de choix pour la fabrication de détecteurs numériques pour l'imagerie par rayons X et pour son utilisation comme partie sensible dans les tubes vidéo de haute sensibilité (HARPICON) [3] et le Sélénium à des autres applications dans l'électro-photographie , comme redresseurs, cellules photo-électriques , polariseurs de lumière. De ce fait le sélénium a renoué avec l'importance technologique et attire, à ce jour, l'intérêt des physiciens. Malgré que le sélénium est un très ancien semi-conducteur étudié, beaucoup de ses propriétés restent incomprises [4] aussi il est considéré comme un matériau prototype pour étudier les matériaux désordonnés. L'effet de l'ajout de l'Arsenic et du Chlore sur les propriétés électroniques des couches minces de Se amorphe, sont bien étudié dans notre laboratoire et dans d'autres. Ces études ont conduit à cerner tous les effets de ces ajouts. Cependant, durant la préparation des couches minces de Se, une contamination par l'oxygène de ces couches est très probable. Des études expérimentales ont été menés sur l'effet d'ajout d'oxygène, dans l'ordre du ppm, sur la mobilité et le temps de vie des porteurs de charges et ont donnés des résultats plus au moins contradictoires mais avec la certitude de l'existence d'effets de l'oxygène sur ces propriétés. Ainsi on se propose dans ce travail à étudier l'effet de l'oxygène comme impureté dans le sélénium. Dans ce qui suit de ce chapitre on étale une étude bibliographique de ce thème.

Chapitre 1

Les propriétés optique et électroniques du a-Se et t-Se

Pour déterminer les effets de l'oxygène sur les propriétés optiques et électroniques du Sélénium il faut connaître bien la structure de bande et calculé les constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 et les coefficients d'absorption α . Cette connaissance nécessite l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1-1 Microstructure de sélénium :

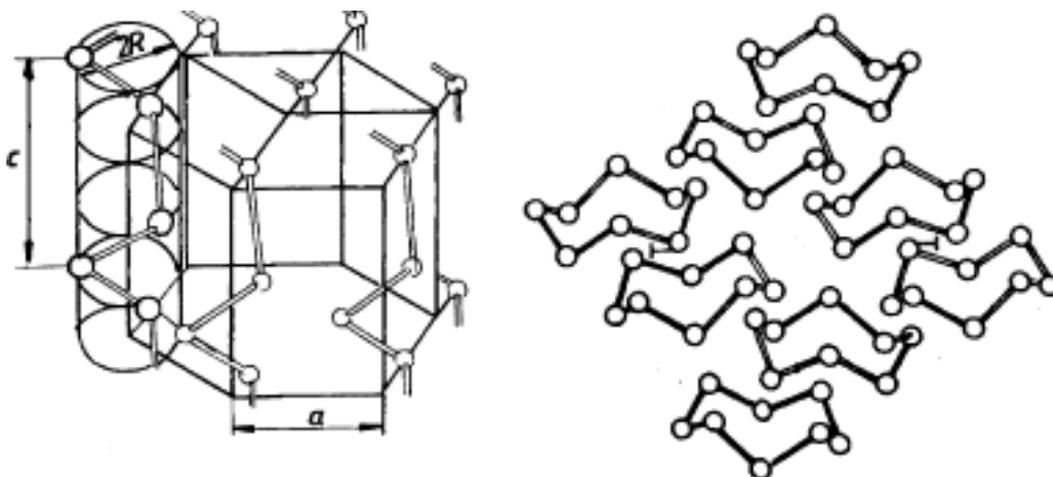


Figure 1-1 : Structure hexagonale de sélénium pure (à la gauche de la figure) et la structure monoclinique de sélénium phase β (le droit de la figure).

Le sélénium se cristallise en cinq formes [5]. Les plus importantes de ces formes sont: La structure hexagonale et la structure monoclinique. La structure hexagonale, notée $Se\gamma$, est la structure la plus stable, cette structure est définie par des chaînes parallèles sous forme spirale, comme le montre la Figure 1-12, où chaque atome possède deux plus proches voisins de la même chaîne situés à une distance comprise entre $2,30 \text{ \AA}$ et $2,37 \text{ \AA}$ et quatre plus proches voisins du deuxième ordre appartenant aux autres chaînes situées à une distance entre $3,42 \text{ \AA}$ et $3,48 \text{ \AA}$. L'interaction inter-

chaines est de type Van der Waals. Les liaisons dans la même chaîne sont covalentes ce qui explique les effets anisotropes du sélénium trigonal. En Outre la maille élémentaire dans cette structure est formée de trois atomes dont les Paramètres du réseau, à 18° C, sont : $a = 4,3544 \text{ \AA}$; $c = 4,9496 \text{ \AA}$; $c/a = 1,1367 \text{ \AA}$ [6]. L'angle de la bonde est (103.7 ± 0.2)

Le sélénium monoclinique a deux formes, nommées α et β . Le Se_{α} est composé de 8 atomes n'existe pas dans des anneaux planes comme représente dans la figure 1-1 droite. Les atomes de sélénium sont situés aux coins de deux carrées superposés, le premier carré est tourné de (45°) et déplacé le long de normal au plan par rapport à l'autre carré.

Les paramètres de la maille sont : $a=9.054 \text{ \AA}$, $b=9.083 \text{ \AA}$, $c=11.601 \text{ \AA}$ et $\beta= 90.49^\circ$. Le signe de l'angle dièdre du sélénium est alternatif dans le même annaux et égal a $(105.7 \pm 1.6)^\circ$ cette valeur est proche de Se_{γ} qui a la valeur $(101^\circ.3 \pm 3^\circ.2)$. [7]. Le Se_{β} est différent de Se_{α} dans remplissage des annaux .

Il a été supposé que a-Se est composé de mélanges d'anneaux de 6 et de 8 atomes et de chaînes, avec un ratio non défini [8, 9]. En utilisant la spectroscopie infra-rouge Lucovsky [10] a proposé que a-Se est composé d'unités constitués de segments de chaînes liés à des fragments d'anneaux. Les segments de chaînes sont caractérisés par une succession de même signe de l'angle dièdre, alors que les fragments d'anneaux sont caractérisés par une alternance de signe de l'angle dièdre.

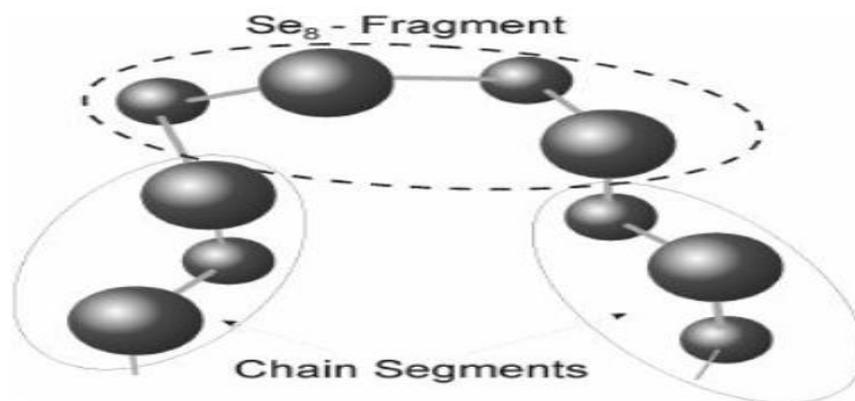


Figure 1-2 : Le modèle de chaîne aléatoire de la structure de a-Se montrant des régions localisées en forme d'anneau et en forme de chaîne [11] .

1-2 Propriété électronique:

1-2-1 Propriété électronique de t-Se :

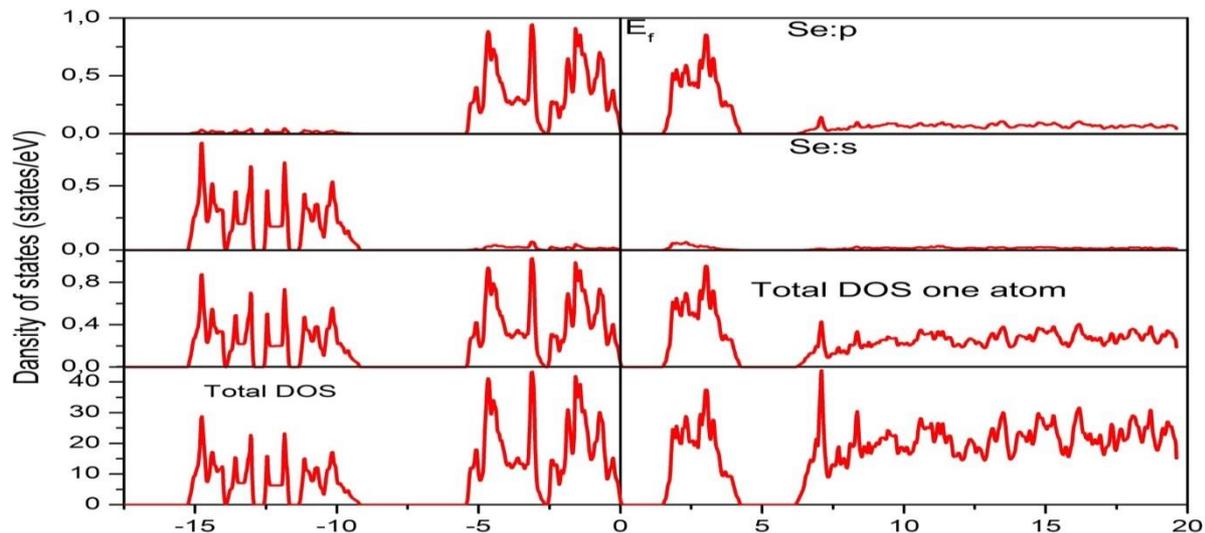


Figure 1-3 : La densité des états dans le t-Se calculer en utilisant la DFT

Les bandes profondes sont formés essentiellement par les états s qui s'étalent de moins de -15 eV jusqu'à -8 eV. La bande de valence, quant à elle, se compose des états p tels que les états p liant (σ) forment le bas de la bande de valence et les états p non-liants forment le haut de la bande de valence. Les états p anti-liants (sigma star) forment la plus grande part de la bande de conduction qui s'étale sur une largeur énergétique de 5 eV. L'énergie de gap calculer par DFT de t-Se est proche de 1 eV, cette valeur est sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale de 1.85 eV [3].

1-2-2 Propriétés électroniques de a-Se:

La mobilité noté μ relie la vitesse moyenne d'un porteur de charge électrique du milieu au champ électrique qu'il subit via la relation $v_d = \mu E$ [16]. Comme dans le cas des autres chalcogénures, les trous sont les porteurs de charges les plus mobiles dans a-Se [17,18], leur mobilité, est environ 30 fois plus que la mobilité des électrons. A basse température, la mobilité des trous dépend du champ électrique appliqué alors que celle des électrons ne dépend pas du champ électrique appliqué [19]. Il est bien connu que la densité des états localisés dans le gap du a-Se (DOS) est la clé pour comprendre les propriétés électriques de transport des matériaux amorphes. Pour le a-Se deux modèles existent, le premier celui proposé par Abkowitz [20] qui se compose en plus des queues de

bandes de forme exponentiels dans un gap de 2.2 eV deux paires de niveau de défauts. La première paire se forme de deux niveau énergétique, reliés à des centres de défauts chargés, le premier à 0.26 eV en haut de la bande de valence et le deuxième à 0.36 eV au bas de la bande de conduction. Ces positions ne sont pas situées à $0.25E_g$ des bords des bandes comme prédit qualitativement [21]. La deuxième paire se forme de deux niveaux profonds et électriquement neutres au voisinage du niveau de Fermi. Le deuxième modèle est proposé par Benkheldir [22] dans ce model la DOS se compose de deux défauts neutres peu profonds, qui se caractérisent par une fréquence de tentatives d'échappement faible par rapport à celle des défauts chargés D^+ et D^- , (à 0.3 eV au-dessous de EC et à 0.2 eV au-dessus de EV). Et de deux niveaux de défauts chargés D^- et D^+ sont positionnés à environ 0.45 eV au-dessus de EV et à 0.53 eV sous EC respectivement. Des pièges profonds à électrons et à trous situés au voisinage du niveau de Fermi ont été déduit à basse température, à partir des mesures de la photoconductivité en régime permanent. La figure 1-2 montre schématiquement les deux model.

