

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة -

**Faculté des Sciences
Département de Physique**

Année 2010

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT D'ETAT

Etude des propriétés, structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés semiconducteurs CaS, CaSe, et CaTe et leurs alliages par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

Option: Physique des Matériaux

Par

Menouba SLIMANI

Directeur de Thèse:

Hocine MERADJI

M.C. UBM Annaba

Co-Encadreur:

E.B.HANNECH

Prof.UBM Annaba

Devant le jury:

Président:

M. Sebti GHEMID

M.C. UBM Annaba

Examineurs:

M. Badis BENNACER

Prof. Univ. 8 mai 1945, Guelma

M. Abderrachid BECHIRI

M.C. Univ, de Tébessa

M. Hafid BELKHIR

Prof. UBM, d'Annaba

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les composés binaires CaS, CaSe et CaTe et leurs alliages ternaires $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ en utilisant des méthodes de premiers principes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à travers la méthode linéaire des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien 97.

Dans cette approche, l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ont été utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation.

Dans un premiers temps nous avons effectué une étude des propriétés structurales et optique des trois composés binaires dans la structure NaCl. Pour déterminer les propriétés électroniques, nous avons utilisé en plus des deux approximations cités, l'approximation d'Engel Vosko (EV-GGA). Le calcul de la structure de bandes a montré l'existence d'un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$. Les résultats obtenus concordent bien avec les valeurs expérimentales et avec d'autres calculs théoriques. L'étude de ces différentes propriétés physiques a été étendue aux alliages ternaires, notamment la variation de grandeurs structurales, électroniques et optiques en fonction de la concentration. Nous avons également étudié les propriétés thermodynamiques des trois alliages afin de déterminer la température critique.

Abstract

In this work we studied binary compounds CaS, CaSe and CaTe and ternary $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ using first principles methods based on the theory of density functional theory (DFT) through the method of linear and linearized augmented plane wave (FP-LAPW) implemented by the code Wien 97. In this approach, the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) are used for determining the exchange-correlation potential. In order to determine the electronic properties, we used in addition to two mentioned approximations, the approximation Engel Vosko (EV-GGA). The calculation of band structure showed *that these compounds have* indirect band gap in the $\Gamma \rightarrow X$ direction. The results agree well with experimental and other theoretical calculations.

The study of these physical properties has been extended to ternary alloys, especially the variation of various structural, electronic and optical parameters with concentration. We also studied the thermodynamic properties of three alloys to determine the critical temperature, which established the stability of each half.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة المركبات CaTe , CaS , CaSe و خلانطها الثلاثية $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{S}_x$ و $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ذلك باستعمال طريقة FP-LAPW (code Wien2k) في إطار النظرية الدالية للكثافة (DFT).

في هذا النهج، استخدمت تقريب الكثافة المحلية (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) لتعيين كمون التبادل والترابط. في المرة الأولى أجرينا دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية المركبات CaTe , CaS و CaSe في صبغتهم المستقرة NaCl . بالنسبة الخواص الالكترونية زيادة على التقريبات السابقين تم إدراج التقريب EVGGA، حيث بينت الحسابات أن لهذه المواد المدروسة بفقوة طاقة غير مباشرة ($\Gamma \rightarrow X$)

بالنسبة للخلانط الثلاثية $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ و $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ مختلف هذه الخصائص الفيزيائية قد حسبت و خاصة تغير مختلف المقادير البنيوية، الإلكترونية و الضوئية بدلالة التركيز. درسنا أيضا الخصائص الحرارية الخلانط لتحديد درجة الحرارة، الذي أنشأ لاستقرار لكل واحد منهم. استعملت لهذه الدراسة قوانين أخرى نذكر منها قانون Vegard و تقريب Zunger.

تحصلنا على نتائج موافقة بشكل جيد مع النتائج التجريبية و النظرية الأخرى.

