



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Larbi Tébessi-Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département sciences de la matière

Domaine : sciences de la matière

Filière : physique

Option : physique des matériaux

Mémoire de master

Thème :

**Etude ab- initio des propriétés électroniques et
optiques des composés binaires**

BaX (X=Se, Te)

Présenté par:

SAFI Yousra

SID Doursaf

Devant les jurys:

ZOUAI Souhaila

MCA U.Tébessa

Président

BELGHIT Hana

MCB U.Tébessa

Rapporteur

KHECHBA Mourad

MCA U.Tébessa

Examineur

Soutenue le : 22/06./2021

REMERCIEMENTS

Nous remercierons notre directeur de mémoire BELGHITH Hana docteur à l'université de Tébessa, pour nous avoir constamment guidés tout le long de nous projet et pour les précieux conseils qu'elle nous a donnés, et pour sa serviabilité, sa disponibilité et ses conseils constructifs.

Nous tiens à remercier, le président de jury ZOUAI Souhaila et l'examineur KHECHBA Mourad pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail. Nous remercions également à tous les professeurs du département de physique, et l'ensemble des enseignants qui ont assuré notre formation le long de toutes nos années d'études.

Doursaf et Yousra

Dédicace

A ma très chère mère

Quoi que je fasse on que je dire, je ne saurai point te remercier comme il se doit, ton affection ma couvre, sa bienveillance ma guide et la présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour effronté les différentes obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager, que ce travail traduit ma gratitude mon affection.

A mes très chers frères Mohammed islam et raed

A la sœur la plus précieuse et la plus chère que le monde m'a donné naissance au monde pour me soutenir tout au long de la période de travail Toualbia khaoula .

Doursaf

Dédicace

Allah soit loué, qui nous a permis de le faire, et nous n'aurions pas été guidés vers Lui sans la grâce de Allah.

Merci, mon cher père, pour tous vos efforts et votre soutien. Les mots de remerciement ne suffisent pas pour remplir votre droit.

Ma chère mère, merci pour la tendresse que vous m'avez donnée, qu'Allah prolonge votre vie.

A ceux qui m'ont appris la détermination, les bougies de ma vie, mes frères (Mounir, Bilal, Ilyas, Alla Eddine, Salim) Vous êtes le lien et la sécurité je prie qu'Allah vous protège.

A l'affection sincère (Nawal, Khaloussa, Samira et Sabrin) tant comme vous et que Allah vous bénisse pour moi .Salwa (la fiancée de mon frère) et Nadjla des filles de ma tante vous aiment tous.

Ma belle Sadan, Hanine, Ilham, layla ,Imen ,Salwa ,Sohayla ,Sérine, Amal, Soundess , khadija... et tous ceux qui m'ont soutenu vous donnent tout mon amour, je n'oublie pas de mentionner Hedj Ramadhan et ma chère grand-mère bachra, que Allah ait pitié d'eux. Je dédie le fruit de mes efforts et de mes connaissances à la famille "Safi " et à la famille"Khalili ".Mercie D.HAFDALLA Abdelkader pour ses conseils et D. KHECHBA Mourad pour ses efforts et observation qu'il j'a donné .

Un merci spécial à ceux qui m'ont éclairé sur les chemins de la connaissance et m'ont encouragé à l'esprit de mon pur maître," Tahar Abdelmalek" qu'Allah ait pitié de lui...

Yousra

Liste des tableaux

Tableau III.1:	le paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité $B_0(\text{GPa})$, et sa dérivée B_0 pour le composé BaSe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	54
Tableau III.2	le paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$, le module de compressibilité $B_0(\text{GPa})$, et sa dérivée B_0 pour le composé BaTe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	55
Tableau III.3:	les valeurs de pression P_t pour BaSe et BaTe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	58
Tableau III.4:	Le gap indirect (en eV) pour les composés BaSe et BaTe comparé à d'autres résultats théoriques.	61
Tableau III.5:	Valeurs des largeurs à mi-hauteur des spectres d'absorption Δw , énergie de seuil de la conductivité optique et le gap pour les deux composés BaSe et BaTe.	66
Tableau III.6:	Valeurs des gaps et seuil d'absorption des deux composés BaSe et BaTe.	66

Liste des figures

Figure I.1:	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	15
Figure I.2:	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères.	17
Figure I.3:	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.	26
Figure I.4:	Structure de code Wien2K.	30
Figure II.1:	Structure cristalline du chlorure de sodium.	35
Figure II.2:	Première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points et les lignes de haute symétrie.	36
Figure II.3:	Réseau cristallin NaCl et ses différentes projections.	38
Figure II.4:	Réseau cristallin CsCl et ses différentes projections.	39
Figure II.5:	Les transitions optiques directes et indirectes.	44
Figure III.1:	Convergence de l'énergie totale de BaSe et BaTe en fonction du nombre de points K pour les deux phases NaCl(B1) et CsCl(B2).	50
Figure III.2:	Convergence de l'énergie totale de BaSe en fonction du $R_{mt}K_{max}$ pour les deux phases NaCl(B1) et CsCl(B2).	51
Figure III.3:	Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases B1 et B2 pour BaSe et BaTe avec l'approximation GGA.	53
Figure III.4:	Enthalpie de BaSe et BaTe en fonction de pression dans les deux phases B1 et B2.	57
Figure III.5:	La structure des bandes des composé BaSe et BaTe avec les approximations GGA, mBj et GGA+mBj dans la phase (B1).	60
Figure III.6:	Densité d'états total et partielle des composés BaSe et BaTe en utilisant l'approximation GGA.	62
Figure III.7:	Les contours de la densité de charge des composés BaSe et BaTe.	63
Figure III.8:	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des composés BaSe et BaTe.	65
Figure III.9:	L'absorption des composés BaSe, BaTe en fonction de l'énergie.	65

Liste des abréviations

DFT:	théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional Theory).
LDA:	approximation de la densité locale (local density approximation).
GGA:	approximation du gradient généralisé (Generalized gradient approximation).
mBJ:	modified Becke-Johnson.
LMTO:	orbitales linéarisées Muffin Tin.
FP-LAPW:	ondes planes augmentées linéarisés tout-potentiel (Full potentiel augmented plane wave).
APW:	ondes planes augmentées (augmented plane wave).
LAPW:	ondes planes augmentées linéarisés (linearised augmented plane wave).
L0:	orbitale locale (local orbital).
Wien2k:	code.
NaCl:	B1 la Phase plus stable.
CsCl:	B2 la Phase instable.
CFC:	cubique a face centré.
BaX:	les chalcogènes de barium.
S:	soufre.
Se:	sélénium.
Te:	tellure.
Po:	polonium.
BaSe:	barium-sélénium.
BaTe:	barium-tellure.
LED:	les diodes émetrices de la lumière.
LD:	diodes laser.
MT:	potentiel "Muffin-tin".

Liste des symboles

Ψ :	fonction d'onde de système.
H :	hamiltonien.
T_e :	l'énergie cinétique des électrons.
T_n :	l'énergie cinétique des atomes.
V_{ee} :	le potentiel d'interaction électron-électron.
V_{ne} :	le potentiel d'interaction noyaux-électron.
V_{nn} :	le potentiel d'interaction noyaux-noyaux.
Φ :	la fonction d'onde électronique
E :	l'énergie.
E_{el} :	L'énergie électronique.
σ :	Le spin.
V :	la tension externe de l'électron
$\rho(\mathbf{x})$:	La densité électronique.
ρ_0 :	Densité de l'état fondamental.
$V_H(\mathbf{r})$:	Le potentiel de Hartree des électrons.
$V_{xc}(\mathbf{r})$:	Le potentiel d'échange et de corrélations
$V_{ext}(\mathbf{r})$:	le potentiel d'interaction électron-noyau
E_{XC} :	L'énergie d'échange et de corrélation.
E_{ext} :	L'énergie d'interaction électron-noyau
Ω :	Volume de la maille.
Y_{lm} :	Les harmoniques sphériques.
C_G :	Coefficient de développement.
$V(\mathbf{r})$:	le composant sphérique du potentiel dans la sphère.
A_{lm} :	Des coefficients correspondant à la fonction U_L .
B_{lm} :	Des coefficients correspondant à la fonction \tilde{U}_L .
U_L :	La solution régulière de l'équation.
E_{nucl} :	L'énergie des noyaux.
$\epsilon(\mathbf{w})$:	La fonction diélectrique complexe.
$\epsilon_1(\mathbf{w})$:	La partie réelle.

Liste des symboles

- $n(\omega)$** : indice réel de réfraction.
 $K(\omega)$: le coefficient d'extinction.
 $R(\omega)$: La réflectivité.
 $n^*(\omega)$: L'indice complexe de réfraction
 $\epsilon_2(\omega)$: La partie imaginaire.
 E_g : L'énergie de gap.

Résumé:

Nous avons effectué des calculs *ab-initio* des propriétés structurales électroniques et optiques des composés BaSe et BaTe en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisée (FP-LAPW) par le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA). Les propriétés structurales de l'état fondamental ont été déterminées pour les deux phases NaCl(B1) et CsCl(B2). Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' et la pression de transition ainsi que la structure la plus stable sont déterminés, les résultats obtenus sont en concordance avec les résultats expérimentaux. La structure de bande électronique, les densités d'états partielles et totales (DOS) et la densité de charge ont été calculées.

Mots-Clés : calculs *ab-initio*, FP-LAPW, DFT, LDA, GGA, propriétés structurales, propriétés électroniques et propriétés optiques, densité d'états.

Abstract:

We have carried out ab-initio calculations to evaluate the structural, electronic and optical properties of the compounds BaSe and BaTe using the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within the density functional theory (DFT), implemented in Wien2k code. Two different approximations were used; the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the exchange and correlation potential. The structural characteristics are studied in two phases B1 and B2 structures, the lattice parameter a , the bulk modulus and its derivative, the transition pressure and the stable structure are evaluated. The band structures, the partial and total density of states (DOS) and density of charge are also calculated. The optical properties are determined.

Keywords: ab-initio calculation DFT, FP-LAPW, Wien2K, GGA, LDA, structural properties, electronic properties, optical properties, density of states.

ملخص

تطرقنا في هذه المذكرة لدراسة للخصائص البنيوية ، الضوئية والإلكترونية للمركبين BaSe ,BaTe باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) وذلك من خلال البرنامج Wien2K . وبهدف نعين كمون التبادل و التعالق نتطرق الى تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA). حيث تم تحديد الخصائص البنيوية للحالة الأساسية في الطورين B1(NaCl) و B2(CsCl) والمتمثلة في ثابت الشبكة a ، معامل الانضغاطية ومشتقته، ضغط الانتقال وكذا البنية الأكثر استقراراً , إضافة الى تحديد بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية (DOS) وحساب كثافة الشحنات . كما قمنا بتحديد الخواص الضوئية للمركبين.

الكلمات المفتاحية : نظرية دالة الكثافة ، DFT ، FP-LAPW ، Wien2K ، GGA ، LDA ، الخصائص البنيوية، الخصائص الإلكترونية ، كثافة الحالات ، الخصائص الضوئية.

Sommaire

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Liste des symboles	
Résumé	
Abstract	
ملخص	
Introduction générale	1
Références	3
<u>CHAPITRE I</u> : Notions théoriques et méthodes de calcul	
I.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	4
I.1.1 Introduction	4
I.1.2 Equation de Schrödinger	4
I.1.3 Approximation de Born Oppenheimer	6
I.1.4 Approximation de Hartree Fock	7
I.1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	8
I.1.5.1 Fondement théorique	8
I.1.5.2 Théorème de Hohenberg et Kohn	9
I.1.5.3 L'équation de Kohn et Sham	10
I.1.5.4 L'énergie d'échange et corrélation	10
I.1.5.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)	11
I.1.5.4.2 Approximation de gradient généralisé (GGA)	11
I.1.5.4.2.1 Approximation WC-GGA	12
I.1.5.4.2.2 Approximation du potentiel modifié Mbj-GGA	12
I.1.6 Résolution des équations de kohn et Sham	13
I.1.6.1 Introduction	13
I.1.6.2 Solution de L'équation de Kohn et Sham à une particule	14
I.2 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	15
I.2.1 Introduction	15

I.2.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	16
I.2.3	Principe de la méthode LAPW	19
I.2.4	La méthode LAPW avec les orbitales locales	20
I.2.5	Construction des fonctions radiales	21
I.2.5.1	Les fonctions radiales non relativistes	21
I.2.5.2	Les fonctions radiales relativistes	23
I.2.6	Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	23
I.2.7	Détermination des potentiels	24
I.2.7.1	Potentiel d'échange et de corrélation	26
I.2.8	Densité de charge de valence	27
I.2.9	Le code de Wine2K	28
	Références	31
	CHAPITRE II : Les chalcogénures alcalinoterreux	
II.1	Introduction	34
II.2	Les semi-conducteurs de type II-VI	34
II.3	Formes cristallographiques	35
II.3.1	La structure cristallographiques Rocksalt: chlorure de sodium NaCl	35
II.3.2	Première zone de Brillouin dans la maille CFC	36
II.3.3	La structure de type CsCl	38
II.4	Les chalcogènes de barium	39
II.4.1	Définitions	39
II.5	Propriétés physique des semi-conducteurs type II-VI	41
II.5.1	Propriétés optiques	41
II.5.1.1	Relation de dispersion optique	41
II.5.1.2	La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$	42
II.5.1.3	Le coefficient d'extinction $K(\omega)$	42
II.5.1.4	Indice de réfraction	42
II.5.1.5	La relation entre l'indice de réfraction et la constante diélectrique	43
II.5.2	Propriétés électroniques	43
II.5.2.1	Structure de bandes	43
II.5.2.2	Gap direct et indirect	44
II.5.2.3	Densité d'états	44
II.5.2.4	Densité de charge	45

II.5.3	Propriétés élastiques	45
II.5.3.1	Constantes élastiques et critère de stabilité	45
II.6	Utilisation des chalcogènes de barium	46
	Références	47
	<u>CHAPITRE III</u> : Résultats et discussion	
III.1	Introduction	49
III.2	Détaille de calcul	49
III.3	Propriétés structurales	52
III.3.1	Structure NaCl et CsCl	52
III.3.2	Paramètres de maille et équation d'états	52
III.3.3	Pression de transition structurale	56
III.4	Propriétés électronique	58
III.4.1	Structure de bandes	58
III.4.2	Densité d'états	61
III.4.3	Densité de charge	62
III.5	Propriétés optique	63
	Références	67
	Conclusion générale	68

Introduction générale

Les études théoriques et expérimentales se sont accélérées ces dernières années sur les semi-conducteurs II-VI de type AX (A = Be, Mg, Ca, Ba et X = O, S, Se, Te), connus sous le nom de chalcogénures alcalino-terreux environnants. Ces recherches ont stimulé son utilité technologique, ainsi que ses propriétés physiques fascinantes et intrigantes. Ces composés sont technologiquement importants puisque leurs applications vont de la catalyse à la microélectronique en passant par les dispositifs luminescents [1,2] à cause de leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique, ils sont importants pour les diodes émettrices de la lumière (LEDs) et les diodes de laser (LDS).

Dans des conditions normales, les chalcogénures alcalinoterreux forment un important système ionique, cristallisé dans une structure NaCl (B1) avec 6 liaisons de paires atomiques, les seules exceptions sont les chalcogénures de béryllium BeX (X = S, Se, Te) et MgTe, qui se cristallisent, dans des conditions ambiantes, sous la phase de blende de zinc (B3). Parmi les chalcogénures alcalinoterreux nous avons choisi les chalcogénures de Barium BaX (X= Se et Te).

La théorie de la physique des semi-conducteurs repose en partie sur la mécanique quantique et en partie sur la thermodynamique. La prise en compte de la nature quantique des électrons est essentielle pour décrire leurs niveaux d'énergie et leur dynamique. De nos jours, la DFT est la méthode de calcul de propriétés physiques la plus utilisée en physique théorique, car elle permet de traiter la corrélation de systèmes comprenant un nombre important d'électrons.

Parmi les différentes méthodes ab-initio, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Elle est l'une des plus précises et très employée aujourd'hui, elle est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Introduction générale

Dans notre travail, les calculs est faite à l'aide du code WIEN2K. Ce dernier est un code de calcul ab-initio basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), par les deux approximations de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA), et les résultats obtenus avec LDA et GGA sont sous-estimé, pour améliorer nos résultats, nous avons utilisé l'approximation mBJ.

Cette mémoire comporte une introduction générale et trois chapitres :

Le premier chapitre est un rappel très général sur les notions théoriques de base, on présente la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel de change et de corrélation, ainsi que la méthode utilisée dans ce travail.

Le deuxième chapitre est sous forme d'une synthèse bibliographique sur les semi-conducteurs II-VI de type AX (A = Be, Mg, Ca, Ba et X = O, S, Se, Te), connus sous le nom de chalcogénures alcalino-terreux environnants

Le dernier chapitre est consacré à la présentation et interprétation des résultats obtenus.

A la fin de ce mémoire nous avons résumé l'essentiel de cette étude dans une conclusion générale.

Références

Références

- [1] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 211.
- [2] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 66 (1992) 515.