On peut donc dire que les défauts natifs dans le sélénium ne peuvent donner que ces trois niveaux d'énergie localisés dans le gap. Les origines physiques de ces défauts sont brièvement discutées dans le paragraphe précédent. [23-25],mais la configuration atomique actuelle de défauts chargés reste dans le doute (Durant la préparation du sélénium massif ou en couches minces on ne peut pas éviter la présence de l'oxygène ou d'autres impuretés comme des métaux ou le carbone qui rentre dans la composition du matériau intentionnellement. D'ailleurs on trouve des études expérimentales qui essaye de dépister l'effet de impuretés [26]. Il est aussi à noter que des études sur les propriétés physiques du dioxyde de sélénium SeO_2 ont été mené [27] on peut résumer ces études comme suit :

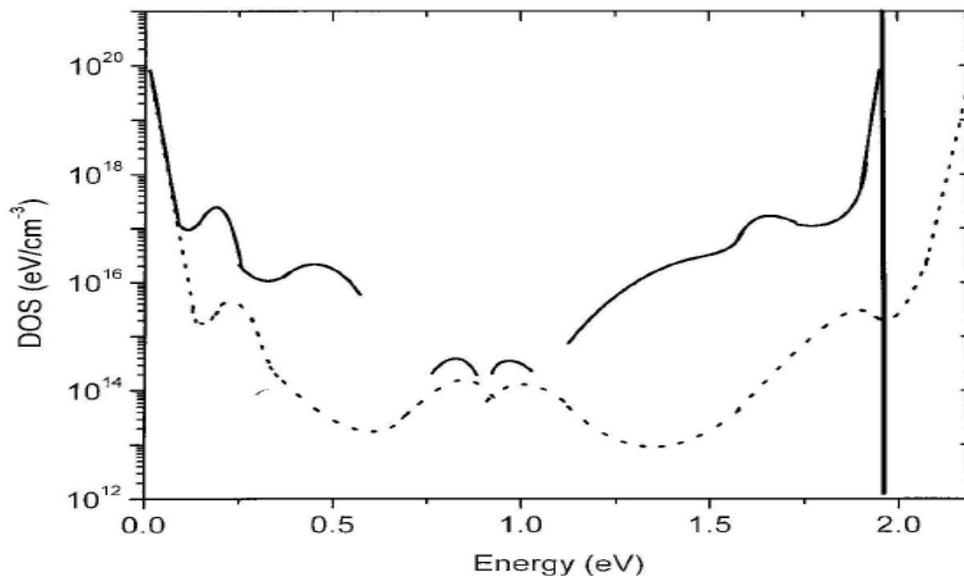


Figure 1-4 : la densité d'état dans la bande de gap de a-Se de duit dans ce travail(ligne continue),et comme proposé par Abkowitz (ligne discontinue) .La position des états profond peut être fixé uniquement avec des approximations .

1-3 Les Propriétés optiques :

1-3-1 Propriétés optiques de t-Se :

A base des résultats expérimentaux, la réflectivité, les propriétés optiques du t-Se ont été calculés, à savoir les deux composantes de la constante diélectrique ϵ_1 et ϵ_2 et le coefficient d'absorption, suivant les deux directions, parallèle et perpendiculaire à la direction c ($E \perp c$ et $E \parallel c$) ou E est les champs électriques de l'onde électromagnétique) . Les mesures ont été faites à 20 k et 300 k. ces résultats expérimentaux peuvent être une référence pour la comparaison dans notre étude afin d'élucider les effets de l'oxygène comme défaut dans la structure.

1-3-1-1 L'absorption :

Le spectre d'absorption expérimental du t-Se est présenté dans la figure 1-12 pour les deux modes de polarisation à 20°k. La ligne discontinue montre le spectre d'absorption pour la polarisation $E \perp c$ et la ligne solide montre le spectre d'absorption pour la polarisation $E \parallel c$. il est claire que le gap

optique est à peu près 2eV pour les deux polarisations et qu'il y a deux pics principales d'absorption, le premier à 2.5 eV et le deuxième à 4 eV. Les variations de l'absorption peuvent être expliquées ultérieurement en se basant sur les résultats de calculs par la méthode DFT.

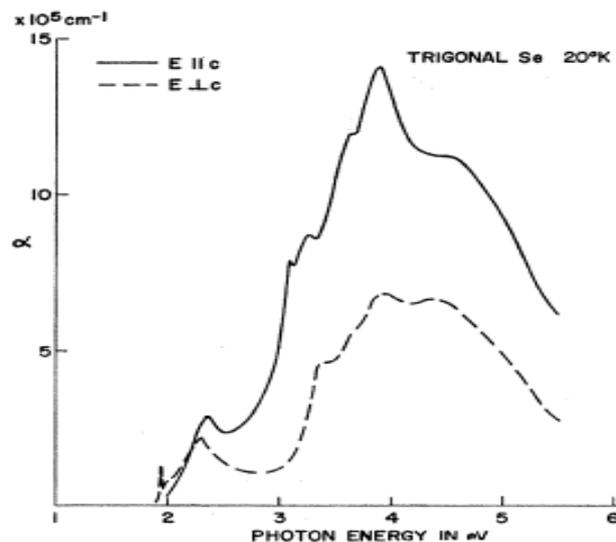


Figure 1-5 : coefficient d'absorption α de trigonal Se à 20 K.

1-3-1-2 Les composantes de la constante diélectrique ϵ_1 et ϵ_2 :

Les figures 1-8, 1-9, 1-10 et 1-11 représentent les parties réelle et imaginaire des constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 respectivement. ϵ_1 et ϵ_2 ont été calculés en utilisant l'analyse de Kramers-Kronig. À partir des valeurs de ϵ_1 et ϵ_2 on peut calculer la partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction en utilisant les formules :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2$$

$$\epsilon_2 = 2nk$$

$$\alpha = 4\pi k/\lambda$$

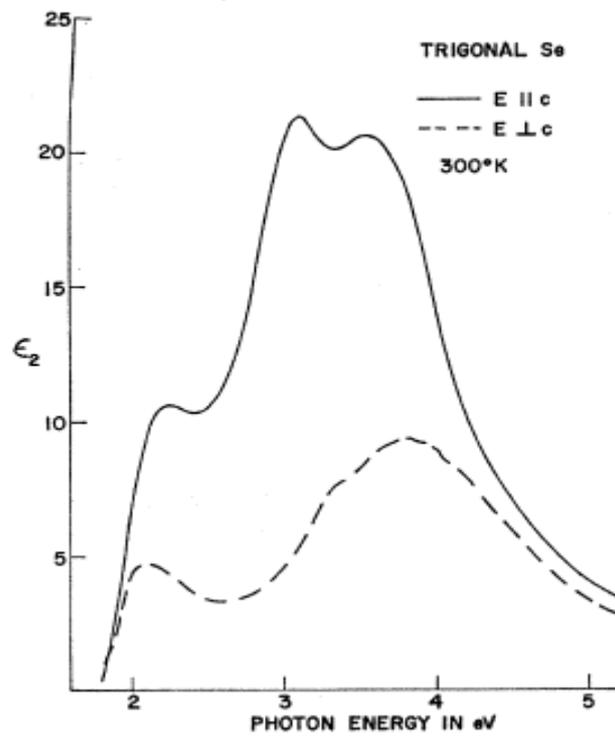


Figure 1-6 : la partie imaginaire du constante diélectrique (ϵ_2) de Se trigonal à 300° k .

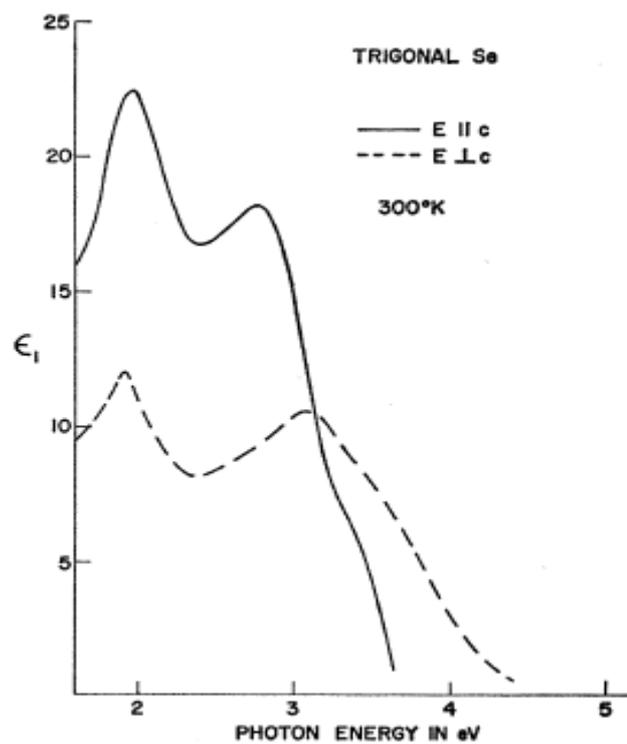


Figure 1-7 : la partie réelle du constante diélectrique (ϵ_1) de Se trigonal à 300° k .

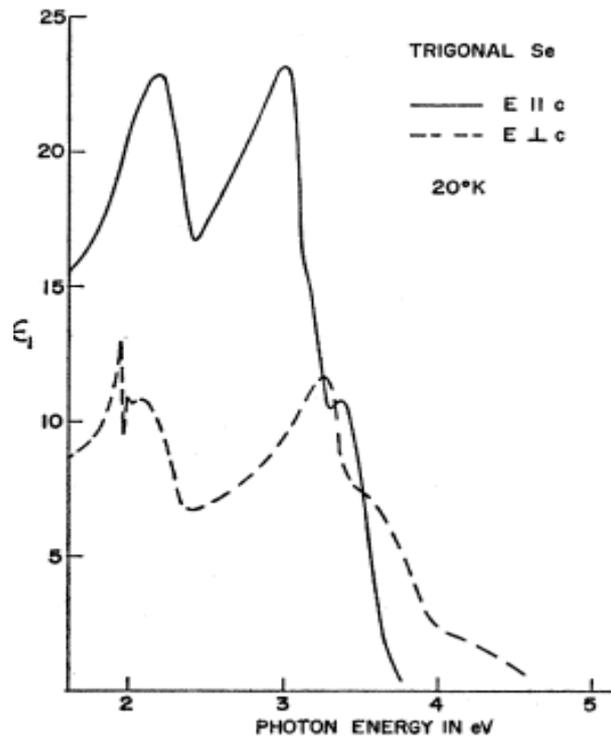


Figure 1-8 : la partie réelle du constante diélectrique (ϵ_1) de Se trigonal à 20° k .

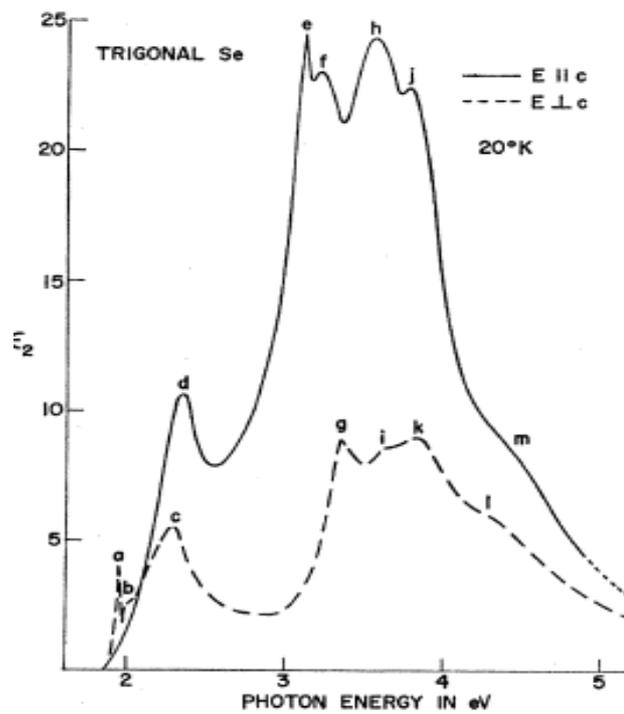


Figure 1-9 : la partie imaginaire du constante diélectrique (ϵ_2) de Se trigonal à 20 k .

1-3-3 Propriétés optiques de a-Se :

Le gap optique de a-Se est égale à 2eV [28,29], et la queue d'Urbach de a-Se, c'est-à-dire la variation exponentielle de coefficient d'absorption optique dans des valeurs basses de l'absorption, Le gap optique de Se a une largeur caractéristique de 60 meV à la température ambiante en couche mince ou à l'état massive [16]. a-Se est différent des autres calchogénures à cause de son absorption optique linéaire à une haute énergie de photon [29]. Cependant, le calcul des transitions optiques dans les calchogénures, basé sur l'élément de matrice dipolaire constant au lieu de l'élément constant de la matrice du [30] montre que l'absorption optique de a-Se à des hautes énergies de photon s'adapte avec la même loi de puissance $(\alpha E)^{1/2} \approx E - E_g$ comme les autres calchogénures. L'énergie de gap de a-Se dépend de la température. Elle change entre 1.95 eV à la température ambiante et plus que 2.1 eV à la température de nitrogène liquide [28].