À mes parents

À mon mari

À mes enfants

À toute ma famille

À mes amis

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier mon Directeur de thèse, Monsieur Hocine MERADJI Maître de Conférences à l'université Badji Mokhtar, Annaba, qui m'a proposé ce sujet de recherche. Sa disponibilité, sa patience, son assistance et son aide permanent. Je dois lui afficher mon immense respect pour ses conseils, ses encouragements qu'il m'a apporté tout au long de ce travail et surtout son soutien efficace dans les moments les plus difficiles. Je remercie donc aussi bien le scientifique que l'homme.

Je remercie vivement Monsieur El Bahi HANNECH Professeur à l'université d'Annaba, qui m'a fait l'honneur d'être co-directeur de cette thèse et de m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que pour l'aide qu'il m'a apporté pour la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Sebti GHEMID Maître de Conférences à l'université d'Annaba, d'avoir accepté de présider mon jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissante a Monsieur Abderrachid BECHIRI Maître de Conférences à l'université de Tébessa, d'avoir accepté d'examiner ma thèse et de m'honorer par sa présence parmi les membres de jury.

Je tiens a remercier sincèrement Monsieur Badis BENNACER, Professeur à l'Université 8 mai 1945, Guelma, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie profondément Monsieur Hafid BELKHIR, Professeur à l'Université d'Annaba, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire LPR et particulièrement S. Amara Korba, C. Sifi et à tous mes amis pour leur soutien et leur encouragement.

Je ne saurais comment exprimer tout ma gratitude à mon marié pour son soutien et son encouragement pendant toutes les années de cette thèse.

SOMMAIRE

Introduction générale	16
 Chapitre I. La théorie de la fonctionnelle de la densité	
I.1 Introduction.....	21
I.2 Equation de Schrödinger	21
I.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	22
I.4. Appximation de Hartree-Fock.....	23
I.5.....Approximation de Thomas-Fermi.....	24
I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	25
I.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Khon.....	26
I.6.2 Equations de Khon et Sham.....	27
I.6.3 Approximation de la densité locale (LDA).....	28
I.6.4 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	30
I.6.5 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham.....	31
Références.....	34
 Chapitre II. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	
II.1 Introduction.....	36
II.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).....	36
II.2.1 La méthode APW.....	37

II.2.2	Principe de la méthode FP-LAPW.....	39
II.2.3	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	41
II.2.4	Construction des fonctions radiales.....	41
II.2.4.1	Les fonctions radiales non relativistes.....	42
II.2.4.2	Les fonctions radiales relativistes.....	44
II.2.5	Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	48
II.2.6	Détermination des potentiels.....	49
II.2.6.1	La résolution de l'équation de poisson.....	49
II.2.6.2	Potentiel d'échange et de corrélation.....	51
II.2.7	Les équations variationnelles.....	51
II.2.7.1	La contribution interstitielle.....	53
II.2.7.2	Les termes sphériques.....	55
II.2.7.3	Les éléments de matrice non-sphériques.....	56
II.2.8	Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	57
II.2.8.1	Les fenêtres d'énergie multiple.....	58
II.2.8.2	Le développement en orbitales locales.....	59
II.2.8.2.1	La méthode LAPW+LO.....	59
II.2.8.2.2	La méthode APW+lo.....	60
	Références.....	62

Chapitre III. Les chalcogénures de calcium CaX (X = S, Se, Te)

III.1	Introduction.....	65
III.2	Détails de calcul.....	65
III.3	Propriétés structurales.....	66
III.4	Propriétés électroniques.....	73
	III.4.1 Structures de bandes.....	73
	III.4.2 Densité d'états.....	79
III.5	Propriétés optiques.....	85
	III.5.1 Rappel théorique.....	85
	III.5.2 Résultats et discussions.....	86
	III.5.2.1 Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction.....	86
	III.5.2.2 La partie imaginaire de la fonction diélectrique.....	91
	III.5.2.3 Coefficient d'extinction.....	93
	Références.....	95