Nous avons commencé, comme il est de coutume, par une étude bibliographique sur le cadre théorique des calculs ab-initio qui est le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on citera les différentes approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger, telles que les approximations de Born Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock, ainsi que les points fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) puis ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA ainsi que d'autres approximations . On présentera les principes de base de la méthode utilisée en l'occurrence la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).

I.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1.1. Introduction

Les méthodes ab-initio cherchent à prédire le comportement énergétique des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de paramètres ajustables ou empiriques. Elles sont fondées sur les Premiers Principes, c'est à dire qu'elles visent à calculer les propriétés des matériaux à partir de l'unique donnée des numéros atomiques des atomes qui les constituent. L'efficacité et le pouvoir de prédiction de ces méthodes n'est plus à démontrer. Elles restent cependant encore un peu limitées par la lourdeur de leur mise en œuvre numérique (temps de calcul, mémoire informatique très importante). Elles permettent néanmoins de traiter des cellules de simulation d'une centaine d'atomes dans des temps raisonnables. Leur apport ne peut plus désormais être ignoré pour le calcul des propriétés élémentaires des défauts ponctuels dans les solides.

I.1.2. Equation de Schrödinger

Les propriétés physiques d'un système solide, illustrées par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante :

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{I.1})$$

$r_i, i=1\dots N_e$ représente les coordonnées d'espace des électrons, N_e est le nombre d'électrons et $R_\alpha, \alpha = 1\dots N_\alpha$ sont les coordonnées d'espace des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système.

Pour déterminer les paramètres principaux comme l'énergie E , la fonction d'onde Ψ ou la fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, il faut résoudre l'équation de Erwin Schrödinger [1] elle s'écrit comme suit :

$$\hat{H}\Psi(r_i, R_\alpha) = E\Psi(r_i, R_\alpha) \quad (\text{I.2})$$

Où H est le hamiltonien non relativiste, non magnétique, définie par la manière suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez} \quad (\text{I.3})$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez})\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{I.4})$$

Tels que :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right): \text{ est l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{T}_z = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M_\alpha} \right): \text{ est l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{U}_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : \text{ est le potentiel d'interaction électron-électron.}$$

$$\hat{U}_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} : \text{ est le potentiel d'interaction noyaux-noyaux.}$$

$$\hat{U}_{ez} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} : \text{ est le potentiel d'interaction noyaux-électron.}$$

On peut écrire le hamiltonien H sous la forme:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M_\alpha} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{I.5})$$

Tels que : m la masse de l'électron, M_α la masse du noyau et Z_α et Z_β sont la charge des noyaux α et β .

L'équation (I.4) contient en physique de solide le nombre des particules en interaction est de l'ordre $\approx 10^{23}$ (le nombre d'Avogadro), le système de l'équation de Schrödinger contenant un nombre d'équation différentielle de l'ordre 10^{23} . Ce système donne toutes les interactions, c'est pourquoi la résolution de cette équation nécessite

quelques approximations fondamentales. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer dite aussi l'approximation adiabatique [2].

I.1.3. L'approximation de Born Oppenheimer

Le noyau se compose des protons et des neutrons, la masse de proton est 1836 fois supérieure à celle de l'électron, donc les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement, et par conséquent, le nuage électronique s'adapte instantanément à la géométrie moléculaire, les états stationnaires électroniques ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient bougé suffisamment pour changer appréciablement l'environnement moléculaire [3]. De ce fait, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans une molécule se déplacent dans le champ de noyaux fixes.

Avec cette approximation, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $\hat{T}_Z = 0$ et $\hat{U}_Z = 0$, nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien c'est l'hamiltonien des électrons.

L'équation (I.3) peut être simplifiée comme suit:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{eZ} \quad (\text{I.6})$$

Ou bien :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{I.7})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.8})$$

E_e Représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ crée par des noyaux fixes.

La difficulté réside toujours dans U_e , le terme décrivant l'ensemble des électrons en interaction mutuelle, qu'est contrairement à T_e et U_{eZ} , il couple les coordonnées de tous les électrons en interaction, ce qui fait de la résolution analytique de l'équation de Schrödinger est toujours impossible, même par voie numérique, sauf dans des cas très

simples comme celui de l'atome d'hydrogène. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

I.1.4 Approximation Hartree-Fock

L'approximation Hartree-Fock traite les électrons comme particule indiscernables, avec un spin égal $-\frac{1}{2}$ (fermions). Le principe de Pauli stipule que deux fermions ne peuvent pas avoir le même état quantique et la fonction d'onde électronique pour les deux fermions doit être antisymétrique, c'est-à-dire la fonction d'onde électronique change avec la permutation des particules[4].

Dans l'approximation Hartree Fock la fonction d'onde qui décrit les fermions doit être antisymétrique par rapport à l'échange de n'importe quelles coordonnées de positions et de spin.

La fonction d'onde électronique dit antisymétrique si :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_{N_e}) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_{N_e}) \quad (\text{I.9})$$

En 1928[5], Hartree a proposé une méthode, dans celle-ci, la fonction d'onde à N électrons $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron 'mono électroniques' :

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_3(r_3) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{I.10})$$

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde lorsqu'il s'agit des fermions [6]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. La méthode de Hartree-Fock[7] 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 polyélectronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé d'orbitales de spins monoélectroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \Psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \Psi_2(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(\mathbf{r}_1) & \Psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.11})$$

L'approximation de Hartree-Fock ne tient pas en compte les effets de corrélations entre les électrons de spin antiparallèles.

I.1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(r)$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Le principe fondamental de cette théorie est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [8] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [9] d'une part et Kohn et Sham [10] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui mécanique quantique.

I.1.5.1 Fondement théorique

Pour déterminer l'état fondamental des électrons néons, il est nécessaire de calculer les énergies intrinsèques et les fonctions intrinsèques de l'hamiltonien à plusieurs corps ce qui se fait dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (équation (I.7)).

Nous appelons V la tension externe de l'électron N_e et v la tension externe de l'électron.

$$V = (r_1, \dots, r_{N_e}) = \sum_{i=1}^{N_e} v(r_i) \sum_{\alpha=1}^{N_e} \frac{Z_{\alpha}}{\|r_i - r_{\alpha}\|} \quad (\text{I.12})$$

Il faut donc résoudre la valeur propre:

$$H(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) \Psi(X_1, X_2, \dots, X_{N_e}) = E \Psi(X_1, X_2, \dots, X_{N_e}) \quad (\text{I.13})$$

Où les variables x_i désignent à la fois les variables d'espace r_i et les variables de spin s_i . Le nombre d'électrons N_i dans le solide étant égal au nombre d'Avogadro $N_{a \approx 10^{23}}$, le problème doit être simplifié avant de le résoudre. C'est pourquoi nous

essayons de remplacer l'inconnu du problème $\Psi(X_1, X_2, \dots, X_{N_e})$ par le variable $\rho(x)$ qui est la densité électronique définie par:

$$\rho(x) = N_e \sum_{S_i \neq S_1} \int dr_2 \dots \int dr_{N_e} \Psi^*(X, X_2, \dots, X_{N_e}) \Psi(X, X_2, \dots, X_{N_e}) \quad (\text{I.14})$$

L'intégration a lieu sur toutes les variables de l'espace sauf une et sur toutes les variables de rotation. Il peut sembler impossible à première vue de condenser autant l'information, puisque nous sommes passés d'une variable $3N_e$ inconnue à une variable $3N_e$ inconnue (si l'on néglige le spin). Cependant, la première théorie de Hohenberg et Kohn[9] autorisait cette substitution de manière stricte. La seconde théorie de Hohenberg et Kohn permet également de dire que la solution de ces équations peut être substituée en recherchant une quantité minimale d'énergie.

I.1.5.2 Théorème de Hohenberg et Kohn

- Premièrement : Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'une tension externe $V_{\text{ext}}(r)$ est une fonction de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I.15})$$

- Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que la valeur minimale de cette fonction est c'est l'énergie précise de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état de la Terre. D'autres caractéristiques de l'état fondamental sont également Les fonctions de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.16})$$

ρ_0 : Densité de l'état fondamental.

L'énergie fonctionnelle totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr \quad (\text{I.17})$$

Où $V_{\text{ext}}(r)$ représente la tension externe agissant sur les particules et représente la fonction $F[\rho(r)]$ globale de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | T | V | \Psi \rangle \quad (\text{I.18})$$

La fonction $F[\rho]$ est universelle pour tout système à électrons multiples. Si la fonction $F[\rho]$ est connue, alors, il serait relativement facile d'utiliser le principe pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental.

I.1.5.3 Les équations de Kohn et Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de la densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham[10] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes.

L'approche proposée par Kohn et Sham est basée sur l'idée suivante :

- Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-particules $\Psi_i(r)$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

$$H_{KS}\Psi_i = [T_e(r) + V_{eff}(r)]\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (\text{I.19})$$

Où

- $T_e(r)$ est l'opérateur d'énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_i l'énergie de l'état $\Psi_i(r)$.

Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, somme de trois potentiels

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{I.20})$$

- V_H : est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique, le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}). et $V_{XC}(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r' \quad (\text{I.21})$$

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.22})$$

$$V_{ext}(r) = \frac{\delta E_{ext}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.23})$$

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{I.24})$$

I.1.5.4 L'énergie d'échange et de corrélation

Les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* ainsi que le développement amenant aux équations mono-particules de *Kohn* et *Sham* sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir recours à des approximations. Cependant, le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(r)$ apparaissant dans les équations rend toute résolution exacte

impossible, sa forme analytique étant inconnue. Ce potentiel est la clé de voûte de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multi-particules à des fonctions d'onde fictives mono-particules sans interactions par la méthode de *Kohn-Sham*.

Cependant, de nombreux travaux proposent une forme approchée de cette fonctionnelle, et la recherche d'une fonction toujours plus proche de la véritable fonction fait l'objet de nombreuses recherches [11], [12] et [13].

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont :

- L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation)
- L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation).

I.1.5.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation introduite par *Kohn* et *Sham* repose sur la formulation d'un gaz homogène électronique en interaction, c'est l'approximation de la densité électronique locale LDA. En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), ε_{XC} soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$, alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)\rho(r)d^3r \quad (\text{I.25})$$

Où ε_{xc} est l'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons de densité uniforme ρ , qui a été paramétrée pour différentes valeurs de la densité électronique [14].

I.1.5.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité et de sa variation locale $|\nabla\rho|$. Une première approche ; l'approximation du Gradient d'Expansion (GEA) a été introduite par *Kohn* et *Sham*, ensuite elle sera utilisée par d'autres notamment dans les travaux d'Herman et al. [15]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la

LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [16].

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r) \varepsilon_x^{hom}] d^3r \equiv \int \rho(r) \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_{XC}[\rho|\vec{\nabla}\rho|] d^3r \quad (\text{I.26})$$

Où ε_x^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $\rho(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{XC} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [14], Perdew et Wang (PW91) [17] et Perdew, Burke et Ernzerhof [15].

I.1.5.4.2.1 Approximation WC-GGA

PBE-GGA offre une amélioration notable, mais une approche récente appelée WC-GGA (approximation GGA développée par Z. Wu et R.E.E Cohen) [18] a montré de meilleurs résultats en particulier pour les propriétés structurales. Wu et Cohen

Il a proposé une nouvelle approximation de GGA pour la fonction d'énergie d'échange, en utilisant en combinaison avec l'approximation PBE de l'énergie de liaison fonctionnelle [19]. Cela a apporté une énorme amélioration par rapport à LDA et PBE-GGA en particulier pour les paramètres de grille et le coefficient de compressibilité des solides. Le zoom WC-GGA a quelques fonctionnalités intéressantes principalement parce qu'il s'agit d'un zoom GGA.

I.1.5.4.2.2 Approximation du potentiel modifié mbj-GGA

Etudier les caractéristiques de l'état fondamental. Concernant la structure électronique, Les approximations du LDA et du GGA et de leurs dérivés ont donné de bons résultats, ont fourni une bonne appréciation qualitative, mais n'ont pas pris de décision.

Propriétés quantitatives de l'état excité tel qu'il est pour la bande interdite (écart d'énergie). En fait, ces méthodes sous-estiment l'écart dans de nombreux semi-conducteurs et isolants. Pour de meilleurs résultats, Tran avait et blaha [20]. Il a récemment été suggéré d'utiliser une version modifiée de la fonctionnelle Becke et Johnson [21] (d'où le nom modifié Becke-Johnson mBJ) dans la DFT.

En conclusion, l'approximation mBJ élargit le gap d'énergie, et donc très proche de l'expérience [22], contrairement à l'approximation LDA et GGA qui donne des écarts

étroits. Les vacuoles obtenues par mBJ couvrent un intervalle de temps pour les différents systèmes qui Ils vont des semi-conducteurs à petit écart aux isolateurs à grand écart.

I.1.6 Résolution des équations de Kohn-Sham

I.1.6.1 Introduction

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, différentes méthodes peuvent être utilisées comme suit :

- le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}).
- le potentiel d'échange-corrélation.
- la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Considérant l'équation (I.25)

$$\left\{ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2}_a + \underbrace{V_{\text{ext}}(\vec{r})}_b + V_{\text{H}}(\vec{r}) + \underbrace{V_{\text{XC}}(r)}_c \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \underbrace{\varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})}_d \quad (\text{I.27})$$

(a) Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.

(b) Potentiel d'interaction électron-noyau V_{ext} .

Il existe deux grandes classes de potentiels :

- Les pseudo-potentiels.
- Potentielle Total (FP) : type Muffin-tin ou Full Potentiel.

(c) Potentiel d'échange-corrélation :

- LDA
- GGA

(d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde :

- Base numérique de type ondes planes.
- Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO).
- Ondes planes augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

I.1.6.2 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule

Pour déterminer le terme d'échange et de corrélation, on doit faire recours à des approximations. En supposant que ce terme est défini, la résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière itérative et self-consistante en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.1). Ceci est nécessaire parce qu'au début le potentiel à introduire dans les équations de Kohn-Sham dépend de la densité. Cette dernière est à son tour inconnue au début, et ne sera déterminée qu'après résoudre des équations de Kohn-Sham.

Les orbitales de Kohn-Sham (ks) sont décrits par :

$$\Psi_i(k, r) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(k, r) \quad (\text{I.28})$$

où $\varphi_j(k, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérentes illustrées par l'organigramme de la figure (I.1).

On commence par injecter la densité de charge initiale in ρ pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$H - \varepsilon_i S = 0 \quad (\text{I.29})$$

Où H représente la matrice Hamiltonien et S représente la matrice de recouvrement ensuite la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupés. Si les calculs ne concordent pas, on mixe la densité de charge ρ_{out} et la densité de charge de départ ρ_{in} pour construire une nouvelle densité de charge de départ de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \quad (\text{I.30})$$

i représente la i^{ème} itération et α un paramètre de mixage, la procédure itérative peut être pour suivre jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

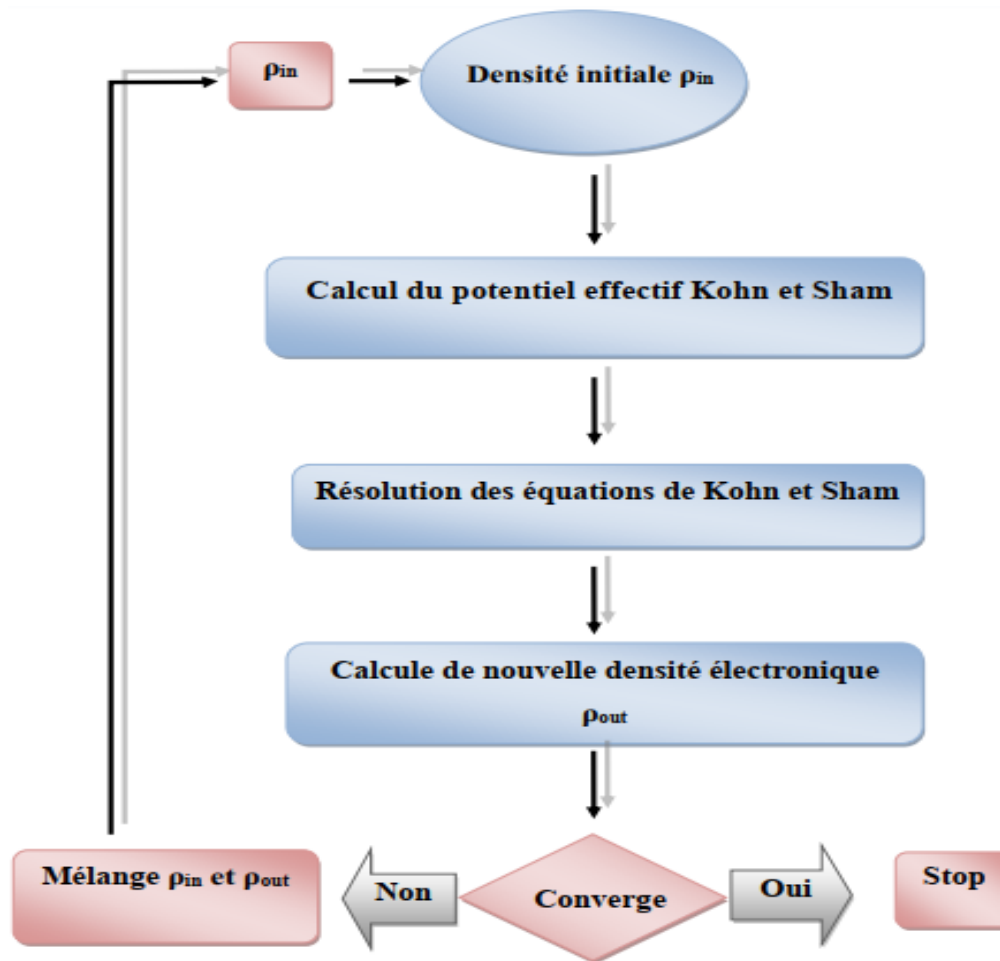


Figure I.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.2. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

I.2.1 Introduction

Les méthodes ab-initio [23] ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. La plupart de 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, voir même dangereuse, destructive ou polluante.