L'effet de photodarkening, qui est un décroissement de l'énergie de gap du matériau causé par irradiation par des photons, était observé dans a-Se [31] à une basse température (moins de 77°K), mais se blanchit à une température ambiante. Comme avec les changements photo-induits dans les calchogénures, il y a plus qu'un modèle qui tente d'expliquer l'effet. Nagels [31] a interprété le photodarkening dans le a-Se comme due à la formation du défaut intrinsèque dans les états qui est à cause de la distorsion de l'angle dièdre, un modèle qui a été introduit par Wong et al [32]. Le même modèle a été utilisé par Koughia et al. Pour interpréter un défaut peu profond observé.

Dans le Sélénium l'efficacité de génération quantique des porteurs de charge (η), c'est-à-dire le nombre de paires d'électron-trou créées par les photons absorbés et qui participent dans le photo-courant, est une fonction de l'énergie et du champ appliqué.

1-4 Défauts dans a-Se :

Dans les chalcogénures amorphes il existe des défauts intrinsèques liées au nombre de coordination des atomes du calchogène. En effet, des atomes calchogènes sont sous ou sur-coordonnés. Plusieurs configurations de liaison pour un atome de Se peuvent être identifiées et sont représentées sur la figure 1-13. Le double coordonné Se_2^0 est l'état de liaison d'énergie le plus bas, et est la liaison de structure normale du solide. Le défaut électriquement neutre le plus bas, l'atome

coordonné trois fois Se_3^0 , a trois électrons de valence dans les états de liaison et un électron dans un état anti-liaison. Un autre défaut neutre Se_1^0 , l'extrémité de chaîne coordonnée séparément, possède trois électrons de valence dans des états non liants et un électron disponible pour la liaison [33].

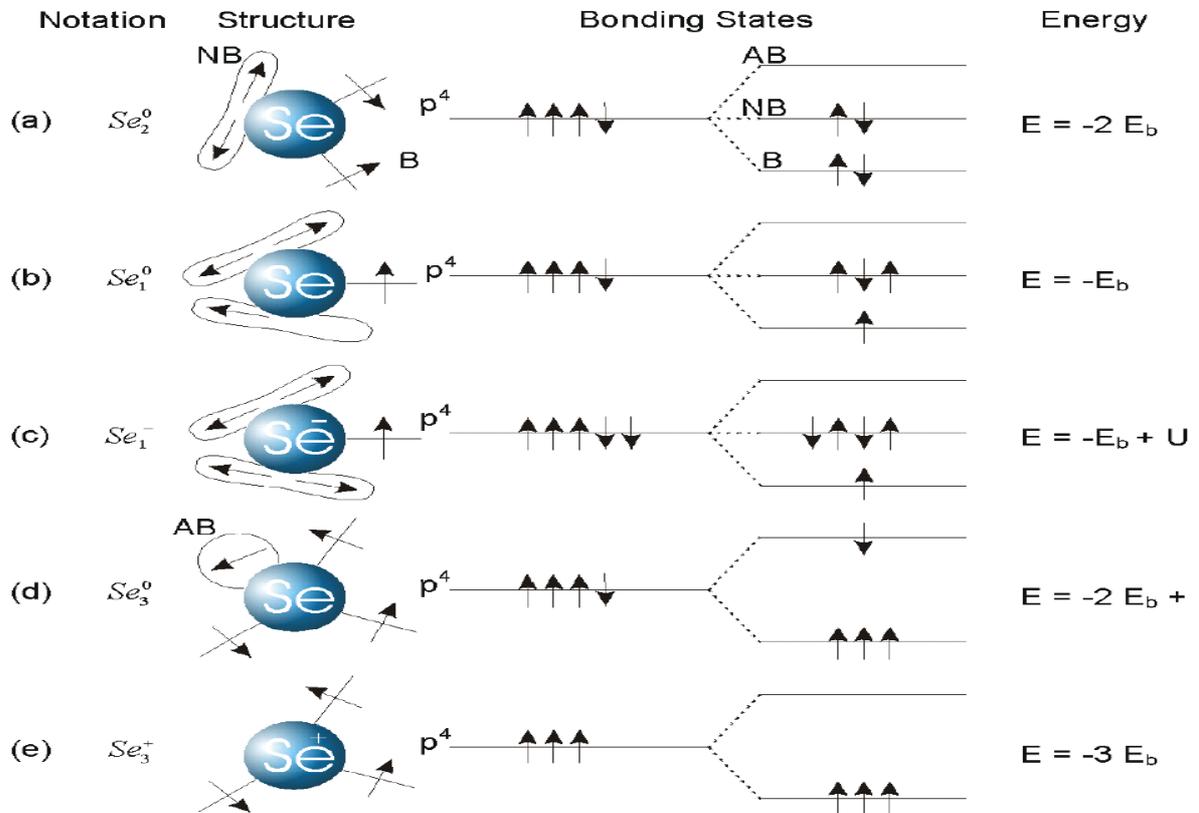


Figure 1-10 : Structure et énergie des configurations de liaison simples pour les atomes Se. Les lignes droites représentent les orbitales de liaison, les lobes représentent les orbitales à paire unique (non liées) et les cercles représentent les orbitales anti-liantes. L'énergie d'une paire isolée est considérée comme l'énergie nulle [33].

L'absence d'un signal détectable de résonance de spin électronique (ESR) indique qu'il n'y a pas de liaisons non appariées (pendantes) dans la structure a-Se [34]. Cela suggère qu'il y a très peu de ces défauts neutres. Cependant, on pense qu'il y a une grande concentration ($10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) de défauts structuraux chargés (VAP). Ces défauts sont indiqués sur la figure III-4 en tant que Se_1^- et Se_3^+ [35]. Ces types de défauts sont prédominants parce que la formation d'une paire diamagnétique

de centres de VAP chargés sous et sur-coordonnés est énergétiquement plus favorable que la formation de défauts singulièrement ou triplement coordonnés, Se_1^0 et Se_3^0 .

La figure 1-15 est une représentation schématique d'une structure a-Se typique avec un centre IVAP et illustre le défaut d'énergie le plus bas dans les verres de calchogène.

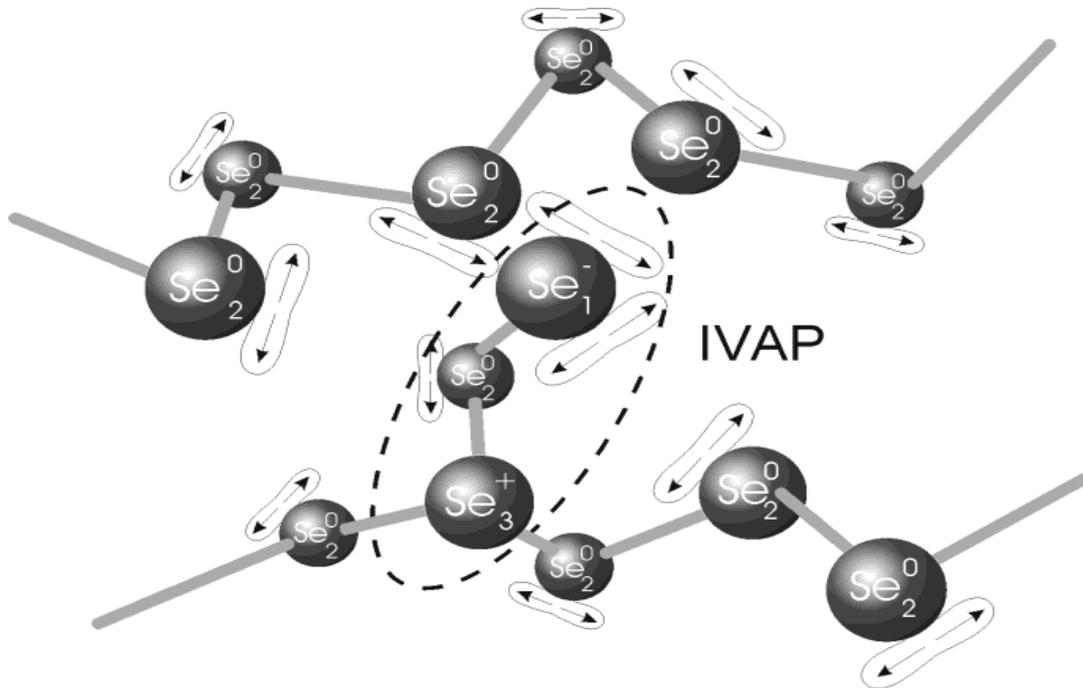


Figure 1-11 : Illustration de la structure Se-adéaillant un défaut IVAP [13].

De nombreuses propriétés photo-électriques de a-Se et de ses alliages peuvent être expliquées qualitativement en utilisant des concepts basés sur les défauts de type VAP et IVAP. La physique de ces processus a été largement discutée dans la littérature [28,35]. Leur existence et les réactions de défauts possibles qui peuvent se produire dans la structure ont conduit à beaucoup de prédictions importantes et beaucoup de perspicacité dans le comportement des semi-conducteurs calchogènes.

- [1] M. Aida, A. Attaf, M. Benkhedir, The optical properties of sputtered amorphous silicon nitride films: effect of RF power, *Philosophical Magazine B*, 73 (1996) 339-347.
- [2] N. Qamhieh, M. Benkhedir, M. Brinza, J. Willekens, G. Adriaenssens, Steady-state photoconductivity in amorphous selenium glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (2004) 3827.
- [3] S. Kasap, C. Juhasz, Time-of-flight drift mobility measurements on chlorine-doped amorphous selenium films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 18 (1985) 703.
- [4] S. O. Kasap and J. R. Rowlands, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.* 11(2000) 179.
- [5] Mihai A. Popescu *Non-Crystalline Chalcogenides* (Kluwver Academic Publishers,2000).
- [6] Mihai A. Popescu *Non-Crystalline Chalcogenides* (Kluwver Academic Publishers, 2000).
- [7] M. Kastner, D. Adler, and H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 1504.
- [8] H. Richter. *J. Non-Cryst. Solids* 8-10 (1972) 388.
- [9] R.Kaplow. T. A. Rowe. B. L. Averbach. *Phys. Rev.* 168, (1968) 1068.
- [10] G. Lucovsky, in *The physics of selenium and tellurium*, Ed by E. Gerlach and P. Grosse, (Springer Verlag, Berlin, 1979) 210.
- [11] Mihai A. Popescu *Non-Crystalline Chalcogenides* (Kluwer Academic.
- [12] J. Mort, *Phys. Rev. Lett.* 18 (1967) 540.
- [13] L. Tichy, H. Ticha, P. Nagels, E. Sleek and R. Cellarets, *Materials Letters* 26 (1996) 279-283.
- [14] E. A. Davis, *J. Non-Cryst. Solids* 4 (1970) 107.
- [15] B. Vanhuysse, W. Grevendonk, G. J. Adriaenssens and J. Dauwen, *Phys. Rev. B* 35 (1987)9298. [16]J.P.MATHIEU, *physique des semi-conducteur et composant électronique*, Masson,1998 Publishers 2000).
- [17] W. E. Spear, *J. Phys. Chem. Solids* 21 (1961) 110.
- [18] Kasap S. O. and Juhasz S., *J. Phys. D, Appl. Phys.* 18, (1985), 703.
- [19] Monroe D., *Solid State Commun.* 60, (1986), 435.
- [20] Benkhedir M. L., *Thèse de Doctorat, Université de Leuven* (2006).
- [21] Elliott S. R. and Tikhomirov V. K., *J. Non-Cryst. Solids* 198, (1996), 669.
- [22] C. Main, and A. E. Owen, in "Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors", edited by P. G. Le Comber and J. Mort (Academic Press, 1973) p. 527.
- [23] M. Kastner, D. Adler, and H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 1504.
- [24] R. A. Street, in "Electronic Phenomena in Non-Crystalline Semiconductors" (Proceeding of ICALS 6, Part A), edited by B. T. Kolomiets (Nauka,1976) p. 116.
- [25] G. J. Adriaenssens, *Phil. Mag. B* 62, (1990) 79.
- [26] R. Kaplow. T. A. Rowe. B. L. Averbach. *Phys. Rev.* 168, (1968) 1068.
- [27] E. A. Davis, *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semi-conductors*, Eds. P. G. L. Le comber, J. Mort, (Academic press, N. London, 1973) p. 444.
- [28] L. Tichy, H. Ticha, P. Nagels, E. Sleek and R. Callaerts, *Materials Letters* 26 (1996) 279-283.
- [29] E. A. Davis, *J. Non-Cryst. Solids* 4 (1970) 107.
- [30] B. Vanhuysse, W. Grevendonk, G. J. Adriaenssens and J. Dauwen, *Phys. Rev. B* 35 (1987)9298.
- [31] P. Nagels, in *Physics and Applications of Non-Crystalline Semi-conductors in Optoelectronics*, Eds. A. Andriesh and M. Bertolotti, Kluwer, Dordrecht, (The Netherlands 1997) p. 109.
- [32] C. K. Wong, G. Lukovsky and J. Bernholc, *J. Non-Cryst. Solids* 97-98 (1987) 1171.
- [33] W. E. Spear, *Proc. Phys. Soc. B* 70 (1957) 669.
- [34] S. O. Kasap and C. Juhasz, *J. Phys. D* 18 (1985) 703.
- [35] Seynhaeve G., *Ph.D. thesis, K. U. Leuven* (1989).

