

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

2011

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT

Thème:

*Etude des propriétés structurales, électroniques et
thermodynamiques des alliages $PbSe_{1-x}S_x$, $PbSe_{1-x}Te_x$ et
 $PbS_{1-x}Te_x$ par la méthode FP-LAPW*

Option: Physique des Rayonnements

Par

Nafissa BOUKHRIS

DIRECTEUR DE THESE: Hocine MERADJI

Prof. Université de Annaba

Devant le jury :

Président: Abdessettar ELAKRMI

Prof. Université de Annaba

Examineurs :

Rabah KHENATA

Prof. Université de Mascara

Hadj BALTACHE

Prof. Université de Mascara

Hafid BELKHIR

Prof. Université de Annaba

Sebti GHEMID

M.C. Université de Annaba

Remerciements

Je remercie mon grand dieu-ALLAH le Tout-Puissant-de m'avoir donné la santé, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire LPR du département de physique de l'université de Annaba, sous la direction du professeur Hocine MÉRADJI. Je tiens à le remercier vivement pour ses encouragements, ses conseils et l'aide qu'il m'a apportée tout au long de la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier le Professeur Abdessettar ELAKRMI qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

J'adresse mes sincères remerciements particulièrement à Monsieur Sebti GHEMID, Maître de conférences à l'université de Annaba, de m'avoir soutenu tout au long de la réalisation de ce travail de doctorat. Je voudrais également le remercier pour ses conseils, ses encouragements, le temps et la patience qu'il m'a accordée.

Je tiens à remercier vivement Messieurs Rabah KHENATA et Hadj BALTACHE, Professeurs à Université de Mascara et Hafid BELKHIR, Professeur à l'université de Annaba pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie très sincèrement tous les membres de mon laboratoire particulièrement : Samia DRABLIA, Salima O'UENDADJI, Salima LABIDI, Chahra CIFI, Menouba SLIMANI, Malika LABIDI, Khadidja HACINI, et Akila BOUMAZA.

Je remercie toute ma famille précisément mon père et ma sœur. Et en fin je remercie tout le personnel administratif du département de physique.

A

La mémoire de ma mère

Mon père

Ma sœur et ses filles

Mes frères

Toute ma famille

Et à mes amis(es)

Résumé

En utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisé (FP-LAPW) implémentée par le code Wien 97 et basées sur la théorie de la de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons étudiés les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques des chalcogénures de Plomb PbS, PbSe et PbTe et leurs alliages $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$. Dans cette approche l'approximation du gradient généralisé(GGA) a été utilisée pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation.

Dans un premiers temps nous avons effectué une étude des propriétés structurales et électroniques des trois composés binaires dans la structure NaCl. Pour déterminer les propriétés électroniques, nous avons utilisé en plus l'approximation d'Engel Vosko (EV-GGA). Le calcul de la structure de bandes a montré l'existence d'un gap direct dans la direction (L-L). L'étude de ces différentes propriétés physiques a été étendue aux alliages ternaires, notamment la variation de grandeurs structurales. La déviation des paramètres de maille et des modules de compressibilité en fonction de la concentration par rapport à la loi de Vegard a été observée pour les trois alliages. Cet écart à la linéarité a été expliqué par des approches de Zunger *et al.*

On a étudié la variation du gap d'énergie en fonction de la concentration à différentes pressions pression. Nous avons également étudié les propriétés thermodynamiques des trois alliages afin de déterminer la température critique, et les propriétés thermiques des composées binaires.

Abstract

Using the method of augmented plane wave and linearized (FP-LAPW) implemented by the code Wien 97 and based on the theory of the density functional (DFT), we studied the structural, electronic and thermodynamic Lead chalcogenides PbS, PbSe and PbTe and their alloys $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$. In this approach the generalized gradient approximation (GGA) were used to determine the potential for exchange and correlation. Initially we conducted a study of structural and electronic properties of three binary compounds in the NaCl structure. To determine the electronic properties, we used in addition to the approximation of Engel Vosko (EV-GGA). The calculation of the band structure showed the existence of a direct gap in the direction (L-L). The study of these different physical properties has been extended to ternary alloys, including changes in structural

variables. The deviation of lattice parameters and bulk modulus as a function of concentration compared with Vegard's law was observed for the three alloys. This deviation from linearity was explained by approaches Zunger *et al.*

We studied the variation of the energy gap as a function of concentration at different pressures pressure. We also studied the thermodynamic properties of three alloys to determine the critical temperature, and thermal properties of the binary compounds.

خلاصة

باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة و الخطية (FP-LAPW) المنفذة بالرمز Wien 97 واستنادا إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والحرارية للمركبات الثنائية PbTe et PbS، و خلائطها PbSe و $PbS_{1-x}Te_x$ et $PbSe_{1-x}S_x$ ، $PbSe_{1-x}Te_x$ في هذا النهج استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لتحديد كمون التبادل و الترابط.

في البداية قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية للثلاثة مركبات في بنية ثنائي كلوريد الصوديوم، لتحديد الخصائص الإلكترونية، و قمنا بإضافة تقريب (GGA - EV) Engel Vosko. وأظهرت الحسابات وجود فجوة في الاتجاه المباشر (L-L). وقد تم تمديد دراسة الخصائص الفيزيائية المختلفة للخلائط بما في ذلك التغيرات في المقادير البنيوية. وقد لوحظ انحراف ثابت الشبكة و معامل الانضغاط الحجمي مقارنة مع القانون Vegard للخلائط الثلاثة. وأوضح هذا الانحراف الخطي بتقريب Zunger *et al.*

درسنا تغير فجوات الطاقة بدلالة التركيز في ظروف مختلفة. و كذلك قمنا بدراسة الخصائص الحرارية للثلاثة خلائط لتحديد درجة الحرارة الحرجة، والخصائص الحرارية للمركبات الثنائية.

Sommaire

Introduction générale

Introduction.....	9
Bibliographie.....	12

Chapitre I- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction.....	14
I.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	15
I.3. L'approche de Hartree.....	16
I.4. approximation de Hartree-Fock.....	17
I.5. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	18
I.5.1. Le théorème de Hohenberg et Kohn.....	19
I.5.2. Equations de Kohn et Sham.....	20
I.5.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	21
I.5.3.1. Approximation locale LDA.....	22
I.5.3.2. Approximation des gradients généralisés GGA.....	23
I.5.4. Solution de l'équation de Kohn-Sham.....	24
Bibliographie.....	27

Chapitre II La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction	28
II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	28
II.2.1. La méthode APW.....	29
II.2.2. Principe de la méthode LAPW	31
II.2.3. Les rôle des énergies de linéarisation (EI)	33
II.2.4. Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	33
II.2.4.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	33
II.2.4.2. Le développement en orbitales locales	34
II.2.5. Construction des fonctions radiales	34
II.2.5.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	34
II.2.5.2. Les fonctions radiales relativistes	36
II.2.6. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	40
II.2.7. Détermination des potentiels	41

II.2.7.1. La résolution de l'équation de poisson	41
II.2.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation	43
II.2.8. Les équations variationnelles	43
II.2.8.1. La contribution interstitielle	44
II.2.8.2. Les termes sphériques.....	46
II.2.8.3. Les éléments de matrice non-sphériques.....	46
II.3. Le code Wien2k.....	47
Bibliographie.....	50

Chapitre III Etude des alliages binaires et ternaires

III.1. Détails des calculs	52
III.1.2. Propriétés structurales	52
III.1.3. Propriétés électroniques	60
III.1.3.1. Variation du gap en fonction de la pression des chalcogénures du plomb et leurs alliages.....	66
III.1.4. Propriétés thermodynamiques	69
III.1.5. Propriétés thermiques des alliages binaires.....	73
III.1.5.1. <i>L'effet de la température et la pression</i>	74
1. Sur le pas de réseau et le module de compressibilité	74
2. Sur Les capacités calorifiques C_V et C_P et le coefficient de dilatation thermique α	75
3. Sur la température de Debye θ_D	75
4. Sur l'Entropie du système	76
Bibliographie	82

Conclusion générale

Conclusion	84
------------------	----

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I-1	<i>Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité</i>	26
II-1	<i>Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » S et une région interstitielle I.</i>	30
II-2	<i>Le code Wien2k</i>	49
III-1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour (a) PbS, (b) PbSe et (c) PbTe.	56
III-2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour (a) PbSe _{1-x} S _x , (b) PbSe _{1-x} Te _x et (c) PbS _{1-x} Te _x .	57
III-3	Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour (a) PbSe _{1-x} S _x , (b) PbSe _{1-x} Te _x et (c) PbS _{1-x} Te _x (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard (ligne pointillée).	58
III-4	Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour (a) PbSe _{1-x} S _x , (b) PbSe _{1-x} Te _x et (c) PbS _{1-x} Te _x (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (ligne pointillée).	59
III-5	Structure de bande des composés (a) PbS, (b) PbSe et (c) PbTe en utilisant l'approximation GGA.	61
III-6	Variation des gaps énergétiques des alliages (a) PbSe _{1-x} S _x , (b) PbS _{1-x} Te _x et (c) PbSe _{1-x} Te _x en fonction de la concentration x en utilisant la GGA et l'EVGGA.	65
III-7	Variation du gap énergétique en fonction de la concentration x sous l'effet de différentes pressions.	68
III-8	Variation du paramètre d'interaction Ω des alliages PbSe _{1-x} S _x , PbSe _{1-x} Te _x et PbS _{1-x} Te _x en fonction de la concentration	71
III-9	Diagramme de phase T-x des alliages PbSe _{1-x} S _x , PbSe _{1-x} Te _x et PbS _{1-x} Te _x .	72
III-10	Variation du paramètre du réseau et le module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour les composés PbSe, PbS et PbTe	69
III-11	Variation de la capacité à volume constant C_V et à pression constante C_P en fonction de la température et à différentes pressions pour le composé PbSe	70
III-12	Variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température et à différentes pression pour les composés PbS, PbSe PbTe	71
III-13	Variation de la température de debye θ_D en fonction de la pression à différentes température pour PbS, PbSe et PbTe.	72
III-14	Variation de l'Entropie en fonction de la température à différentes pressions pour les composés PbS, PbSe et PbTe	73

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
1	Les positions atomique pour les alliages $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$.	53
2	Paramètre du réseau et module de compressibilité des alliages $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$ pour différentes concentrations x	55
3	Gaps énergétiques des trois alliages calculés par la GGA et L' EVGGA, et comparés à d'autres valeurs théoriques	62
4	Paramètres du désordre b (bowing) des alliages $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$ calculés par la méthode de Zunger et par un ajustement quadratique	66
5	Coefficients de pressure linéaire du gap pour $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$ calculés à différents concentration x .	67

Introduction générale

Introduction

Depuis la première réalisation de dispositifs électroniques dans les années 1950, telle que la diode et le transistor, les matériaux semi-conducteurs portés par leur importance industrielle ont suscité un vif intérêt de la communauté scientifique tant dans leur analyse expérimentale que dans leur développement théorique. Au-delà du progrès énorme enregistré dans la technologie des semi-conducteurs, la communauté s'est trouvée contrainte à consacrer de nombreux travaux à la conception de nouveaux matériaux, capables d'améliorer les propriétés structurales et électroniques de ces dispositifs et ainsi élargir leur champ d'application.

Les composés du groupe IV-VI à base de plomb, sont des semi-conducteurs polaires avec un bon degré de polarité et des liaisons formées par des interactions électrostatiques entre les ions du réseau cristallin, généralement ces composés cristallisent dans la structure NaCl.

En raison de leur utilisation pratique dans les dispositifs électroniques, ces semi-conducteurs naturels IV-VI ont reçu une attention accrue depuis le début des investigations expérimentales de transistors [1] en 1951.

Historiquement, la recherche sur les matériaux IV-VI a commencé dans les années 40 et a progressivement augmenté jusqu'au début des années 80. Mais malheureusement, en raison des caractéristiques principales de ces matériaux telle que la haute constante diélectrique statique, les composés PbX et leurs alliages sont devenus matériaux de mauvaise qualité par rapport aux matériaux II-VI. L'intérêt de ce type de matériaux IV-VI a donc été faible jusqu'au début de l'année 90, lorsque les chercheurs ont abordé la physique complexe et inexplicée de nouvelles structures de faibles dimensions des matériaux IV-VI [2]. Aujourd'hui, l'intérêt pour les matériaux IV-VI est renouvelé et les principales recherches ont porté sur des structures à faibles dimensions [3], semi-conducteurs magnétiques dilués [4] et les structures n-i-p-i [5].

Ces composés sont considérés comme des matériaux prometteurs pour la technologie optoélectronique, thermoélectrique [6] et d'autres applications dans l'infrarouge moyen comme émetteurs optoélectroniques, capteurs et détecteurs [7,8]. Comparés par exemple aux composés du groupe III-V, ces chalcogènes IV-VI présentent des propriétés électroniques et de transport non typiques, telles que les hautes mobilités des porteurs de charge [9], ils sont caractérisés par une susceptibilité diélectrique élevée, un faible gap énergétique et un coefficient de température positif [10,11]. Ces propriétés rendent les composés IV-VI particulièrement utiles en tant que dispositifs électro-optiques dans la gamme de 3-30 μm ,

correspondant à la moyenne et l'infrarouge lointain. Par conséquent, de nombreuses études et développements ont été entrepris dans les dispositifs de détection du rayonnement infrarouge et visible, diodes laser, et les cellules photo-voltaïques, qui sont utilisés dans de nombreuses applications telles que le diagnostic médical, la surveillance des processus industriels et le contrôle de la pollution atmosphérique [12]. En outre, les dispositifs de confinement quantique sont en évolution avec des matériaux IV-VI, en particulier PbS, permettant la réalisation de dispositifs fonctionnant dans les gammes optiques technologiquement importantes [13]. Ces facteurs ont motivé l'intérêt pour l'étude du comportement fondamental de ces composés, pour lesquels les fondements de recherches expérimentales ont été effectués sur leurs propriétés structurales [10, 11, 14], la structure électronique [15-17] et les propriétés optiques [18-23].

Les alliages représentent une classe importante de matériaux utilisés dans l'industrie des nouvelles technologies, couvrant une gamme allant des alliages métalliques mis au point dans le but de contrôler les propriétés mécaniques et magnétiques de ces systèmes, aux cristaux semi-conducteurs mixtes où les propriétés électroniques sont ajustées par la teneur en un composant de l'alliage. L'évolution rapide qu'a connue la technologie optoélectronique ces dernières décennies impliquant une soif incessante de matériaux à propriétés optoélectroniques optimales, a poussé la communauté scientifique à explorer de nouvelles perspectives en développant de nouveaux composés semi-conducteurs mixtes du type A_1-xB_xC .

Les alliages semi-conducteurs ont été représentés par des super cellules relativement petites et dans de nombreux travaux théoriques la taille de ces super cellules n'excédait pas quelques atomes (8, 16 et 32 atomes par super cellule). L'utilisation d'une super cellule de petite taille décrit l'alliage semi-conducteur plutôt comme une structure ordonnée, ce qui est loin de la réalité. Une telle approche conditionne la pertinence des résultats. L'éventualité d'introduire des super cellules de grande taille (de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes) offrira l'avantage de considérer le cristal comme un système complètement désordonné. Un compromis raisonnable s'impose pour choisir une super cellule assez grande apte à tenir compte du désordre et assez petite pour ménager la mémoire et le temps de calcul.

Motivés par toutes ces considérations, nous avons entamé une étude théorique sur les alliages ternaires $PbSe_{1-x}S_x$, $PbSe_{1-x}Te_x$ et $PbS_{1-x}Te_x$ par une approche ab-initio. Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes ab-

initio, la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est semblable à la méthode APW avec tous les avantages de la méthode OPW pour traiter les semi-conducteurs. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

Cette thèse comprend une étude de premier principe sur les alliages $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$ et $1,00$) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées. Notre objectif est la contribution à la détermination des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des chalcogénures de plomb PbS , PbSe et PbTe et leurs alliages.

Ce présent travail est divisé en trois chapitres. Le premier, décrit le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de densité y sont exposés, en soulignant la partie la plus ambiguë de cette dernière, le terme d'énergie d'échange et de corrélation. Dans le deuxième chapitre, nous présentons la méthode de calcul (FP-LAPW). Le dernier chapitre contient les résultats et leurs discussions.