Chapitre IV. Etude des alliages ternaires (CaS_{1-x}Te_x, CaS_{1-x}Se_x et CaSe_{1-x}Te_x)

IV.1	Méthode de calcul.....	98
IV.2	Propriétés structurales.....	99
IV.3	Propriétés électroniques.....	107
IV.4	Propriétés optiques.....	112
IV.5	Propriétés thermodynamiques.....	117
	Références.....	121
	Conclusion générale.....	124

Liste des tableaux

Tableau III.1:	Paramètres utilisés dans nos calculs pour les composés CaS, CaS et CaTe.....	66
Tableau III.2:	Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B et sa dérivée B' du composé CaS.....	68
Tableau III.3:	Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B et sa dérivée B' du composé CaSe.....	68
Tableau III.4:	Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B et sa dérivée B' du composé CaTe.....	69
Tableau III.5:	Gaps énergétiques et largeur de la bande de valence du composé CaS.....	74
Tableau III.6:	Gaps énergétiques et largeur de la bande de valence du composé CaSe.....	75
Tableau III.7:	Gaps énergétiques et largeur de la bande de valence du composé CaTe.....	75
Tableau III.8:	Fonction diélectrique statique $\varepsilon(0)$ et indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour CaS, CaSe et CaTe.....	88
Tableau IV.1:	Les positions atomiques pour l'alliage $\text{CaB}_{1-x}\text{C}_x$	99
Tableau IV.2:	Paramètre du réseau et module de compressibilité des alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ pour différentes concentrations x.....	100
Tableau IV.3:	Variation des gaps d'énergies en fonction de la composition x des trois alliages calculées par la GGA et L'EVGGA, et comparées à d'autres valeurs expérimentales et théoriques.....	108
Tableau IV.4:	Paramètres du désordre b (bowing) des alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ Et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ Calculés par la méthode de Zunger et par un ajustement quadratique.....	110

Tableau IV.5: Indices de réfraction des alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ pour différentes concentrations x114

Tableau IV.6: Constantes diélectriques des alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ pour différentes concentrations x117

Liste des Figures

Figure I.1:	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	33
Figure II.1:	Potentiel «Muffin-Tin».....	37
Figure II.2:	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.....	52
Figure II.3:	Calcul de V_{PW}	55
Figure II.4:	Calcul de la contribution non-sphérique à l'hamiltonien	58
Figure III.1:	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CaS.....	70
Figure III.2:	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CaSe.....	71
Figure III.3:	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CaTe.....	72
Figure III.4:	Structures de bandes du composé CaSe en utilisant les approximations: GGA, LDA et EVGGA.....	76
Figure III.5:	Structures de bandes du composé CaS en utilisant les approximations: GGA, LDA et EVGGA.....	77
Figure III.6:	Structures de bandes du composé CaTe en utilisant les approximations: GGA, LDA et EVGGA.....	78
Figure III.7:	Structure de bandes et densité d'états totale du composé CaS.....	80
Figure III.8:	Structure de bandes et densité d'états totale du composé CaSe.....	80
Figure III.9:	Structure de bandes et densité d'états totale du composé CaTe.....	81
Figure III.10:	Densité d'états totale et partielle du composé CaS en utilisant La GGA.....	82

Figure III.11: Densité d'états totale et partielle du composé CaSe en utilisant La GGA.....	83
Figure III.12: Densité d'états totale et partielle du composé CaTe en utilisant La GGA.....	84
Figure III. 13: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CaS, CaSe et CaTe.....	89
Figure III. 14: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés CaS, CaSe et CaTe.....	90
Figure III.15: Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CaS, CaSe, CaTe.....	92
Figure III. 16: Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés CaS, CaSe et CaTe.....	94
Figure IV.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CaS _{1-x} Te _x en utilisant la GGA.....	101
Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CaSe _{1-x} Te _x en utilisant la GGA.....	102
Figure IV.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CaS _{1-x} Se _x en utilisant la GGA.....	103
Figure IV.4: Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration Pour CaS _{1-x} Te _x , CaSe _{1-x} Te _x et CaS _{1-x} Se _x (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard (ligne pointillée).....	105
Figure IV.5: Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour CaS _{1-x} Te _x , CaSe _{1-x} Te _x et CaS _{1-x} Se _x (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration	