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode du potentiel complet ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW en anglais Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave) est l'une des plus précises pour le calcul de l'énergie totale des solides. Elle est restée la méthode la plus utilisée et la plus efficace durant plusieurs années.

Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines d'atomes et pourrait atteindre de milliers d'atomes dans les prochaines années.

Cette méthode a fait preuve de son efficacité pour l'étude de nombreuses propriétés de matériaux allant des métaux aux isolants en passant par les semi-conducteurs et c'est cette méthode qui va être utilisée dans la présente étude.

Les méthodes ab-initio est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. D'une manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes suivantes : LMTO, FPLAPW et PW/PP. Le premier sigle signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le second indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés (Plane Waves / Pseudo-Potentiel).

I.2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater a développé [24] en 1937 la méthode APW, où dans le solide, les électrons à proximité du noyau se comportent comme s'ils étaient dans un atome libre, et ils sont décrits par des orbitales atomiques, et dans les régions éloignées du noyau, les électrons sont plus ou moins libres de sorte qu'on convienne de les décrire par des ondes planes. Ainsi, on divise l'espace en deux régions distinctes : une sphère de rayon R_α centrée, sur le noyau de chaque atome, communément appelée 'sphère muffin-tin', et l'espace restant à l'extérieur de ces sphères appelé la région interstitielle [25]. Andersen [26] a développée par elle a été améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW (LAPW: linearised augmented plane wave). Slater proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW) Pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT La méthode APW basée

sur l'approximation «Muffin-tin» pour décrire le potentiel cristallin, selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions :

La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (\text{I.31})$$

Ou:

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficient de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante[24]:

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

Ou : E_l paramètre de l'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

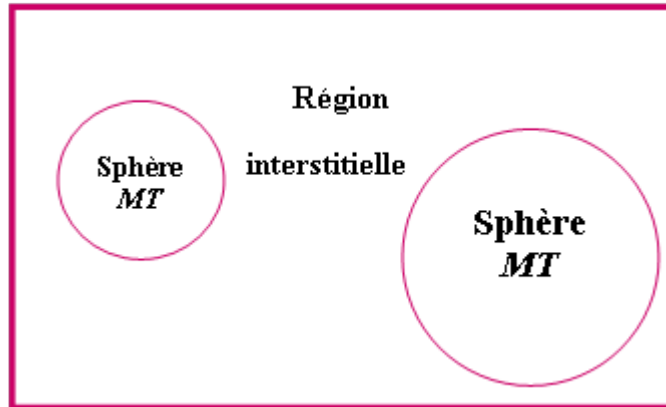


Figure I.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation antérieure (I.32), sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{I.33})$$

U_1, U_2 sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à face centrée, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{I.34})$$

j_l : Les fonctions de Bessel sphériques.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R)} \sum_G C_G J_l(|k + G|R) Y_{lm}^*(k + G)$$

Donc on peut écrire les solutions sous la forme :

$$\varphi(r) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{l,m} i^l \frac{J_l(|\vec{K} + \vec{G}|r)}{U_l(E,r)} U_l(E,r) Y_{lm}(\theta_{\vec{g}} + \varphi_{\vec{g}}) \quad (\text{I.35})$$

$(\theta_{\vec{g}} + \varphi_{\vec{g}})$ sont les coordonnées sphériques du vecteur $(\vec{K} + \vec{G})$

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l . Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (I.33) est dépendante de, et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW, notamment celles proposées par Anderson [25], ainsi que celui de Koelling et Abrman [26].

I.2.3 Principe de la méthode LAPW

Ainsi que celui de Koelling et Abrman[27].ont proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués en les égalisant pour une énergie E_l fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi naissance d'une méthode de structure de bande flexible.

Cette méthode est appelée la méthode LAPW. La puissance et l'exactitude de cette méthode ont été largement démontrées à travers des séries de calculs de surfaces et de structure électronique, surtout avec ses versions récents FP-LAPW et LAPW+lo comme nous allons le voir.

Pour résoudre les équations Kohn et Sham pour trouver une densité de l'état fondamental une puissance globale et des données propres pour un système à plusieurs électrons, à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{I.36})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode (FP-LAPW).

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{I.37})$$

A_{lm} : Sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : Sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l .

On remarque que dans la méthode (LAPW), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui

possèdent plus de liberté variation elle que les ondes planes augmentées (APW) dans la méthode (APW). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{I.38})$$

$0((E - E_l)^2)$ Dénote l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdant en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, les fonctions d'ondes très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

I.2.4 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Jusqu'ici n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode LAPW. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se devient de rester à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés "semi cœur" puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faibles part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (Local Orbital : LO) sont introduits dans la base LAPW [28]. Un orbitale locale est définie par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{I.39})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence. Ces orbitales locales sont alors

ajoutées à la base LAPW. L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

I.2.5 Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du cutoff G_{\max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α .

Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

Il existe deux types de fonctions : les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

I.2.5.1 Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique $V(r)$ et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{I.40})$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$. La condition aux limites $rU_l(0) = 0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{I.41})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{I.42})$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène de la forme :

$$h_1 \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (\text{I.43})$$

On utilisant la condition de normalisation (I.42), il apparaît immédiatement que la fonction U_1 et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_1(r) \dot{U}_1(r) dr = 0 \quad (\text{I.44})$$

La fonction \dot{U}_1 est normalisée.

$$N_1 = \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_1^2(r) dr \quad (\text{I.45})$$

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

$$R_\alpha^2 [U_1(R_\alpha) \dot{U}_1(R_\alpha) - U_1(R_\alpha) \dot{U}_1(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{I.46})$$

Avec :

$$\dot{U}_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial r) \text{ et } \dot{U}_1(E, r) \equiv (\partial U_1(E, r) / \partial E)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_1(r)$ et $\dot{U}_1(r)$ avec cette normalisation on peut développer U_1 sous la forme :

$$U_1(E + \delta) = U_1(E) + \delta U_1(r) + \dots \quad (\text{I.47})$$

Avec ce choix, la norme de $(\|\dot{U}\|)$ indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [29] quand :

$$\|\dot{U}\| |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{I.48})$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtre, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme du dérivé de $U_l(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [30].

I.2.5.2 Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes deviennent importantes uniquement lorsque l'énergie cinétique des électrons est importante. Puisque les bandes d'énergie qui ont un intérêt dans les solides sont petites, ceci signifie que les effets relativistes sont pris en compte dans les régions où le potentiel est fortement négatif (à proximité du noyau). Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieure de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle [31], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k .

En fait, la modification relativiste consiste à remplacer les équations (I.40) et (I.41) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie, et de retenir les termes relativistes lors de l'évolution de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice hamiltonienne.

Koelling et Harmon [32], Macdonald et ses collaborateurs [33], ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

I.2.6 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle, et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères muffin-tin MT. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées première d'être continues aux limites des sphères muffin-tin MT [34]

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont été déterminés à partir de :

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.
- La valeur et la dérivée radiale de U_l et \dot{U}_l à limite de la sphère.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle :

$$\varphi(\mathbf{K}_n) = \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{K}_n \mathbf{r}) \quad (\text{I.49})$$

Ω est le volume de la cellule élémentaire et K_n est un vecteur du réseau réciproque. $\varphi(K_n)$ s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\varphi(K_n) = \sum [A_{lm} U_1(E_1) + B_{lm} \dot{U}_1(E_1)] Y_{lm}(r) \quad (\text{I.50})$$

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire. La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh [35].

$$\varphi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n R_\alpha) \dot{Y}_{lm}(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{I.51})$$

Avec : $k_n = k + K_n$

k le vecteur d'onde, et K_n un vecteur du réseau réciproque

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(K_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{1/2} i^l \dot{Y}_{lm}(K_n) a_1(K_n) \quad (\text{I.52})$$

$$a_1(K_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}_1/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]}$$

$$B_{lm}(K_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l \dot{Y}_{lm}(k_n) b_1(k_n) \quad (\text{I.53})$$

$$b_1(K_n) = \frac{(du/dr) j_l(k_n R_\alpha) - U_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]}$$

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

I.2.7 Détermination des potentiels

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_C(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire. $V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire):

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{I.54})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque. La méthode de résolution dite de la «pseudo-charge» due à Hamann [25] et Weinert [26] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multiple de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de la charge est développée en série de Fourier

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{I.55})$$

Et les ondes planes $e^{iG.r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{I.56})$$

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|g||r - r_\alpha|) Y_{lm}(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{I.57})$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_C(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{I.58})$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de (I.57)

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{I.59})$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_{lm} C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{I.60})$$

Donc :

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{vm} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{I.61})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^1 + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{1+2} \rho_v(r') + r^2 \int_r^R dr' r'^{1-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{1+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{I.62})$$

Où les $\rho_v(r')$ sont les parties radiales de la densité de charge.

I.2.7.1 Potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Dans l'approximation de la densité locale (LDA), il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure I.3.

La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [36, 37]. Matteiss [38] a utilisé la forme de Wigner [39] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant:

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0,984 + \frac{0,943656 + 8,8963\rho^{1/3}}{(1 + 12,57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{I.63})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

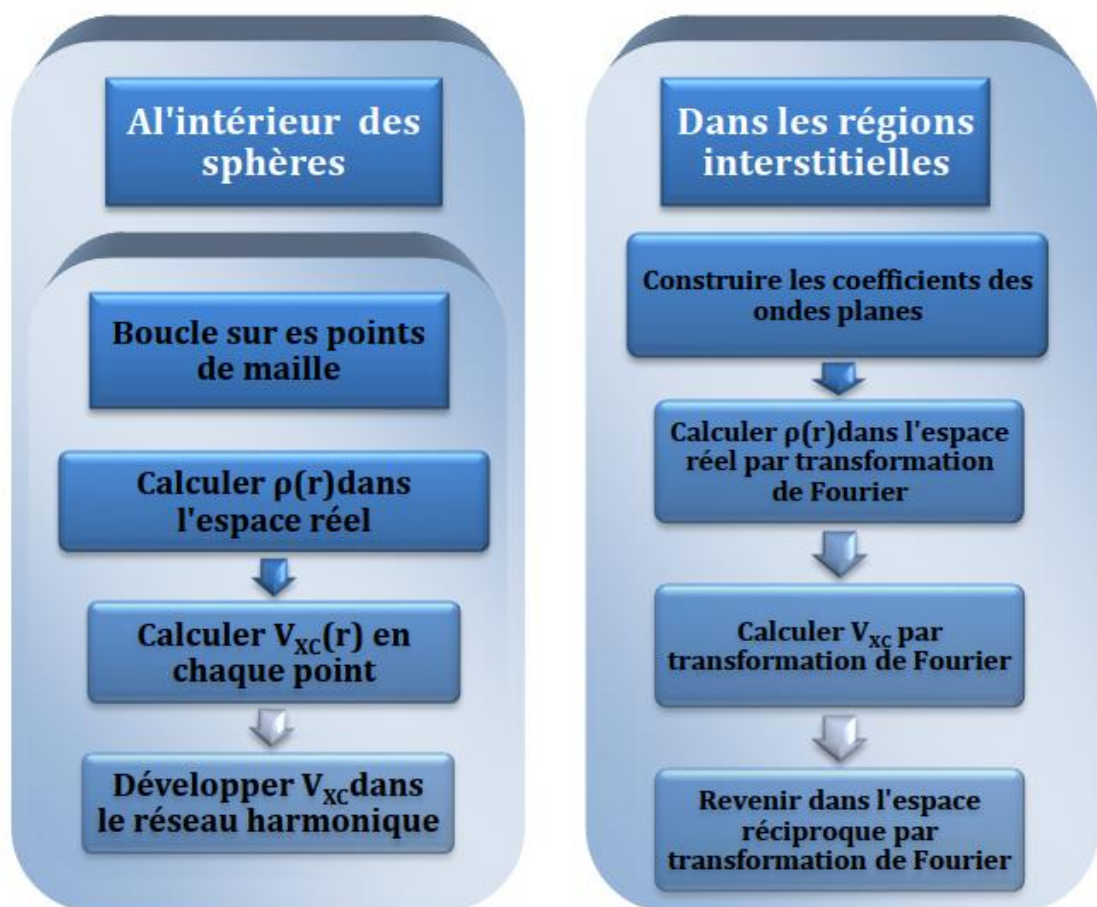


Figure I.3 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

I.2.8 Densité de charge de valence

La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné.

$$\sum_{nk} |\Psi_{n,k}(\mathbf{r})|^2 d\Omega \quad (\text{I.64})$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : On a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale anti liante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = 2e \sum_{n,k} |\Psi_{n,k}(r)|^2 \quad (\text{I.65})$$

Où $\Psi_{n,k}$ est la fonction d'onde de l'électron de valence, n l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

La densité de charge est calculée dans différentes directions et plans cristallographiques. Dans le cas des matériaux $A^N B^{N-8}$ qui cristallisent généralement dans une structure de type zinc blende, la densité de charge est mieux représentée :

- Soit, suivant la direction $\langle 111 \rangle$ (profil) où la densité de charge totale $\rho_n(r)$ est représentée en fonction de la distance x. c'est suivant cette direction que nous pouvons observer le mieux le comportement de la densité de charge dans la région de la liaison entre les deux atomes. La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes [40] :

- La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par:

$$\rho(r) = \sum_{Kj} w(K,j) \sum_{GG'} \varphi_{G',K,j}^* \varphi_{G,K,j} e^{i(G-G')r} \quad (\text{I.66})$$

Où le vecteur r est limité aux régions interstitielles, les $\varphi_{G,K,j}$ étant les coefficients du vecteur propre de la j^{ime} bande et $w(K,j)$ représentant le poids associé au point k.

- Une densité de charge située dans la sphère, donnée par :

$$\rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{Kj} w(K, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \{ a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) + b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \} Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) \quad (\text{I.67})$$

Avec

$$A_{lm} = \sum C_G a_{lm}(G) \quad (\text{I.68})$$

Et

$$B_{lm} = \sum C_G b_{lm}(G) \quad (\text{I.69})$$

La sommation sur k doit être faite dans toute la zone de Brillouin. La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

I.2.9 Le code Wien2K

Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [41]. Ses applications sont nombreuses, Le code Wien2K est une implémentation de la méthode FP-LAPW, telles que le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [42], les oxydes non ferromagnétiques et les molécules. Le code Wien2K est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure (I.4).

Le calcul se fait en trois étapes :

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

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

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

SYMMETRY: génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe

ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

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

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

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

LAPW0: génère le potentiel à partir de la densité.

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

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

LCORE: calcule les états de cœur et les densités.

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

3. 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.

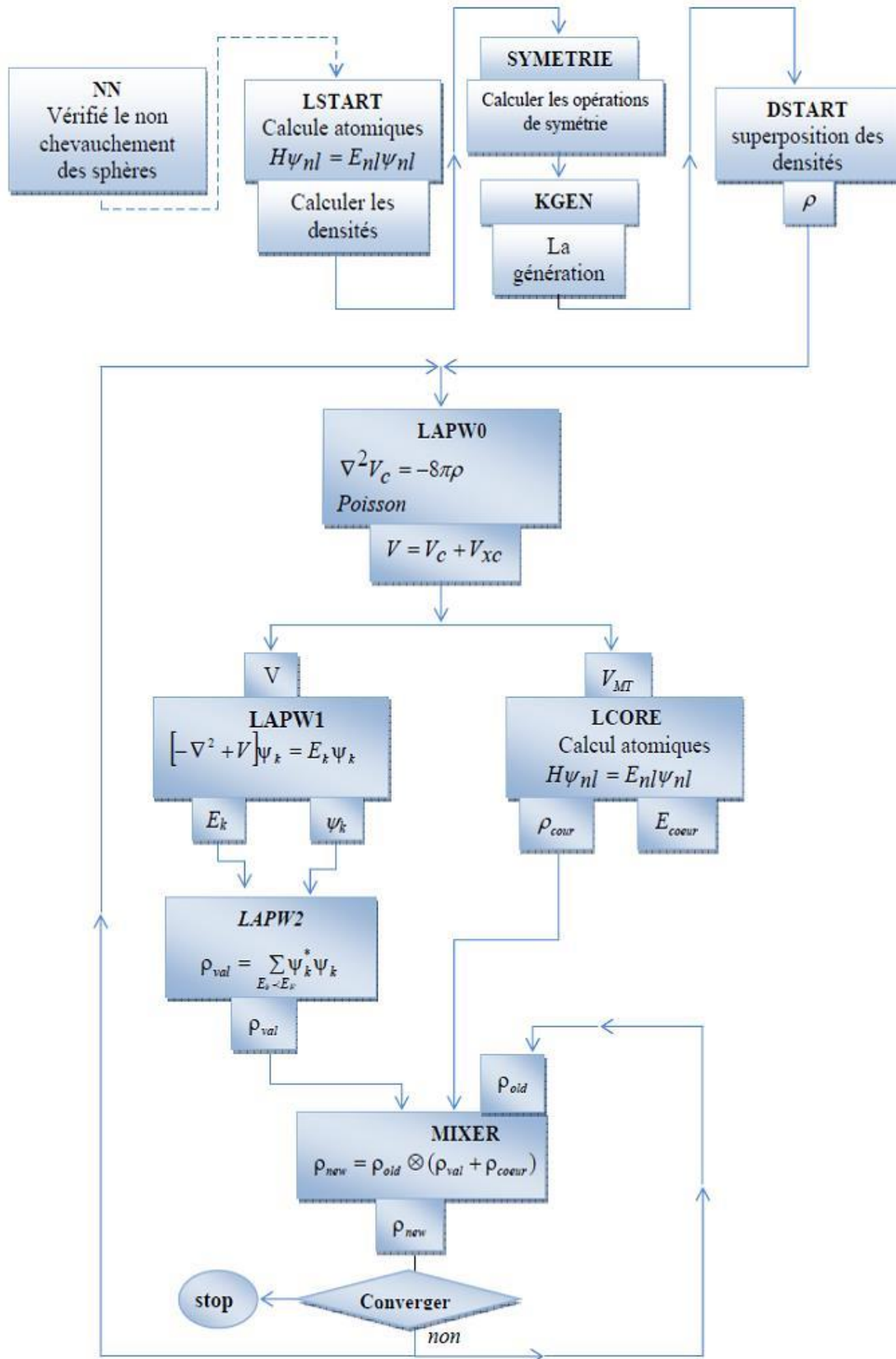


Figure I.4: Structure de code Wien2K.