Bibliographie

- [1] H. K. Henish (Ed), *Semi-Conducting Materials* Butterworth Scientific Publications, London, p.78 see also p.87 and 198 (1951).
- [2] *Lead chalcogenides: physics and applications, Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices*, edited by D. Khokhlov, Vol. 18 part III p. 299-384 (Taylor & Francis, New York, 2003).
- [3] H. Pascher and G. Bauer, in *Lead chalcogenides: physics and applications, Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices*, edited by D. Khokhlov, Vol. 18 part III p. 211-298 (Taylor & Francis, New York, 2003).
- [4] T. Story in *Lead chalcogenides: physics and applications, Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices*, edited by D. Khokhlov, Vol. 18 part III p. 385-426 (Taylor & Francis, New York, 2003).
- [5] J. Oswald, in *Lead chalcogenides: physics and applications, Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices*, edited by D. Khokhlov, Vol. 18 part III p. 299-384 (Taylor & Francis, New York, 2003).
- [6] Rogacheva E. I., Nashchekin O. N. A, Tavrina T. V., M. Us, Dresselhaus M. S., Cronin S. B., Rabin O., "Quantum size effects in IV-VI quantum wells", *physica E* 33(3) 333-338, (2002)
- [7] Ben-porat C. H., Cherniavskaya O., and Brus L., "Electric Fields on Oxidized Silicon Polarization of PbSe Nanocrystals", *J. phys. Chem. A* 108, 7814-7819 (2004),
- [8] Hallbauer A., Schwarzl T., Lechner R. T. and Springholz G. "Molecular Beam Epitaxy of PbSe_{1-x}Te_x for Strain Engineering in IV-VI Semiconductor Heterostructures", (Proceedings GMe Forum) 109-112 (2003).
- [9] El-Ocker M. M., Sharaf F. Yossef S.M., Metawe F. and El-Desouki M., "Optical Behaviour of Lead Selenide Films", *Phys. Stat. Sol. (b)*, 157 609-613 (1990).
- [10] G. Nimtz, B. Schlicht, B. Dornhaus, *Narrow Gap Semiconductors: Springer Tracts in Modern Physics*, Springer, New York, and references therein (1983).
- [11] R. Dalven, in: H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), *Solid State Physics*, vol. 28, Academic Press, New York, , p. 179 (1973).
- [12] Z. Feit, M. McDonald, R.J. Woods, V. Archambault, P. Mak, *Appl. Phys. Lett.* 66 738 (1996)

- [13] A. Lipovskii, E. Kolovkova, V. Petricov, I. Kang, A. Olkhovets, T. Krauss, M. Thomas, J. Silcox, F. Wise, Q. Shen, S. Kycla, *Appl. Phys. Lett.* 71 3406 (1997).
- [14] A. Miller, G. Saunders, Y. Yogurtcu, *J. Phys. C* 14 1569 (1981).
- [15] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, second ed. Springer Series in Solid State Sciences, vol. 75, Springer-Verlag, Berlin (1989).
- [16] T. Grandke, L. Levy, M. Cardona, *Phys. Rev. B* 18 3847 (1978)
- [17] V. Hinkel, H. Hoak, C. Mariana, L. Sorba, K. Horn, N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* 40 5549 (1989)
- [18] M. Cardona, D.L. Greenaway, *Phys. Rev.* 133 A1685 (1964).
- [19] D.E. Aspnes, M. Cardona, *Phys. Rev.* 173 714 (1968)
- [20] S.E. Kohn, P.Y. Yu, Y. Petroff, Y.R. Shen, Y. Tsang, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8 1477 (1973).
- [21] N. Suzuki, S. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 193 (1994).
- [22] N. Suzuki, K. Sawai, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 77 1249 (1995)
- [23] D. Korn, R. Braunstein, *Phys. Rev. B* 5 4837 (1972)

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction

Les méthodes ab initio permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique. Nous présentons les fondements théoriques de la DFT dans ce chapitre.

La principale caractéristique des cristaux, celle qui les distingue des liquides et des corps amorphes, est que les atomes, les molécules ou les ions qui les composent y sont rangés de façon périodique. Un système cristallin est constitué de deux types de particules : les noyaux et les électrons. Si on désigne par r_1, r_2, \dots, r_K , les coordonnées spatiales des électrons qui constituent le système cristallin et par R_1, R_2, \dots, R_K , celles des noyaux, on peut représenter l'état d'un système par l'équation stationnaire de Schrödinger :

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

Où H représente l'hamiltonien du système cristallin, ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. La fonction d'onde ψ dépend de toutes les particules de cristal.

L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = E_e + E_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{I-2})$$

E_e et E_n sont, respectivement, l'énergie cinétique de l'électron et du noyau, V_{ne} est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, tandis que V_{ee} et V_{nn} sont respectivement, l'énergie potentielle de répulsion entre électrons-électrons et noyaux-noyau.

Ainsi, l'hamiltonien H peut s'écrire, de façon explicite, comme suit :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{I-3})$$

On ne saurait obtenir une solution générale à cette équation car ceci représente un problème à n-corps. A l'heure actuelle, on ne dispose d'aucune méthode facile pouvant résoudre des problèmes concernant un système formé par un grand nombre de particules. Alors, il est

indispensable d'assimiler ce système à celui formé de particules indépendantes. Dans ce cas, on peut représenter chaque particule par :

$$H_k \psi_k = E_k \psi_k \quad (\text{I-4})$$

avec :

$$H_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k + V(k_r) \quad (\text{I-5})$$

H et E sont tels que :

$$H = \sum_k H_k \quad (\text{I-6})$$

et

$$E = \sum_k E_k \quad (\text{I-7})$$

Les diverses méthodes de calcul de la structure des bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer.
- 2- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer [1] considère que les noyaux sont immobiles car la position instantanée des noyaux ne peut être influencée par le mouvement des électrons. Dans cette hypothèse, on néglige les transitions induites d'un état à un autre; autrement dit, les électrons s'adaptent instantanément à la configuration lentement variable des noyaux, d'où la notion adiabatique. L'équation de Schrödinger se simplifie, compte tenu du fait que E_n et V_n deviennent nulles. Ainsi, l'hamiltonien peut se mettre sous la forme suivante :

$$H = E_e + V_e + E_{en} \quad (\text{I-8})$$

Dans cette approximation adiabatique, L'hamiltonien ne contient alors que des contributions électroniques suivantes:

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (I-9)$$

$$H_n = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = C^{te} \quad (I-10)$$

Cette approximation étant trop grossière, on tiendra, alors, compte du mouvement des noyaux. Ainsi, la fonction d'onde du cristal représente, en séparant les coordonnées des électrons et des noyaux, sous forme d'un produit de fonctions d'onde de noyaux Ψ_n et de celles des électrons Ψ_e :

$$\Psi = \Psi_e \cdot \Psi_n \quad (I-11)$$

Ψ_e et Ψ_n étant déterminées par le système d'équations suivant :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I-12)$$

$$H_n \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (I-13)$$

à cause de la complexité des interactions électron-électron, cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [2].

1.3. L'approche de Hartree

Partant du constat -presque trivial qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono électronique: H_1^1 Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, la fonction d'onde électronique s'écrit:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (I-14)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-15})$$

Dans ce qui suit les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{R} expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement. Dans l'équation (I-15) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (I-15) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau:

$$V_N(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} \quad (\text{I-16})$$

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

$$V_H(\mathbf{r}) = -e \int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (\text{I-17})$$

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

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \quad (\text{I-18})$$

Il est important de signaler que le terme (I-15) est à un seul centre, en \mathbf{r} , alors que (I-16) est à deux centres, en \mathbf{r} et \mathbf{r}' . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes. Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (I-14) permettent de calculer une nouvelle densité électronique:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i(\mathbf{r})^* \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-19})$$

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

$$\Delta V_H(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})/\varepsilon_0 \quad (\text{I-20})$$

Où $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree en \mathbf{r} et $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique. ε_0 est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendants. Un grand mérite de cette

approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

1.4 Approximation de Hartree-Fock

Une approximation dite Hartree-Fock [3] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{I-21})$$

dans laquelle ont été interverties les positions de a et de b. $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N)$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant du produit de fonctions mono-électroniques. Ceci est parce que les électrons sont des Fermions (spin 1/2) et obéissent à une distribution de Fermi-Dirac.

1.5 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème.

Une preuve formelle de telles approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $\rho_0(r)$. Ceci dit une fonction scalaire de la position $\rho_0(r)$, principalement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [4] ainsi que Mermin [5], sont relativement simples. Cependant les

auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle de la densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [6], qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas[7] et Fermi [8] en 1927. Bien que leur approximation ne soit pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la DFT fonctionne. Dans leurs premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [9] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de Thomas Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

1.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4], ce dernier vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, où l'hamiltonien s'écrit:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (I-22)$$

Le principe fondateur de la DFT se résume en deux théorèmes, introduits en premier temps par Hohenberg et Kohn qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{ext}(r_i)$ celui des densités minimisant l'équation (1.8), se basant sur les points suivants:

a) L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à électrons interagissant, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique.

$$\begin{aligned}
E_{\text{HK}}[\rho] &= T[\rho] + E_{\text{int}}[\rho] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + E_{\text{nn}}(\vec{\mathbf{R}}) \\
&\equiv F_{\text{HK}}[\rho] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + E_{\text{nn}}(\vec{\mathbf{R}})
\end{aligned}
\tag{I-23}$$

b) En conséquence, obtenir la densité $\rho_0(\mathbf{r})$ minimisant l'énergie associée à l'hamiltonien (I.8) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Principe établi dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E^{\text{BO}}(\vec{\mathbf{R}}) = \min E(\vec{\mathbf{R}}, \rho(\vec{\mathbf{r}})) \tag{I-24}$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système (3 Ne dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité d charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui par conséquent devient la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules. $\int \rho(\vec{\mathbf{r}}) d^3r = N_e$ A ce stade la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho]$.

1.5.2 Equations de Kohn et Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de 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 (KS) [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. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'approche de Kohn et Sham remplace le système à particules interagissant entre elles qui obéit à l'hamiltonien (I.2), par un système moins complexe facilement résolu. Cette approche assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant. Les équations de Kohn et Sham, sont données par:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I-25})$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I-26})$$

$$V_{KS} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{I-27})$$

$$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (\text{I-28})$$

La résolution doit être auto cohérente puisque le potentiel effectif V_{KS} dépend de ρ et donc des fonctions d'onde.

L'énergie totale peut ensuite se déduire directement de la solution des équations de Kohn-Sham à l'aide de l'expression algébrique suivante:

$$E(\rho) = \sum_{ioccup} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r)\rho(r) dr \quad (\text{I-29})$$

Toute la difficulté dans cette approche réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}(\rho)$ dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

1.5.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho], r) d^3r \quad (\text{I-30})$$

$\epsilon_{xc}([\rho], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle dépend de $\rho(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et ont enregistré d'énormes progrès en la matière.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

1.5.3.1 Approximation locale LDA

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (I-31)$$

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

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho\uparrow, \rho\downarrow) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)) dr \quad (I-32)$$

où ϵ_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle. Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ϵ_x et énergie de corrélation ϵ_c) telle que:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$$

on peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [11] comme approximation de ϵ_x :

$$K_D[\rho(r)] = C_x \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \text{ avec}$$

$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 1970. Les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [12], de J. P. Perdew et Y. Wang [13] et de S. H. Vosko et collaborateurs [14]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [15]. Dans la pratique, l'approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et aussi, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %). Depuis 1985, d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent en compte à la fois, la densité électronique et son gradient.

1.5.3.2 Approximation des gradients généralisés GGA

La densité électronique d'un système n'est, en général, pas uniforme, et peut même varier très rapidement dans l'espace, par exemple, lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à un autre dans une molécule. Dans ces cas l'approximation LDA n'est pas adaptée. La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction à la fois, de la densité électronique et de son gradient. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à la LDA:

$$E_{XC} = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dr \quad (I-33)$$

Où ε_{XC}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de ε_{XC}^{GGA} . De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [16] et de Perdew et Wang

(PW91) [17]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [18], de Lee, Yang et Parr (LYP) [19]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

I.5.4 Solution de l'équation de Kohn-Sham

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $\rho(r)$. Le traitement de Kohn et Sham nous a ramené à la résolution de trois équations interdépendantes donnant accès au potentiel effectif (équation I.27), aux fonctions d'onde monoélectroniques (équation I.25) et à la densité électronique (équation I.26). La résolution de ces trois équations nécessite en général l'utilisation d'une base afin de représenter la densité électronique $\rho(r)$, le potentiel $V(r)$ et en particulier les orbitales de Kohn et Sham $\phi_i(r)$.

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

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{I-34})$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les $C_{i\alpha}$, pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T(\rho)$ comme suit:

$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + E_{XC}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left(V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad (\text{I-35})$$

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

$$\left(H - \varepsilon_i S \right) C_i = 0 \quad (\text{I-36})$$

Où H est l'hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement.

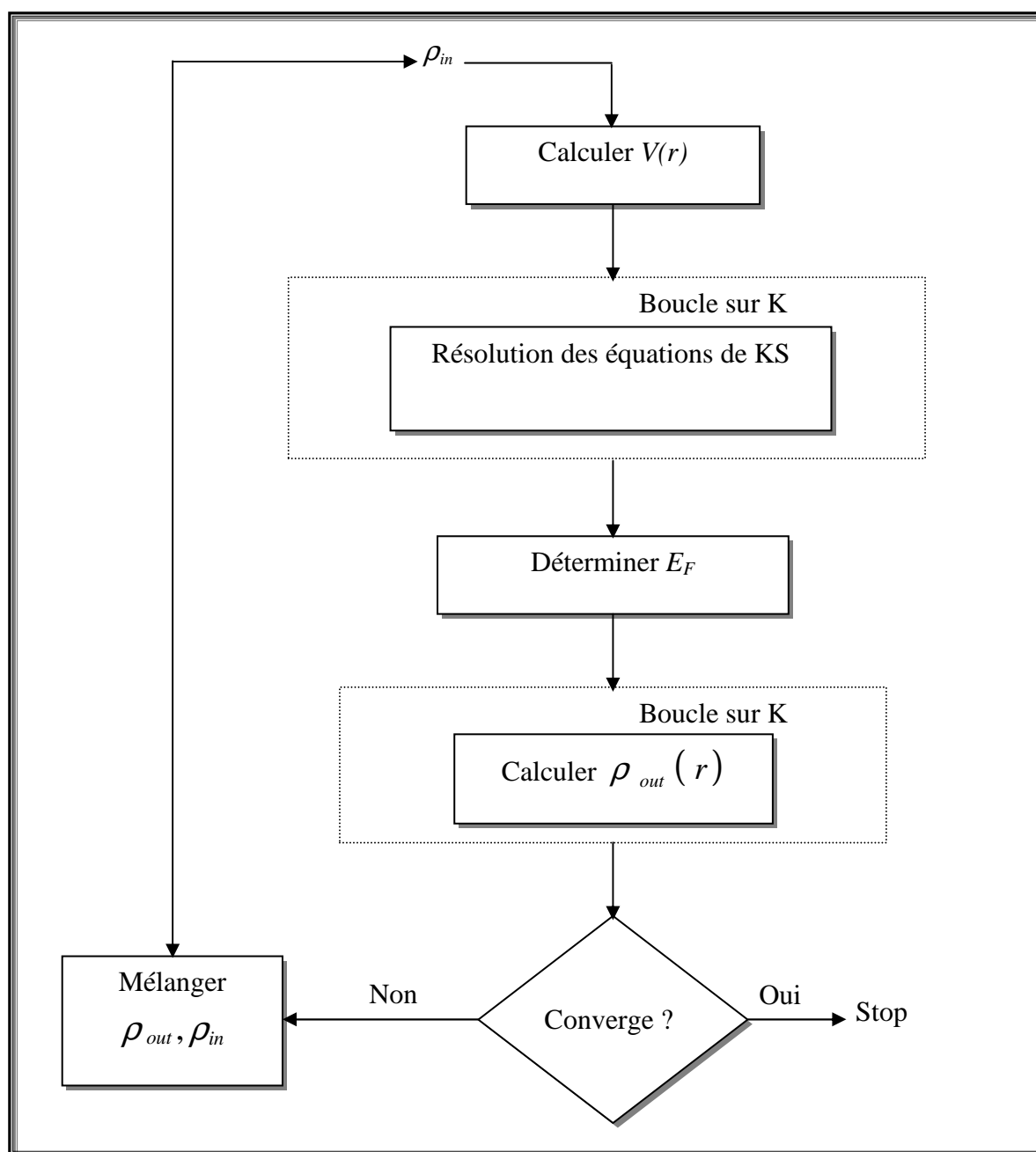
La résolution des équations de KS se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (figure I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale

ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire (I-36). Ensuite, une nouvelle densité de charge ρ_{out} est calculée en utilisant l'expression (I-26).

Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I-37})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération, et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

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

Bibliographie

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [2] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928)
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126(1930) ; **62**, 795 (1930).
- [4] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* **B136**:864, (1964).
- [5] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* **137**: A1441-1443, (1965).
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.* **A140** 1133, (1965)
- [7] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* **23**: 542-548, (1927)
- [8] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**: 602-607, (1927)
- [9] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* **26**:376-385, (1930)
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.* **A140** 1133, (1965)
- [11] Dirac, P. A. M.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.*; **26**; 376, (1930)
- [12] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys.Rev.* **B23**, 5048 (1981)
- [13] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992)
- [14] S.H. Vosko, L. Wilk, and M.Nusair, *Can.J. Phys.* **58**, 1200 (1980); S.H. Vosko and L. Wilk, *Phys. Rev.* **B22**, 3812 (1980)
- [15] D. M. Ceperley et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett* **45**, 566 (1980)
- [16] A.P. Becke, *Phys.Rev.* **A 38**, 3098 (1988)
- [17] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys.Rev.* **B33**, 8800 (1986)
- [18] J.P. Perdew, S. Burke and, M. Ernzerhof, *Phys.Rev.Lett.* **77**, 3865 (1996)
- [19] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**,785 (1988)

Chapitre II

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction:

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1, 2], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2, 3] mieux adaptées. aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5, 6] applicables à une plus grande variété de matériaux. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7]. Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

La méthode LAPW (*Linearized Augmented Plane Wave*) correspond à une Amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [4, 8, 9], elle est assez générale et bien adaptée à de nombreux problèmes.

La méthode dite des ondes planes augmentées ou APW a été introduite par Slater [4, 10], reprise ensuite par Andersen [11], elle a été améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW. Dans cette dernière le potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » (MT) est continu et prend la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

Ceci est à l'origine du nom de la méthode. La méthode FP-LAPW appartient aux méthodes dites tout-électrons qui tiennent compte du fait que les électrons interagissent fortement et on ne peut par conséquent omettre l'effet d'aucun d'entre eux [12]. Il faut alors chercher une méthode qui permet de résoudre les équations de Kohn-Sham tout en gardant le potentiel total et en traitant la totalité des électrons. La méthode APW étant le 'parent direct' de la FP-LAPW, nous jugeons nécessaire et naturel de bien comprendre en quoi elle consiste.