(ligne pointillée).....	106
Figure IV.6: Variation des gaps énergétiques des alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ en fonction de la concentration x en utilisant la GGA et l'EVGGA.....	111
Figure IV.7: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration pour $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$	115
Figure IV.8: Variation du paramètre d'interaction Ω des alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ en fonction de la concentration.....	119
Figure IV.9: Diagramme de phase T-x des alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$	120

Introduction générale

Introduction générale

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques...etc. Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction. Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits : semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites ab-initio, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,... des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables au laboratoire. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [1], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les 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). Cette méthode est utilisée dans notre cas, pour étudier les chalcogénures de calcium. Ces matériaux ont connu un intérêt croissant dans la recherche au cours de ces dernières années en tant que semi-conducteurs à larges gaps énergétiques. Ces matériaux sont d'un grand intérêt technologique pour des applications électroniques et optiques et ils ont aussi des applications dans le domaine des dispositifs luminescents [2-5].

Des études théoriques et expérimentales sur ces matériaux ont été effectuées par plusieurs groupes concernant la structure cristalline, les propriétés électroniques, les propriétés élastiques et les propriétés optiques [6-8]. Une étude structurale sur les composés CaX ($X = S, Se, Te$) a été effectuée sous haute pression (52GPa) expérimentalement en utilisant la diffraction X, pour montrer la transition de la phase NaCl à la phase CsCl [9]. Les propriétés élastiques de ces composés ont été déterminées par la méthode du pseudo potentiel [10] et la méthode Tight binding [11].

Récemment, une étude des propriétés optiques de ces matériaux a été effectuée par la méthode FP-LAPW [6]. Notre étude a été également étendue aux alliages de ces composés. Les alliages semi-conducteurs, qui sont des solutions solides formés de deux ou plusieurs matériaux, ont des applications technologiques importantes, particulièrement dans la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques [6]. Une des manières les plus faciles de changer artificiellement les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs est en formant leurs alliages. Il est possible de combiner deux composés différents ayant différents gaps optiques et différentes rigidités afin d'obtenir un nouveau matériau ayant des propriétés intermédiaires.

Cette thèse a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires CaS, CaSe et CaTe en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).

La deuxième étape de ce travail est consacrée à l'étude des alliages ternaires formés à partir de ces chalcogénures de calcium. Cette étude est focalisée sur l'effet de la concentration sur les grandeurs structurales, (pas de réseau, module de

compressibilité), électroniques (structure de bandes), optiques (indice de réfraction et fonction diélectrique). A partir de l'étude des propriétés thermodynamiques, la stabilité thermique des alliages a été déterminée.

Cette thèse est présentée comme suit:

Le premier chapitre est consacré au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou nous avons exposé les notions de base et les différentes approximations utilisées dans cette théorie.

Dans le second chapitre, nous avons détaillé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) utilisé dans ce travail.

Le troisième chapitre est destiné à l'étude des composés binaires où nous avons déterminé les propriétés structurales, électroniques et optiques de ces composés.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude des alliages ternaires. En plus des propriétés calculées pour les composés binaires, les propriétés thermodynamiques ont été également étudiées. Nous avons terminé notre travail par une conclusion générale.