CHAPITRE 02
LA THEORIE DE LA
FONCTIONNELLE DE LA
DENSITE (DFT)

Chapitre 02

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

2-1 Introduction :

Les méthodes ab initio permettent d'étudier le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes théoriquement avec un coup modéré. Il suffit de connaître la composition du matériau en étude pour résoudre l'équation de Schrödinger qui le régit. Dans ces méthodes on s'intéresse essentiellement aux électrons et des noyaux formant les matériaux pour arriver aux propriétés physiques (structurales, électroniques, optiques.etc) de celui-ci. De décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, il faut donc faire recours à diverses approximations. Parmi les méthodes ab initio, les plus utilisées, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [4] est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique. L'objectif principal de la (DFT) est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables (N est le nombre total de particules du système) par la densité électronique qui est seulement fonction de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la (DFT) consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps. Nous présentons les fondements théoriques de la DFT dans ce chapitre.

2-2 Équation de Schrödinger :

L'état d'un système cristallin périodique , composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons positionnés à $(\vec{R})=\{\vec{R}_I;I=1, \dots N_n\}$ et à $\vec{r}=\{\vec{r}_i;i=1, \dots N_e\}$ respectivement est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde ψ satisfaisant à l'équation de Schrödinger[2]

$$H\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \psi(\vec{R}, \vec{r}) \dots \dots \dots (1-1)$$

Où

H : est l'hamiltonien qui inclut tous les termes de l'énergie cinétique et potentielle.

Ψ : est la fonction d'ondes du système.

E : est l'énergie totale.

Où dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \dots \dots \dots (1-2)$$

\hat{T}_n : Energie cinétique du noyau.

\hat{T}_e : Énergie cinétique des électrons.

\hat{U}_{nn} : Interaction coulombienne entre noyaux.

\hat{U}_{ee} : Interaction coulombienne entre électrons.

\hat{U}_{ne} : Interaction coulombienne entre noyaux et électrons.

La résolution d'un tel problème dans sa forme actuelle est une tâche impossible. Ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

2-3 La densité électronique :

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Ces électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction

positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

2-4 Approximation de Born-Oppenheimer (Approximation adiabatique) :

L'approximation de Born-Oppenheimer [5]. Utilise le fait que considère que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons pour séparer l'équation de Schrödinger en deux parties une pour les noyaux et l'autre pour les électrons. La position des noyaux atomiques fixes Les noyaux apparaissent comme immobiles[1]. Dans cette approximation, on étudier le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

On définit trouve alors l'hamiltonien électronique:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \dots\dots\dots(1-3)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

2-5 L'approche de Hartree :

Partant du constat-presque trivial que l'équation de la partie électronique de Schrödinger ne peut être résolue, à cause du nombre presque infini des variables. Il devient nécessaire de solutionner ce problème sur la base du problème d'un électron unique. Pour se faire il on utilise la méthode de Hartree qui exprime la fonction d'onde globale comme un produit des fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, la fonction d'onde électronique s'écrit:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\dots\dots \psi_N(\vec{r}_N)\dots\dots\dots (1-4)$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(r)+U_{eff}(r)\psi_i(r)=\epsilon_i\psi_i(r)\dots\dots\dots(1-5)$$

Dans ce qui suit les vecteurs r et R expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement. Dans l'équation (1-4) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $U_{eff}(r)$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Ce potentiel est dit aussi potentiel self-consistant parce qu'il ne dépend que de la position de l'électron en question. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (1-4) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau:

$$U_N(r) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r-R|} \dots \dots \dots (1-6)$$

Et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(r')$. En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $U_H(r)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par:

$$U_H(r) = -e \int d^3 r' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \dots \dots \dots (1-7)$$

Enfin, on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions:

$$U_{eff}(r) = U_H(r) + U_N(r) \dots \dots \dots (1-8)$$

Il est important de signaler que le terme (1-5) est à un seul centre, en r , alors que (1-6) est à deux centres, en r et r' . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes. Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (1-4) permettent de calculer une nouvelle densité électronique:

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r)^* \psi_i(r) \dots \dots \dots (1-9)$$

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

$$\Delta U_H(r) = -\rho(r)/\epsilon_0$$

Où :

(*) dénote un complexe conjugué.

$U_H(r)$ est le potentiel de Hartree en r .

$\rho(r)$ est la densité électronique.

ϵ_0 est la constante diélectrique du vide.

Cela nous permet de trouver la fonction d'onde mono électronique et la densité électronique du système, cependant la fonction mono électronique présentée dans ce paragraphe ne peut exprimer le principe d'exclusion de Pauli. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendants. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

2-6 Approximation de Hartree-Fock :

Présente la fonction d'onde mono électronique sous la forme d'un déterminant dit de Slater. Chaque élément de ce déterminant est une fonction d'onde d'un électron contenant la fonction de spin électronique. Permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique ψ_{HF} est écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbital mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde [4] :

$$\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(x_1) & \cdots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \cdots & \varphi_N(x_N) \end{pmatrix} \dots \dots (1-10)$$

où

$$\psi_j(x) = \Phi_1(r_j) \alpha_j(\zeta_j)$$

Avec ζ_j la variable de spin ($\pm 1/2$) et les fonctions de spin sont orthonormées :

$$\int \alpha^*(\zeta_i) \alpha(\zeta_j) d\tau = \delta(\zeta_i, \zeta_j)$$

2-7 Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (*Density Functional Theory*) est une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides). La méthode DFT repose sur les travaux de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi [6]. Et Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [1]. Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multi-électronique. L'idée principale de la méthode DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Cette idée trouve justification du fait que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables, ainsi cette quantité est, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

En utilisant la densité électronique comme paramètre de calcul le principe de là on utilise la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps, en réalité, si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante.

2-8 Théorème de Hohenberg et Kohn :

Comme décrit au-dessus, le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6], ce dernier vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $U_{\text{ext}}(\mathbf{r})$.

Théorème 1: l'énergie totale d'un système électronique à l'état fondamental est une fonctionnelle universelle de la densité électronique ρ .

$$E=E(\rho_0)\dots\dots\dots(1-11)$$

Ce théorème justifie l'appellation donnée est la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui explique l'appellation donnée à cette théorie. Hohenberg et Kohn expriment cette fonctionnelle comme suit :

$$E(\rho)=\int U_{ext}(r)\rho(r)dr +F_{HK}(\rho))\dots\dots\dots(1-12)$$

Où

F_{HK} représente la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn .

U_{ext} le potentiel externe agissant sur ces particules.

Théorème 2 : Hohenberg et Kohn ont démontré que la densité qui donne le minimum d'énergie est la densité de l'état fondamentale des particules $\rho_0(r)$, et toutes les propriétés de l'état fondamentale est une fonction de la densité des électrons comme suit :

$$E(\rho_0(r))=\min E(\rho(r))$$

Hohenberg et Kohn ont prouvé aussi que densité de l'état fondamentale est la densité qui correspond au minimum de F_{HK} . Néanmoins, ce théorème ne donne pas une forme explicite de cette fonctionnelle $E(\rho)$.

2-9 Équation de Kohn et Sham :

En 1965 Kohn et Sham ont écrit la densité des électrons comme une somme de densité des particules en utilisant la méthode variationnelle pour obtenir l'énergie de l'état fondamentale[7]. Cette approche a aidé à déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules indépendantes.

Le théorème de Kohn et Sham [7] permet de ramener le traitement d'un système de N électrons en interaction à un système fictif d'électrons sans interaction mutuelle ($U_{ee} = 0$) mais

soumis à un potentiel effectif U_{eff} (potentiel de Kohn et Sham) ; ce système à la même densité et énergie totale que le système réel. Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par :

$$E_{XC}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + E_{ee} - E_H \dots \dots \dots (1-13)$$

Avec

$T(\rho)$: L'énergie cinétique du système en interaction.

$T_s(\rho)$: L'énergie cinétique du système sans interaction.

E_{ee} : L'énergie d'interaction électron-électron pour le système réel.

E_H : L'énergie de Hartree (coulombienne) pour le système fictif.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et de corrélation, l'énergie totale du système s'écrit :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC} + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \dots \dots \dots (1-14)$$

L'équation de Schrödinger prend, alors, la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_{eff} \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \dots \dots \dots (1-15)$$

$$H_{KH} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_{eff} \right] \dots \dots \dots (1-16)$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \dots \dots \dots (1-17)$$

Avec

$$U_{eff} = U_{KH} = U_{ext}(r) + U_H(r) + U_{XC}(r) \dots \dots \dots (1-18)$$

Le potentiel de Hartree :

$$U_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \dots \dots \dots (1-19)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r)} \dots \dots \dots (1-20)$$

2-10 Fonctionnelle d'échange-corrélation :

Pour résoudre les équations de KS la fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}([\rho], r) d^3r \dots \dots \dots (1-21)$$

où $\varepsilon_{XC}([\rho], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle dépend de $\rho(r)$ dans le voisinage de r .

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

2-10-1 Approximation de la densité locale (LDA) :

Cette approximation stipule la densité peut être considérée comme étant localement constante. L'énergie d'échange-corrélation peut être, alors, écrite de la manière suivante:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{unif}(\rho(r)) d^3r \dots \dots \dots (1-22)$$

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas:

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow) d^3r \dots \dots \dots (1-23)$$

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons.

Dans la pratique, l'approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et aussi, à surestimer les énergies de liaison. Pour améliorer les calculs une deuxième

génération de fonctionnelles prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique ont été proposés.

2-10-2 Approximation des gradients généralisés GGA :

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \varepsilon_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \dots \dots \dots (I-25)$$

$\varepsilon_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient. Si on tient compte du spin, l'équation (25) s'écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int d^3r \varepsilon_{XC}(\rho\uparrow, \rho\downarrow, \nabla\rho\uparrow, \nabla\rho\downarrow) \dots \dots \dots (I-26)$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [10]. Et Perdew et al. (1996) [11]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [12]. Et Perdew [13].

2-11 Solution de l'équation de Kohn-Sham :

Le traitement de Kohn et Sham nous a permis de formuler le problème en trois équations interdépendantes donnant accès au potentiel effectif (équation I.27), aux fonctions d'onde mono-électroniques (équation I.25) et à la densité électronique (équation I.26). La résolution de ces trois équations, qui est en fait une minimisation, nécessite l'utilisation d'une base afin de représenter la densité électronique $\rho(r)$, le potentiel $U(r)$ et en particulier les orbitales de Kohn et Sham $\phi_i(r)$.

Les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme:

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \dots \dots \dots (I-27)$$

Où

φ_α sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement.

La détermination des $C_{i\alpha}$, pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale, est la base de la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham.

L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T(\rho)$ comme suit:

$$\rho) E_{NN} \rho E_{XC} \rho \sum_{occ} \varepsilon_i - \int \rho r dr (V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r)) \dots \dots \dots (I-28)$$

En pratique, le calcul des coefficients $C_{i\alpha}$ est obtenu par la résolution d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire:

$$H - \varepsilon_i S C_i = 0 \dots \dots \dots (I-29)$$

Où

H : est l'hamiltonien de Kohn et Sham .

S : la matrice de recouvrement.

2-12 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

2-12-1 Méthode APW :

En 1937 SLATER a publié [16] la méthode des ondes planes augmentées APW. ANDERSON a publié [18] la méthode des ondes planes augmentées linéarisée FP-LAPW, qui est une amélioration de la méthode APW.