Références

- [1] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* 28, 1049, (1926).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Ann. Phys.* (1927) 457–484.
- [3] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press UK, 2006).
- [4] F. El Haj Hassan and H. Akbarzadeh, *First principles elastic and bonding Properties of barium chalcogenides*, *Comput.Mater. Sci.* 38 (2006), pp. 362–368.
- [5] D. R. Hartree, *The Wave Mechanics of an Atom with a Non Coulomb Central Field . Part I .Theory*, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89–110.
- [6] Leningrad, V. Fock, *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems* ., (1930) 126–148.
- [7] J.C. Slater, *A Simplification of the Hartree-Fock Method*, *Phys. Rev.* 81 (1935) 385–390.
- [8] R. Von I Fermi, *Ein statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente.*, (1928) 73–79.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864–871.
- [10] W. KOHN, L.J. SHAM, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, *Phys. Rev.* 385 (1965).
- [11] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, *Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations*, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 5326.
- [12] P.Hohenberg and W. Kohn , *Phys.Rev.*136,B864(1964)
- [13] Wolfram Koch, Max C. Holthausen ,*A Chemist’s Guide to DFT*.Second Edition (WileyVCH Verlag,Germany 2001).
- [14] A.D. Becke, *Density-functional thermochemistry .III .The role of exact exchange*, 5648 (2001).
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, (1996) 3865–3868.
- [16] J.P. Perdew K. Burke, *Int. J. Quant. Chem.* 57,309 (1996).
- [17] J.P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas*

- correlation energy, Phys. Rev. B. 45 (1992) 244–249.
- [18] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [19] F. Tran, P. Blaha. Phys. Rev. Lett. 102, 226401-226404 (2009).
- [20] A.D. Becke, E.R. Johnson. J. Chem. Phys; 124; 221101-221104 (2006).
- [21] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Mater 19, 196208 (2007).
- [22] S. Cottenier, Density functional Theory and the family of (LAPW-methods): a step by step introduction (2002).
- [23] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hartree-Fock, ab-initio treatment of crystallinesystems, springer-Verlag (1986).
- [24] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potentia, Phys. Rev. 51 (1937) 846–851.
- [25] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12 (1975) 3060.
- [26] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 151.
- [27] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: Application to copper, J. Phys. F Met. Phys. 5 (1975) 2041–2054.
- [28] J.S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760.
- [29] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.
- [30] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [31] P. Novák, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha, K. Schwarz, Electronic structure of the mixed valence system, Phys. Rev. B. 63 (2001) 235114.
- [32] D.D. Macdonald, W.E. Pickett and D.D.Koelling, J. Phys. C13,2675 (1980).
- [33] A. H. Singh, «Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method» Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [34] D. J. Singh, «Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method» Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [35] BelghitHana, Thèse Magister, 'Etude abinitio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages de heusler et semi heusler Pd₂CoM, PdCoM et PdCrM (M=Ga, Sn,Te), Université de Guelma (2007).
- [36] R. C. Singleton, IEEE Trans. AudoElectroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [37] A. D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [38] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [39] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- [40] D. J. Singh, «Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method» Kluwer Academic,

Washinton (1994).

- [41] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997.
Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.*, 59, 399 (1990).
- [42] D. Shifert, *Phys. Rev. B* 10, 3316 (1974).

II.1 Introduction

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique, intermédiaire entre celle des conducteurs et des isolants, varie dans une grande proportion sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau).

Une grande partie des semi-conducteurs présentant un intérêt pratique appartient aux groupes de type III-V, II-IV, et leur champ d'application est très vaste et tous les dispositifs de ces semi-conducteurs peuvent être caractérisés et identifiés plus ou moins précisément. De nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude des propriétés physiques de ces matériaux et ont traité des différentes propriétés semi-conductrices.

La majeure partie des recherches est consacrée à la description complète des propriétés structurales, thermiques, élastiques, dynamiques, électroniques (structure de la bande d'énergie), optiques et de transport de porteurs dans ces semi-conducteurs.

Dans ce travail notre choix s'est porté sur les semi-conducteurs du groupe binaire II-VI généralement connus sous le nom de chalcogénures alcalinoterreux, ont suscité un intérêt considérable du point de vue expérimental et théorique. Ceci est dû à leurs applications technologiques potentielles allant de la région spectrale bleue à la région de l'ultra-violet proche [1].

II.2 Les semi-conducteur de type II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI du tableau périodique, dont les propriétés sont généralement similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI. L'interaction de coulomb entre les ions augmente en même temps que la largeur du gap fondamental.

Ainsi , la plupart des semi-conducteurs II-VI se caractérisent par une bande interdite supérieure à 1 eV , exceptée pour les chalcogènes de mercure et la plupart d'entre eux cristallisent dans la structure Rocksalt (NaCl) dans les conditions normales[2]. Tandis que les semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont adaptés

pour les applications d'afficheurs et de diode lasers opérant dans la région visible du spectre; ceux à petite bande interdite sont utilisés dans la fabrication de détecteurs infrarouge [3].

II.3 Formes cristallographiques

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent en différentes structures telles que Structure du chlorure de césium (CsCl), du mélange de zinc (ZnS), structure cristallographiques Rocksalt (NaCl) ..., etc.

II.3.1 La structure cristallographique Rocksalt (chlorure de sodium NaCl)

La structure NaCl [4], représentée sur la figure (II.1).

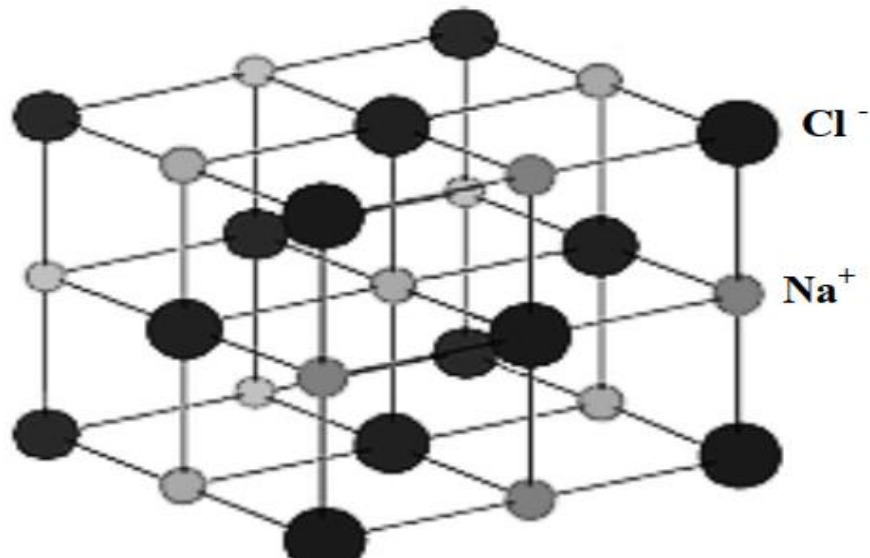
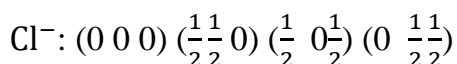


Figure II.1. Structure cristalline du chlorure de sodium [4].

Dans cette structure, les ions Cl^- constituent un réseau cubique à face 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 c'est-à-dire le centre du cube et les milieux des arêtes du cube [5]. Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arête a , l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ou $(0, 0, \frac{1}{2})$ c'est-à-dire de $\frac{a}{2}$ selon une arête du cube. Si l'anion occupe l'origine alors les positions respectives du cation et de l'anion sont données par [5] [6]:



$$\text{Na}^+ : \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2} 0 0\right) \left(0 \frac{1}{2} 0\right) \left(0 0 \frac{1}{2}\right)$$

Chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions Cl^- situé à la même distance, de même chaque anion Cl^- est entouré par 6 cations Na^+ à la même distance. L'indice de coordination est donc 6 pour les Na^+ et 6 pour les Cl^- , la coordination 6-6. Son groupe d'espace est $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ dans la notation d'Hermann-Mauguin) avec le numéro 225 dans les tableaux internationaux de la cristallographie [7].

II.3.2 Première zone de Brillouin dans la maille CFC

La notion de la zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés vibrationnelles ou électroniques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle essentiel [8]. La première zone de Brillouin est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque [9]. Cette première zone possède la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube dans la structure Rock Salt (figure II.2). Cet espace de réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes de haute symétrie [10].

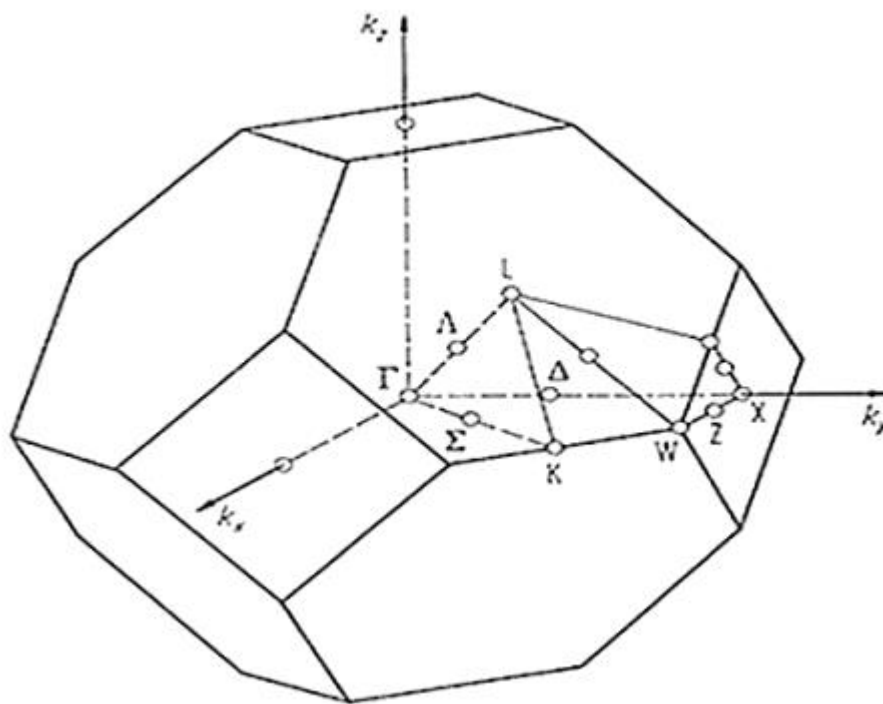


Figure II.2 : Première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points et les lignes de haute symétrie.

Les points de haute symétrie sont les points de croisement de chacune des lignes de haute symétrie avec les frontières de la première zone de Brillouin. Ces points sont notés par: Γ , K, X, L, W et Z avec les significations suivantes:

Γ : Ce point est le centre de la première zone de Brillouin, où les coordonnées $K_{\Gamma}(0\ 0\ 0)$.

K: C'est le milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales, alors : $K_K = \frac{2\pi}{a}(1,1,0)$

X: Ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes K_x, K_y, K_z avec l'une des faces carrées, nous avons donc :

$$K_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1,0,0) ; K_y = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1,0) ; K_z = \frac{2\pi}{a}(0,0, \pm 1)$$

L: Centre d'une face hexagonale des coordonnées $K_L = \frac{2\pi}{a}(1, 1,1)$.

W: Il se trouve sur l'un des sommets des faces carrées, de coordonnées

$$K_W = \frac{2\pi}{a}(0, \frac{1}{2}, 1).$$

Z: Ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées $K_Z = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 1)$.

Les lignes de haute symétrie sont notées par Δ, Σ et Λ telles que:

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$, elle relie le centre Γ au point X.

Σ : C'est un point appartenant au plan de symétrie $K_x = K_y$, ou $K_y = K_z$ ou $K_x = K_z$.

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 111 \rangle$, elle relie le centre de la zone Γ au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

La figure (II.3) montre les différentes perspectives de la structure NaCl.

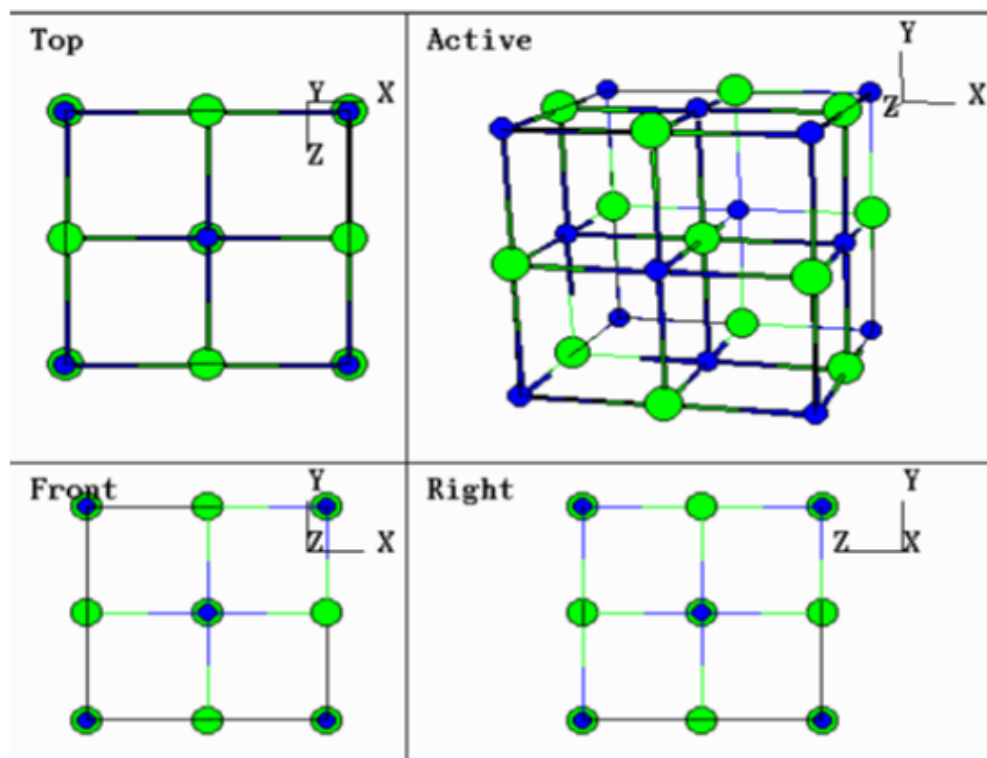


Figure II.3 : Réseau cristallin NaCl et ses différentes projections [11].

II.3.3 La structure de type CsCl

La structure de type CsCl est une structure cubique simple. L'espace de groupe pour cette structure est $Pm\ 3m$ avec le numéro 221.

L'assimiler à deux sous réseaux cubiques simples interpénétrés avec un atome de Barium au centre de chaque cube portant aux arrêtes l'autre atome chalcogènes (Se ou Te). Chaque ion est entouré par huit ions proches voisins du type opposé.

La figure (II.4) montre le réseau cristallin CsCl et ses différentes perspectives.