II.2.1 Méthode APW

La première base est APW introduite par Slater, cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante.

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. Cependant, elle apporte des complications supplémentaires qui rendent plus difficile le calcul des éléments de la matrice des coefficients. Dans la méthode APW (ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions (Figure II-1) dans lesquelles différentes bases sont utilisées : des fonctions atomiques à l'intérieur de sphères *Muffin tin*(MT) S_α centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle.

En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II-2)$$

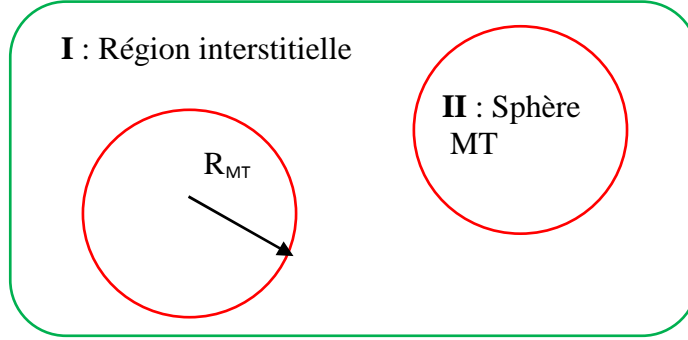


Figure II-1 : Division d’une cellule unité en une région « muffin tin » S et une région interstitielle I.

Ω représente le volume de la maille primitive, R_α est le rayon de la sphère Muffin tin, $\{lm\}$ est l’index du moment angulaire, C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement. La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l’équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s’écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (II-3)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l’énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l’équation (II-3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [11] comme le montre l’équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (II-4)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l’équation (II-4) et en l’intégrant par partie.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l’équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d’un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur

propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ 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. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (II-5)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Ces fonctions sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II-5). Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [13] et par Andersen [11]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.2.2 Principe de la méthode LAPW

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 de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II-4) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-6})$$

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 (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-7})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

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

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre $(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bandes de l'ordre $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW s 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 générale, si U_l est égale à 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 FP-LAPW.

Takeda et Kubler [14] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer

la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que la méthode FP-LAPW standard. Singh [15] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cutoff* des ondes planes.

II.2.3. Rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

II.2.4. Amélioration de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [11] et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et dans certains cas le choix d'une seule valeur de E_l ne suffit pas pour le calcul de toutes les bandes d'énergie. On rencontre ce genre de problème par exemple avec les matériaux à orbitales $4f$ [16, 17], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition [18-20]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.4.1 Fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l . Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

II.2.4.2 Développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [14], Smrcka[21], Petru [22] et Schanghnessy [23]. Récemment Singh [15] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = \left[A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \quad (II - 8)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} .

II.2.5. Construction des fonctions radiales

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 $\dot{U}_l(r)$.
- 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 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 FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

II.2.5.1. 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 et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (II-9)$$

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 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (II-10)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT .

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (II-11)$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (II-11).

En utilisant la condition de normalisation, il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (II-12)$$

La fonction \dot{U}_l est normalisée

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (II-13)$$

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

$$R_\alpha^2 \left[U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha) \right] = 1 \quad (II-14)$$

Avec

$$U_l'(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial r) \quad (II-15)$$

$$\dot{U}_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial E) \quad (II-16)$$

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

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (II-17)$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$, soit $(\|\dot{U}_l\|)$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l .

En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [11] quand :

$$\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1 \quad (II-18)$$

II.2.5.2. Fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le *cutoff* dans l'espace des k [24]. La modification relativiste consiste à remplacer (II-10) et (II-11) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [24] ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lequel l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (II-19)$$

Avec les deux matrices α et β

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (II-20)$$

Si ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (II-21)$$

Φ est appelé la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (\text{II-22})$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{II-23})$$

En utilisant des approximations, on obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \right) \frac{p^2}{2m} - V \right] \Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\nabla \nabla \nabla \Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\sigma [\nabla V, p] \Phi) = \varepsilon \Phi \quad (\text{II-24})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (L.S) \right] \Phi = \varepsilon \Phi \quad (\text{II-25})$$

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\psi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\mu} \\ -if_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II-26})$$

et les fonctions f_{κ} et g_{κ} vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} \equiv f'_{\kappa} = \frac{1}{c} (V - E) g_{\kappa} + \left(\frac{\kappa - 1}{r} \right) f_{\kappa} \quad (\text{II-27a})$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa + 1)}{r} g_{\kappa} + 2Mcf_{\kappa} \quad (\text{II-27b})$$

où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{II-28})$$

k , est le numéro quantique relativiste donné par l et j .

$\chi_{\kappa\mu}$, l'opérateur de spin, m et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (II-27a) et (II-27b) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right)\left[g_{\kappa}'' + \frac{2}{r}g_{\kappa}' - \frac{l(l+1)}{r^2}g_{\kappa}\right] - V'g_{\kappa}'/4M^4c^2 + Vg_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r}V'g_{\kappa}'/4M^4c^2 = Eg_{\kappa} \quad (\text{II-29})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k=l$ ou $k=-(l+1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite.

Ainsi, Koelling et Harmon [24] (voir aussi Rosicky [25], Wood et Boring [26], Takeda [27], Macdonald et al [28]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} \equiv \frac{1}{2Mc} g_{\kappa}' \quad (\text{II-30a})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (II-26)

$$f_{\kappa} = \phi_{\kappa} + \frac{1}{2Mc r} (\kappa+1) g_{\kappa} \quad (\text{II-30b})$$

A partir de l'équation (II-27b), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g_{κ}' par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi_l' = -\frac{2}{r}\phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c}(V-E)\right]g_l \quad (\text{II-31})$$

Dans la quelle on a remplacé l'indice k par l . Les équations (II-30a) et (II-30b) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (II-26) devient :

$$\psi_{\kappa l} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{\kappa l} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{(\kappa+1)}{2Mc r} g_l \right) \sigma_r \chi_{\kappa l} \end{bmatrix} \quad (\text{II-32})$$

et l'équation (II-32) écrite avec les nombres quantiques lm :

$$\Psi_{lms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g_l' + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (II-33)$$

Où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (II-30b) (II-31) Louks [29] définit les fonctions suivantes :

$$P_l = r g_l \quad (II-34)$$

et

$$Q_l = r c \phi_l$$

Alors

$$P_l' = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (II-35)$$

$$Q_l' = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_l \quad (II-36)$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{2Z/c} \quad (II-37)$$

Le terme de spin-orbite $(v'/4M^2 C^2)(k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (II-36). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}_l = 2(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (II-38)$$

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (II-39)$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (II-12) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composante g_l et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle lms|H|l'm's'\rangle = \varepsilon_{lms} \langle lms|l'm's'\rangle + \delta_{\mu'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (II-40)$$

où la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms|l'm's'\rangle = \delta_{\mu'} (4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_l - S_l \int d^3r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (II-41)$$

Avec

$$N_l \equiv \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (II-42)$$

$$S_l \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \quad (II-43)$$

Le deuxième terme dans les équations (II-40) et (II-42) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

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

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 premières d'être continues aux limites des sphères MT .

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

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n r \quad (II-44)$$

et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT .

$$\phi(k_n) = \sum \left[A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (II-45)$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k est le vecteur d'onde, et k_n un vecteur du réseau réciproque.

La condition aux limites à la surface de la sphère MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi \Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (II-46)$$

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

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (II-47)$$

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

II.2.7. Détermination des potentiels

II.2.7.1. Résolution de l'équation de poisson

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) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi \rho(r) \quad (II-48)$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » due à Hamann [30] et Weinert [31] 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 charge est développée en série de Fourier

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II-49})$$

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

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-50})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|g||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II-51})$$

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

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-52})$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de (II-51).

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II-53})$$

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II-54})$$

Donc

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{vm} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II-55})$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II-56})$$

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

II.2.7.2 Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [32, 33].

Matteiss [34] a utilisé la forme de Wigner [35] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{II-57})$$

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

II.2.8 Les équations variationnelles

La méthode variationnelle [35] utilise la solution la plus générale des orbitales de KS :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (\text{II-58})$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères MT .

L'équation :

$$H_{GG} = ES_{GG} \quad (\text{II-59})$$

revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice S_{GG} et H_{GG} (Recouvrement et hamiltonien) sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-60})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-61})$$

où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G).r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II-62})$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k).r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k).r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II-63})$$

Dans l'expression de S_{GG} les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique.

Dans l'expression de H_{GG} le premier terme représente les régions interstitielles où T est l'opérateur énergie cinétique et $\Theta(r)$ une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur des sphères et à un dans les zones interstitielles. Le second est la somme de l'hamiltonien H et d'un potentiel non sphérique V_{NS} .

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW se transforment comme des ondes planes. Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix, H et S deviennent des matrices symétriques réelles.

II.2.8.1. La contribution interstitielle

Le recouvrement dans l'espace interstitiel est représenté par $\delta_{GG'}$, V_{PW} est un potentiel local (diagonal dans l'espace réel), alors que la matrice T est diagonale dans l'espace des moments.

En l'absence de la fonction échelon, $\Theta(r)$, le calcul de la contribution interstitielle serait immédiat. Ainsi l'opérateur $\Theta(r)$ joue un rôle essentiel dans le calcul de la composante interstitielle.

Initialement, puisque $\Theta(r)$ est diagonale dans l'espace réel, cet opérateur peut être multiplié par une autre fonction constante $f(r)=\Omega^{-1}$. L'élément de matrice résulte, dans ce cas, d'une intégration sur une partie du volume interstitiel. Cependant, cette multiplication pose le problème de la convergence en raison du grand nombre de points dans chaque maille. Ainsi, il est indispensable de multiplier $\Theta(r)$ par une bonne fonction $f(r)$ définie par un développement en séries de Fourier avec $G=G_{max}$:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r f(r) \Theta(r) = \sum_{G \leq G_{max}} f(G) \Theta(-G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r f(r) \tilde{\Theta}(r) \quad (\text{II-64})$$

alors, un choix satisfaisant de la fonction $\tilde{\Theta}$ sera utilisé systématiquement à la place de Θ , consiste à construire $\tilde{\Theta}$ de façon à ce qu'elle soit analytique à G_{max} .

$$\tilde{\Theta}(G) = \begin{cases} \delta_{G,0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\delta}^3 j_1(GR_{\alpha})}{\Omega GR_{\alpha}} e^{-G \cdot r} & G \leq G_{max} \\ 0 & G \geq G_{max} \end{cases} \quad (\text{II-65})$$

La valeur de G_{max} est deux fois la valeur du *cutoff* utilisée pour le calcul des fonctions de base. Ainsi, le recouvrement s'exprime par :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G) \cdot r} \Theta(r) = \tilde{\Theta}(G - G') \quad (\text{II-66})$$

On peut également utiliser une procédure analogue pour le calcul de l'hamiltonien.

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G) \cdot r} V_{PW} \Theta(r) = \tilde{V}_{PW}(G - G') \quad (\text{II-67})$$

$$\tilde{V}_{PW}(G) = \sum_{G'} V_{PW}(G') \Theta(G - G') \quad (\text{II-68})$$

Puisque \tilde{V}_{PW} doit être calculé avec la même valeur du *cutoff* (G_{max}) que celle prise pour $\tilde{\Theta}$, l'argument $(G-G')$ de Θ dans l'équation (II-43) devra être de $2G_{max}$. V_{PW} peut être évalué directement à partir des équations (II-65) et (II-68) à $2G_{max}$.

La procédure pour calculer V_{PW} dans l'espace réel consiste, en pratique, à choisir une fonction $\tilde{\Theta}$ définie de la même façon que pour Θ , mais avec un *cutoff* plus grand ($2G_{max}$).

Le terme interstitiel représente la contribution de l'énergie cinétique à $H_G G'$ qui est donnée en fonction de $\tilde{\Theta}$ par les relations :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k).r} (-\nabla^2) e^{i(G'+k).r} = (k+G')^2 \Theta(G-G') = (k+G')^2 \tilde{\Theta}(G-G') \quad (II-69)$$

II.2.8.2 Les termes sphériques

Les termes sphériques, $S_{\alpha}(G, G')$ et $H_{\alpha}(G, G')$ peuvent être évalués directement en utilisant les coefficients $a_{lm}(G)$ et $b_{lm}(G)$ avec les définitions de U_l et \dot{U}_l vues précédemment. De cette façon, l'intégration des termes cinétique et potentiel a été évitée. On utilise les conditions d'orthogonalité et de normalisation

$$S_{\alpha}(G, G') = \sum_{lm} \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') \left\| \dot{U}_l^{\alpha} \right\|^2 \right] \quad (II-70)$$

de même

$$H_{\alpha}(G, G') = \sum_{lm} \left\{ \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') \left\| \dot{U}_l^{\alpha} \right\|^2 \right] E_l^{\alpha} + (1/2) \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') \right] \right\} \quad (II-71)$$

II.2.8.3 Les éléments de matrice non-sphériques

Les composantes non sphériques sont écrites sous forme de trois intégrales relatives à des fonctions radiales :

$$I_{l'l',v\alpha}^{UU} = \int_0^{R_{\alpha}} dr r^2 U_l(r) V_v(r) U_{l'}(r) \quad (II-72)$$

$$I_{l'l',v\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R_{\alpha}} dr r^2 U_l(r) V_v(r) \dot{U}_{l'}(r) \quad \vdots \quad (II-73)$$

$$I_{l'l',\nu\alpha}^{\ddot{U}\ddot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 \dot{U}(r) V_\nu(r) \dot{U}_{l'}(r) \quad (\text{II-74})$$

où le calcul pour les termes symétriques [(II-73) et (II-74)] est effectué uniquement pour $l' \leq l$. La forme séculaire relativiste de l'intégrale se présente sous la même forme, mais elle exige l'utilisation des deux composantes des fonctions radiales g_l et f_l .

Ces coefficients sont différents de zéro, seulement si $m=m'+m''$ et si l, l' et l'' vérifient l'intégralité $l'-l'' \leq l \leq l'+l''$. En outre, il est important de choisir soigneusement le *cutoff* du moment angulaire pour les fonctions augmentées. La meilleure solution pour le développement du potentiel est de choisir la plus petite valeur possible du *cutoff* de l'énergie cinétique.

II.3 Le code Wien2k

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [36]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [37, 38], les systèmes supraconducteurs à haute température [39], les minéraux [40], les surfaces des métaux de transition [41] et les oxydes non ferromagnétiques [42].

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 II.2.

Le calcul se fait en trois étapes :

1 Initialisation

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 : **OPTIMIZE** : 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

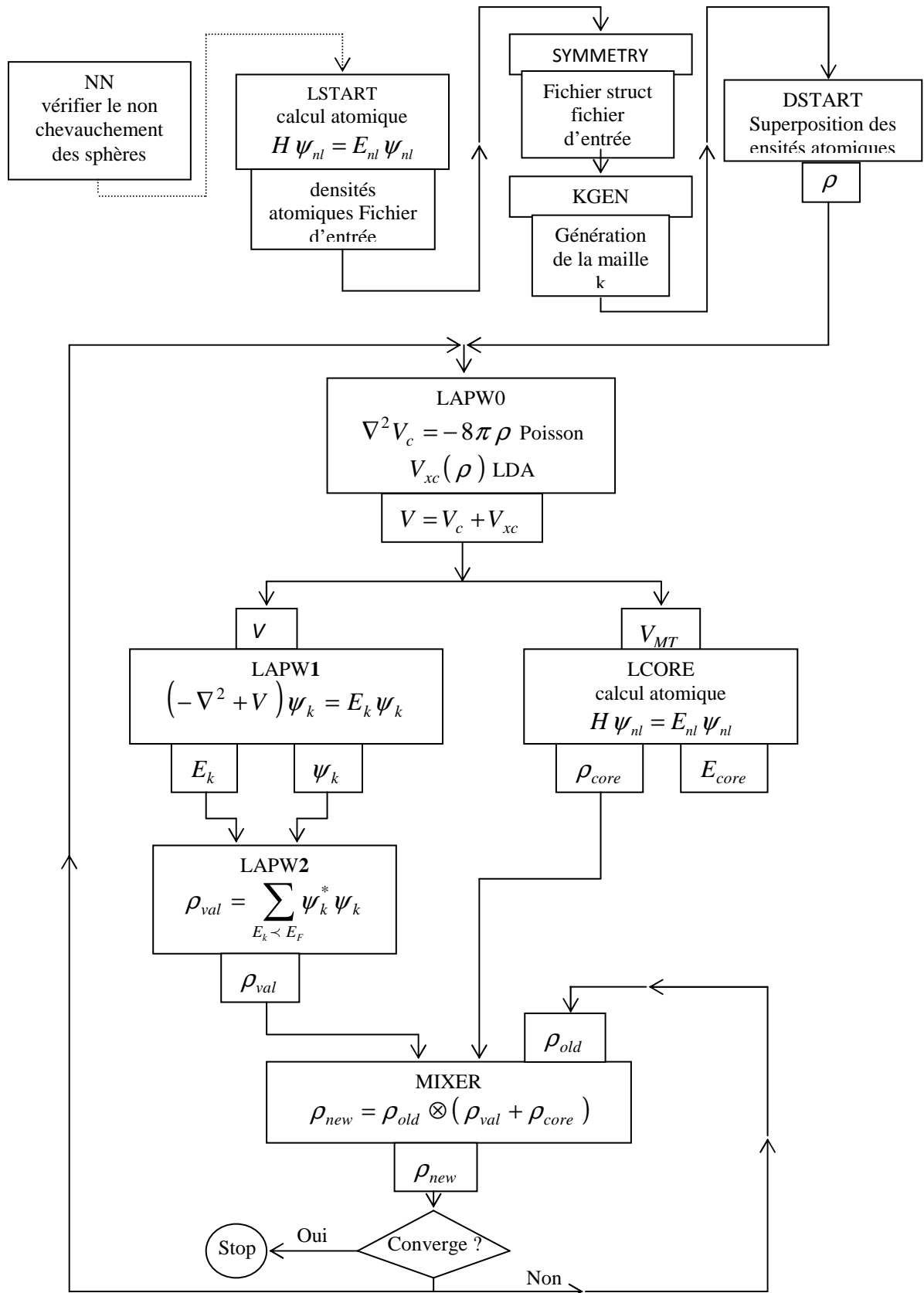


Figure II.2 : Le code Wien2k

Bibliographie

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928)
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965)
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940)
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [5] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947)
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961)
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)
- [8] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964)
- [9] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [10] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940)
- [11] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [12] Dj.Mesri.Thèse de magister, Université Djilali Liabes, Sidi-Bel-Abbes (2000).
- [13] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975)
- [14] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979)
- [15] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991)
- [16] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991)
- [17] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990)
- [18] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991)
- [19] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992)
- [20] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990)
- [21] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984)
- [22] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985)
- [23] D. J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671 (1987).