Dans ces méthodes l'espace autour de chaque atome est divisé en deux parties. La partie I est une sphère autour du noyau et qui contient tous les électrons de cœur, cette sphère est dite sphère de Muffin-Tin. L'espace entre les atomes est l'espace II est dit zone interstitielle. Le potentiel dans la sphère de Muffin-Tin change rapidement et Les fonctions d'onde des électrons sont des fonctions d'ondes atomiques. Dans la zone II le potentiel change lentement et les fonctions d'ondes des électrons sont prises comme des ondes planes. La figure (2-1) montre la division de l'espace comme décrit dessus :

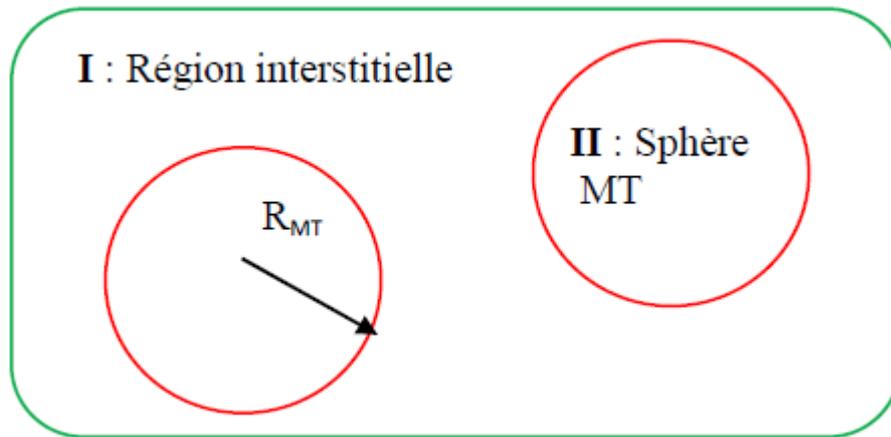


Figure 2-1 : Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » S et une région Interstitielle I.

Les fonctions d'ondes des électrons peuvent être mis sous la forme:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_g C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{MT} \end{cases} \dots\dots\dots (2-31)$$

Où :

Ω : le volume de la maille élémentaire

Y_{lm} : La fonction harmonique sphérique

C_G : les Coefficients de développement

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \dots \dots \dots (2-32)$$

$V(r)$ représente le potentiel dans la sphère M.T. et E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions vectorielles dans la relation (2.1) sont orthogonales à tout état propre du cœur, Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [15] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r}{d^2 r} U_1 - U_1 \frac{d^2}{d^2 r} U_2 \dots \dots \dots (2-33)$$

Et pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ sur la surface de la sphère M.T on développe les coefficients A_{lm} on fonction des coefficients C_G des ondes planes dans la zone Interstitielle, les coefficients énergétique E_l sont appelés les coefficients de variation dans la méthode APW après le calcul algébrique on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_i)} \sum_G C_j j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{g}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \dots \dots \dots (2-34)$$

Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G et les paramètres de l'énergie. Ces paramètres sont des coefficients variationnel dans la méthode APW.

Les fonctions sont définies comme suit:

G devient compatible avec les fonctions vectorielles dans la sphère M.T alors on obtient une fonction exponentielle APW_s .

Les fonctions APW_s sont des solutions pour l'équation de Schrödinger dans la sphère M.T seulement pour l'énergie E_l , c'est-à-dire on l'énergie El doit être égale à celle de la bande d'indice G . Dans la méthode APW ils apparent plusieurs difficultés spécialement dans les fonctions $U_l(r_\alpha)$ parce que à cause de la diminution des coefficients A_{lm} les valeurs $U_\alpha(r_\alpha)$ devient égale à 0 sur la surface du sphère M.T donc les fonctions vectorielles devient séparé de les fonctions d'ondes planes dans la zone Interstitielle, et pour résoudre ce problème KOLING et ANDERSON [18] incluent plusieurs changement dans la méthode des ondes planes augmentées APW, ces changements sont basées essentiellement sur le graph de la fonction $\phi(r)$ hors de la sphère M.T avec des arrangements linaires $U_l(r)$ qui appartient des dérivés par rapport à l'énergie \dot{U}_l , appelés la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW.

2-12-2 PRINCIPE DE LA METHODE FP-LAPW :

ANDERSON [18] propose la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW, dans cette méthode la fonction principale dans la sphère M.T prend la forme des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \dots \dots \dots (2-35)$$

Dans le cas non-relativiste les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ à la surface de la sphère M.T sont continue avec l'onde plane dans la zone Interstitielle. C'est-à-dire la fonction d'onde plane augmentée (LAPW_s) devient une fonction principale pour la méthode FP-LAPW :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_\alpha \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} Y_{lm}(r) \dot{U}_l(r) \} Y_{lm}(r) & r > r_\alpha \end{cases} \dots \dots \dots (2-36)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondants à la fonction \dot{U}_l ont la même nature des coefficients A_{lm} .

Les fonctions LAPW_s sont des ondes planes uniques dans la zone Interstitielle. et fonction vectorielle APW_s et la fonction U_l peut-être développée à proximité de E_1 comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_1, r) + (E - E_1) \dot{U}_l(E, r) + 0 * ((E - E_1)^2) \dots \dots \dots (2-37)$$

Où $0 * ((E - E_1)^2)$ est l'erreur quadratique énergétique.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère.

2-12-3 La structure de la fonction vectorielle :

Les fonctions principales de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW Est une onde plane dans la zone Interstitielle, qui se développent sous la forme d'une fonction vectorielle dans la sphère M.T, sous la condition que les fonctions à une dérivation continue à la surface de la sphère M.T donc la structure des fonctions principales peut être déterminée comme suit :

-Premièrement : des fonctions $U_l(r)$ à un dérivé par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.

-Deuxièmement: les coefficients a_{lm}, b_{lm} vérifie les conditions aux limites.

2-12-4 Les fonctions vectorielles non-relativistes :

Dans le cas non-relativiste les fonctions vectorielles $U_l(r)$ devient les solutions de l'équation de Schrödinger suivante pour le potentiel sphérique et l'énergie linéaire E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \dots \dots \dots (2-38)$$

Ou $V(r)$ est le potentiel sphérique de la sphère M.T dans $L=0$. Les conditions aux limites $rU_l(0)=0$ sont satisfaites, et la dérivé par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \dots \dots \dots (2-39)$$

Les solutions vectorielles deviennent dans la sphère M.T :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_2^1(r) dr = 1 \dots \dots \dots (2-40)$$

Ou U_l une solution homogène pour l'équation non-homogène (2.8) sous la forme :

$$h_l U_l - E U_l = U_l \dots \dots \dots (2-41)$$

On utilisant les conditions (2.9) on déduit que la fonction U_l est orthogonale à ses dérivées.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \dots \dots \dots (2-42)$$

Et la fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée.

$$N_1 = \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_2^1(r) dr \dots \dots \dots (2-43)$$

Les conditions de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 \left(U'_\alpha(R_\alpha) \dot{U}_\alpha(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_\alpha(R_\alpha) \right) = 1 \dots \dots \dots (2-44)$$

Avec :

$$U'_\alpha(E, r) = \frac{\partial U'_l(E, r)}{\partial r} \quad \text{et} \quad \dot{U}_l(E, r) = \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E}$$

On peut résoudre cette équation analytiquement par l'utilisation des fonctions U_l et \dot{U}_l , à partir des conditions de normalisation on peut écrire U_l sous la forme suivante :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) \dots \dots \dots (2-45)$$

Avec ce choix de normaliser $\dot{U}_l(r)$ c'est-à-dire $\| \dot{U}_l(r) \|$ indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l , l'erreur dans l'ènergie liniaire est acceptable selon ANDERSON[35] quand :

$$\| \dot{U}_l(r) \| |E_1 - E| \leq 1$$

2-12-5 Détermination des potentielles :

Le potentielle utilisé dans l'équation de KOHN et SHAM contient le terme de échange-corrélation et le terme de potentiel coulombien $V_c(r)$, qui représente le potentiel de HARTREE [$V_H(r)$] plus le potentielle du noyau $V_c(r)$ qui peut être calculé à partir de l'équation de la densité de charges :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \dots \dots \dots (2-46)$$

L'intégrale de cette équation est possible seulement dans l'espace réciproque, la méthode de résolution appelle quasi-charge [20,21] et appui sur deux remarques :

-Premièrement : La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.

-Deuxièmement : Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

2-12-6 Le programme Wien2K :

Durant notre calcul ont utilisé *la méthode des ondes planes augmentées* Linéarisé qui est inclus dans le programme Wien2K [17], qui contient plusieurs programmes secondaires séparés la figure 2.2.

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

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

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe Ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion *LM* pour les harmoniques du Réseau et détermine les matrices de rotation locale.

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

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

a/ Calcul SCF

Le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

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

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

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

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

b/ Calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

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

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

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

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

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

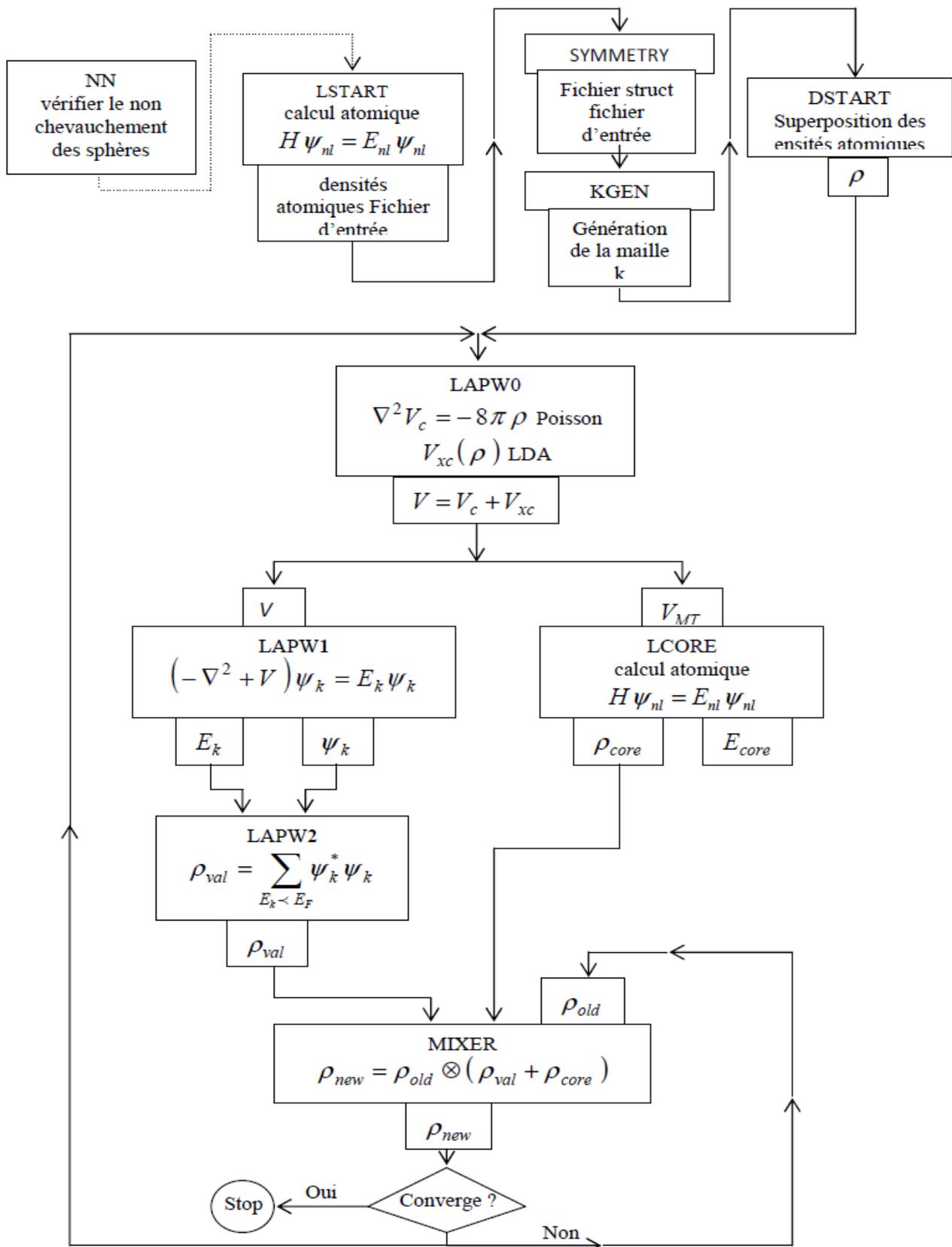


Figure 2-2 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité .

-
- [1] M. Aida, A. Attaf, M. Benkhedir, The optical properties of sputtered amorphous silicon nitride films: effect of RF power, *Philosophical Magazine B*, 73 (1996) 339-347.
- [2] N. Qamhieh, M. Benkhedir, M. Brinza, J. Willekens, G. Adriaenssens, Steady-state photo conductivity in amorphous selenium glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (2004) 3827.
- [3] S. Kasap, C. Juhasz, Time-of-flight drift mobility measurements on chlorine-doped amorphous selenium films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 18 (1985) 703.
- [4] J.D. Patterson, B.C. Bailey, *Solid-state physics: introduction to the theory*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865.
- [6] S. TOUAM, Etude de 1 er principe des propriétés fondamentales des alliages quaternaires, in, BADJI MOKHTAR UNIVERSITY, 2015.
- [7] D.C. Langreth, J.P. Perdew, The exchange-correlation energy of a metallic surface, *Solid State Communications*, 17 (1975) 1425-1429.
- [8] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can.J. Phys.* 58, 1200 (1980); S.H. Vosko and L. Wilk, *Phys. Rev. B* 22, 3812 (1980)
- [9] D. M. Ceperley et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett* 45, 566 (1980)
- [10] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 43, 6671 (1992)
- [11] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986)
- [13] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', *Academie Verlag, Berlin*, 11(1991)
- [14] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47, (1993) 13164
- [15] M.Lach-hab, A.D. Papaconstantopoulos, J.M. Mehl, *J. Phys. Chem. Solids* 63,833 (2002)
- [16] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave + Local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universit" at, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, 2001.
- [18] J. Hubbard, *Prec. Roy. Soc. (London)*, A276 (1963) 238.
- [19] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [20] T. Takeda, *J. Phys. F* 9 (1979) 815.
- [21] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, *J. Phys. C* 13 (1980) 2675.
-

Chapitre 03

Résultats et discussion

Chapitre 3

Résultats et discussion

Dans ce chapitre on va étaler les résultats obtenus dans cette étude. On commence par l'étude de structure qui nous mène directement à la densité des états fondamentaux, totales et partielles, du t-Se dopé par l'oxygène t-Se-O. les propriétés optiques sont alors présentés et discutés dans l'optique des résultats précédents. Une comparaison systématique avec les propriétés du t-Se nous guide tout au long de ce chapitre pour détecter l'effet du dopant, à savoir, l'oxygène.

3-1 Étude structurale :

Comme première étape dans ce travail, nous calculons les propriétés structurales des Se et Se-O. L'étude des propriétés structurales est essentielle pour déterminer les paramètres de structure des matériaux, à savoir ses paramètres de maille, son module de compression B et sa dérivée B', elle permet également de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. Les calculs ont été réalisés en prenant des super cellules de tris atomes répétées périodiquement. Pour $x = 2$, $y = 2$, $z = 2$, et nous avons remplacé un et atomes de sélénium 23, par un atome d'oxygène .

Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan[1] :

$$E(V) = E_0 + B_0 V_0 \left[\frac{1}{B'_0(B'_0-1)} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-B'_0} + \frac{1}{B'_0} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{B'_0-1} \right] \dots\dots\dots(3-1)$$

Où

E_0 : l'énergie totale .

B_0 : le module de compressibilité .

V_0 : le volume à l'équilibre .

B'_0 : est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre .

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

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots \dots \dots (3-2)$$

La figure 3-1 représente les variations de l'énergie totale E en fonction du volume pour le Se et Se-O :

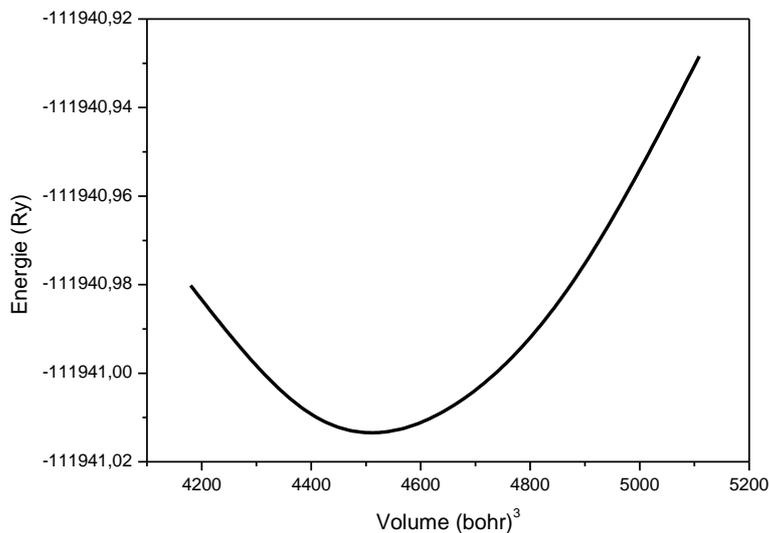


Figure 3-1 : Énergie totale en fonction du volume.

Les propriétés structurales calculées du Se et SeO sont données dans le tableau :

Matériaux	Paramètre de maille théorique (Å)		Paramètre de maille expérimental (Å)	
	a = b	c	a = b	c
Se	a = b = 4.3657	c = 4.9578	a = b = 4.3544	c = 4.9496
SeO	a = b = 8.3574	c = 9.5517	a = b = ????	c = ????

Tableau 3-1 : propriétés structurales du Se et SeO[2] .

Le tableau résume les valeurs des paramètres de mailles trouvés dans cette étude ainsi que des valeurs tirées de la littérature. Il est à remarquer que des valeurs des paramètres de maille expérimentales ou théoriques sont introuvables, dans la limite de notre savoir, dans la littérature[2].

3-2 Les densités d'états (DOS) :

Les densités d'états totale entre -6.5 et 7 eV pour le Se et Se-O, calculées par la GGA sont illustrées dans la figure, le niveau de Fermi à 0. La même figure montre les états partiels projetés de l'atome d'oxygène qui est le N°23.

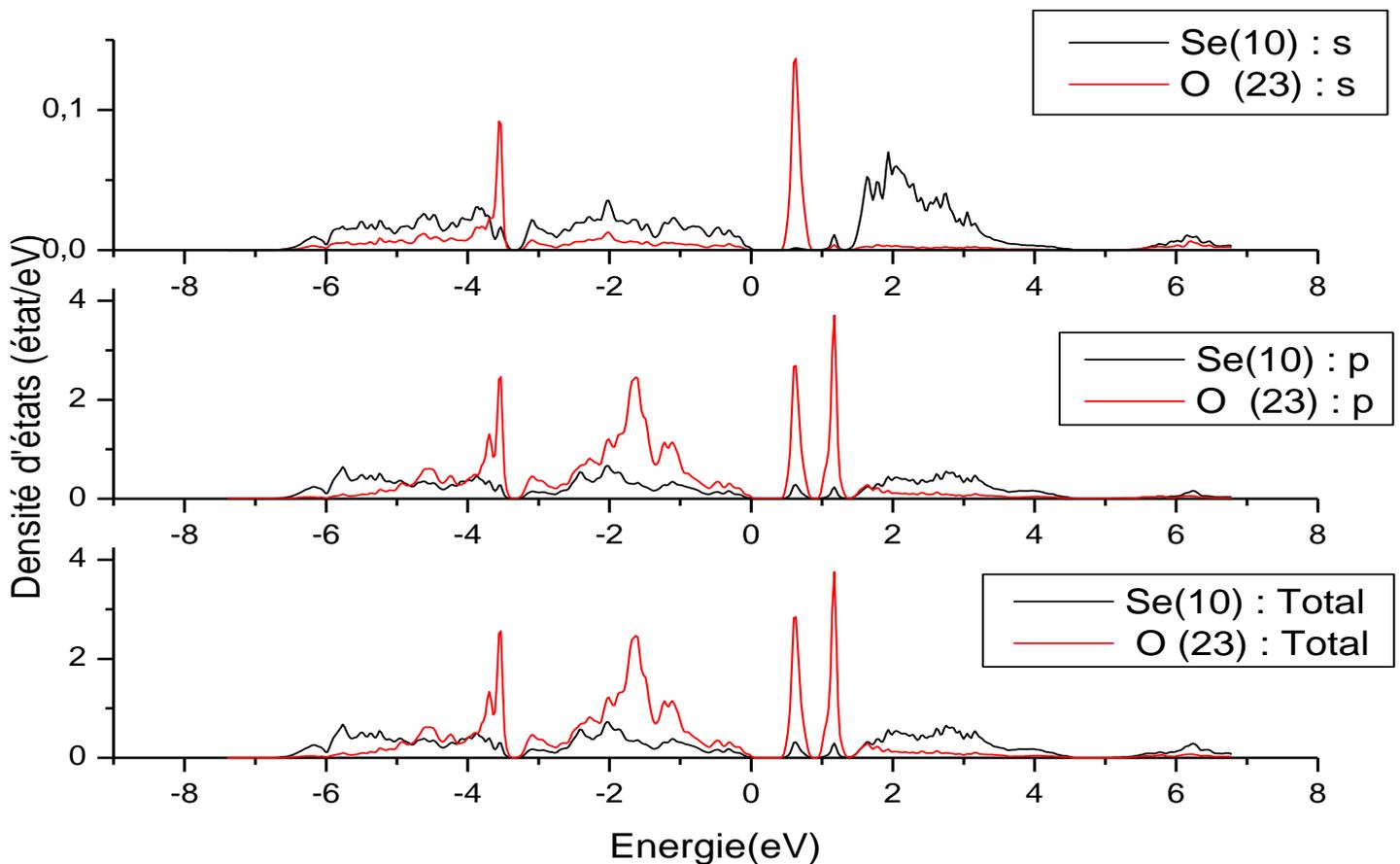
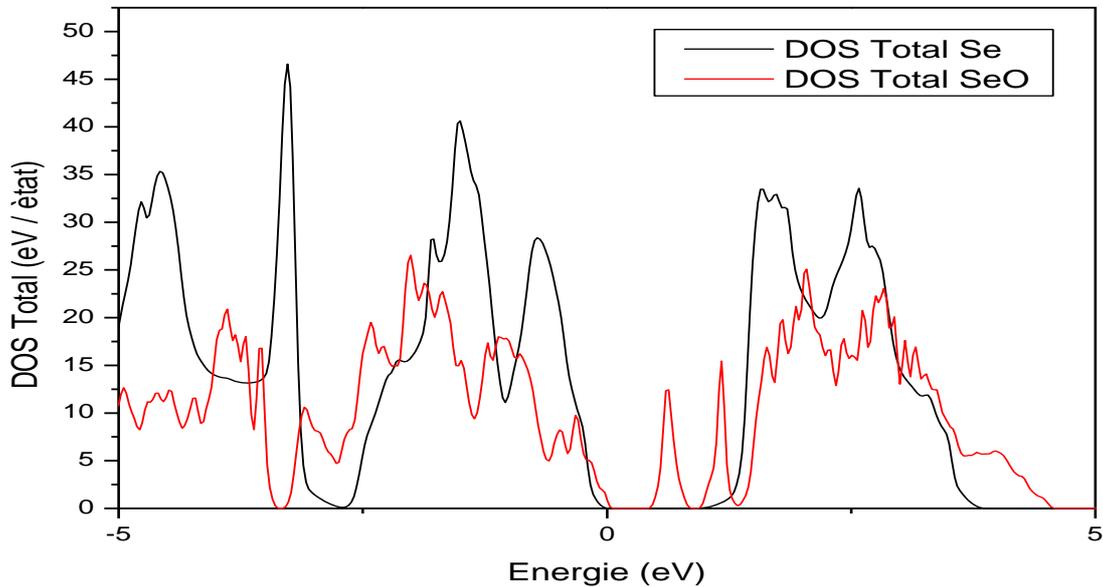


Figure 3-2 : La densité d'état partiel du Se et Se-O , l'atome Se et O .**Figure 3-3** : La densité des états dans le SeO calculé en utilisant la DFT.