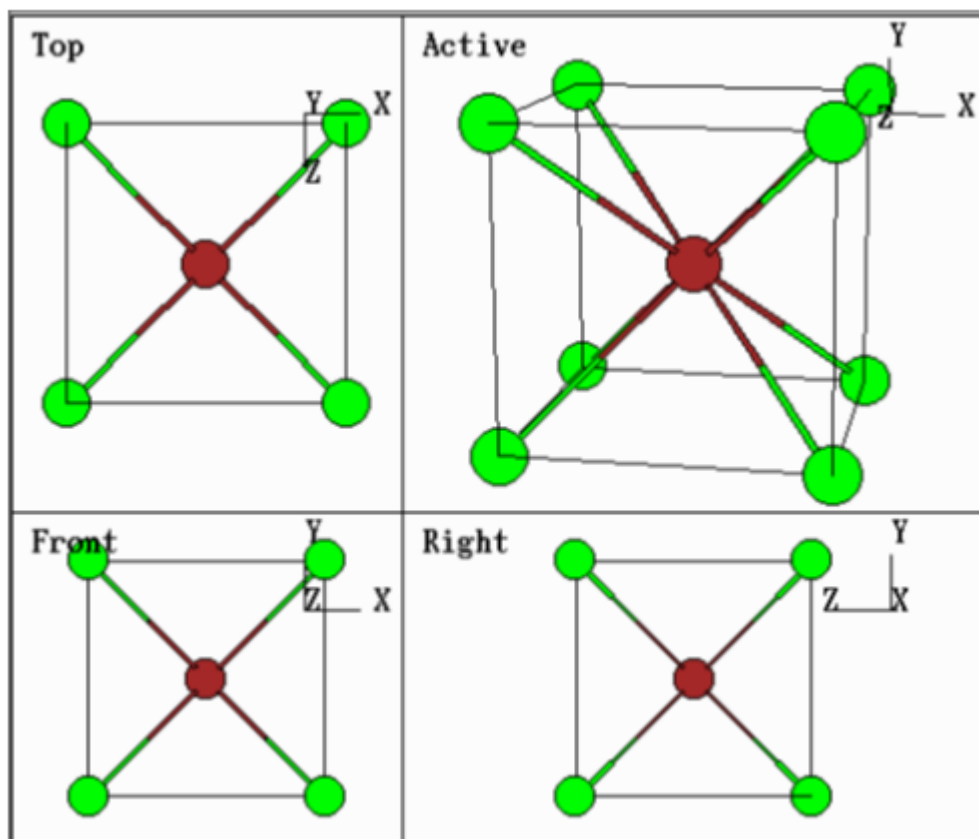


Figure II.4: Réseau cristallin CsCl et ses différentes projections [11].

Le réseau réciproque associé à la structure CsCl est un réseau cubique simple où le volume de la maille élémentaire dans l'espace réciproque (la première zone de Brillouin) est un cube de volume $(\frac{2\pi}{a})^3$, a est le paramètre de la maille élémentaire dans l'espace direct.

II.4 Les chalcogènes de barium

II.4.1 Définitions

Les chalcogènes de baryum BaX ($X = Se, Te$) et leurs alliages, sont intéressants dans connexion avec les applications optoélectroniques dans le régime de longueur d'onde de la lumière bleue, et une compréhension de leur les propriétés électroniques et optiques sont donc importantes. Celles-ci peuvent être ajustées au moyen de diverses caractéristiques de liaison [12,13], et au moyen de souches intégrées produites par croissance épitaxiales d'hétéro-structures dans des conditions contrôlées. La prévision et l'analyse de ces effets nécessitent connaissance des constantes élastiques et des potentiels de déformation pertinents des constituants. Sous pression, Les

composés BaSe et BaTe subissent une phase structurelle transition de la structure B1 coordonnée en six vers la structure huit fois coordonnée de type CsCl (B2) à la pression respective 6,0 et 4,8 GPa, comme il l'a été montré par des expériences de diffraction des rayons X à haute pression. Les composés de chalcogènes alcalinoterreux sont actuellement dans le cadre de recherches approfondies motivées par leur application potentielle aux diodes électroluminescentes (LED) et aux diodes laser (LD). On s'attend à ce que ces composés puissent fournir nouveaux candidats II – VI pour la fabrication de divers dispositifs électriques et optiques [14,15,16].

Les Chalcogènes de Barium BaX(X=Se et Te) cristallisent dans deux phases cubiques possibles NaCl (B1) et CsCl (B2). Comme nous montrent les figures ci-dessous :

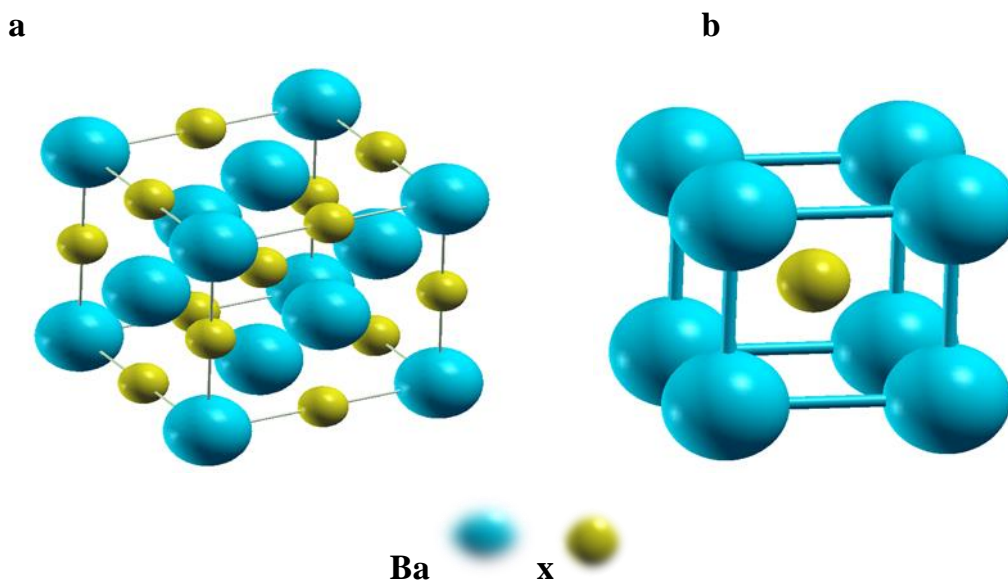


Figure II.5 : Les différentes structures des chalcogènes de Barium : (a) NaCl(B1) (b) CsCl(B2)

II.5 Propriétés physiques des semi-conducteurs type II-VI

II.5.1 Propriétés optiques

II.5.1.1 Relation de dispersion optique

L'étude des propriétés optiques des semi-conducteurs est essentielle pour la fabrication de composants électroniques optiques. En connaissant la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, très peu de relations importantes peuvent être établies. La fonction diélectrique complexe s'écrit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{II.1})$$

Cette fonction complexe décrit les propriétés optiques du milieu pour toutes les énergies du photon $E = h\omega$, c'est-à-dire la réponse du milieu au champ électromagnétique $\vec{E}(r)$.

La fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ dépend de la fréquence ω . C'est une grandeur tensorielle qui devient un scalaire si le solide est de symétrie cubique.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique sont reliées par les relations de Kamers-Kronig [18] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{II.2})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{II.3})$$

L'indice complexe de réfraction $n^*(\omega)$ est donné par la relation :

$$n^*(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = (\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{1/2} \quad (\text{II.4})$$

Où :

$n(\omega)$: est indice réel de réfraction.

$k(\omega)$: est le coefficient d'extinction (indice d'atténuation).

Les constantes optiques $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont positifs et peuvent être évaluées théoriquement ou expérimentalement.

De l'équation (II.4) il s'ensuit :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad ; \quad \varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{II.5})$$

Les relations de Kamers-Kronig peuvent aussi relier $n(\omega)$ et $k(\omega)$ selon les équations

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{II.6})$$

$$k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{n(\omega')-1}{(\omega')^2-\omega^2} d\omega' \quad (\text{II.7})$$

L'indice de réfraction peut être évalué selon la relation suivante :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} - \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.8})$$

A basse fréquence ($\omega = 0$), l'indice de réfraction $n(\omega)$ devient alors :

$$n(\omega) = \varepsilon^{1/2}(0) \quad (\text{II.9})$$

La réflectivité $R(\omega)$ associée à une incidence normale s'écrit :

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega)-1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega)+1)^2 + k(\omega)^2} \quad (\text{II.10})$$

II.5.1.2 La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est définie par l'équation (II.1), où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire. Utilisant les relations de Kamers-Kronig [18]. Une scissure a été appliquée à nos courbes de la fonction $\varepsilon_2(\omega)$ égale à la différence entre les gaps calculés dans la DFT-LDA et les gaps calculés par Pourghazi et al [19].

La forme générale de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est presque similaire pour les chalcogènes de barium. Les courbes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ se décalent vers les basses énergies dès qu'on passe de S à Te, une tendance générale qu'on peut déduire à partir des structures de bandes de ces composés où $E_g(\text{BaSe}) > E_g(\text{BaTe})$.

II.5.1.3 Le coefficient d'extinction $k(\omega)$

Est définie par la relation :

$$K(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

II.5.1.4 Indice de réfraction

L'indice de réfraction est un nombre qui caractérise le pouvoir qu'un matériau à posséder pour ralentir et à dévier la lumière. Cet indice de réfraction (noté n) est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide ($c=299\,792\,458$ km/s) et la vitesse de la lumière dans le matériau, on peut exprimer l'indice de réfraction sous une forme complexe comme suite [20] :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{II.12})$$

$n(\omega)$: Etant l'indice de réfraction réelle.

$k(\omega)$: Est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

II.5.1.5 La relation entre l'indice de réfraction et la constante diélectrique

Dans le cas d'un milieu isotrope ou un cristal cubique, ε se réduit à un scalaire.

La réponse d'un système à une onde électromagnétique plane peut être décrite par l'indice de réfraction complexe :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \varepsilon(\omega) \quad (\text{II.13})$$

La partie réelle de $N(\omega)$ correspond à l'indice normal du cristal dans une région de transparence, tandis que la partie imaginaire $ik(\omega)$ correspond à une absorption optique du cristal (k est appelé le coefficient d'absorption ou coefficient d'extinction).

La fonction diélectrique peut être exprimée sous la forme complexe [21] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + \varepsilon''(\omega) \quad (\text{II.14})$$

Le constant diélectrique sera déduit de la relation (II.14) et finalement on l'obtient sous sa forme complexe [20] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{II.15})$$

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{II.16})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{II.17})$$

Si on simplifiant par $k=0$ on trouve que :

$$n = \sqrt{\varepsilon_1} \quad (\text{II.18})$$

On peut dire que n et k sont reliés par des relations de dispersion, la connaissance de l'un dans tout le domaine des fréquences permet de détermination de l'autre.

II.5.2 Propriétés électroniques

II.5.2.1 Structures de bandes

Les caractéristiques des bandes d'énergie électronique sont habituellement indiquées en traçant les valeurs propres de l'énergie $E(k)$ pour différentes valeurs de k dans la zone de Brillouin. Le potentiel du cristal est différent dans différentes directions k puisque les espaces interatomiques ne sont pas les mêmes et par conséquent l'énergie $E(k)$ dépend du module et de la direction du vecteur d'onde k .

II.5.2.2 Gap direct et gap indirect

Pour un cristal les semi-conducteurs II-VI de type AX (chalcogénures alcalinoterreux) , le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde k . Le gap étant défini, comme étant la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence [22]. Les structures de bandes représentées sur la figure (II.6) font apparaitre deux types fondamentaux de semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs à gap direct : si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k .

Les semi-conducteurs à gap indirect : si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k . La distinction entre le semi-conducteur à gap direct et indirect est très importante, notamment, dans les processus radiatifs, les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect [23].

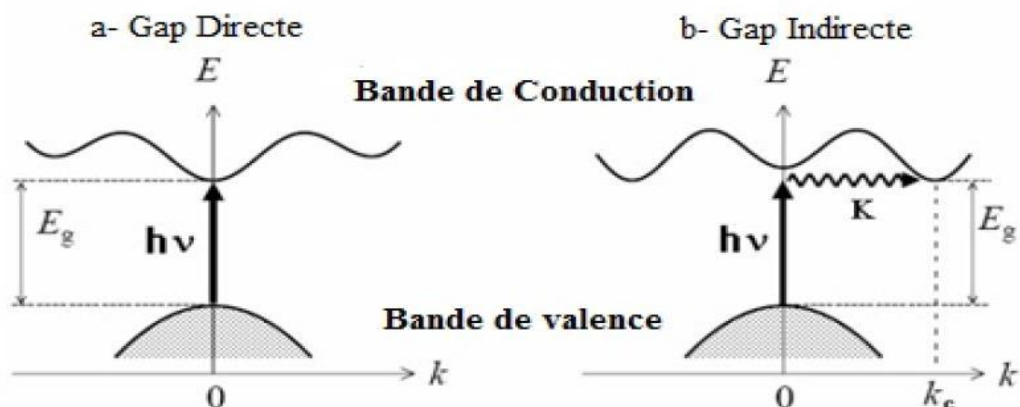


Figure II.5 : Les transitions optiques directes et indirectes [24].

II.5.2.3 Densité d'états

La densité d'états d'un solide peut être définie comme un nombre d'états par unité d'énergie, comme la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Dans un système périodique, les niveaux d'énergie d'un électron sont décrits en termes de fonctions continues $E_{n,k}$ (ou $E_n(k)$) qui ont la périodicité du réseau

réciroque. Ces fonctions $E_n(k)$ définissent la structure de bande du solide étudié. L'entier n est un indice discret, appelé indice de bande, et k est une variable continue de l'espace des k (espace réciroque), limitée à la première zone de Brillouin. La densité d'états totale d'un solide est directement liée à sa structure de bande du solide. Elle est définie par:

$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (\text{II.19})$$

II.5.2.4 Densité de charge

La densité de charge électrique désigne la quantité de charge électrique par unité d'espace (longueur, surface ou volume). Selon que l'on considère un problème à 1, 2 ou 3 dimensions, c'est-à-dire une ligne, une surface ou un volume, on parlera de:

Densité linéique: $\lambda = dq/dl$ (C/m)

Densité surfacique: $\sigma = dq/ds$ (C/m²)

Densité volumique: $\rho = dq/dv$ (C/m³)

II.5.3 Propriétés élastiques

II.5.3.1 Constantes élastiques et critères de stabilité

Il existe plusieurs méthodes pour calculer les constantes élastiques à partir des méthodes du premier principe. Les composés BaSe et BaTe sont tous des composés de structure cristalline cubique, le tenseur d'élasticité possède donc trois composantes importantes c_{11} , c_{12} et c_{44} dans la notation de Young. Pour étudier la stabilité des composés BaSe et BaTe dans les deux structures NaCl et CsCl, Nous avons calculé les constantes élastiques à l'équilibre et sous pression hydrostatique et on vérifiera que ces constantes satisfèrent les critères de stabilité [24]-[25] définies par les inégalités suivantes :

$$K = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}) > 0 \quad (\text{II.20})$$

$$G' = c_{44} > 0 \quad (\text{II.21})$$

$$G = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) > 0 \quad (\text{II.22})$$

Rappelons que le module de compressibilité B_0 peut être calculé directement à partir des constantes élastiques c_{11} et c_{12} suivant l'équation [26] :

$$B_0 = (c_{11} + 2c_{12})/3 \quad (\text{II.23})$$

Les constantes élastiques d'un matériau fournissent un lien entre l'allure mécanique et dynamique de ce matériau ainsi que des informations importantes sur la nature des forces agissantes dans le matériau. En particulier, elles fournissent des informations sur la stabilité et la rigidité des matériaux [27].

II.6 Utilisation des chalcogènes de barium

L'alcalino-terreux chalcogènes (AX: A = Be, Mg, Ca, Sr, Ba; X = O, S, Se, Te) forment un système ionique à coque fermée très important, cristallisant dans une structure de type NaCl à température ambiante et la pression, sauf pour les chalcogènes de MgTe et de béryllium[28,29]. Ces composés sont des matériaux technologiquement importants, ayant de nombreuses applications allant de catalyse à la microélectronique. Ils ont aussi des applications dans le domaine des dispositifs luminescents [30]. C'est aussi connu que les chalcogènes de baryum ont le plus caractère parmi tous les autres composés de chalcogènes alcalino-terreux et présentent un comportement de métallisation [31,32] avec une transition de phase structurale sous haute pression . L'importance de ces matériaux provient de la grande technologie applications en microélectronique, diodes électroluminescentes (LED), diodes laser (LD) et dispositifs magnéto-optiques. On s'attend à ce que ces composés puissent fournir nouveaux candidats II – VI pour la fabrication de divers dispositifs électriques et optiques [33].