- [24] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [25] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J.Phys. B 9, 2971 (1976)
- [26] J. H. Wood and A. M. Boring, Phys. Rev. B 18, 2701 (1978)
- [27] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979)
- [28] A. H. Macdonald, W.E. Pickett and D. D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980)
- [29] T.L. Louks, The augmented plane wave method (Benjamin, New work) (1967)
- [30] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979)
- [31] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981)
- [32] R. C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969)
- [33] A. D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963)
- [34] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986)
- [35] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934)
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008)
- [37] W. A. Harrison, Phys. Rev. B 10, 767 (1974)
- [38] W. A. Harrison and S.Ciraci, Phys. Rev. B 10, 1516 (1974)
- [49] S. P .Kowalsczyk, L. Ley, F. R. Mc Feely and D. A. Shirley, J. Chem 61, 2850 (1974)
- [40] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, 2093 (1962)
- [41] P. J. Stiles, Sol. Stat. Com. 11, 1063 (1972)
- [42] D. Shifert, Phys. Rev. B 10, 3316 (1974)

Chapitre III

Etude des alliages binaires et ternaires

Résultats et discussions

III.1. Détail de calcul

Les configurations électroniques sont Pb : Xe4f¹⁴5d¹⁰6s², S : Ne3s²3p⁴, Se : Ar3d¹⁰4s²4p⁴, Te : Kr4d¹⁰5s²5p⁴. Pour les alliages binaire et ternaires les calculs ont été effectués en utilisant le code *WIEN2k* [1] qui est une application directe de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [2, 3]. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés sous forme de combinaison d'harmoniques sphériques centrée autour des sites atomiques avec un rayon de coupure égal à 8 tandis que la densité de charge est étendue à Fourier $G_{\max} = 14$ (Ryd)^{1/2}. Pour les binaires nous avons pris les valeurs de 2.5 Bohr pour le plomb et 2 Bohr pour S, Se et Te comme rayons MT et pour les ternaires 2 Bohr pour Pb, S, Se et Te. Le nombre des points spéciaux dans la première zone de Brillouin est 47 pour les binaires et 27 pour les alliages. Nous avons calculé le paramètre du réseau et le module de compressibilité en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [4].

On a utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burk-Ernzerhof [5]. En addition on a utilisé l'approximation Engel et Vosko (EVGGA) pour déterminer les propriétés électroniques.

III.1.2. Propriétés structurales

Comme première étape dans ce travail, nous calculons les propriétés structurales des composés PbSe_{1-x}S_x, PbSe_{1-x}Te_x et PbS_{1-x}Te_x pour des concentrations différentes allant de 0 à 1. Nous considérons que la structure NaCl adoptée par les composés binaires est inchangée pour les concentrations 0.25, 0.5 et 0.75. Les calculs ont été réalisés en prenant des super cellules de huit atomes répétées périodiquement. Pour $x = 0,25, 0,50$ et $0,75$, nous avons remplacé un, deux et trois atomes de sélénium, respectivement, par S ou Te pour obtenir la concentration voulue. Comme prototype, le Tableau 1 résume les positions atomiques de l'alliage PbSe_{1-x}S_x.

L'idée de construire un alliage en prenant une grande cellule unitaire (cube de huit atomes) et de la répéter en trois dimensions pour le calcul de la structure électronique des alliages, a été utilisée par Agrawal et al [6]. Récemment, de nombreux chercheurs ont utilisé cette méthode pour étudier les propriétés des alliages [7, 8].

x	Atome	Positions atomiques
0.25	Pb	(0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2)
	Se	(1/2 1/2 1/2), (1/2 0 0), (0 1/2 0)
	S	(0 0 1/2)
0.5	Pb	(0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2)
	Se	(1/2 1/2 1/2), (1/2 0 0)
	S	(0 1/2 0), (0 0 1/2)
0.75	Pb	(0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2)
	Se	(1/2 1/2 1/2)
	S	(1/2 0 0), (0 1/2 0), (0 0 1/2)

Tableau 1 : Les positions atomique pour l'alliage $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Pour les structures considérées, l'optimisation des paramètres structuraux a été effectuée en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres de la cellule. Les énergies totales calculées pour différents volumes autour du volume d'équilibre ont été ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [4]. Ceci nous a permis d'obtenir les paramètres d'équilibre à savoir le paramètre du réseau (a) et le module de compressibilité (B) pour les composés binaires et leurs alliages. Les résultats numériques obtenus sont illustrés dans le Tableau 2. Les figures III-1 ((a) – (c)) et les figures III-2 ((a) – (c)) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires et leurs alliages respectivement Afin de valoriser nos résultats, ce tableau contient également des données expérimentales et théoriques. Nous pouvons dire que globalement nos résultats ont vérifié le comportement général connu sur l'approximation GGA [13] où celle-ci a toujours sur estimé le paramètre du réseau comparativement à l'expérience. Concernant les données théoriques, les valeurs obtenues pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité concordent bien avec celles obtenues dans les autres travaux théoriques, les quelques divergences constatées sont dues probablement aux différents paramètres utilisées dans les calculs ainsi que les approximations utilisées. Pour les concentrations autre que 0 et 1, nous avons présenté uniquement nos résultats, cela est du au manque de données publiées sur ces matériaux, donc les nôtres peuvent servir de référence pour de futurs travaux sur ces matériaux. Le deuxième aspect dans l'étude des propriétés structurales est l'étude de la variation du paramètre du réseau et le module de compressibilité en fonction de la concentration x.

La figure **III-3 ((a) - (c))**, montre la variation de nos paramètres cristallins optimisés en fonction de la concentration x , et comparés à ceux obtenus à l'aide de la loi de Vegard qui est souvent utilisée par les chercheurs pour l'obtention de la constante du réseau des alliages et qui suppose que la constante du réseau varie linéairement avec la composition de l'alliage [16]. En effet pour un alliage $A_xB_{1-x}C$, le paramètre du réseau s'écrit :

$$a(A_xB_{1-x}C) = x a_{AC} + (1-x) a_{BC}$$

où a_{AC} et a_{BC} sont les paramètres cristallins des composés binaires AB et AC respectivement. Nos paramètres du réseau calculés à différentes compositions pour $PbSe_{1-x}S_x$ et $PbSe_{1-x}Te_x$ varient de façon presque linéaire avec des paramètres de désordre (écart à la linéarité) ou fréquemment appelés "bowing" égaux à -0.077 et -0.090 Å, respectivement, obtenus en ajustant les valeurs calculées avec une fonction polynomiale. Ce fait suggère qu'il existe un bon accord entre les prédictions DFT et la loi linéaire de Vegard. L'origine physique de ces marginaux paramètres de bowing devrait être principalement due à l'écart existant entre les paramètres du réseau des composés parents binaires PbS, PbSe et PbTe. En outre, il devrait être lié également à la taille des atomes, les rapports des rayons $R(S) / R(Se)$ et $R(Se) / R(Te)$ ont les valeurs 0.9 et 0.8 respectivement, c'est à dire les atomes ont presque la même taille ; donc faire substituer un atome par un autre ne crée pas un grand désordre dans le réseau. Le facteur de bowing pour l'alliage $PbS_{1-x}Te_x$ a comme valeur -0.169 Å. Il s'agit d'une valeur relativement grande par rapport à celles correspondant aux alliages $PbSe_{1-x}S_x$ et $PbSe_{1-x}Te_x$, cela est attribué à l'écart relativement important des paramètres du réseau des composés PbS et PbTe.

La variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration x pour les alliages $PbSe_{1-x}S_x$, $PbSe_{1-x}Te_x$ et $PbS_{1-x}Te_x$ comme illustrée par nos résultats est représentée dans les figures **III-4 ((a) - (c))** respectivement. La variation de B en fonction de x est décrite également par une dépendance linéaire de la concentration (LCD) (Linear Concentration Dependence) (figures **III-4 ((a) - (c))**, ligne pointillée).

Une déviation significative par rapport à la LCD a été observée, le paramètre de désordre est égale à 16.25, 12.23 et 11.01 GPa pour $PbSe_{1-x}S_x$, $PbSe_{1-x}Te_x$ et $PbS_{1-x}Te_x$ respectivement. Cet écart est principalement dû à la différence des valeurs des modules de compressibilité de composés binaires PbSe, PbS et PbTe. On voit clairement que le module de compressibilité

diminue lorsque le numéro atomique de l'atome chalcogène augmente. Par conséquent, nous concluons que le composé PbTe est plus compressible que les autres chalcogénures de plomb.

	x	Paramètre du réseau a (Å)			Module de compressibilité B (GPa)		
		Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs
PbSe _{1-x} S _x	1	6.010	5.929 ^a , 5.936 ^{b, c}	6.012 ^d , 5.906 ^e 5.860 ^d	53.384	52.9 ^a	53.3 ^d 66.3 ^e
	0.75	6.073		6.069 ^f	49.211		50.8 ^f
	0.5	6.128		6.122 ^f	47.462		49.7 ^f
	0.25	6.179		6.174 ^f	46.783		48.2 ^f
	0	6.210		6.117 ^a	6.196 ^d , 6.098 ^e 6.222 ^f		49.187
PbSe _{1-x} Te _x	1	6.560	6.462 ^a	6.565 ^d , 6.440 ^e	38.406	39.8 ^a	41.4 ^d 51.7 ^e
	0.75	6.487			37.791		
	0.5	6.406			41.101		
	0.25	6.320			44.489		
	0	6.210			49.187		
PbS _{1-x} Te _x	1	6.560			38.406		
	0.75	6.450			39.462		
	0.5	6.325			44.368		
	0.25	6.188			45.744		
	0	6.010			53.384		

^a Madelung *et al* [9], ^b Dalven *et al* [15], ^c Cohen and Chelikowsky [10], ^d Lach-hab *et al* [11],
^e Wei and Zunger [12], ^f Kacimi *et al* [14]

Tableau 2 : Paramètre du réseau et module de compressibilité des alliages PbSe_{1-x}S_x, PbSe_{1-x}Te_x et PbS_{1-x}Te_x pour différentes concentrations x.

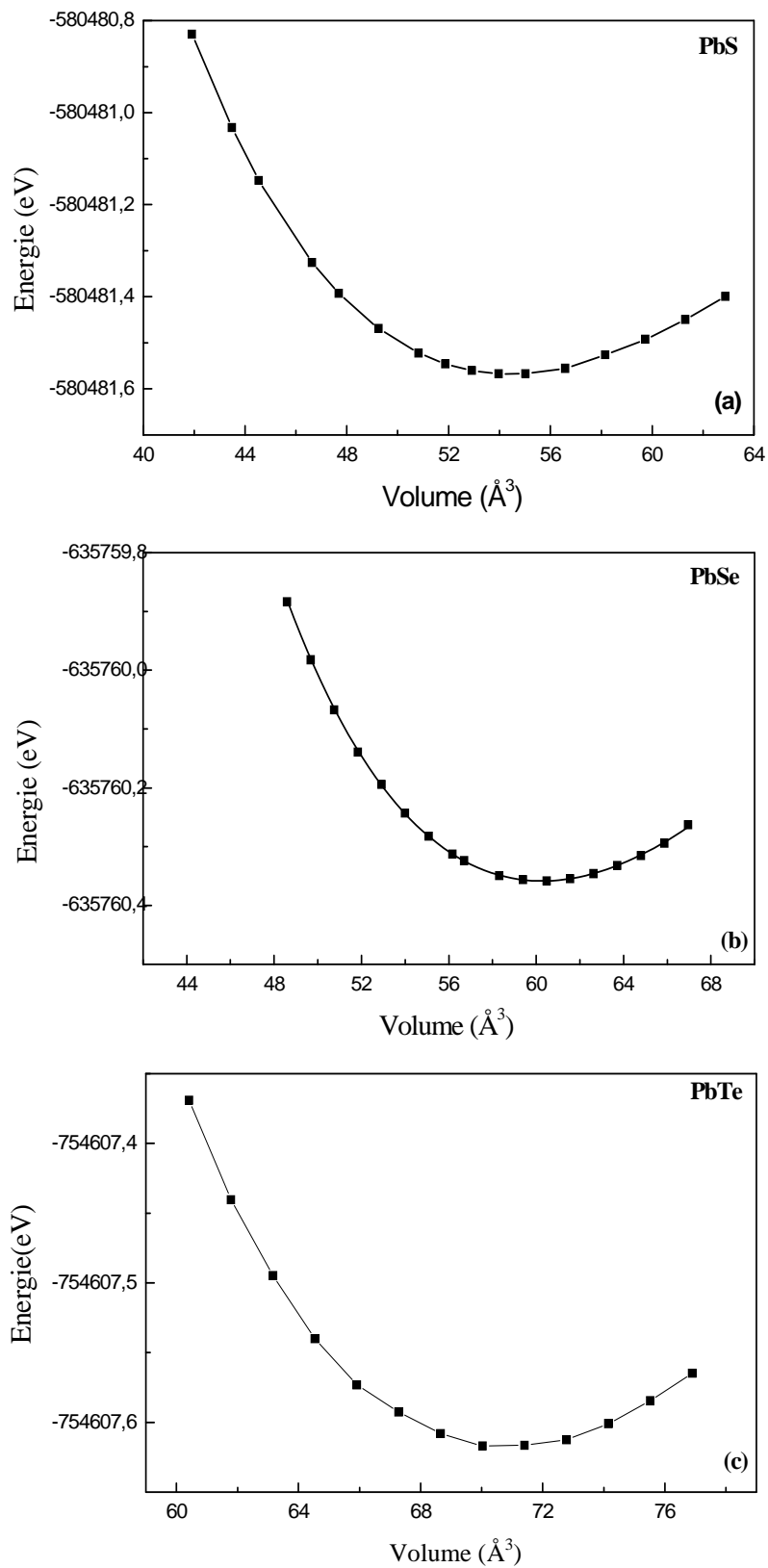


Figure III-1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour (a) PbS, (b) PbSe et (c) PbTe.

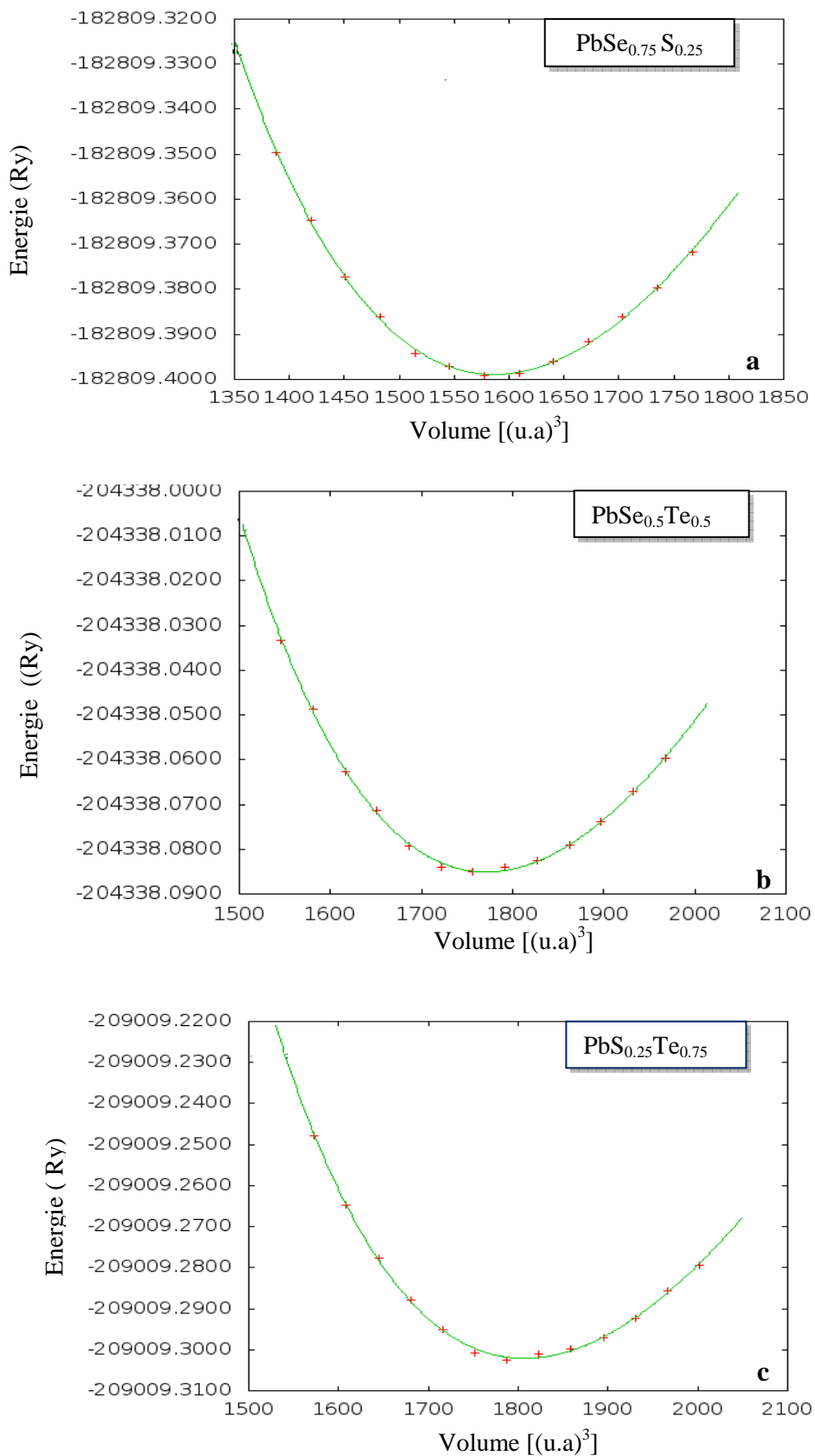


Figure III-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour (a) $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, (b) $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et (c) $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$.