References

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864(1964).
- [2] R. Pandey and S. Sivaraman J. Phys. Chem. Solids 211 (1991).
- [4] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka and G.Shimaoka Appl. Surf. Sci 66, 515 (1992).
- [5] V.S. Stepanyuk, A. Szasz, O.V. Farberovich, A.A. grigorenko, A.V. Kozlov and V.V.Mikhailin, Phys. Stat. Sol. (b) 155, 215 (1989).
- [6] M. Dadsetani, H. Doosti, Comput. Mat. Sci. 45, 315 (2009).
- [7] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El haj Hassan, N. Bouarissa, J. Phys: Condens. Matter 17, 4083 (2005).
- [8] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz, B.Bouhafs Physica B 371, 12, 19 (2006).
- [9] H. Luo, R.G. Greene, K.G. Handehari, T. Li, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 50 (1994) 16232.
- [10] F. Marinelli, A. Lichanot, Chem. Phys. Lett. 367 (2003) 430.
- [11] G.K. Straub, W.A. Harrison, Phys. Rev. B 39 (1989) 103

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps avec pour paramètre la densité électronique.

I.2. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative.

Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{I.1})$$

où H est l'opérateur hamiltonien du système et E est l'énergie totale. Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les vecteurs propres associés.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{I.2})$$

Dans laquelle les termes \hat{T}_n , \hat{T}_e , \hat{V}_{n-n} , \hat{V}_{n-e} , \hat{V}_{e-e} correspondent respectivement :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \quad : \text{l'énergie cinétique des noyaux}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{M_e} \quad : \text{l'énergie cinétique des électrons}$$

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad : \text{l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons}$$

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ($3n + 3N$) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes (tridimensionnels à plusieurs corps), leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser. Cependant, il existe des solutions exactes de cette équation pour quelques systèmes très simples (atome d'hydrogène ou ion H_2^+ par exemple) mais dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère inévitable.

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [1] revient à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Cette approximation est justifiée par la masse relativement élevée des noyaux par rapport à celle de l'électron (masse du proton environ 2000 fois celle de l'électron). Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation, ils s'adaptent instantanément aux déplacements des premiers. Les noyaux apparaissent donc comme immobiles aux yeux des électrons. Dans cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes.

En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Les électrons sont alors supposés suivre de manière quasi-instantanée les mouvements de ces derniers. Ainsi, on néglige l'énergie cinétique \hat{T}_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.2) devient:

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{I.3})$$

I.4. Approximation de Hartree-Fock

La difficulté à décrire les électrons en interaction nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [2] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants.

La fonction d'onde à N électrons $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\psi_i(r_i)$:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2)\dots\psi(r_N) \quad (\text{I.4})$$

Une solution à $H\psi = E\psi$ est donnée pour tout état qui respecte la condition de stationnarité

$$\delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \quad (\text{I.5})$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger à un électron

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I.6})$$

où V_{ext} est le potentiel due aux noyaux et Φ le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons donnée par l'équation de Poisson

$$\nabla^2 \Phi_i = 4\pi \sum_{j=1, j \neq i}^N |\psi_j|^2 \quad (\text{I.7})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé. En 1930, Fock [3] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i \right] \psi_i(r) + V_{exch} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I.8})$$

où $V_{exch} \psi_i(r)$ est le terme non-local d'échange ajouté

$$V_{exch} \psi_i(r) = -\sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i^*(r')}{|r - r'|} \psi_j(r) \quad (\text{I.9})$$

Où * dénote un complexe conjugué. Le système d'équations (1.6), se résout de manière autocohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer [4], mais reste malgré tout un point de repère indispensable.

I.5. Approximation de Thomas-Fermi

Peu après l'article de Schrödinger, Thomas [5] et Fermi [6] ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Elle consiste à subdiviser le système inhomogène en volumes élémentaires d^3r , dans lesquelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante. Afin de rester dans cette limite, le potentiel effectif V_{eff} doit être une fonction de r variant lentement à l'échelle de la longueur d'onde de Fermi $1/k_F$, c'est-à-dire devant rester dans le domaine des vecteurs d'onde inférieurs à k_F .