Références

- [1] Labidi, S., Meradji, H., Labidi, M., Ghemid, S., Drablia, S., and El Haj Hassan F., First principles calculations of structural, electronic and thermodynamic properties of SrS, SrSe, SrTe compounds and SrS_{1-x}Sex alloy, Phys. Procedia, 2, 1205-1212, (2009).
- [2] Boudouani, M. S., Mémoire de master, Université Abou BekrBelkaid, (2017).
- [3] CT-CREW, ExperimentellePhysik III, UniversitätWürzburg, (1996).
- [4] Phillips, J. C., Ionicity of the Chemical Bond in Crystals, Rev. Mod. Phys. 42, 317, (1970).
- [5] Les cristaux ioniques, doc player, cristauxioniques.html, (10 mas 2019).
- [6] Kittel, C., Physique de l'état solide, Dunod, Paris, (1998).
- [7] Mujica, A., Rubio, A., Moñoz, A., and Needs, R. J., High-pressure phases of group-IV, III–V, and II–VI compound, Rev. Mod. Phys., 75, 863, (2003).
- [8] Réseaux cristallins dans l'espace réel et réciproque, Disponible au format du fichiersur/Internet:https://lns.epfl.ch/wp/content/uploads/2018/08/Appendice_A.pdf, (02 mars 2019).
- [9] [Ashcroft, N.W., et Mermin, N. D., Physique des solides, EDP, France, (2002).
- [10] Touam, S., Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2015).
- [11] Wolfgang Pfeiler, Alloy physics, Wiley-VCH, Verlag GmbH and Co,(2007).
- [12] K.L. Heng, S.J. Chua, P. Wu, Chem. Mat. 12 (2000) 1648.
- [13] R.J. Zolweg, Phys. Rev. 11 (1958) 113.
- [14] G.Q. Lin, H. Gong, P. Wu, Phys. Rev. B 71 (2005) 85203.
- [15] S.T. Weir, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 33 (1986) 4221.
- [16] S. Yamaoka, O. Shimomuro, H. Nakasawa, O. Fukunaga, Solid State Commun. 33 (1980) 87.
- [17] sur le lien : www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/cubic.html
- [18] S. Adachi, Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors, Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic applications, John Wiley and Sons Ltd, (2005).
- [19] A. Pourghazi, M. Dadsetani, Physica B, 370 (2005) 35-45.
- [20] S.Adachi, « Properties of Group IV, III-V and II-VI Semi-conducteur », Wiley, Chichester, (2009).

- [21] S.M.SZE.KWOK K NG. Physic of semi-conductor divise. Edition .weley.
- [22] B.N. Brahmi, Thèse Doctorat, Univ Abou Bakr Belkaid Tlemcen (2013).
- [23] A. Aouina, Mémoire de Magister en physique, Univ Mentouri Constantine.
- [24] S. Ghefir, Mémoire de magister, Univ Abou BakrBelkaid Tlemcen (2013).
- [25] E. Tuncel, K. Colakoglu, E. Deglioz, and Y.O. Ciftci, J. Phys. Chem. Solids. 70 (2009), pp. 371–378.
- [26] L. Nordheim, Ann. Phys. (Leipzig). 9, 607 (1931).[27] T. Muto, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Jpn.) 34, 377 (1938).R.
- [28] H.G. Zimmer., H. Winze, K. Syassen, Phys. Rev. B 32, 4066 (1985).
- [29] T.A. Grzybowski, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 27 (1983) 6502.
- [30] T.A. Grzybowski, A.L. Ruoff, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 489.
- [31] G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan, Phys. Rev. B 50 (1994) 12318.
- [32] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shiomaka, Appl. Surf. Sci. 66 (1992) 515.
- [33] K.L. Heng, S.J. Chua, P. Wu, Chem. Mat. 12 (2000) 1648.

III.1 Introduction

Au cours de ce chapitre nous avons effectué des calculs ab-initio, afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des binaires BaX (Se et Te). On a utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K [1]. Le calcul a été effectué dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de deux approximations : l'approximation de la densité locale paramétrée par Perdew et Wang [3] et l'approximation du gradient généralisé paramétré par Perdew, Burke et Ernzerhof [4].

III.2 Détail de calcul

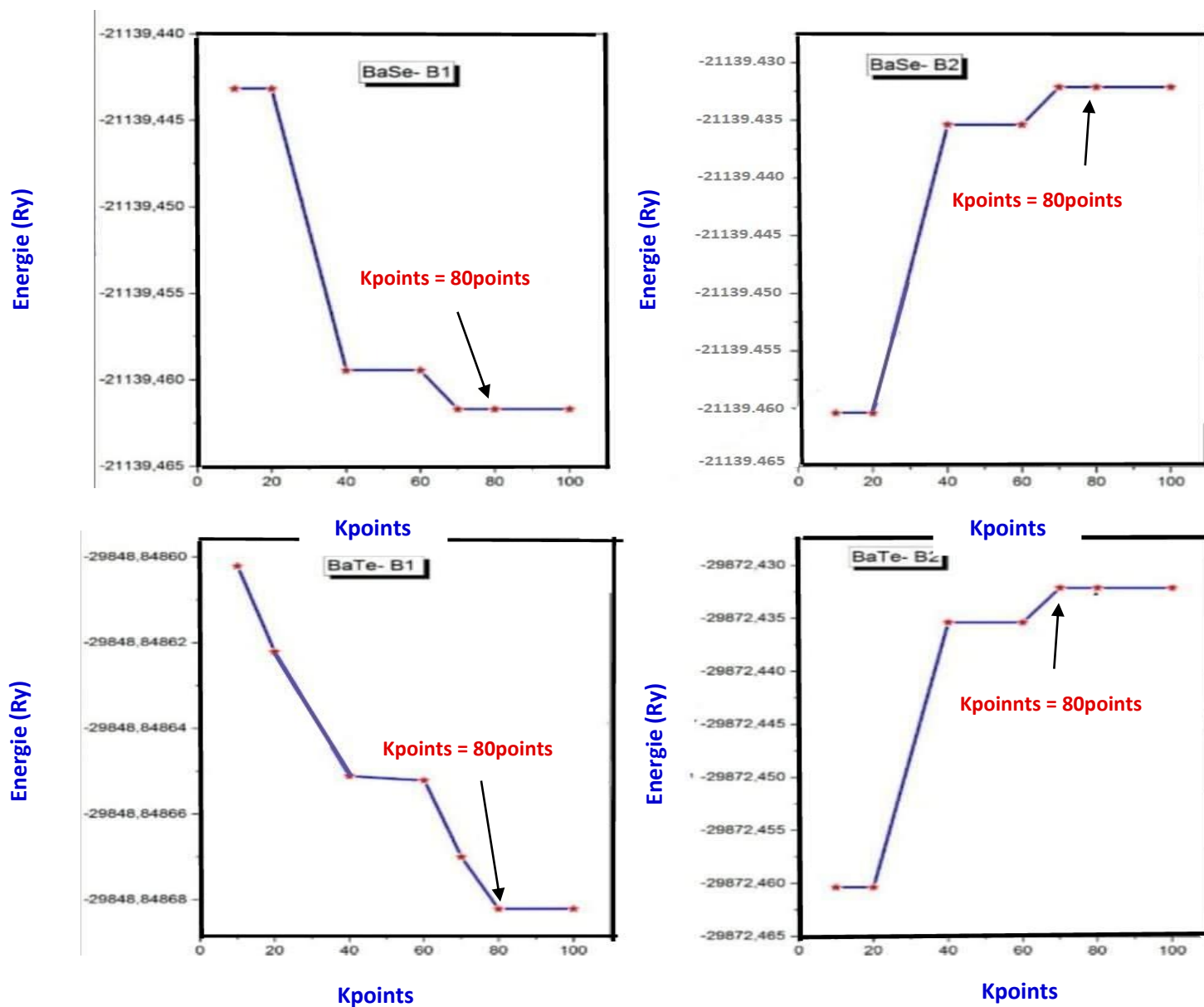
Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions : La première est constituée de sphères qui ne chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} .

La deuxième est la région interstitielle. Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères Muffin-tin avec un rayon de coupure $l_{max}=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{MT} K_{max}$ où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Les valeurs des rayons muffin tin (en Bohr) ont été choisies pour chaque atome de telle sorte que les sphères ne chevauchent pas, les états Ba ($5s^2 5p^6 6s^2$), Se ($4s^2 4p^4 3d^{10}$) et Te ($5s^2 5p^4 4d^{10}$) sont traités comme des équivalents.

Avant de commencer les calculs, nous avons fait plusieurs tests de convergences concernant l'énergie totale, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA et ainsi l'approximation de la densité locale LDA pour les deux phases structurale NaCl (B1) et CsCl (B2) en fonction de paramètre de coupure $R_{MT}K_{max}$ et en fonction du nombre de points k pour les composés BaSe et BaTe.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (III.1) et la figure(III.2).

la figure (III.1) montre que la valeur de 80 points de k a donné une bonne convergence.



Figures III.1 : Convergence de l'énergie totale de BaSe et BaTe en fonction du nombre de points K pour les deux phases NaCl(B1) et CsCl(B2).

Le même pour le deuxième paramètre ($R_{K_{\max}}$) figure (III.2), puisque la variance de la puissance totale est négligeable lors du passage de 7 à 9, on retrouve la valeur

$$R_{MT}K_{\max} = 8.$$

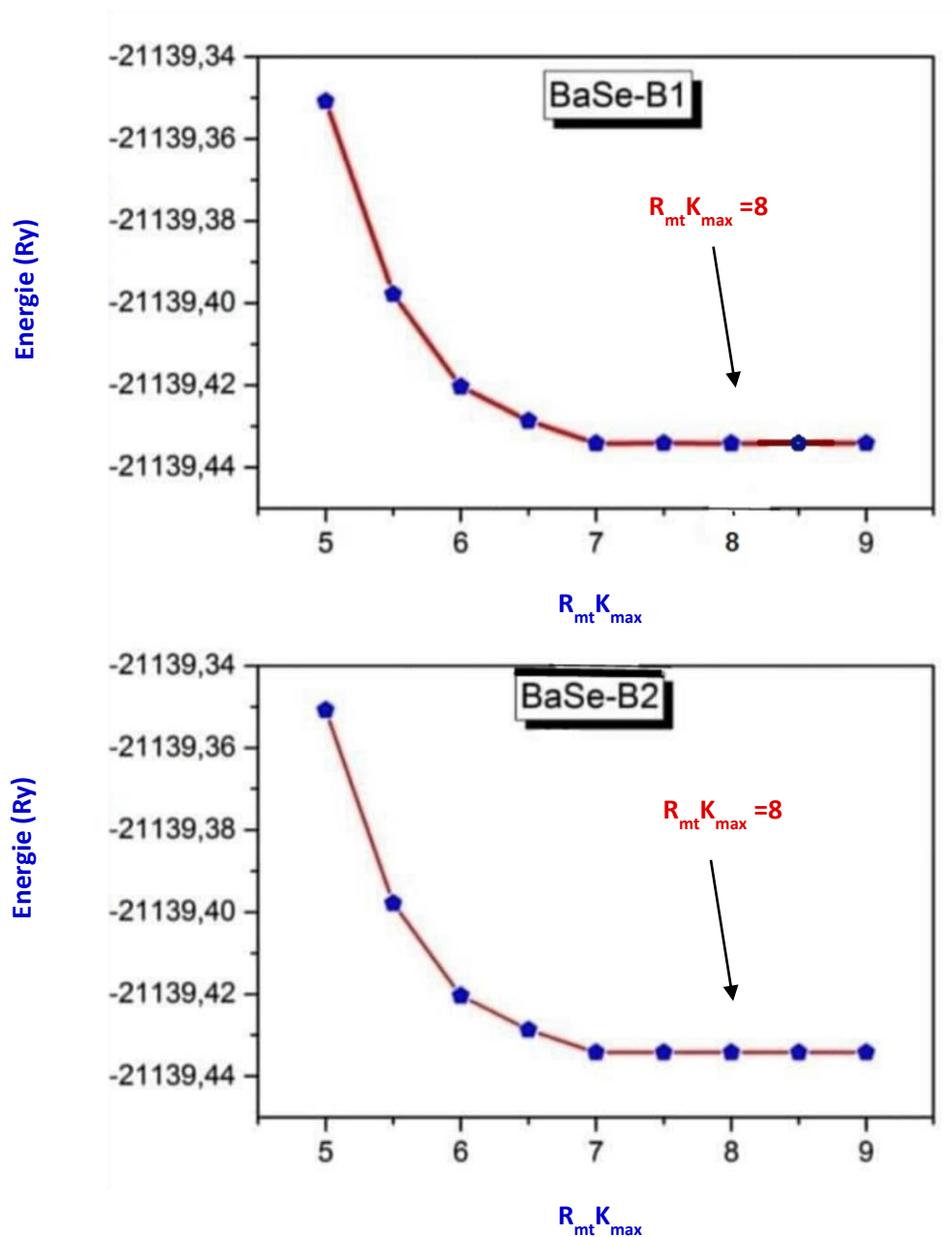


Figure III.2 : Convergence de l'énergie totale de BaSe en fonction du $R_{mt}K_{\max}$ pour les deux phases NaCl(B1) et CsCl(B2).

III.3 Propriétés structurales

III.3.1 Structure NaCl et CsCl

Les Chalcogénures de Barium BaX(X=S, Se et Te) cristallisent dans deux phases cubiques possibles NaCl (B1) et CsCl (B2). Comme nous montrent la figure (II.5) représenter les différentes structure de BaSe et BaTe.

III.3.2 Paramètre de maille et équation d'états

L'étude des propriétés d'équilibre statique des composés BaSe, BaTe consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' ; nous avons calculé l'énergie totale du système pour chaque phase pour différents volumes de la maille élémentaire. La courbe obtenue (figure III.3) est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par la formule suivante :

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

Où B et B' sont respectivement le module de compressibilité et sa dérivée, tandis que V_0 est le volume de la maille unitaire à l'état fondamental. Ces paramètres sont à leur tour liés au volume de la maille unitaire par l'équation (III.2).

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-1/B'} \quad (\text{III.2})$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est obtenu à partir du minimum de la courbe, tandis que le module de compressibilité est déterminé de la courbure de cette courbe (équation III.3).

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

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

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.4})$$

La figure III.3 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés BaSe, BaTe dans les deux phases cubiques NaCl (B1) et CsCl (B2) en utilisant l'approximation GGA.

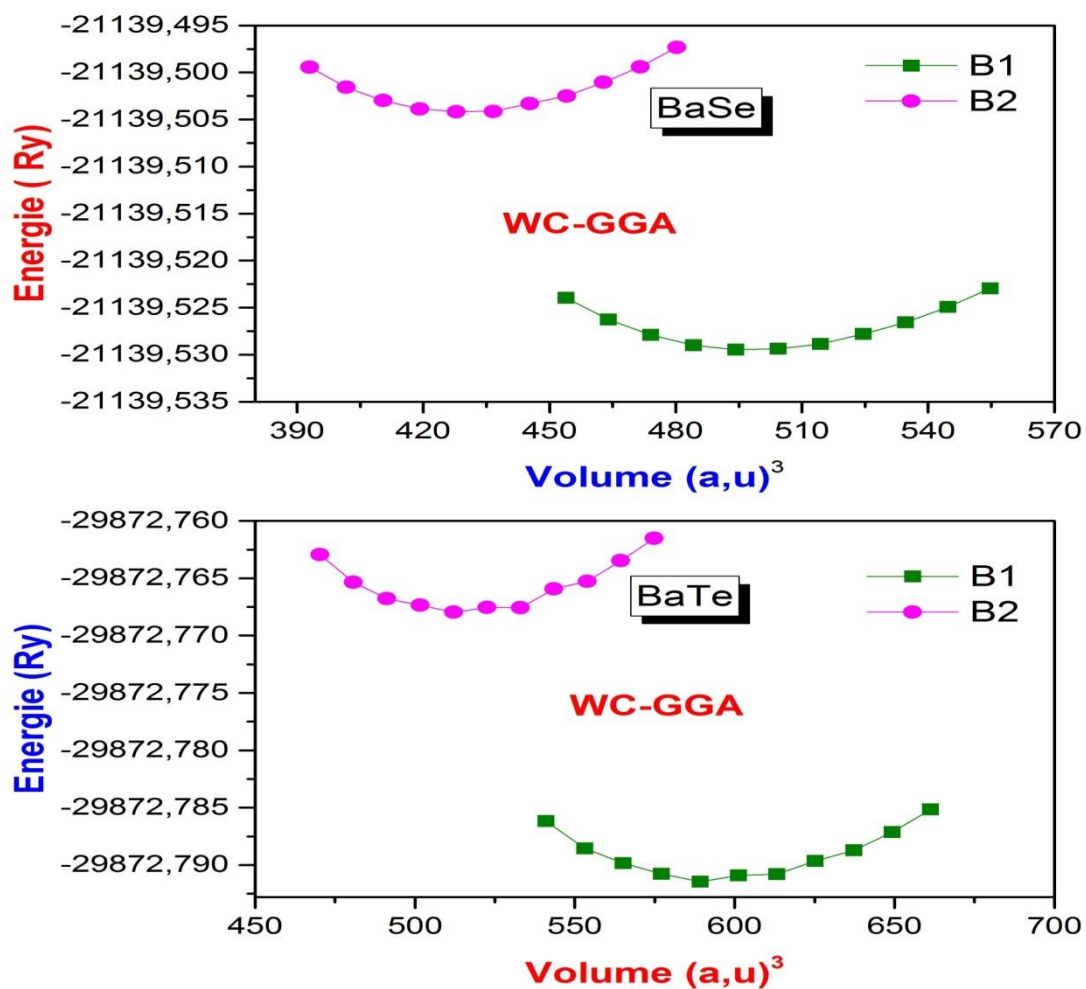


Figure III.3 : variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases B1 et B2 pour les composés BaSe et BaTe avec l'approximation GGA.

Les valeurs optimisées du paramètre de maille a_0 , du module de compressibilité B_0 , et de sa dérivée B'_0 , et de l'énergie total des composés BaSe, BaTe dans les deux phases NaCl(B1) et CsCl(B2) et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans les tableaux (III.1) et (III.2).