La bande de valence du Se-O est formé essentiellement par les états p, liants et non liants, qui s'étalent de 0 eV jusqu'à -7 eV avec une petite hybridation avec les orbitales S et d. La bande de conduction, quant à elle, se compose des états p anti liants et les états S du Se et de l'oxygène. Ce qui est important dans cette structure de DOS est l'apparition de deux niveau énergétique localisés dans le gap de Se-O, ces deux défauts sont dus à l'atome d'oxygène qui a un faible nombre Z en comparaison avec l'atome de Se. L'effet de la substitution d'un atome de Se par un atome de O se manifeste en deux effets :

- L'élargissement du gap qui devient ~ 1.4 eV alors qu'il été ~ 1 eV.
- L'apparition des deux niveaux dans le gap, le premier à 0.2 eV du bas de la bande de conduction alors que le deuxième est au milieu du gap.
- Augmentation des états en haut de la bande de valence, ainsi que l'augmentation des états liants et profond au alentours de -1.8 eV et -3.7 eV.

La figure 3-3 montre la densité d'états partielle de l'atome de Se N° 10. Il est clair que l'hybridation des états entre l' O et le Se crée ces deux niveaux et que l'atome d'O contribue de plus

de 80% dans la création de ces niveaux (voir la densité de ces deux niveaux pour les deux atomes qui montre un ordre de grandeur de différence).

Il est évident que ces deux niveaux influencent fortement les propriétés physiques Se-O. Cette influence nous permettra de comprendre l'effet de la contamination involontaire du Se par l'O. Pour se faire on va essayer d'expliquer les résultats expérimentaux reportés dans [3].

Ces résultats montrent que la mobilité des électrons diminue fortement par l'ajout de quelques ppm de O dans le Se ainsi que la durée de vie des électrons. Les niveaux créés par l'O peuvent expliquer ces diminutions de la mobilité et de temps de vie par l'effet de piégeage dans le premier niveau et l'effet de piégeage – recombinaison dans le deuxième[4].

Il a été aussi porté dans ces travaux [3] que la mobilité des trous diminue alors que le temps de vie des trous augmente[5]. Cela peut être expliqué par le fait que le taux de recombinaison dans le niveau de défaut au milieu de la bande agit fortement sur la mobilité alors que le temps de vie peut être augmenté par le nombre élevés des états en haut de la bande de valence. Effectivement si on compare la DOS au bord de la bande de valence du Se et du Se-O ce dernier montre une densité plus importante en haut de la bande de valence.

Belev [3] a montré aussi que la mobilité des électrons diminue plus que la mobilité des trous, cela peut être expliqué par le fait que les électrons interagissent avec les deux niveaux de défauts créés par le O alors que les trous n'interagissent qu'avec le niveau profond au milieu du gap.

Oda et al [6] ont mentionné que seuls les temps de vie des porteurs de charges diminuent avec le dopage par l'O alors que leurs mobilités restent constantes. Les résultats de calculs sont en accord avec ceux de Belev [3] que ceux de Oda [6]. Les résultats expérimentaux ne peuvent être mis en cause mais on ne sait pas vraiment si on peut poser une explication pour les deux résultats expérimentaux plus au moins contradictoires.

3-3 Les propriétés optiques :

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission[7].

3-3-1 La constante diélectrique :

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux[8]. Pour cela, on a calculé certaines grandeurs comme la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$.

Pour déduire la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, on utilise la transformation de Kramers – Kronig[9-13] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \times \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \dots\dots\dots(3-3)$$

On calcule la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ à partir de la structure de bandes,

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \times \sum \int \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{fk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle|^2 \times \partial(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \eta_\omega) \dots\dots\dots(3-4)$$

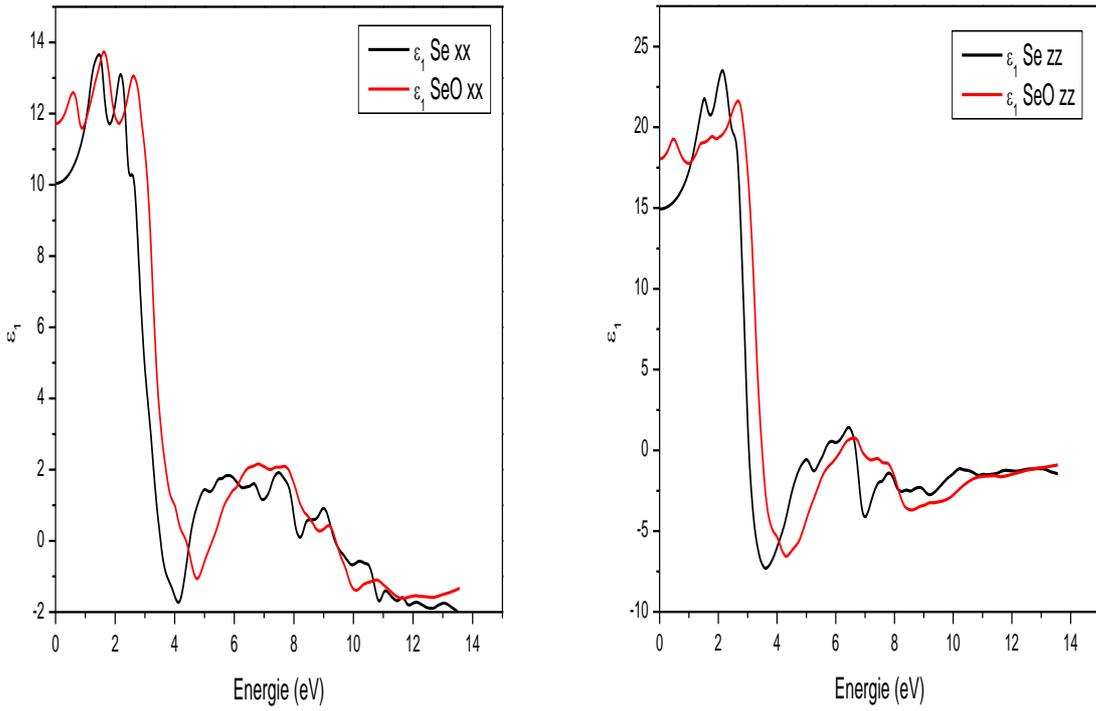


Figure 3-4 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le Se et Se-O.

Les figures 3-4 présentent l'évolution de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dans la gamme d'énergie [0,14] eV et ceci pour le Se et Se-O . A partir de ces courbes nous avons déterminé les valeurs statiques de la fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(0)$ on a trouvé pour le Se $\epsilon_{1xx}(0) = 10.06$ et $\epsilon_{1zz}(0) = 15.12$, le Se-O $\epsilon_{1xx}(0) = 11.71$ et $\epsilon_{1zz}(0) = 17.88$.

Le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ s'annule en trois points qui correspondent aux valeurs d'énergie : 3.038 eV , 5.63 eV et 6.72 eV pour le Se et 3.52 eV , 6.17 eV et 6.9 eV pour le Se-O .

Nous remarquons :

- également que pour nos deux matériaux, l'intensité maximale de $\epsilon_1(\omega)$ est 23.59 et 21.72 de Se et Se-O respectivement .
- une augmentation de ϵ_1 cette augmentation est due au décalage de l'énergie de gap.
- Une apparition d'un pic à 0.65eV dans le spectre de Se-O, ce pic est due à l'addition de l'oxygène (les impuretés dans le gap) .

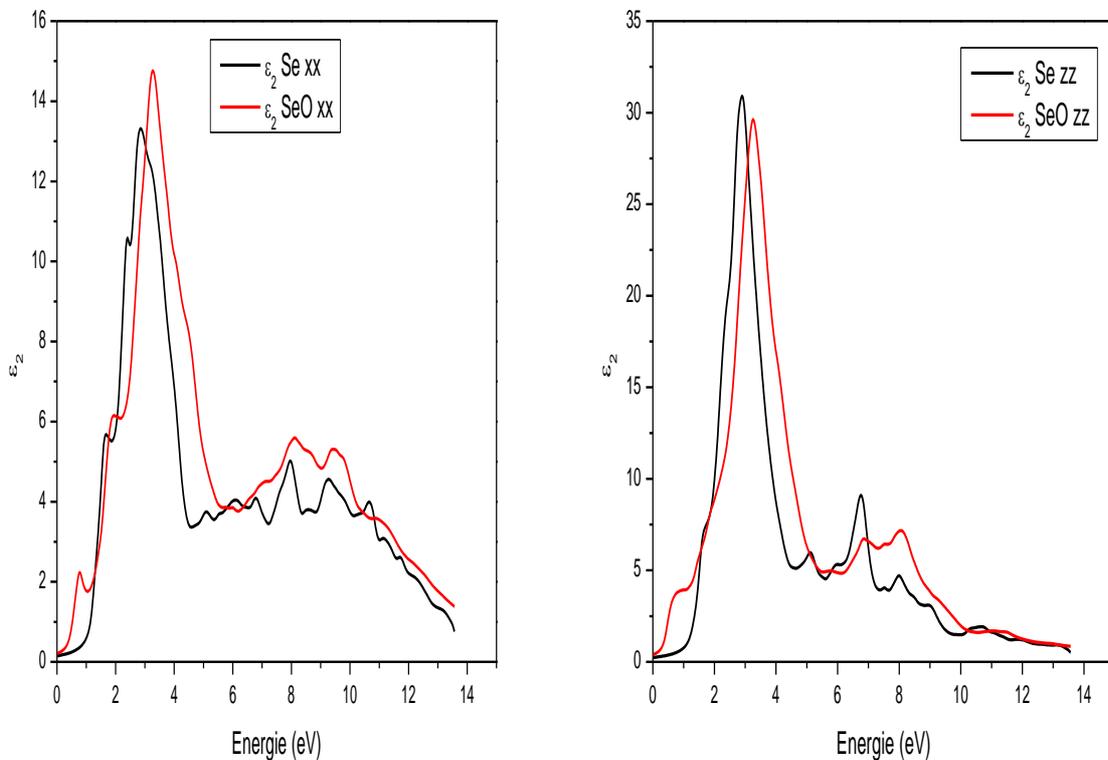


Figure 3-5 : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'énergie pour le Se et Se-O.

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie est représentée par la figure 3-5 , pour les deux composés. Comme on peut le constater, le spectre de la fonction diélectrique imaginaire pour le composé Se-O est composé de cinq pics et la contribution la plus importante vient du pic 1 qui correspond à la valeur d'énergie 0.76 eV. Tandis, que le spectre du composé Se comprend neuf pics.

On remarque :

- un décalage des pics à conséquence d'énergie de gap .
- une épaulement est observée on 0.76 eV, c'est-à-dire dans le gap, cette épaulement est un défauts dans la bande interdite causé par l' O.

La tendance trouvée dans la fonction diélectrique imaginaire en fonction des énergie, peut être reliée à celle observée dans les densités d'état DOS.

3-3-2 L'indice de réfraction :

En vertu des relations de Kramers – Kroning[9-13] qui suggère une liaison entre le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction, une augmentation de l'absorption du matériau amorphe entraîne l'augmentation de son indice de réfraction.

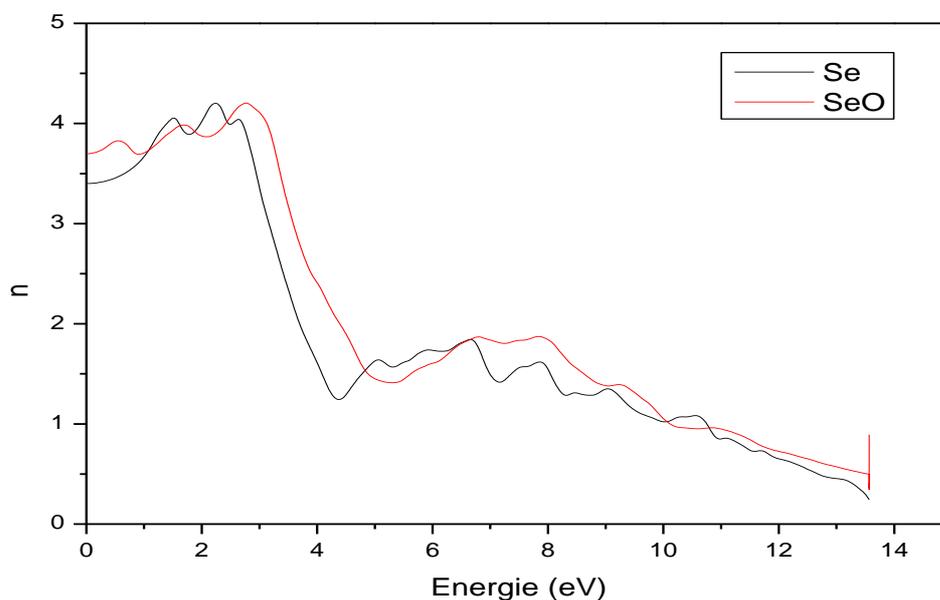


Figure 3-6 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le Se et Se-O.