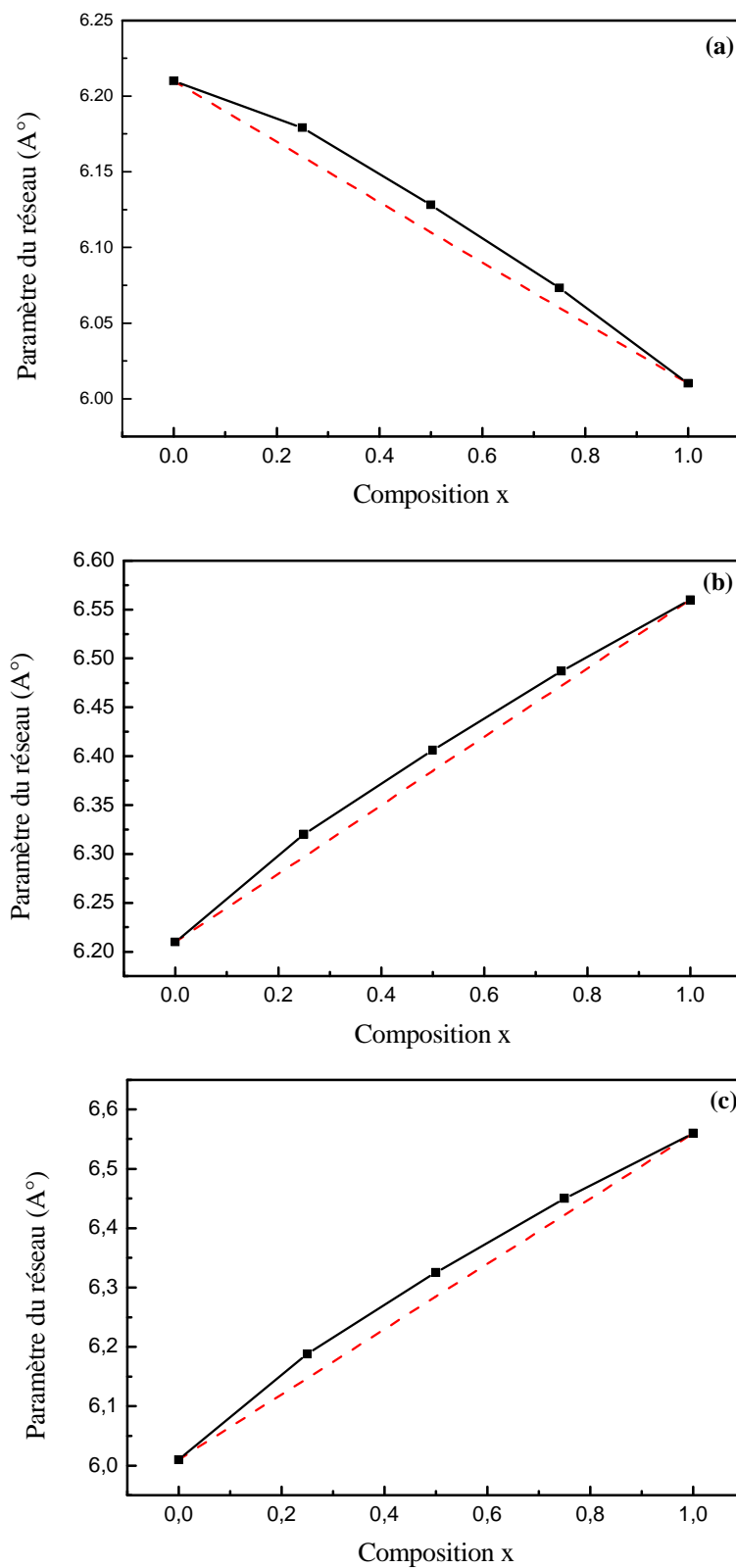


Figure III-3 : Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour (a) $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, (b) $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et (c) $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard (ligne pointillée).

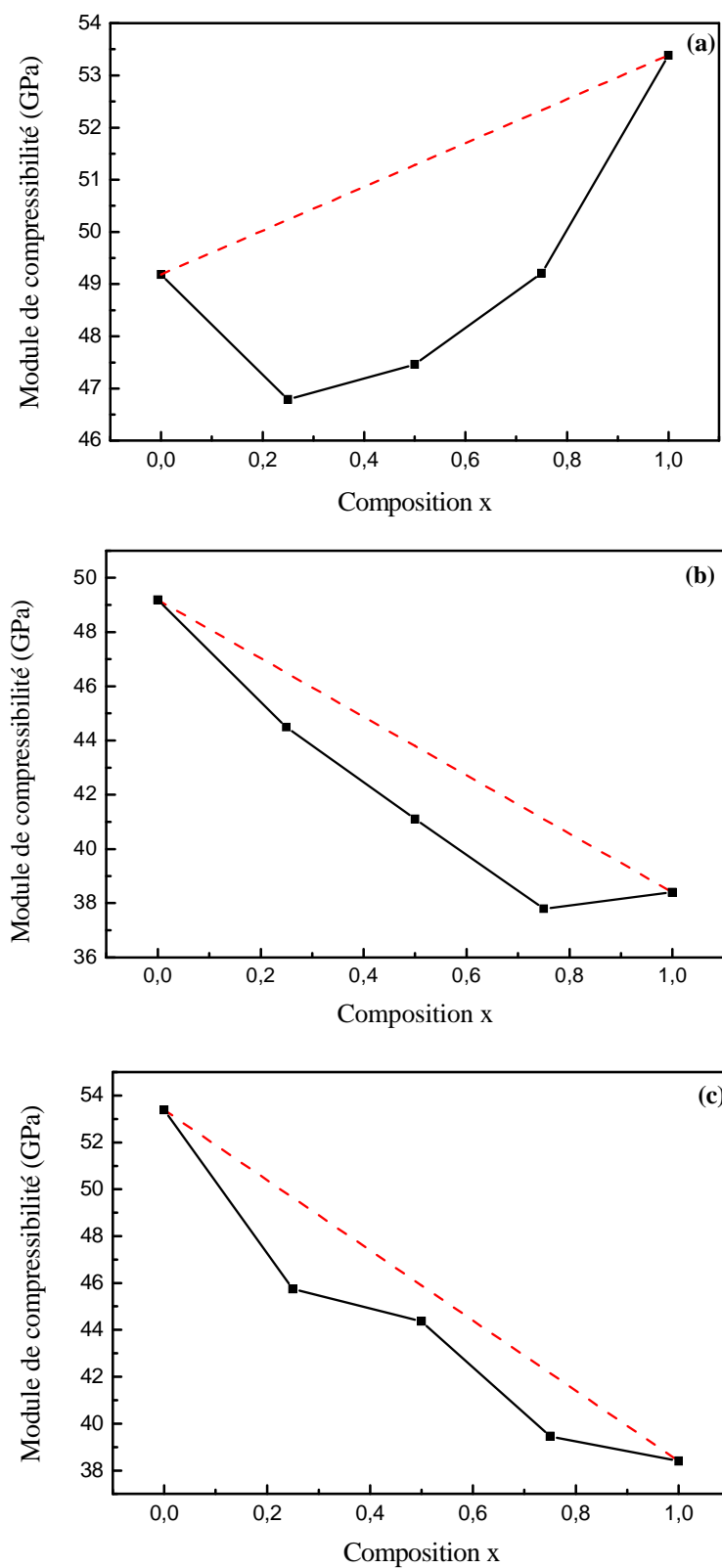


Figure III-4 : Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour (a) $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, (b) $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et (c) $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (ligne pointillée).

III.1.3 Propriétés électroniques

Dans cette partie relative aux propriétés électroniques des alliages étudiés, on s'intéressera à l'étude des structures de bandes afin de déterminer les gaps énergétiques. L'évolution de ces gaps en fonction de la concentration ainsi que l'effet de la pression sont analysés. La structure de bande est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde k , $E(k)$. Ce calcul a été effectué par l'utilisation respective des approximations GGA et EVGGA. Cette dernière est utilisée dans le but d'améliorer les valeurs des gaps afin de les rapprocher à celles obtenues expérimentalement. Les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres cristallins optimisés par nos calculs. Les structures de bandes ont été calculées le long des différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

Le maximum de la bande de valence et le minimum de bande de conduction se situent au point L dans la zone de Brillouin pour les composés binaires. Les résultats numériques relatifs aux gaps énergétiques des composés binaires et alliages sont indiqués dans le Tableau 3, lequel contient également des données théoriques publiées uniquement sur les matériaux binaires. Les résultats obtenus sur les alliages constituent une prédiction de leurs propriétés électroniques, du fait de l'absence dans la littérature de travaux théoriques et expérimentaux sur ces alliages. Les figures III-5 ((a)-(c)) montrent les structures de bandes des composés PbS, PbSe et PbTe calculées à l'aide de l'approximation GGA, on constate un gap direct au point L. Les mêmes profils ont été trouvés pour les autres concentrations et utilisant les différentes approximations.

Les valeurs obtenues pour les gaps énergétiques des composés binaires en utilisant la GGA sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles, les légères différences relevées sont attribuées aux méthodes et paramètres de calculs utilisés. Il est bien connu, que les deux approximations LDA et GGA sous-estiment le gap énergétique [18, 19]. Ce comportement est dû au fait que ces fonctionnelles ont des formes simples qui ne sont pas suffisantes pour reproduire exactement l'énergie d'échange-corrélation. La DFT est approprié aux états d'équilibre, donnant ainsi de mauvais résultats pour les états excités entre autres le gap énergétique. Engel et Vosko [20] ont proposé une nouvelle forme de la fonctionnelle GGA qui est capable de mieux reproduire le potentiel d'échange et ainsi améliorer les valeurs des gaps énergétiques.

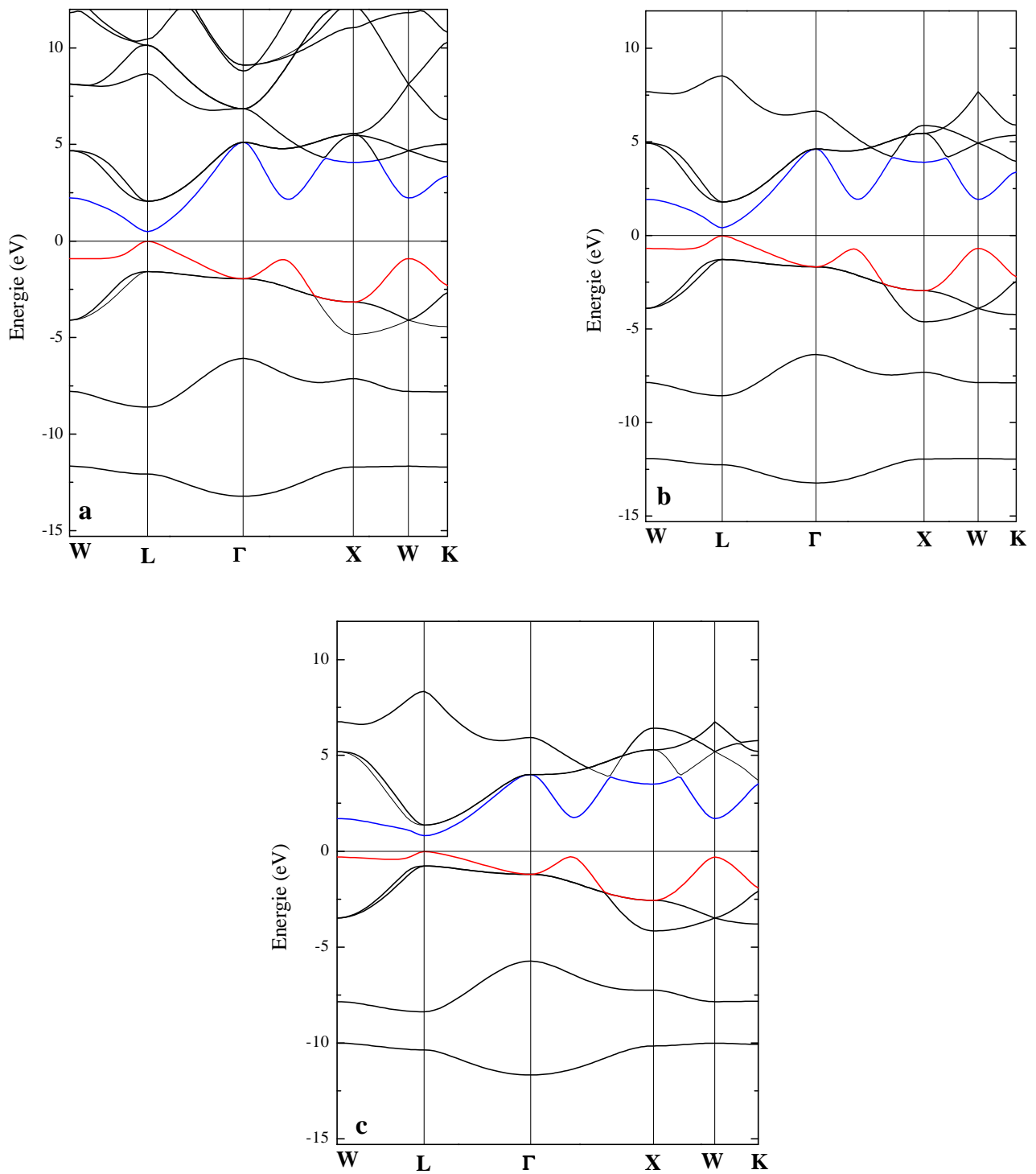


Figure III-5 : Structure de bande des composés (a) PbS, (b) PbSe et (c) PbTe en utilisant l'approximation GGA.

	x	E_g		
		Nos calculs		Autres calculs
		GGA	EVGGA	
PbSe _{1-x} S _x	1	0.496	1.248	0.380 ^a 0.448 ^b
	0.75	0.427	1.148	
	0.5	0.342	1.066	
	0.25	0.329	0.999	
	0	0.425	1.099	0.340 ^a 0.318 ^b 0.295 ^c
PbSe _{1-x} Te _x	1	0.833	1.386	0.737 ^a 0.643 ^b 0.730 ^c
	0.75	0.207	0.784	
	0.5	0.242	0.841	
	0.25	0.312	0.938	
	0	0.425	1.099	
PbS _{1-x} Te _x	1	0.833	1.386	
	0.75	0.136	0.717	
	0.5	0.161	0.779	
	0.25	0.256	0.923	
	0	0.496	1.248	

^a Lach-hab *et al* [11], ^b Zaoui *et al* [21], ^c Albanesi *et al* [17]

Tableau 3 : Gaps énergétiques des trois alliages calculés par la GGA et L' EVGGA, et comparés à d'autres valeurs théoriques.

Pour mieux visualiser le comportement des gaps avec la concentration des chalcogénures, nous avons tracé la variation du gap énergétique en fonction de la concentration x pour les alliages PbSe_{1-x}S_x, PbSe_{1-x}Te_x et PbS_{1-x}Te_x, dans les Figure III 6 ((a) - (c)). Ces alliages adoptent le même comportement, on constate que les valeurs des gaps diminuent jusqu'à la concentration (x = 0,75), et à partir de cette valeur le gap commence à augmenter de nouveau avec la croissance de x. Pour l'alliage PbSe_{1-x}S_x, on observe le même comportement mais la diminution se produit jusqu'à (x = 0,25).