BaSe	a_0 (Å)	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	Energie (Ry)
B1					
GGA	6.65	497.99	35.48	4.16	-21139.529452
LDA	6.48	459.21	45.82	3.77	-21120.736597
Expt	6.59	-	43.4	-	-
Autres travaux	6.42 ^b	-	45.41 ^b	-	-
	6.64 ^c	-	-	-	-
B2					
GGA	3.99	429.27	39.55	3.70	-21139.504196
LDA	3.89	391.02	49.66	3.98	-21120.718863
Expt	-	-	41.9	-	-
Autres travaux	3.84 ^b	-	52.9 ^b	-	-

^aRef. [6]. ^bRef. [7]. ^cRef. [8]. ^dRef. [9].

Tableaux III.1 : le paramètre du réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa), et sa dérivée B'_0 pour le composé BaSe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

BaTe	a_0 (Å)	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	Energie (Ry)
B1					
GGA	7.05	593.37	27.29	4.14	-29872.791261
LDA	6.85	543.22	37.72	6.24	-29849.067460
Expt	7.00 ^d	-	29.4 ^c	7.4 ^c	-
Autres travaux	6.98	-	35.40	4.64	-
B2					
GGA	4.23	514.33	31.99	4.68	-29872.767901
LDA	4.11	469.73	40.14	3.72	-29849.052472
Expt	-	-	27.5 ^c	4.60 ^d	-
Autres travaux	4.19 ^b	-	39.41 ^b	4.65 ^c	-

^aRef. [6]. ^bRef. [7]. ^cRef. [8]. ^dRef. [9].

Tableaux III.2 : le paramètre du réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa), et sa dérivée B'_0 pour le composé BaTe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

- On remarque à partir du tableau III.1 et tableau III.2 que :

Le paramètre de maille a_0 calculé dans le cadre de l'approximation LDA (GGA) est inférieur (supérieur) au paramètre expérimental pour les deux composés dans la phase B1, ce qui est en accord avec la tendance générale de ces approximations. "La LDA (GGA) sous-estime (surestime) le paramètre du réseau par rapport à la valeur expérimentale mais dans la phase B1.

Dans la structure B2 des composés BaSe et BaTe, on remarque que nos résultats obtenus par la LDA de la constante du réseau a_0 sont en excellent accord avec les valeurs théoriques obtenues par d'autres auteurs utilisant la LDA.

Dans la phase B2, nos résultats des paramètres de maille calculés dans le cadre de la LDA et la GGA sont en bon accord avec les autres résultats théoriques [6, 7, 8, 9].

On remarque aussi que nos valeurs du module de compressibilité B_0 obtenues par la GGA sont proches aux valeurs expérimentales comparativement avec celles obtenus par LDA.

La phase B1 (NaCl) est la phase la plus stable pour les deux composés BaSe et BaTe, puisque le minimum de l'énergie totale du système dans la phase B1 est plus petit que le minimum de l'énergie totale dans la phase B2.

En utilisant la GGA, l'accord obtenu avec les autres résultats théoriques est très bon.

III.3.2 Pression de transition structurale

La valeur de la pression de transition P_t est déterminée pour chaque composé en calculant l'énergie libre de Gibbs G , pour les deux structures NaCl et CsCl donnée par:

$$G = E_{tot} + PV - TS \quad (\text{III.5})$$

Les calculs sont faits à la température nulle $T=0\text{K}^\circ$, alors l'énergie libre G est égale à l'enthalpie H exprimée sous la forme :

$$H = E_{tot} + PV \quad (\text{III.6})$$

La pression hydrostatique induit une transition de phase structural de la phase NaCl (B1) a la phase CsCl (B2) pour les deux composés BaSe et BaTe).

A la pression de transition P_t , l'enthalpie H_1 du système dans la phase B1 est égale à l'enthalpie H_2 dans la phase B2. La figure III.4 représente la variation de l'enthalpie H en fonction de la pression pour le composé BaS utilisant l'approximation GGA dans les deux phases NaCl (B1) et CsCl (B2) .

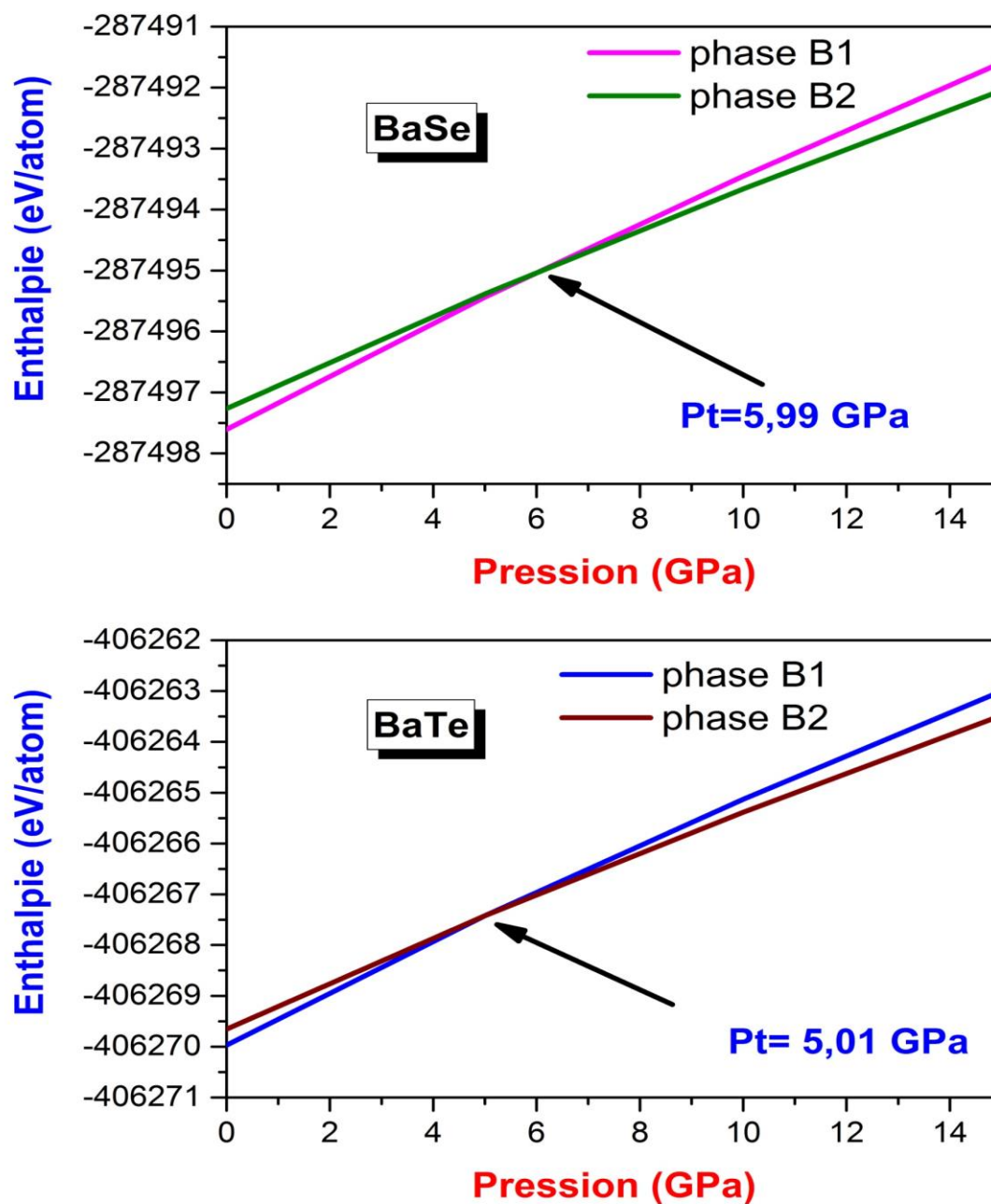


Figure III.4 : Enthalpie de BaSe et BaTe en fonction de pression dans les deux phases B1 et B2.

<i>BaSe</i>	Pression(GPa)	<i>BaTe</i>	Pression(GPa)
<i>Notre travail</i>	5.99		5.01
<i>Exp</i>	6.0 ^d		4.8 ^f
<i>Autre travaux</i>	5.2 ^b		3.95 ^b
	5.6 ^e		3.2 ^e

^bRef[7], ^dRef[9], ^eRef[10], ^fRef[11].

Tableau III.3 : les valeurs de pression P_t pour BaSe et BaTe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

III.4 Propriétés électroniques

III.4.1 Structures de bandes

Les caractéristiques des bandes d'énergie électronique sont habituellement indiquées en traçant les valeurs propres de l'énergie $E(k)$ pour différentes valeurs de k dans la zone de Brillouin. Le potentiel du cristal est différent dans différentes directions k puisque les espaces interatomiques ne sont pas les mêmes et par conséquent l'énergie $E(k)$ dépend du module et de la direction du vecteur d'onde k .

L'inconvénient du formalisme de DFT est généralement compris comme étant lié à l'approximation de densité locale (LDA) et à l'approximation de gradient généralisée (GGA), est l'interprétation incorrecte des propriétés d'état excité, comme la sous-estimation sévère de la valeur de bande interdite ou la surestimation de la délocalisation électronique dans des systèmes avec des électrons localisés d et f [12,13]. Des recherches récentes ont permis de conclure certaines approximations sous la LDA et GGA, telles que GW, hybride fonctionnel, LDA + U et LDA + DMFT, afin de décrire correctement la structure électronique des semi-conducteurs et des isolateurs. Cependant, la plupart de ces approches sont coûteuses en matière de calcul ou pas efficaces dans tous les cas [12,13]. Heureusement, d'autres méthodes proposées telles que les approximations de Becke-Johnson (mBJ) [14] et Engel-Vosko (EV-GGA) modifiées sont un moyen alternatif d'avoir un écart de bande proche de la valeur expérimentale [14], mais calculée moins compliquée que les autres méthodes mentionnées

Les structures de bandes des composés BaSe et BaTe ont été calculées dans la phase NaCl (B1) pour différentes directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Les calculs ont été faits aux volumes d'équilibre théoriques calculés dans le cadre de l'approximation GGA et l'approximation mBJ. Les structures de bandes de BaSe et BaTe dans la phase NaCl et aux volumes d'équilibre sont présentées dans la figure (III.5).

On observe que la topologie des structures de bandes de BaSe et BaTe avec les deux approximations est presque la même avec de petites différences dans les valeurs de gap.

L'existence d'une bande interdite (un gap) entre la bande de valence et la bande de conduction indique qu'ils sont les deux des semi-conducteurs.

Les deux composés présentent un gap d'énergie indirect où le sommet de la bande de valence VBM est localisé au point $\Gamma(0.0, 0.0, 0.0)$ et le minimum de la bande de conduction CBM est localisé au point X $(0.0, 1.0, 0.0)$.

La faible dispersion des bandes d'énergie indique que les électrons de valence sont plus ou moins localisés. Cette allure signifie que les liaisons dans ces composés ont un caractère ionique prédominant.

Notons que, le gap d'énergie diminue lorsqu'on passe dans la même colonne du tableau périodique de l'atome chalcogène de petit nombre atomique (Se) à l'atome avec le grand nombre atomique (Te).

La valeur obtenue à l'aide de l'approximation mBJ est plus élevée. Donc le résultat par mBJ est le plus probable.

Nous avons porté dans le tableau III.3 les énergies des gaps par les deux approximations GGA et mBJ.

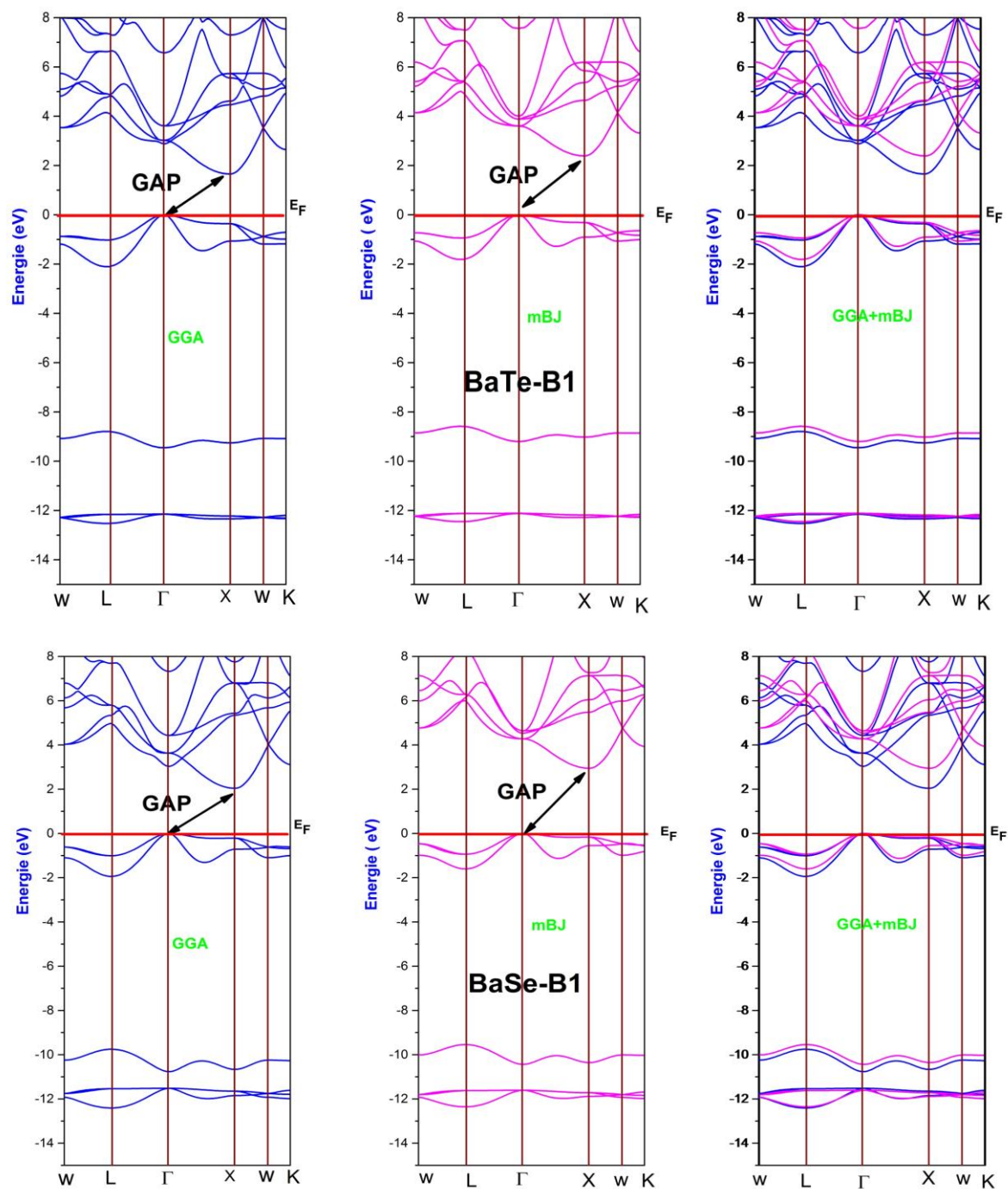


Figure III.5 : La structure des bandes des composés BaSe et BaTe avec les approximations GGA ; mBJ et GGA+mBJ dans la phase B1.

	Method	Echange corrélacion (XC)	Gap (Γ -X) (ev)
BaSe			
Présente	FP-LAPW	GGA	2.03
		mBj	2.91
Calcul(DFT)	FP-LAPW	GGA	-
		mBj	-
Expt			3.58 ^g
			3.60 ^h
BaTe			
Présente	FP-LAPW	GGA	1.67
		mBj	2.33
Calcul(DFT)	FP-LAPW	GGA	1.70 ^j
		mBj	-
Expt			3.08 ^g
			3.10 ^h

^gRef [15], ^hRef [16], ^jRef[17].

Tableau III.4 : Le gap indirect (en eV) pour les composés BaSe et BaTe comparé à d'autres résultats théoriques.

III.4.2 Densité d'états

Pour une meilleure compréhension de la nature électronique des deux composés on détermine les densités d'états Total et partielle en utilisant l'approximation mBJ. La configuration du DOS est similaire pour les deux matériaux avec petite différence. Les bandes d'énergie peuvent être séparées en trois régions :

La première est située autour de -10eV à -8,6eV provient des états "s" de Se et Te avec une petite contribution des états "p" de Ba.

La bande de valence supérieure située dans la région située entre le sommet de la bande de valence jusqu'à -1,7 eV est constituée principalement d'états "p" de Se et Te avec une faible contribution des états "d" et "p" de Ba.

La bande de conduction est principalement constituée des états de type "d" de Ba avec une petite contribution des états de type "p" et "d" de Se et Te.