La variation de l'indice de réfraction est donnée par les figures 3-6 pour le Se et Se-O. On voit clairement, que l'indice de réfraction dans la gamme d'énergie [0-3] eV présentent un maximum aux énergies 2.22 eV et 2.79 eV pour le Se et Se-O respectivement.

On remarque que :

- Il y a un décalage des pics à cause de l'énergie de gap .
- L'existence de petite queue à cause des défauts qu'on a remarqué dans le gap.

Nous avons calculé également les valeurs statiques de l'indice de réfraction ($\omega=0$) sont 3.41 et 3.7 pour le Se et Se-O respectivement.

3-3-3 Le coefficient d'absorption :

La propriété optique la plus importante dans les semi-conducteurs amorphes est le coefficient d'absorption « α » qui caractérise le seuil d'absorption. La figure 3-7 montre le comportement typique de la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour le Se et SeO.

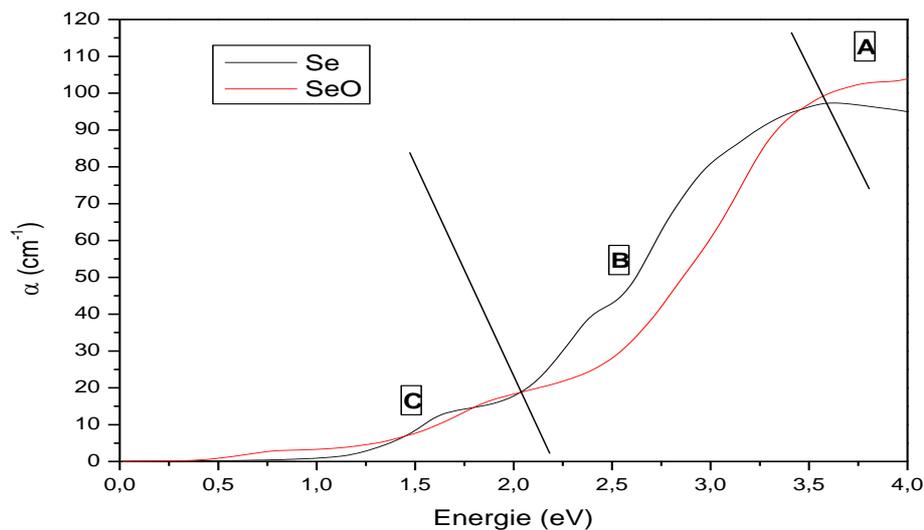


Figure 3-7 : Présentation typique d'un seuil d'absorption pour le Se et SeO .

Notons que ce coefficient augmente considérablement lorsque l'énergie est comparable au gap optique du matériau. Ceci donne lieu à une bande d'absorption, où l'on distingue trois régions particulières :

1. Une région A de forte absorption ($h\omega \approx E_g$) où ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) : dans cette région le coefficient d'absorption obéit à une loi de puissance en énergie. De plus, l'absorption lumineuse provoque la transition d'un porteur de charge de la bande de valence à la bande de conduction du matériau. Elle est caractérisée par la loi suivante :

$$\alpha \propto h\nu \left(1 - \frac{E_g}{h\nu}\right) \dots \dots \dots (3-5)$$

Où $h\nu$ est l'énergie du photon et E_g est le gap optique (le gap de Tauc). L'extrapolation de la partie linéaire de la variation $(h\omega\alpha)^{1/2}$ en fonction $(h\omega)$ de jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies nous donne la valeur du gap, voir la figure 3-7.

2. Une région intermédiaire B d'absorption ($h\omega \approx E_g$), où l'absorption dans cette région est due à l'absorption des niveaux bas impliquant les états de queues des semi-conducteurs amorphes. La variation du coefficient d'absorption suit une loi exponentielle :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \dots \dots \dots (3-6)$$

Avec E_u est appelée l'énergie d'Urbach, cette énergie présente la largeur de la queue de bande la plus étendue. Ce paramètre est déterminé par la pente inverse de l'exponentielle. De plus, cette énergie donne des renseignements très importants sur le désordre structural du matériau [14].

3. Une région C de faible absorption (basse énergie), où les transitions sont causées par les défauts et les impuretés dans les matériaux amorphes, qui donnent naissance à des états intermédiaires entre la bande de valence et la bande de conduction du matériau. L'absorption dans la région C dépend de la pureté et les conditions de préparation du matériau. autrement dit, les valeurs de α dans cette gamme d'énergie sont très faible et dépend de la densité des défauts, ce qui rend les mesures optiques directes difficiles. En utilisant les formule de Tauc pur un semi-conducteur à gap indirect [15] on peut estimer la valeur du gap optique comme indiqué dans la figure

Le gap dans Se 1 eV et Se-O est 1.4 eV. Dans le Se-O on observe une absorption dans les énergies inférieures au gap optique, un pic d'absorption est net à 0.8 eV qui représente la position moyenne des deux défauts observés dans le gap du Se-O. ce résultat est évident après l'analyse de la DOS.

Il est à noter qu'on a présenté la valeur moyenne de l'absorption qui est

$$\alpha (\text{moyen}) = (0.33 \alpha_{zz} + 0.66 \alpha_{xx}) / 3 \dots \dots \dots (3-7)$$

Ou bien :

$$\alpha (\text{moyen}) = (\alpha_{zz} + 2 \alpha_{xx}) / 3$$

vu l'anisotropie de la structure du se (hexagonale)

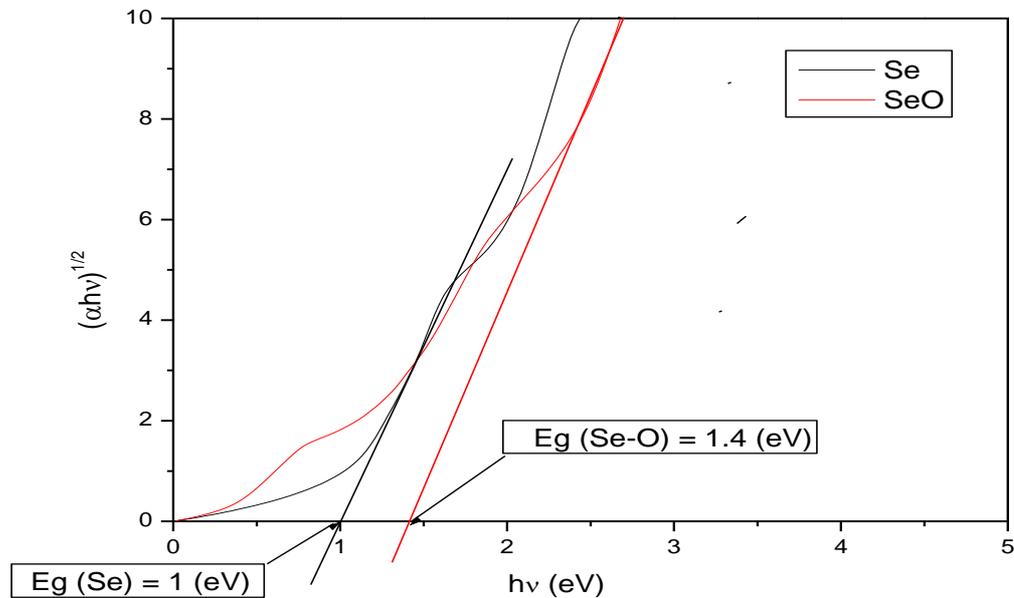


Figure 3-8 : Courbes de Tauc de SE et Se-O.

Ces courbes permettent le calcul du gap optique en utilisant la relation de Tauc. En effet, comme nous l'avons indiqué au paragraphe précédent,

-
- [1] F. D. Murnaghan, The Compressibility of Media under extreme Pressures in Proceeding of the National Academy of Sciences, Vol 30: 244-247, 1944.
- [2] Benkhedir, M. Defect Levels in the Amorphous Selenium Bandgap. Vol: (2006) .
- [3] G. Belev, D. Tonchev, B. Fogal, C. Allen, S.O. Kasap, Effects of oxygen and chlorine on charge transport in vacuum deposited pure a-Se films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* ,68 ,972–977, (2007).
- [4] S.O. Kasap, K.V. Koughia, B. Fogal, G. Belev, R.E. Johanson, The influence of deposition conditions and alloying on the electronic properties of amorphous selenium, *Semiconductors* 37 (2003) 789–794 and references therein .
- [5] M. Abkowitz, Structure and mobility in molecular and atomic glasses, *Ann. New York Acad. Sci.* 371 (1981) 170–180.
- [6] O. Oda, A. Onozuka, I. Tsuboya, Effects of oxygen on electrophotographic properties of selenium, *J. Non-Cryst. Solids* 83 (1986) 49–62
- [7] R.S. Caldwell, H. Fan, Optical properties of tellurium and selenium, *Physical Review*, 114 (1959) 664.
- [8] S.O. Kasap, K. Koughia, B. Fogal, G. Belev, R. Johanson, The influence of deposition conditions and alloying on the electronic properties of amorphous selenium, *Semiconductors*, 37 (2003) 789-794.
- [9] J.E. Bertie, S.L. Zhang, Infrared intensities of liquids. IX. The Kramers–Kronig transform, and its approximation by the finite Hilbert transform via fast Fourier transforms, *Canadian Journal of Chemistry*, 70 (1992) 520-531 .
- [10] B.A. Boukamp, Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry, *Solid State Ionics*, 62 (1993) 131-141.
- [11] B.A. Boukamp, Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry, *Solid State Ionics*, 62 (1993) 131-141.
- [12] D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Systems I. Polarization Resistance, *Journal of the Electrochemical Society*, 132 (1985) 2316-2319.
- [13] D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Systems I. Polarization Resistance, *Journal of the Electrochemical Society*, 132 (1985) 2316-2319.
- [14] G. Fanchini, A. Tagliaferro, Disorder and Urbach energy in hydrogenated amorphous carbon: A phenomenological model, *Applied physics letters*, 85 (2004) 730-732.

[15] F. Demichelis, Y. Liu, X. Rong, S. Schreiter, A. Tagliaferro, High energy photoluminescence in low tauc gap aC: H: N, Solid state communications, 95 (1995) 475-477.

Conclusion générale

Dans notre recherche on a calculé les propriétés électronique et optique du Se-O et comparé ces propriétés avec celle du Se pour déterminer les effets de l'O sur les propriétés du Se.

Notre calcul a été effectué par la méthode des ondes planes augmentés linéarisés (FP-LAPW), comme implémenté dans le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons utilisé l'approximation des gradients généralisés GGA pour le potentiel d'échange et de corrélation.

Une super cellule de 24 atomes de t-Se a été utilisé. On a substitué un des atomes de Se par un atome d'oxygène, ce qui met la concentration de l'oxygène égale à 0.0417. bien que cette concentration est élevé en comparaison avec le ppm mais on estime qu'on peut avoir une idée sur l'effet de l'oxygène dans ces conditions sur les propriétés électroniques et aussi les propriétés optique à savoir α , ϵ_1 , ϵ_2 .

On a trouvé que l'addition de l'O dans le Se engendre les effets suivants:

- Un élargissement du gap de 1 eV à 1.4eV.
 - Une apparition de deux niveaux dans le gap de Se-O à 0.2 eV du bas de la bande de conduction et l'autre niveau se situe au milieu du gap.
 - Une augmentation des états on haut de la bande de valence, ainsi que l'augmentation des états liants et profonds aux alentours de -1.8 eV et -3.7 eV.
 - Pour ϵ_1 on remarque une augmentation de la valeur statique $\epsilon_1(0)$ et un décalage du spectre de ϵ_1 par rapport à celui de t-Se. Ce décalage est dû à l'augmentation de l'énergie de gap.
 - Il est, aussi, à remarquer l'apparition d'un pic à 0.65 eV dans le spectre de Se-O à cause de l'addition de l'O.
 - Pour ϵ_2 on remarque un décalage des pics, causé par l'élargissement du gap, et une épaule observé à 0.76 eV, cette épaule représente les défauts dont les niveaux énergétiques sont apparus dans le gap.
 - Pour l'indice de réfraction on remarque un décalage des pics causé par l'élargissement de l'énergie de gap et on remarque, aussi, une petite queue causé par les défauts dans le gap.
 - Pour l'absorption on remarque et on a observé une absorption dans les énergies inférieure au gap optique et un pic d'absorption net à 0.8 eV qui représente la position moyenne des deux défauts dans le gap de Se-O.
-

CONCLUSION GENERALE

Les résultats obtenus par cette étude peuvent expliquer les résultats expérimentaux reportés par Beleve et al [3], cependant les résultats reportés par Oda et al [6] sont plutôt inexplicables par les résultats de cette étude.