Nos calculs GGA et EVGGA montrent que le gap énergétique diminue de façon non-linéaire avec l'augmentation de la teneur en S ou Te. Donc nous avons calculé le paramètre de désordre total (bowing) en ajustant les courbes obtenues des gaps en fonction de la concentration à une fonction quadratique. Les résultats obéissent aux relations suivantes.

$$PbSe_{1-x}S_x \Rightarrow \begin{cases} E_g^{GGA} = 0.413 - 0.363x + 0.459x^2 \\ E_g^{EVGGA} = 1.081 - 0.295x + 0.474x^2 \end{cases} \quad (1)$$

$$PbSe_{1-x}Te_x \Rightarrow \begin{cases} E_g^{GGA} = 0.477 - 1.444x + 1.729x^2 \\ E_g^{EVGGA} = 1.149 - 1.621x + 1.789x^2 \end{cases} \quad (2)$$

$$PbS_{1-x}Te_x \Rightarrow \begin{cases} E_g^{GGA} = 0.543 - 2.000x + 2.221x^2 \\ E_g^{EVGGA} = 1.292 - 2.337x + 2.365x^2 \end{cases} \quad (3)$$

Les termes quadratiques sont les paramètres du bowing. Les valeurs obtenues sont illustrées dans le tableau 4. On sait que les principaux paramètres influant sur la valeur et la nature du gap énergétique est la différence des paramètres cristallins des composés binaires parents et la différence des électronégativités des atomes constituant l'alliage [22, 23]. Afin de mieux comprendre les origines physiques du bowing dans ces alliages, nous avons adopté la procédure de Bernard et Zunger [24], dans lequel le paramètre de désordre (bowing) (b) est décomposé en trois contributions physiques distinctes. En tenant compte du fait que la dépendance de ce paramètre à la composition est marginale et par conséquent les auteurs ont limité leurs calculs pour la concentration $x = 0.5$. Le coefficient global du paramètre de désordre à $x = 0.5$ mesure le changement du gap selon la réaction:



où a_{AB} et a_{AC} sont les paramètres du réseau des composés binaires AB et AC, respectivement et a_{eq} est le paramètre du réseau d'équilibre de l'alliage. Nous décomposons la réaction (4) en trois étapes :



La première étape mesure l'effet de la déformation du volume (VD) sur le paramètre du désordre. Sa contribution correspondante b_{VD} représente la réponse relative de la structure de bande des composés binaires AB et AC à une pression hydrostatique, qui dans ce cas provient du changement de leurs paramètres du réseau individuels à celui de l'alliage $a = a(x)$ (Loi de

Végard). La seconde contribution, est celle du transfert de charge (CE). La contribution b_{CE} reflète l'effet de transfert de charge qui est du au comportement des liaisons atomiques à la valeur du paramètre du réseau a . La dernière étape mesure le changement du à la relaxation structurale (SR), en passant de l'alliage non relaxé à celui relaxé par b_{SR} . Par conséquent, le paramètre du désordre total (bowing) est défini comme suit :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (8)$$

$$b_{VD} = 2[\varepsilon_{AB}(a_{eq}) - \varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a_{eq}) - \varepsilon_{AC}(a)] \quad (9)$$

$$b_{CE} = 2[\varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a) - 2\varepsilon_{ABC}(a)] \quad (10)$$

$$b_{SR} = 4[\varepsilon_{ABC}(a) + \varepsilon_{ABC}(a_{eq})] \quad (11)$$

Où ε est le gap d'énergie qui a été calculé pour les paramètres cristallins et les structures atomiques indiqués. Les termes d'énergie figurant dans les équations. (9) - (11) sont déterminés séparément par un calcul de structure de bandes en utilisant les deux approches, GGA et EVGGA. Les résultats obtenus pour les différentes contributions au bowing total sont rassemblés dans le Tableau 4. Ce tableau contient également les valeurs du paramètre du désordre "bowing" obtenues par l'ajustement de la courbe donnant la variation du gap en fonction de la concentration par une fonction quadratique.

Le paramètre du désordre de l'alliage $PbS_{1-x}Te_x$ est plus important que ceux des autres alliages. Pour les alliages étudiés, nous constatons que la contribution dominante est celle du terme b_{CE} (L'effet du transfert de charge), ceci est due à la différence d'électronégativité des atomes Se (2,55), S (2,58) et Te (2,1). Nous notons que pour les trois alliages, les valeurs du paramètre du désordre (bowing) obtenues par l'ajustement à l'aide de la fonction quadratique concordent assez bien avec celles obtenues par l'approche de Zunger.

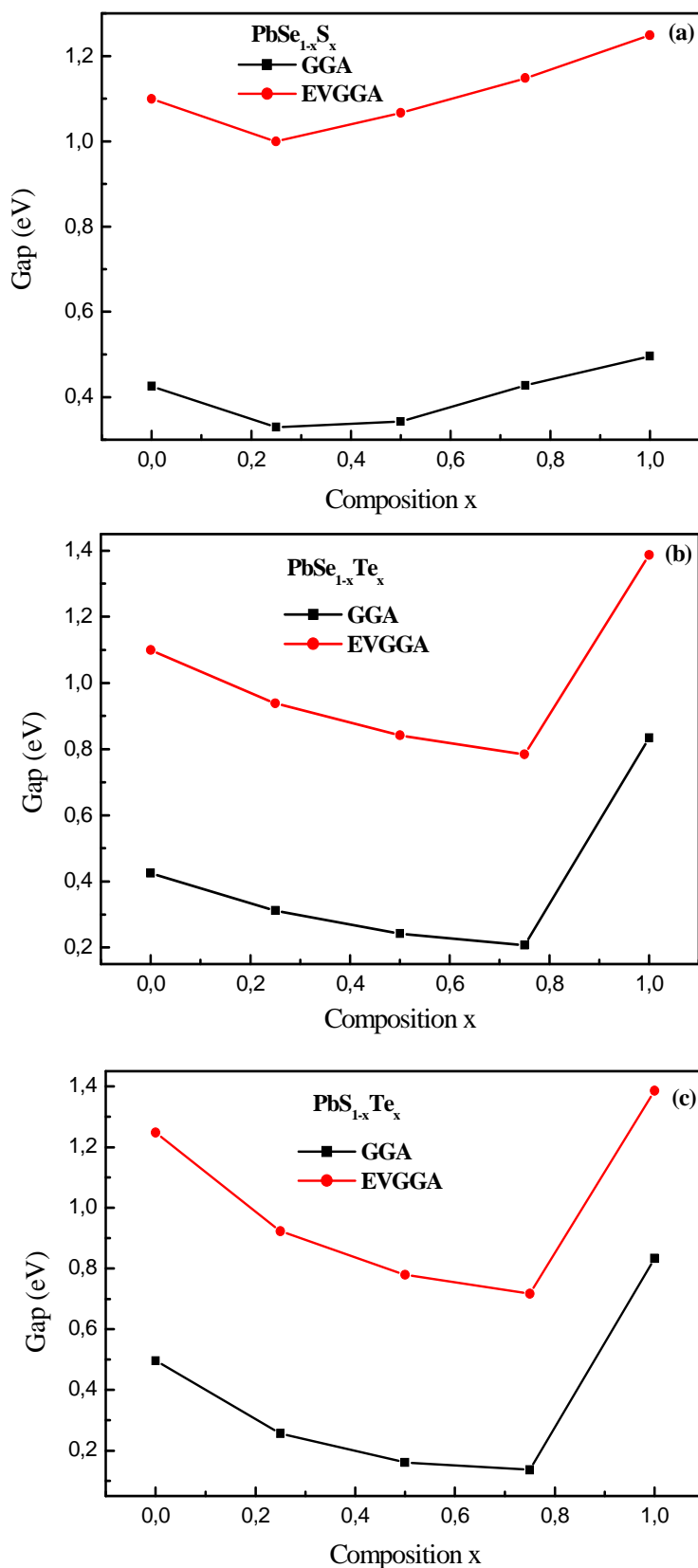


Figure III-6 : Variation des gaps énergétiques des alliages (a) $PbSe_{1-x}S_x$, (b) $PbS_{1-x}Te_x$ et (c) $PbSe_{1-x}Te_x$ en fonction de la concentration x en utilisant la GGA et l'EVGGA.

		Nos calculs			
		L'approche de Zunger		Ajustement Quadratique	
		GGA	EVGGA	GGA	EVGGA
PbSe _{1-x} S _x	b _{VD}	0.014	0.032		
	b _{CE}	0.460	0.498		
	b _{SR}	-0.120	-0.100		
	b	0.354	0.430	0.459	0.474
PbSe _{1-x} Te _x	b _{VD}	-0.084	-0.022		
	b _{CE}	1.756	1.740		
	b _{SR}	-0.128	-0.112		
	b	1.544	1.606	1.729	1.789
PbS _{1-x} Te _x	b _{VD}	-0.106	0.020		
	b _{CE}	2.396	2.392		
	b _{SR}	-0.276	-0.260		
	b	2.014	2.152	2.221	2.365

Tableau 4 : Paramètres du désordre b (bowing) des alliages PbSe_{1-x}S_x, PbSe_{1-x}Te_x et PbS_{1-x}Te_x calculés par la méthode de Zunger et par un ajustement quadratique.

III.1.3.1 Variation du gap en fonction de la pression des chalcogénures du plomb et leurs alliages

En raison de leur utilisation dans la génération et la détection de la lumière infrarouge, la variation du gap en fonction de la température et la pression des composés IV-IV et leurs alliages est une propriété très importante à étudier. A cet effet, la structure de bande des alliages PbSe_{1-x}S_x, PbSe_{1-x}Te_x et PbS_{1-x}Te_x a été obtenue en utilisant la GGA pour des hautes pressions pour différentes compositions x variant de 0 à 1. Il est bien connu, et comme a été mentionné précédemment, la GGA sous estime la valeur du gap énergétique, qui est la conséquence d'une défaillance de la DFT à décrire les états excités, par conséquent les valeurs des coefficients de pression sont bien décrites par la GGA. Elle reproduit bien les valeurs expérimentales de ces coefficients. Les coefficients de pression linéaires sont des paramètres importants pour la recherche fondamentale et les applications technologiques. A haute pression les propriétés physiques des semi-conducteurs et les liaisons inter atomiques changent.

Les figures III-7 ((a) - (c)), montrent la variation du gap énergétique de ces alliages en fonction de la concentration x sous l'effet de différentes pressions allant de 0 à 3 GPa. D'après ces figures, nous pouvons noter que lorsque la pression augmente, le gap diminue à chaque

concentration x . Les coefficients de pression linéaires calculés pour les alliages à différentes compositions x sont donnés dans le Tableau 5, où sont mentionnées également les données expérimentales et théoriques disponibles pour les composés de base à savoir PbS, PbSe et PbTe.

Les résultats montrent que tous les coefficients de pression sont négatifs, ce qui est en accord avec l'expérience [28, 29], puisque le gap diminue lorsque la pression augmente. Lorsque la pression augmente, l'amplitude des vibrations atomiques diminue, conduisant à un rétrécissement de l'espace inter atomique. L'interaction entre le réseau et les électrons libres affecte le gap par une diminution de celui-ci.

Pour les composés binaires, on peut noter que les coefficients de pression sont en bon accord avec les valeurs théoriques citées dans Ref. [27]. Cependant, nos valeurs sont plus faibles que celles obtenues expérimentalement.

Composition x		Coefficients de pression dE_g/dp (eV/GPa)			
		Ce travail	Autres calculs		Expérience
PbSe _{1-x} S _x	0	-0.053	-0.051 ^b		-0.086 ^c
	0.25	-0.069			
	0.5	-0.058			
	0.75	-0.063			
	1	-0.048	-0.050 ^a	-0.052 ^b	-0.091 ^c
PbSe _{1-x} Te _x	0	-0.053	-0.073 ^a	-0.051 ^b	-0.086 ^c
	0.25	-0.063			
	0.5	-0.070			
	0.75	-0.024			
	1	-0.045	-0.038 ^a	-0.040 ^b	-0.074 ^c
PbS _{1-x} Te _x	0	-0.048	-0.050 ^a	-0.052 ^b	-0.091 ^c
	0.25	-0.074			
	0.5	-0.042			
	0.75	0.021			
	1	-0.045	-0.038 ^a	-0.040 ^b	-0.074 ^c

^a Nabi *et al* [25], ^b Wei and Krakauer [27], ^c Nimitz and Schlicht [26]

Tableau 5: Coefficients de pression linéaire du gap pour PbSe_{1-x}S_x, PbSe_{1-x}Te_x et PbS_{1-x}Te_x calculés à différentes concentrations x .

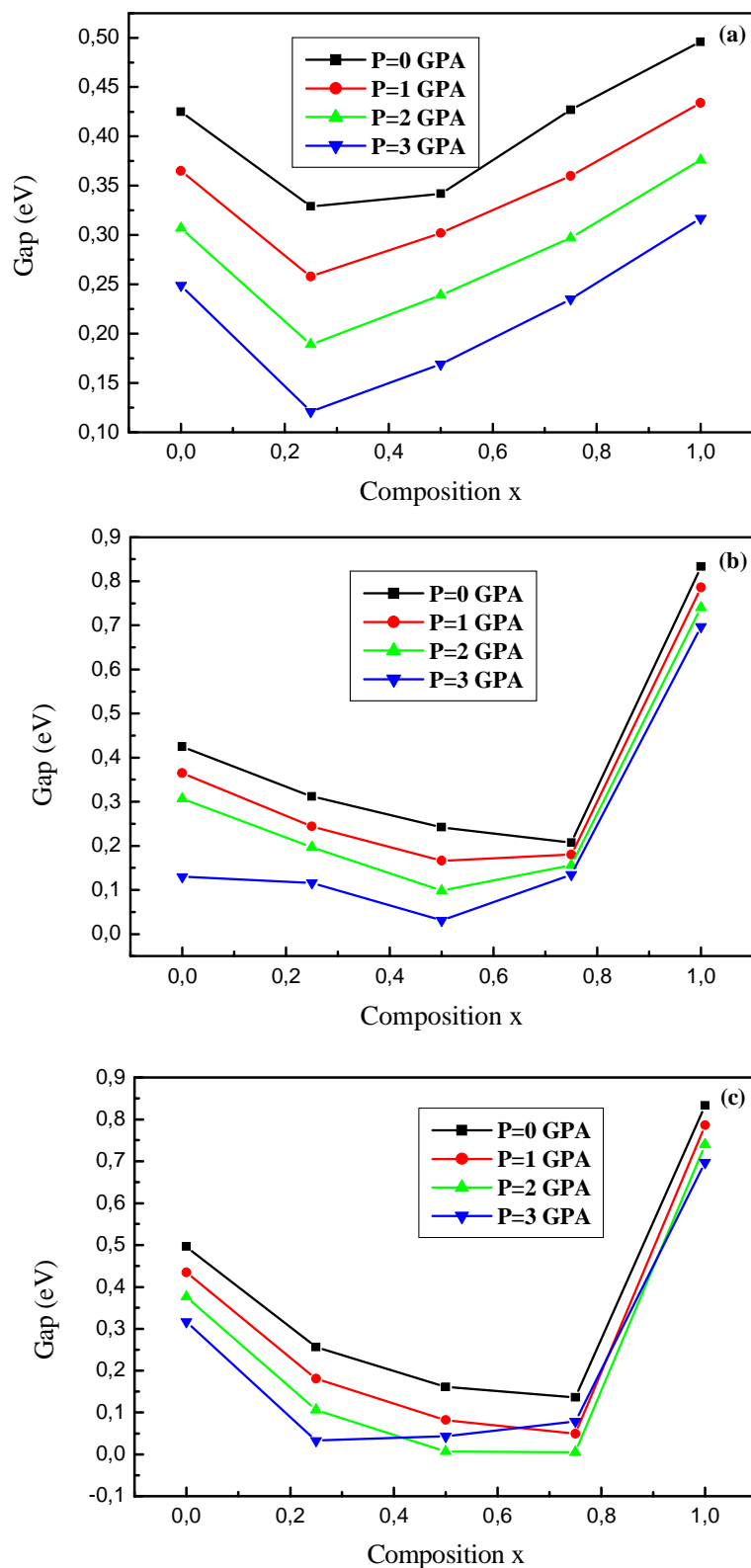


Figure III-7: Variation du gap énergétique en fonction de la concentration x pour (a) $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, (b) $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et (c) $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$ sous l'effet de différentes pressions.

III.1.4 Propriétés thermodynamiques

Nous abordons dans cette partie l'étude de la stabilité de phase des alliages ternaires $PbSe_{1-x}S_x$, $PbSe_{1-x}Te_x$ et $PbS_{1-x}Te_x$ par une approche théorique. Pour cette raison, Nous avons calculé l'énergie libre de Gibbs des alliages $\Delta G_m(x, T)$, qui va nous permettre d'accéder au diagramme de phase et ainsi obtenir la température critique de stabilité de l'alliage T_c , plus de détails sur les calculs sont donnés dans les références [30, 31]. L'énergie libre de Gibbs du mélange, ΔG_m pour les alliages est exprimé comme suit:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \tag{12}$$

Où

$$\Delta H_m = \Omega x(1-x) \tag{13}$$

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \tag{14}$$

ΔH_m et ΔS_m représentent l'enthalpie et l'entropie du mélange respectivement; Ω est le paramètre d'interaction qui dépend du matériau considéré; R est la constante des gaz et T est la température absolue. Le paramètre d'interaction Ω dépend du matériau. L'enthalpie des alliages est obtenue à partir des énergies totales calculées. Pour un alliage AB_xC_{1-x} , l'enthalpie ΔH_m est donnée par :

$$\Delta H_m = E_{AB_xC_{1-x}} - xE_{AB} - (1-x)E_{AC} \tag{15}$$

Où $E_{AB_xC_{1-x}}$, E_{AB} et E_{AC} sont les énergies totales de l'alliage AB_xC_{1-x} et les composés binaires AB et AC . En réécrivant l'expression (12), comme $\Omega = \Delta H_m / x(1-x)$, nous pouvons calculer, pour chaque concentration x , une valeur de Ω à partir des valeurs de ΔH_m .