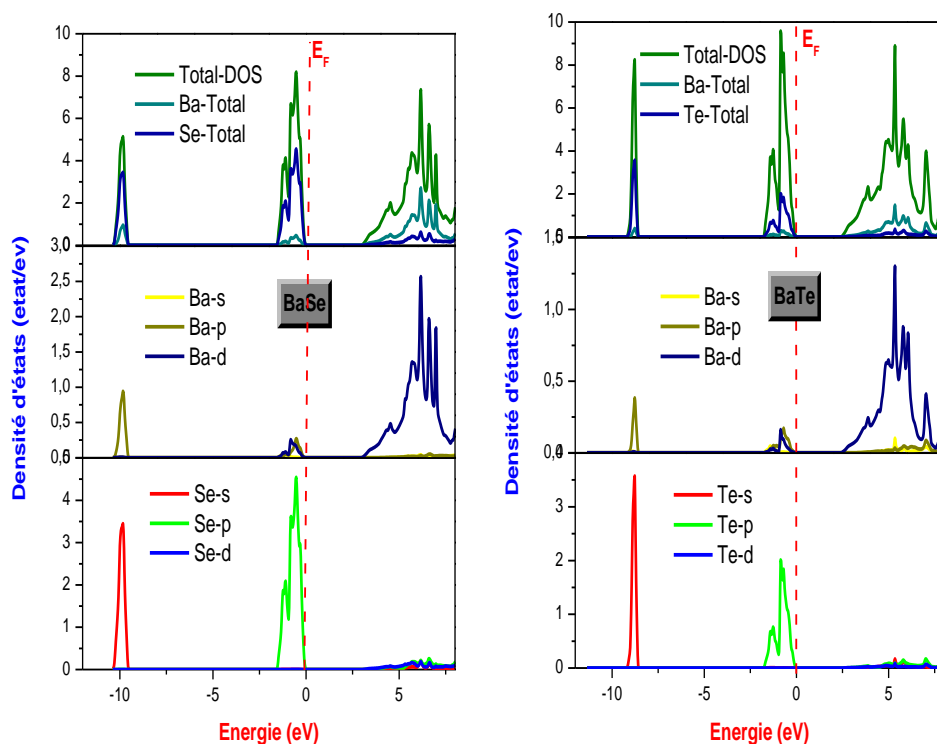


Figure III.6 : Densité d'états total et partielle des composés BaSe et BaTe en utilisant l'approximation mBJ.

III.4.3 Densité de charge

Afin d'obtenir plus d'informations sur la liaison chimique entre les atomes dans les composés étudiés, nous avons présenté, sur la figure III.7, les distributions de la densité de charge le long du plan (111) pour BaSe et BaTe. On observe que le caractère ionique apparaît clairement dans la région située entre *Ba* et (*Se*, *Te*), à cause de la différence d'électro-négativité.

La liaison dans les deux composés peut être attribuée au caractère ionique, ce qui est en bon accord avec les résultats de la structure de bandes.

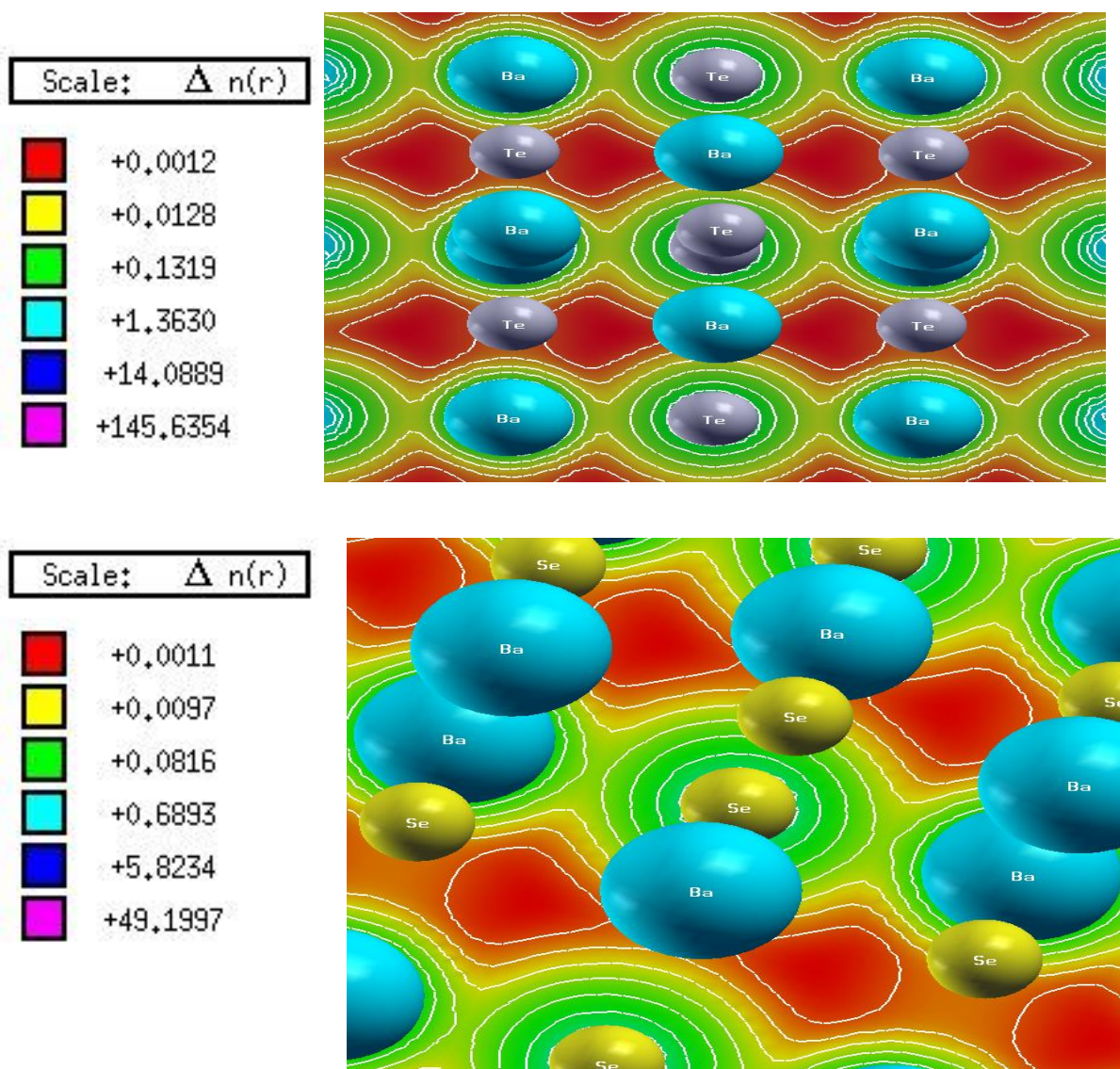


Figure.III.7 : Les contours de la densité de charge des composés BaSe et BaTe.

III.7 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du matériau se manifestent lors de ses interactions avec les ondes électromagnétiques et qui sont entièrement définies par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Le reste des grandeurs optiques telles que le coefficient d'absorption $I(\omega)$, la conductivité optique $\sigma(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la réflectivité optique $R(\omega)$ et le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, peuvent-être calculées à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ par la transformée de Kramers-Kronig[18]. Comme les composés *BaSe* et *BaTe* ont une structure cristalline cubique avec un groupe spatial $Pm3m$, une seule composant et en

soir elles: $\varepsilon^{xx}(\omega)$ est nécessaire pour effectuer les calculs de leurs propriétés optiques[19].

Sur la figure III.8 nous avons présenté la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons dans les deux directions cristallines de chaque composé. Les résultats qui peuvent-être tirés de ces spectres se résument comme suit :

La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ des deux composés croit de *BaSe* à *BaTe* voir tableau (III.5) ceci signifie que l'anisotropie dans *BaTe* est la plus significative.

Le passage à zéro de $\varepsilon_1(\omega) = 0$ coïncide avec le maximum de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)_{max}$. Cette coïncidence est logique parce que lorsque la dispersion est minimum, l'absorption est maximum.

L'énergie du seuil d'absorption ne coïncide pas avec la valeur du gap (voir tableau (III.6)). Ce résultat est très plausible parce que les deux composés sont des semi-conducteurs à gap indirect.

La partie réelle de la fonction diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ représente la réponse diélectrique d'un matériau à un champ électrique statique. Selon le modèle Penn, qui est $\varepsilon(0) = 1 + (\hbar\omega_p / E_g)^2$, les résultats obtenus révèlent une relation inversement proportionnelle entre la bande interdite et $\varepsilon_1(0)$.

La figure (III. 9) a illustre l'absorption $\alpha(\omega)$ des deux composés *BaSe* et *BaTe*.

On constate que l'intensité maximale ainsi que la plus faible largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ se trouvent sur le spectre de *BaTe*.

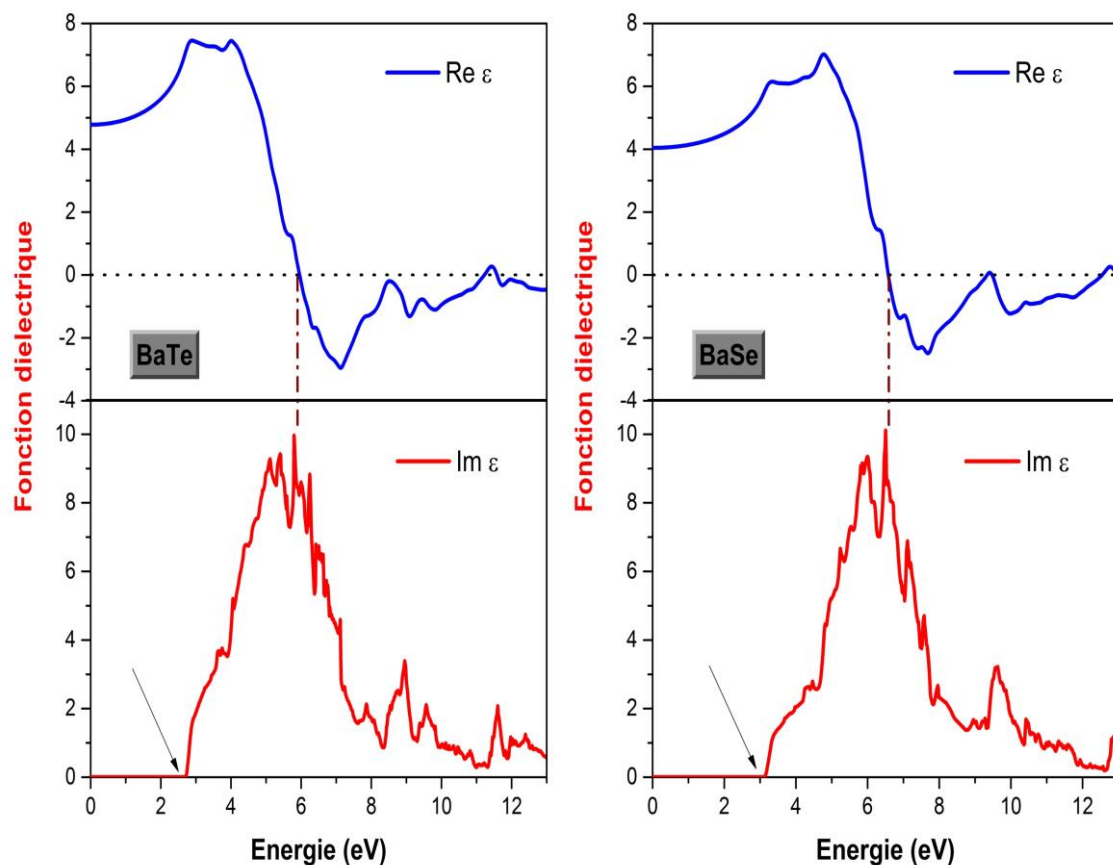


Figure III.8 : La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des composés BaSe et BaTe.

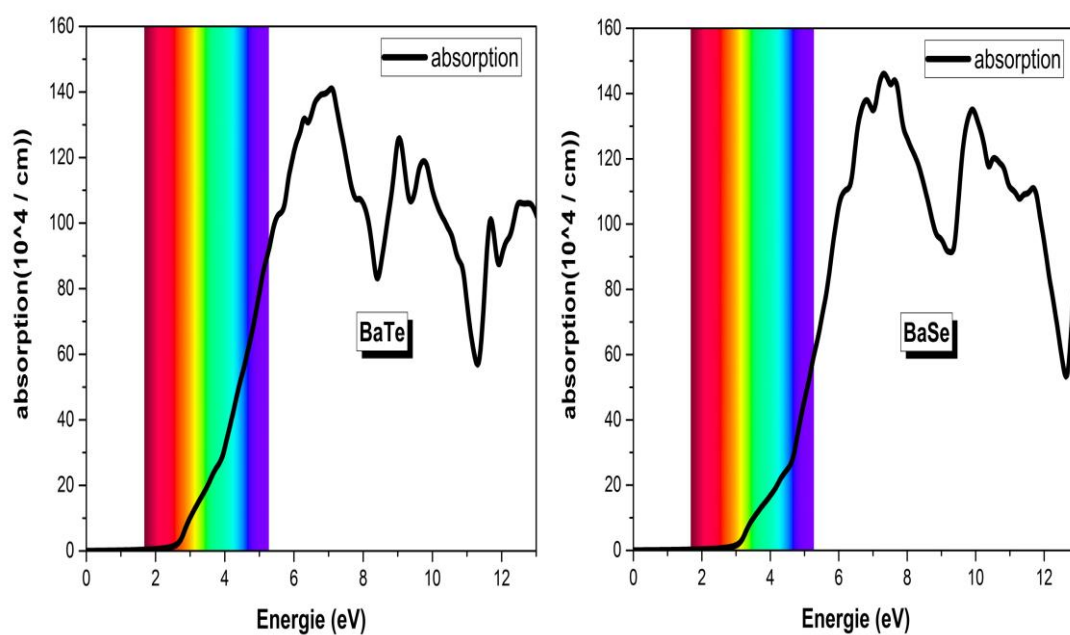


Figure III.9: l'absorption des composés BaSe, BaTe en fonction de l'énergie.

	<i>BaSe</i>	<i>BaTe</i>
Largeur à mi-hauteur du spectre d'absorption Δw (eV)	5.93	7.62
Energie (seuil de la conductivité optique (eV))	3.12	2.71
Gap (eV)	2.91	2.33

Tableau III.5 : Valeurs des largeurs à mi-hauteur des spectres d'absorption Δw , energie de seuil de la conductivité optique et le gap pour les deux composés BaSe et BaTe.

	<i>BaSe</i>	<i>BaTe</i>
Gap $\Gamma - X$ (en eV)	2.91	2.33
Seuil d'absorption (en eV)	2.88	2.36

Tableau III.6: Valeurs des gaps et seuil d'absorption des deux composés BaSe et BaTe.

Références

- [1] P.Balaha, K.Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2001).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 A1133 (1965).
- [3] J. P. perdew, Y. wang, Phys. Rev. B45, 13244(1992).
- [4] J. P. perdew, S.Bruke, Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865(1996).
- [5] R.W.G.Wyckoff, cryst.struct 85237(1963).
- [6] S.H. Wei, H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1200.
- [7] G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan, Phys. Rev. B 50 (1994) 12318.
- [8] G.Q. Lin, H. Gong, P. Wu, Phys. Rev. B 71(2005) 85203.
- [9] T.A. Grzybowki, A.L. Ruoff, Phys. Rev. Lett. 53(1984)489.
- [10] S.H. Wei, H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1200.
- [11] K. Syassen, N.E. Christensen, H. Winzen, K. Fischer, J. Evers, Phys. Rev. B 35 (1987) 4052.
- [12] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 83 (2011) 195134
- [13] I.V. Anisimov, J. Zaanen, K.O. Andersen, Phys. Rev. B 44 (1991) 943.
- [14] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [15] R.J. Zolweg, Phys. Rev.11 (1958)113.
- [16] G.A. Saum, E.B. Hensley, Phys.Rev.113 (1959)1019.
- [17] H. Akbarzadeh, M. Dadsetani, M. Mehrani, Comput. Mater. Sci. 17 (2000) 81.
- [18] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 24 (1994), 17953-17979.
- [19] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 10 (1937), 846-851.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail réalisé dans le cadre de la préparation de cette mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires BaX (Se et Te). Ces composés sont des semi-conducteurs à gap optique indirect, ils sont intéressants dans les applications optoélectroniques, et sous l'effet de la pression hydrostatique ces composés subissent une transition de phase structurale de la phase B1 à la phase B2. En utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW). Implémenté dans le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation de Becke-Johnson (mBJ).

Dans la première partie consacrée aux propriétés structurales c'est-à-dire la détermination du paramètre de maille et du module de compressibilité, nous notons une bonne concordance de nos résultats avec les données expérimentales et théoriques pour ces composés.

Les propriétés électroniques ont été restreintes à l'analyse des structures de bande. En plus de l'approximation GGA, l'approche mBJ a été utilisée pour obtenir une meilleure précision dans le calcul des gaps afin d'obtenir des valeurs qui puissent concorder avec celles de l'expérience. Les calculs ont montré que les composés BaSe et BaTe sont des semi-conducteurs à gap indirect $\Gamma \rightarrow X$. L'utilisation de la méthode mBJ a apporté une nette amélioration du gap comparativement à la GGA.

La liaison dans les deux composés peut être attribuée au caractère ionique, ce qui est en bon accord avec les résultats de la structure de bandes.

Dans la dernière partie la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour les composés BaSe et BaTe ont été calculés dans la phase B1.

La constante diélectrique statique des deux composés croit de BaS à BaTe, ce qui signifie que l'anisotropie dans BaTe est la plus significative. L'énergie du seuil d'absorption ne coïncide pas avec la valeur du gap, ce résultat est très plausible parce que les deux composés sont des semi-conducteurs à gap indirect.

Conclusion générale

Enfin, nous pouvons dire que ce travail n'est qu'un début dans l'investigation des propriétés structurales et optoélectroniques de genre de matériaux.