La figure **III-8** montre que le paramètre d'interaction diminue d'une manière presque linéaire avec la croissance de la concentration x . Par un ajustement linéaire de la courbe $\Omega(x)$, les expressions du paramètre d'interaction Ω pour les alliages ternaires étudiés sont :

$$PbSe_{1-x}S_x \Rightarrow \Omega(kcal\ mol^{-1}) = 4.080 - 0.133x \quad (16)$$

$$PbSe_{1-x}Te_x \Rightarrow \Omega(kcal\ mol^{-1}) = 6.096 - 0.664x \quad (17)$$

$$PbS_{1-x}Te_x \Rightarrow \Omega(kcal\ mol^{-1}) = 11.831 - 2.508x \quad (18)$$

Les valeurs moyennes de $\Omega(x)$ dans la gamme de concentration $0 \leq x \leq 1$, obtenues à partir de ces équations pour les alliages $PbSe_{1-x}S_x$, $PbSe_{1-x}Te_x$ et $PbS_{1-x}Te_x$ sont 4.013, 5.764 et 10.577 kcal/mole, respectivement. Nous calculons l'énergie libre du mélange ΔG_m pour différentes concentrations en utilisant les équations (12)-(15), qui va nous permettre d'accéder au diagramme de phase T-x, qui montre les régions stables, métastables et instables de l'alliage. A une température inférieure à la température critique, TC, On détermine la courbe binodale pour les températures vérifiant la relation. La courbe spinodale est obtenue pour les températures obéissant à $\partial^2(\Delta G_m) / \partial x^2 = 0$

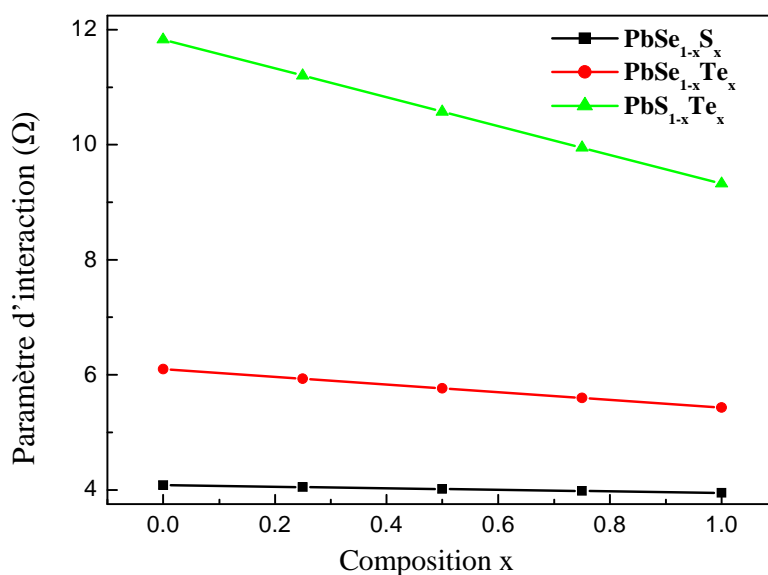


Figure III-8: Variation du paramètre d'interaction Ω des alliages $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$ en fonction de la concentration

Le diagramme de phase calculé pour les alliages $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$ est montré sur la figure **III-9**. Nous avons constaté une température critique T_c de 72, 106 et 195 K pour les alliages $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$, respectivement. Le diagramme de phase montre une symétrie qui est due à l'utilisation des valeurs moyennes de Ω .

La courbe spinodale dans le diagramme de phase marque la limite de solubilité à l'équilibre, c'est à dire, le gap de miscibilité. Pour les températures et compositions au-dessus de la courbe spinodale, un alliage homogène est prédit. La phase métastable est prédite pour les températures et compositions se trouvant entre les courbes spinodale et binodale Enfin, nos résultats indiquent que ces alliages sont stables à basse température.

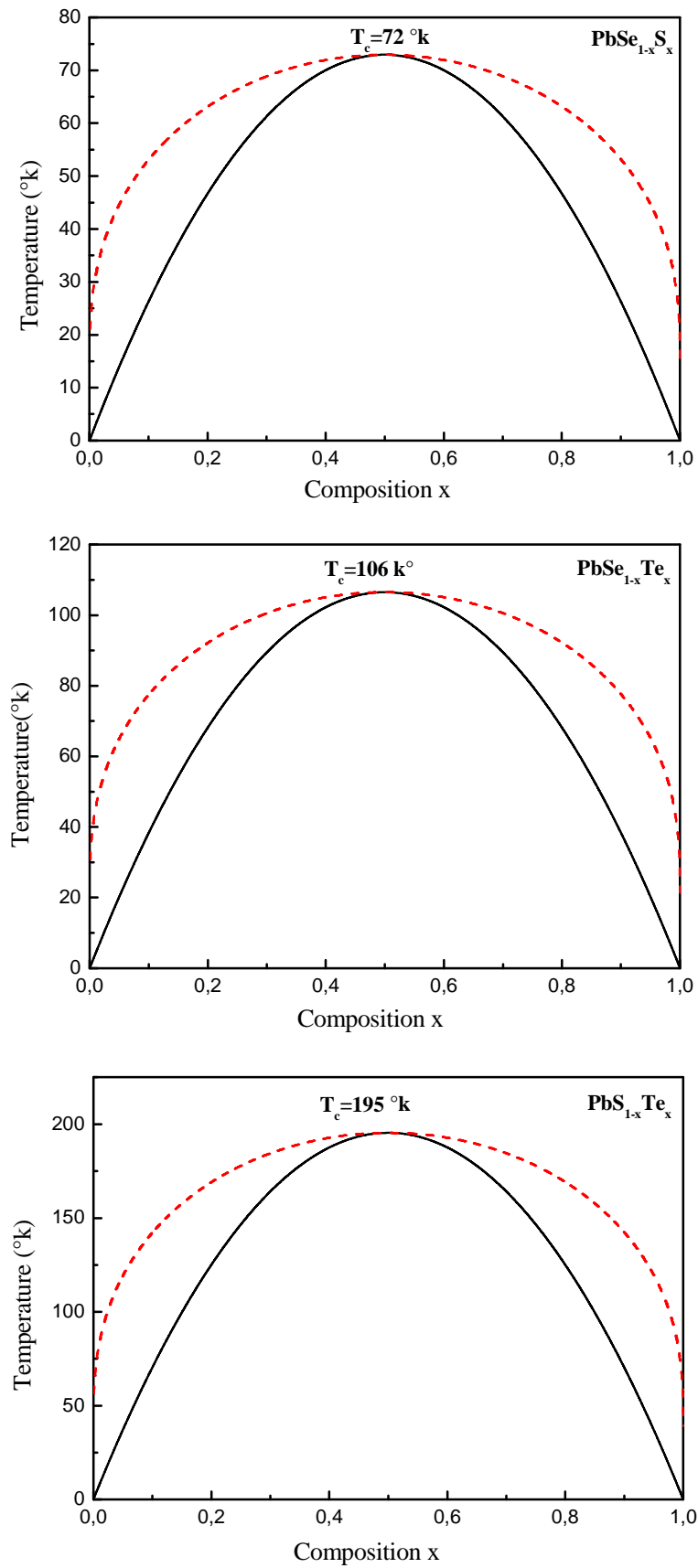


Figure III-9: Diagramme de phase T-x des alliages $PbSe_{1-x}S_x$, $PbSe_{1-x}Te_x$ et $PbS_{1-x}Te_x$.

III.1.5. Les propriétés thermiques des alliages binaires

L'étude des propriétés thermiques des matériaux est d'une grande importance car elle nous permet d'accéder aux comportements spécifiques de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à de sévères contraintes telles que les hautes pressions et les hautes températures. Le calcul de ces propriétés permettra la résolution de certains problèmes en géophysique, astrophysique, accélérateur de particules.etc.

Nous allons présenter dans cette partie les effets thermiques sur certaines propriétés macroscopiques de ces composés en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, dans lesquelles vibrations du réseau sont prises en compte. Notre étude a porté uniquement sur les composés binaires. Nous avons obtenu avec succès les variations du paramètre cristallin, module de compressibilité, coefficient de dilatation thermique, capacité calorifique et température de Debye en fonction de la pression et la température.

Pour étudier les propriétés thermiques des composés PbX (X = S, Se et Te) à différentes températures et pressions, nous avons appliqué le modèle quasi-harmonique de Debye [32], dans lequel l'énergie libre de Gibbs $G(V, P, T)$ est écrite sous la forme:

$$G^*(V; T, p) = E(V) + pV + A_{vib}(T, \theta(V)) \quad (19)$$

où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la pression hydrostatique constante, $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme lié aux vibrations, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons [33,34] sous la forme suivante:

$$A_{vib}(\theta, T) = nkT[9\theta/8T + 3\ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T)] \quad (20)$$

où n est le nombre d'atomes par cellule unitaire, $D(h/T)$ représente l'intégrale de Debye et pour un solide isotrope, θ est donné par [33]:

$$\theta_D = \hbar \left(6\pi^2 V^{1/3} n \right)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{k_B^2 M}} \quad (21)$$

M étant la masse moléculaire par cellule unitaire et B_S le module de compressibilité adiabatique, approximé par la compressibilité statique [32] comme suit:

$$B_S \approx B_T = V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (22)$$

$f(\sigma)$ est donnée dans les Refs [32,35], le coefficient de Poisson est pris égal à 0.25 [36]. Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V, P, T)$ en fonction de (V, P, T) peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} \quad (23)$$

En résolvant l'équation.(23), on obtient l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$, la capacité calorifique C_V et le coefficient de dilatation thermique α et qui sont donnés par [37] :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (24)$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (25)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (26)$$

Où γ est le paramètre Grüneisen, qui est défini comme suit:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V}. \quad (27)$$

Donc à partir du modèle quasi harmonique de Debye, on peut calculer les quantités thermodynamiques à n'importe quelle température et pression à partir de données E-V calculées à $T = 0$ et $P = 0$.

III.1.5.1. Effet de la température et de la pression

1- Sur le pas de réseau et le module de compressibilité

La figure III-10 illustre la variation du paramètre cristallin et le module de compressibilité des composés binaires PbS, PbSe et PbTe en fonction de la température et de la pression. Nous remarquons que pour les trois matériaux, le paramètre cristallin augmente avec la température, mais le taux de croissance est très faible. Cependant, pour une température donnée, ce paramètre diminue quand la pression augmente. Le module de compressibilité augmente avec la pression à une température donnée et il diminue avec la température pour une pression donnée. Donc nous pouvons conclure que les chalcogénures de plomb PbS, PbSe et PbTe sont moins compressibles lorsque la pression appliquée augmente. Contrairement à la pression, l'effet de la température rend les matériaux plus compressibles.

En analysant ces résultats, nous constatons que l'effet d'augmentation de la pression est le même que celui de la diminution de la température.

2- Sur Les capacités calorifiques C_V et C_P et le coefficient de dilatation thermique α

L'étude de la capacité calorifique et le coefficient de dilatation thermique des cristaux est un vieux sujet de la physique de la matière condensée où plusieurs noms lui sont associés [38,40]. La connaissance de la capacité calorifique d'une substance ne fournit pas seulement les informations relatives à ses propriétés vibrationnelles, mais elle est utile à beaucoup d'applications.

La variation des capacités calorifiques C_V et C_P en fonction de la température à des pressions allant de 0 à 10 GPa est représentée sur la Figure III-11. Comme prototype nous avons présenté uniquement celle du composé PbSe, les autres profils relatifs aux autres composés sont similaires. A faible température ; C_V croît rapidement où elle est proportionnelle à T^3 [39], et cela jusqu'à la température 200 K. Ensuite C_V , pour des hautes températures tend vers la limite de Dulong Petit ($C_V = 3R$ pour les solides monoatomiques), ceci est un comportement commun à tous les solides [38]. Pour une pression $P = 0$ GPa et une température $T = 300$ K, C_V et C_P sont de l'ordre de $48-52 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivement.

La pression influe très peu sur la capacité calorifique ; pour une température donnée, les valeurs obtenues pour cette dernière à différentes pressions sont très proches.

La Figure III-12 représente la variation du coefficient de dilatation thermique α comme fonction de la température et de la pression pour les composés binaires PbS, PbSe et PbTe. Nous pouvons constater à partir de cette figure, que pour une température donnée, α diminue lorsque la pression augmente. D'autre part α croît lorsque la température augmente ; la croissance est significative entre 0 et 100 K, après α tend à avoir une valeur presque constante.

3- Sur la température de Debye θ_D

Nous avons représenté sur la Figure III-13, la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression à différentes températures. Nous pouvons noter que la température de Debye θ_D augmente presque linéairement avec la pression appliquée. La température influe peu sur cette quantité, ses valeurs sont proches pour différentes températures.

4- Sur l'Entropie du système

La dépendance de l'entropie du système en fonction de la température et de la pression, est illustrée sur la figure **III-14**. Nous constatons que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température lorsque la pression est constante, et diminue avec la pression appliquée de (104 à 78), (65 à 50) et (119 à 99) j/mol*k pour PbTePbS et PbSe respectivement.

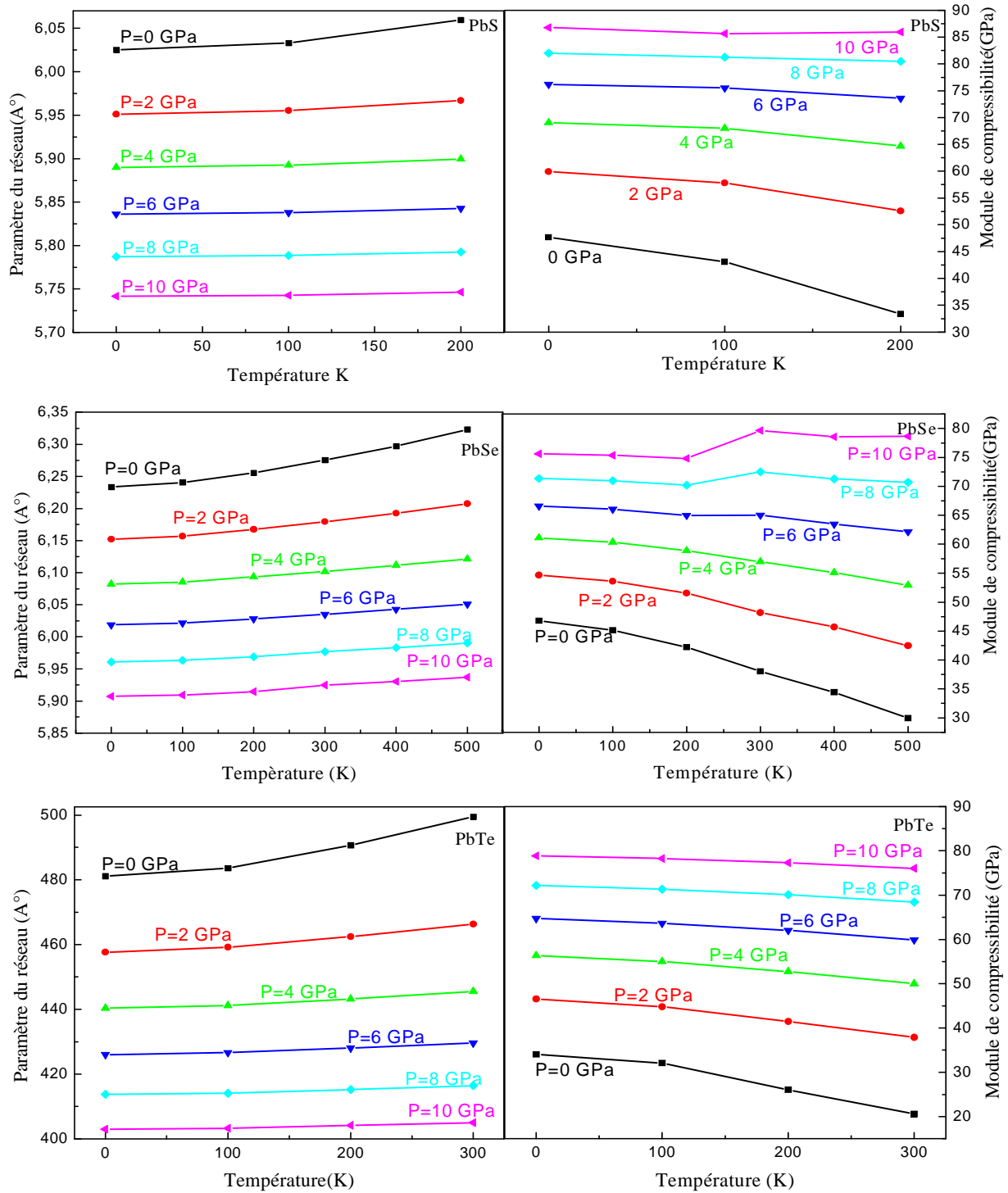


Figure III-10 Variation du paramètre du réseau et du module de compressibilité en fonction de la

température à différentes pressions pour les composés PbSe, PbS et PbTe.

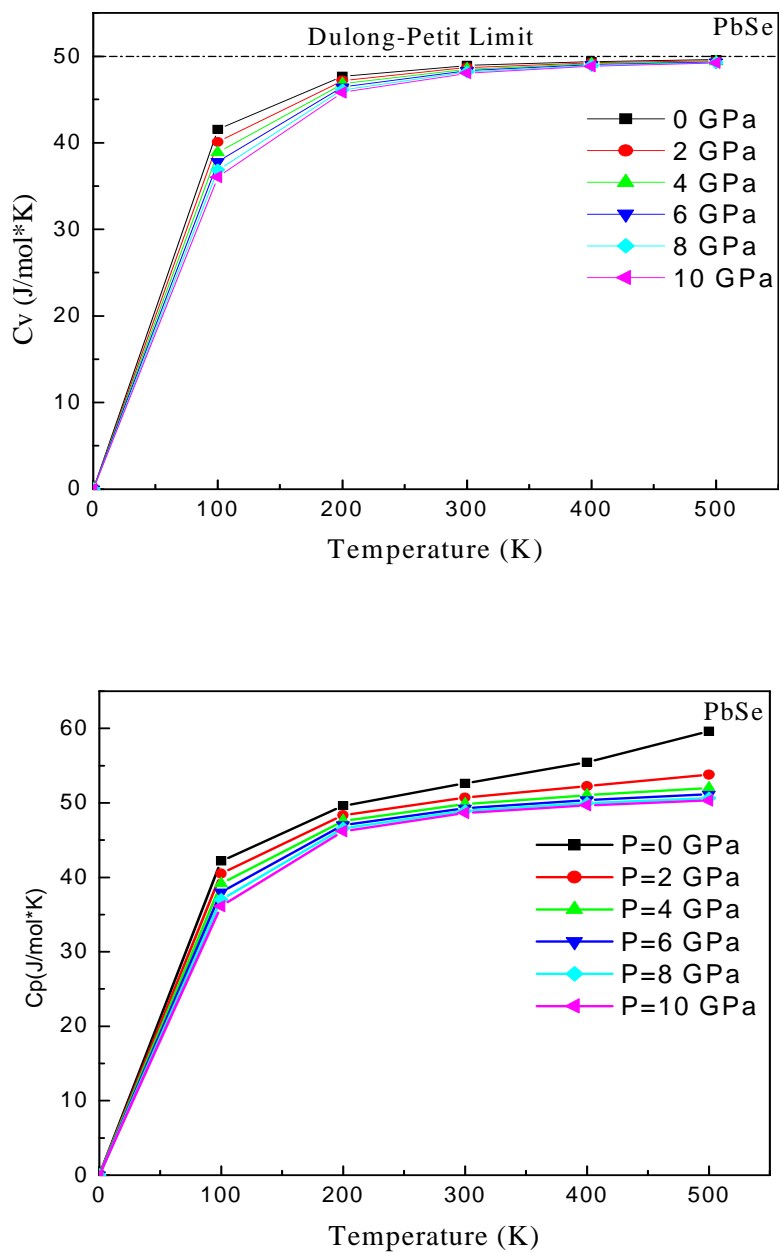


Figure III-11: Variation de la capacité à volume constant C_v et à pression constante C_p en fonction de la température et à différentes pressions pour le composé PbSe.

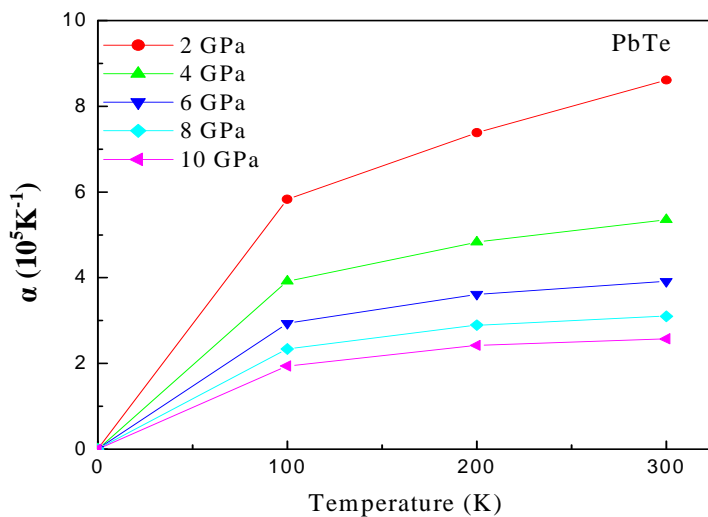
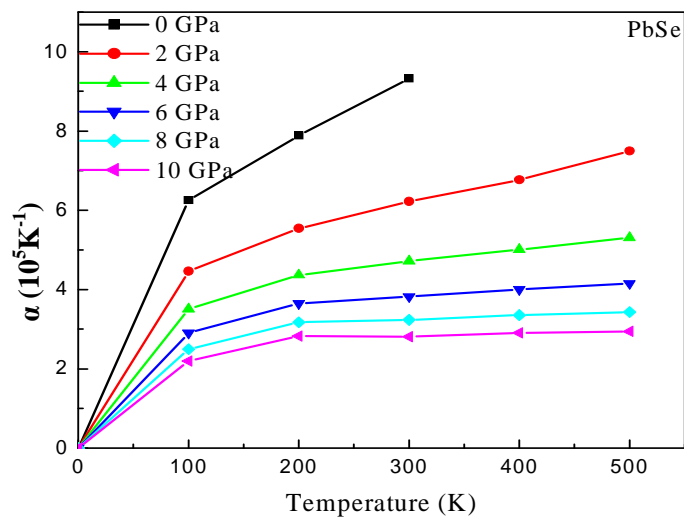
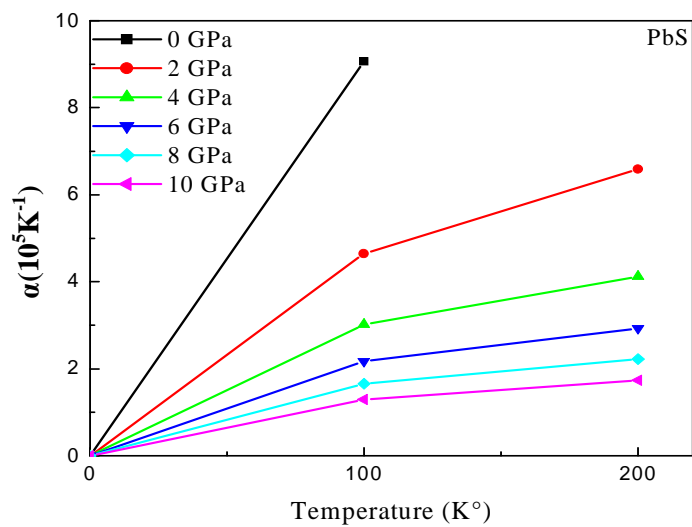


Figure III-12: Variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température et à différentes pressions pour les composés PbS, PbSePbTe.

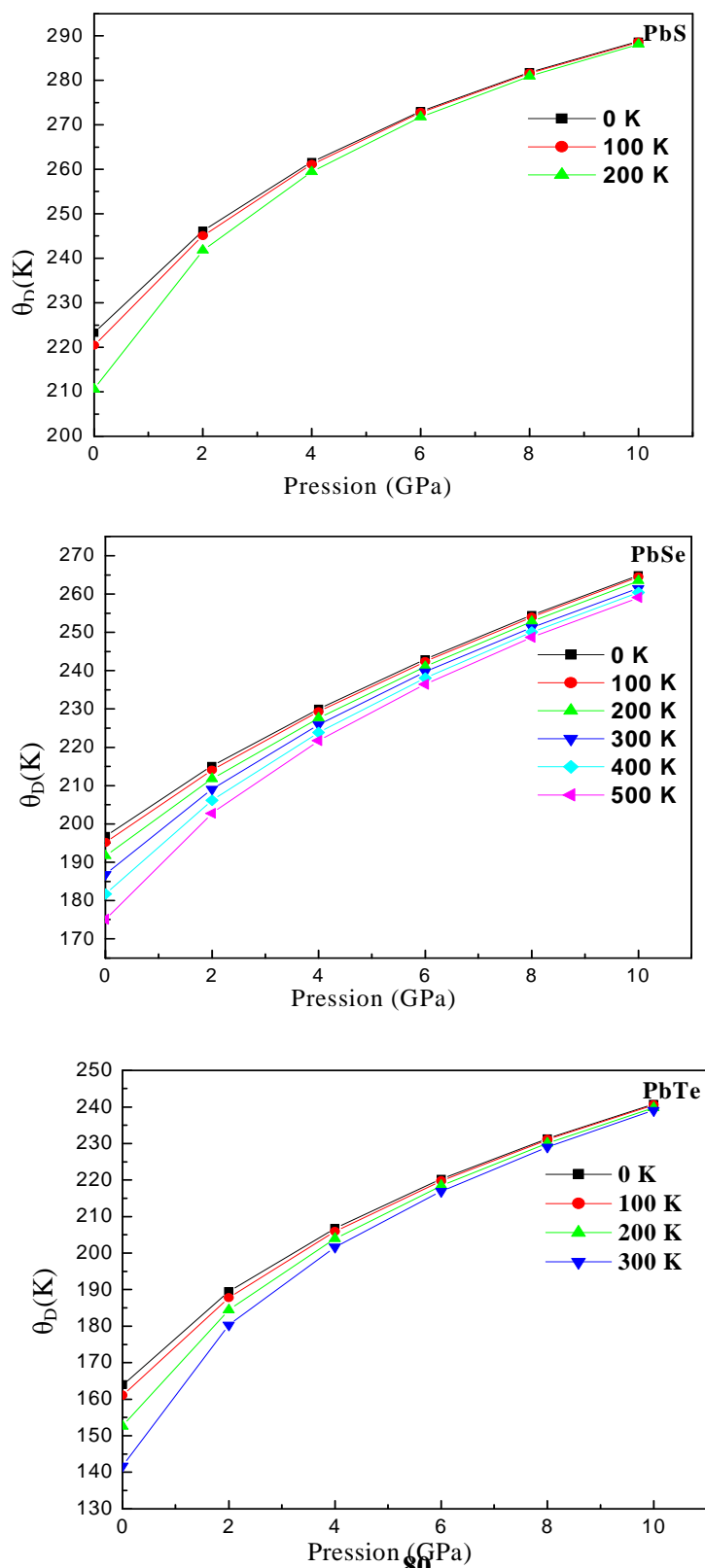


Figure III-13 : Variation de la température de debye θ_D en fonction de la pression à différentes températures pour PbS, PbSe et PbTe.

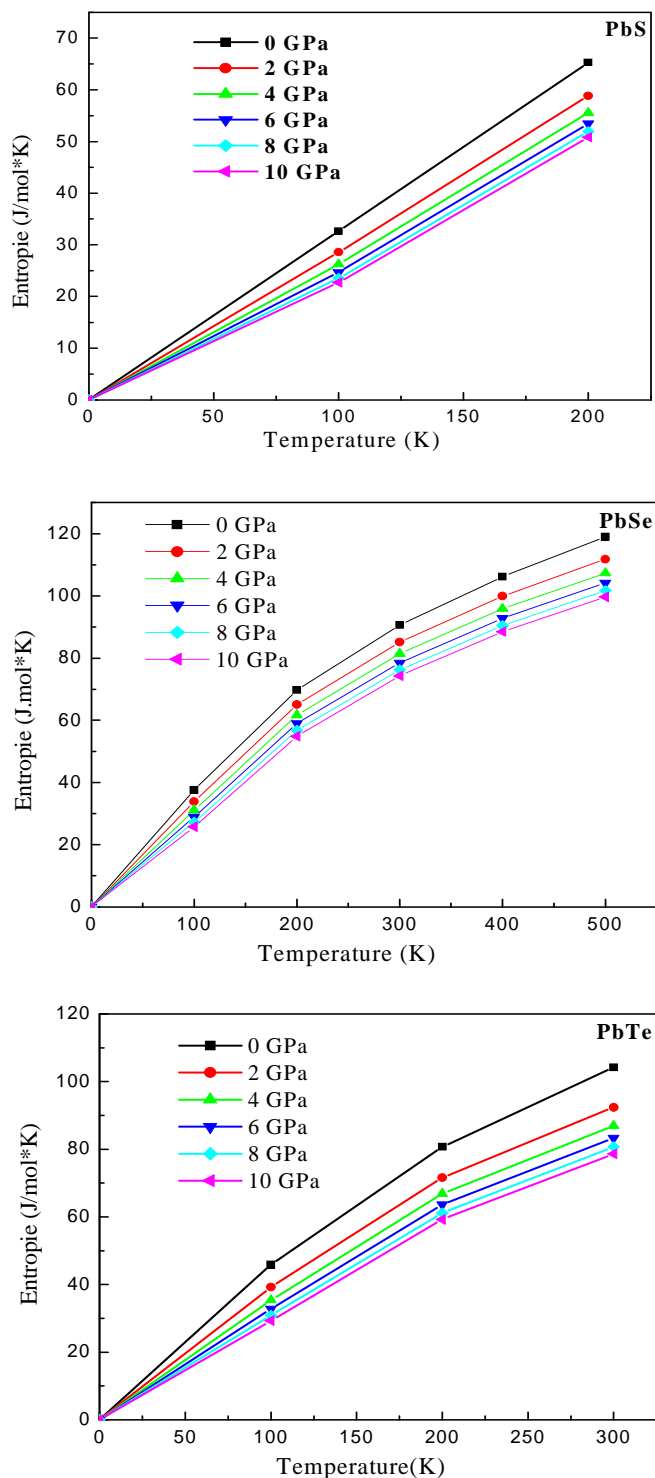


Figure III-14: Variation de l'Entropie en fonction de la température à différentes pressions pour les composés PbS, PbSe et PbTe

Bibliographie

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [3] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, B1133 (1965)
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390 (1944)
- [5] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
- [6] B.K. Agrawal, S. Agrawal, P.S. Yadav, and S. Kumar, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1763 (1997).
- [7] J.S. Almeida and R. Ahuja, Appl. Phys. Lett. **89** 61913 (2006)
- [8] R. Miloua, Z. Khebbab, F. Miloua, N. Benramdane, Phys. Lett. **A372**, 1910 (2008)
- [9] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Landolt-Bornstein, New Series, vol. 17, Springer, Berlin, 1983
- [10] M.L. Cohen, J.R. Chelkowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, second ed, Springer Series in Solid States Sciences, vol. 75, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [11] M. Lach-hab, A.D. Papaconstantopoulos, J.M. Mehl, J. Phys. Chem. Solids **63**, 833 (2002)
- [12] S. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. **B55**, 13605 (1997)
- [13] A. Zaoui and F. El Haj Hassan, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 253 (2001)
- [14] Kacimi S, Zaoui A, Abbar B and Bouhafs B 2008 J. Alloys Compounds **462** 135
- [15] R Dalven, Ehrenreich H, Seitz F and Turnbull D (ed) 1973 Solid State Physics vol 28 (New York: Academic) p 179
- [16] L. Vegard, Z. Phys, **517** (1921)
- [17] E.A. Albanesi, C.M.I. Okoye, C.O. Rodriguez, E.L. Peltzer, Y. Blanca, A.D. Petukhov, Phys. Rev. **B 61**, 16589 (2000).
- [18] P. Dufek, P. Blaha, K Schwarz, Phys. Rev. **B 50**, 7279 (1994)
- [19] G.B. Bachelet, N.E. Christensen, Phys. Rev. **B31**, 879 (1995)

- [20] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47, 13164 (1993)
- [21] A. Zaoui, S. Kacimi, M. Zaoui, B. Bouhafs, Materials Chemistry and Physics 114, 650 (2009)
- [22] Z. Charifi, H. Baaziz, N. Bouarissa, Int. J. Mod. Phys. B18, 137 (2004)
- [23] J. Van Vechten and T.K. Bergstresser, Phys. Rev. Lett. 31, 3351 (1970)
- [24] J.E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 34, 5992 (1986)
- [25] Z. Nabi, B. Abbar, S. Meçabih, A. Khalfi, N. Amrane, Comput.mat.sci, 18, 127 (2000)
- [26] G. Nimtz, B. Schlicht, Narrow-gap Semiconductors, Springer, New Work, (1985)
- [27] S. H. Wei, H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. 55, 1200 (1985)
- [28] G.A. Baraff, M. Schülter, Phys. Rev. B 30, 3460 (1981)
- [29] M. Lannoo, M. Schülter, L.J. Sham, Phys. Rev. B 32, 3890 (1984)
- [30] R.A. Swalin, Thermodynamics of Solids, Wiley, New Work (1961)
- [31] L.K. Teles, J. Furthmüller, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, F. Bechstedt, Phys. Rev. B 62, 2475 (2000)
- [32] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [33] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct.Theochem.368 (1996) 245.
- [34] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [35] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 094107.
- [36] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Cambridge University Press, Oxford, 2000. 39.
- [37] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A 65 (1952) 349.
- [38] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 789.
- [39] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395.
- [40] A. Einstein, Ann. Phys. 22 (1907) 180.

Conclusion générale

Conclusion

Dans ce travail, et à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des alliages $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$.

L'investigation des propriétés structurales des composés binaires nous a révélé une concordance de nos résultats avec les travaux théoriques disponibles, cependant pour les concentrations autres que 0 et 1, nos résultats sont prédictifs et servent de référence pour de futurs travaux.

L'étude structurale des alliages a montré que le paramètre du réseau varie presque linéairement en fonction de la concentration montrant ainsi un bon accord entre les prédictions DFT et la loi de Vegard. Ce résultat est expliqué par les faibles écarts entre les paramètres cristallins des composés binaires parents.

Concernant les modules de compressibilité, des déviations par rapport à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD) ont été observées.

Concernant l'étude des propriétés électroniques, notre calcul de la structure de bande des composés binaires révèle la présence d'un gap fondamental direct (L-L). L'investigation de la variation du gap énergétique en fonction de la concentration a montré celui-ci varie non linéairement ce qui est traduit par un facteur de désordre "bowing". L'origine physique du bowing a été expliquée par l'approche de Zunger. Pour les alliages étudiés, nous constatons que la contribution dominante est celle du terme b_{CE} (L'effet du transfert de charge), elle est due à la différence d'électronégativité des atomes Se (2,55), S (2,58) et Te (2,1).

L'effet de la pression sur le gap énergétique a été également abordé. Les coefficients de pression linéaires ont été calculés. Les valeurs obtenues sont négatives, qui est en accord avec l'expérience.

Le calcul des propriétés thermodynamiques utilisant une approche ab-initio indique une température critique de stabilité de 72, 106 et 195 K pour $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$, respectivement. Donc ces alliages sont stables à basse température.

Dans cette étude nous avons également déterminé les propriétés thermiques des composés binaires en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye où nous avons montré les effets thermiques sur certaines propriétés macroscopiques de ces composés comme le paramètre cristallin, le module de compressibilité, les capacités calorifiques C_V et C_p , le

Conclusion générale

coefficient de dilatation thermique α et la température de Debye θ_D . Les résultats obtenus sont prédictifs vu l'absence de données expérimentales et théoriques relatives à ces propriétés dans la littérature.