Le potentiel est défini par l'action des noyaux ($v_{ext}(r) = -\frac{Z_{nuc}}{r}$) ainsi que par l'action électrostatique des électrons en \mathbf{r}_2 sur ceux en \mathbf{r}_1 . S'agissant ici de deux électrons 1 et 2 :

$$v_{eff} = v_{ext}(r) + v_{ee}(r_1, r_2) \quad (\text{I.10})$$

La complexité de la solution de Thomas-Fermi provient du terme de répulsion inter électronique, le terme d'énergie potentielle dû à v_{ext} est donné par:

$$E_v = \int \rho(r) v(r) d^3 r \quad (\text{I.11})$$

En effet, $v_{ee}(r_1, r_2)$ donne un terme bi-électronique difficile à calculer:

$$v_{ee} = \iint \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3 r_2 \quad (\text{I.12})$$

Pour ce faire le remplacement de ce terme par une intégrale de Coulomb traduisant l'interaction de deux densités électroniques a été tenté par Thomas et Fermi. Cette intégrale s'écrit :

$$J_{12}[\rho] = \iint \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(r_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (\text{I.13})$$

C'est un pas de plus par rapport au terme direct de Hartree mais ce ne fut pas une issue satisfaisante pour la solution du problème car $J_{12}[\rho]$ ignore l'influence réciproque de la position instantanée des électrons et donc les effets d'échange-corrélation .

I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme la grandeur de base. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de $3n$ de la fonction d'onde Ψ . Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [7] et Fermi [8] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes

fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964[9] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

I.6.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn [9] est de reformuler la théorie de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

Premier théorème: stipule que l'énergie E de l'état fondamental d'un système électronique en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F[\rho] \quad (I.14)$$

Le terme $\int V_{ext}(r) \rho(r) dr$ représente l'interaction noyaux-électrons et $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle de ρ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. En tenant compte de l'approximation de Hartree, $F[\rho]$ est donnée par:

$$F(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}(\rho) \quad (I.15)$$

où $T(\rho)$ est l'énergie cinétique des électrons et le deuxième terme représente l'énergie électrostatique de répulsion des électrons $E_{ee}(\rho)$ (énergie de Hartree).

Le troisième terme de l'égalité $E_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation. Il apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree, d'autre part.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (I.16)$$

Dans $E_{xc}(\rho)$, l'énergie d'échange provient du fait que la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons, qui sont des fermions, doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de

n'importe quelle paire d'électrons. Cette antisymétrie produit une séparation spatiale entre les électrons de même spin, ce qui réduit l'énergie de Coulomb du système électronique.

C'est cette contribution qui est appelée énergie d'échange. L'énergie d'échange d'un gaz d'électrons uniforme est connue. L'énergie de Coulomb du système peut être réduite encore si les électrons de spin opposés sont aussi séparés spatialement. C'est cette différence qui est appelée énergie de corrélation. Il est très difficile de calculer l'énergie de corrélation d'un système complexe. En résumé, $E_{xc}(\rho)$ est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie ainsi que la contribution provenant des interactions électrostatiques prises en compte dans T_s et E_H .

Finalement la seule inconnue de notre problème devient alors le terme d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$ qui n'est pas plus facile à calculer que $F[\rho(r)]$ mais qui, comme on le vérifie, a l'avantage d'être beaucoup plus petit. Il est surtout plus petit que $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$, $T_s[\rho(r)]$ et $E_H[\rho(r)]$, trois termes qui déterminent de façon générale les propriétés du système.

Deuxième théorème: La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental. Ce théorème sous-tend le principe variationnel.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.17})$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin up et down.

$$E = E(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (\text{I.18})$$

I.6.2. Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [4] ont utilisé des fonctions d'onde à un électron pour exprimer la densité de charge, et ils ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'état fondamental du système.

Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, encore appelées équations de Kohn et Sham, elles sont données par:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.19})$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.20})$$

$$V_{KS} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{I.21})$$

où

Les φ_i sont les états à une particule.

$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

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

L'équation (1.21) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (1.21).

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:

$$E(\rho) = \sum_{ioccup} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r)\rho(r) dr \quad (\text{I.22})$$

I.6.3. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz homogène d'électrons. Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}(\rho)$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [10] qui suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour qu'on puisse écrire la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho = \rho(r)) \rho(r) dr \quad (\text{I.23})$$

où $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ . En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point r , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$.

La fonction $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_X(\rho)$ et de corrélation $\varepsilon_C(\rho)$:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_X(\rho(r)) + \varepsilon_C(\rho(r)) \quad (\text{I.24})$$

Le terme d'échange d'un tel gaz a été déterminé exactement par la technique Monte-Carlo par Ceperley *et al* [11] qui ont tabulé le terme d'échange –corrélation $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$ en fonction du rayon de Wigner-Seitz:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.25})$$

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$ comme par exemple ceux de Perdew et Zunger [12].

L'approximation LDA peut être reformulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors de l'approximation LSDA (local spin density approximation). Cette approche fut initialement proposée par Slater [10] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas:

$$E_{XC}^{\text{LSDA}}(\rho\uparrow, \rho\downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)) dr \quad (\text{I.26})$$

avec:

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho(r)) \quad (\text{I.27})$$

Le terme ε_{XC} est évalué à partir de calculs précis (Monte Carlo quantique) et par des procédures de paramétrisation.

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. La LDA s'est révélée appropriée aux calculs des atomes libres et des molécules servant la branche de la chimie quantique. L'application de la LDA à ces cas électroniques et moléculaires a révélé une sous estimation de 0.5 % des énergies de leurs états fondamentaux et de 5 % des distances à l'équilibre des molécules traitées. Pour le cas des solides, une bonne description des solides métalliques est offerte par l'approximation LDA, avec une sous estimation de leurs paramètres de réseau de 2 %, de leurs énergies cohésives de 25 % et de leurs bandes d'énergie de quelques pourcents. Néanmoins, les conditions d'homogénéité des densités sont difficiles à satisfaire pour d'autres types de solides. La LDA donne, par exemple une mauvaise estimation du gap des semi-conducteurs (40-50 %), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Une autre difficulté rencontrée par la LDA, lorsqu'elle décrit les systèmes fortement corrélés (du type des oxydes: NiO, CoO, FeO...) manifestant de fortes corrélations électron-électron intrasites entre leurs bandes d (ou f), est surmontée par une correction en termes d'interaction intrasite U de Hubbard [13] apportée à cette approximation et donnant lieu à l'approximation LDA+U [14].

I.6.4. Approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans ce cas, la contribution de $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I.28})$$

où $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1991) [15] et Perdew et al (1996) [16] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [17] et Perdew [18].

I.6.5. Résolution numérique des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.29})$$

où les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} sont les coefficients de développement.

où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de Kohn et Sham se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure I.1. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.30})$$

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

Après le calcul des coefficients, on utilise les valeurs propres à une particule pour éliminer le terme fonctionnel de l'énergie cinétique $T(\rho)$. On peut alors écrire l'énergie totale comme suit:

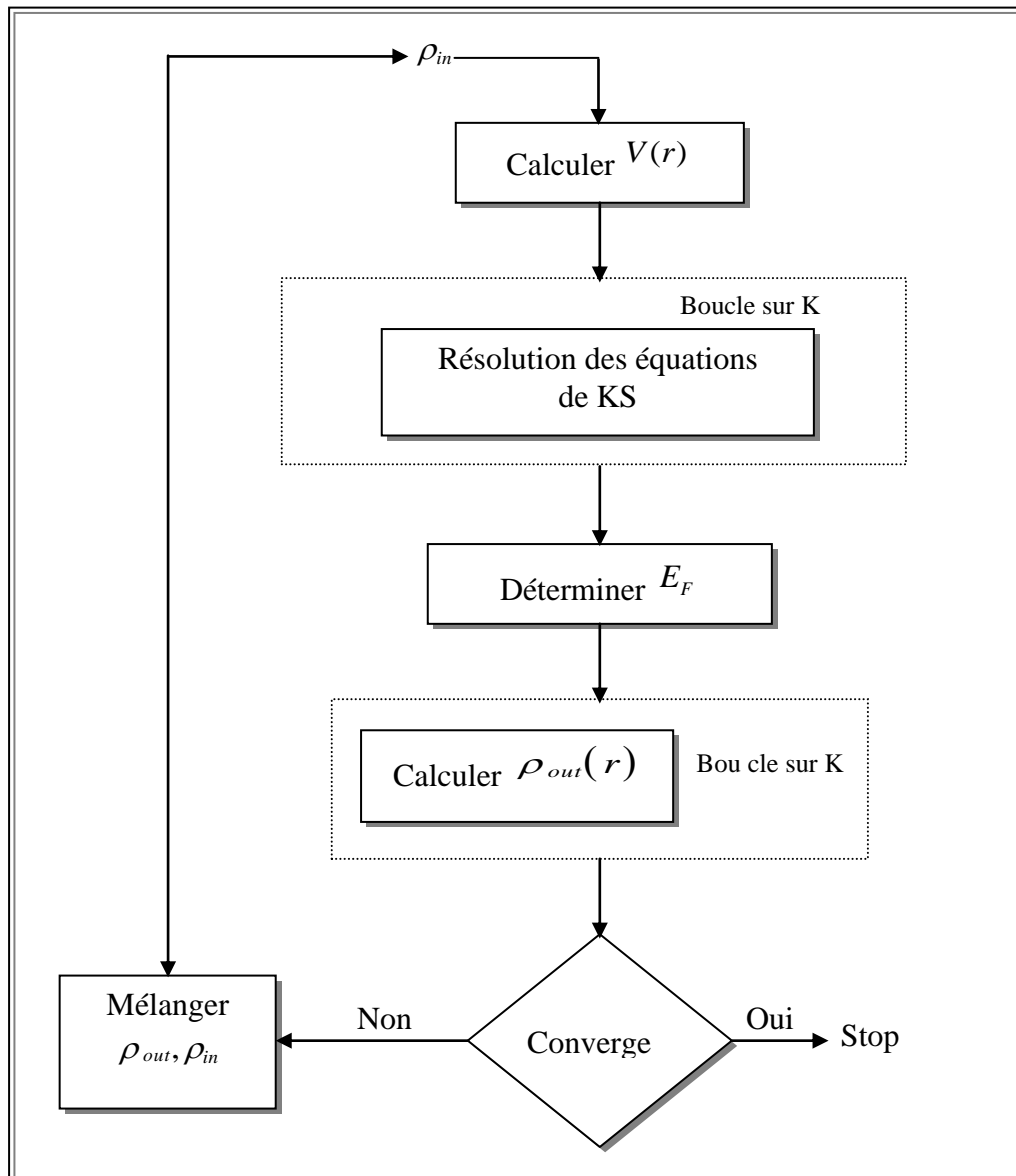
$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + E_{XC}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left(V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad (I.31)$$

Ensuite, une nouvelle densité de charge ρ_{out} est calculée en utilisant l'expression (I-20).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I.32)$$

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

Références

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [2] D.R. Hartree, *Proc. Camb. Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [4] N. Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [5] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23, 542 (1927).
- [6] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928)
- [7] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 23, 542 (1927).
- [8] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev* 136, 864 (1964).
- [10] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [11] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980)
- [12] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [13] I.V. Solovyev, P.H. Dederichs, I. Mertig. *Phys. Rev. B* 52, 13419 (1995).
- [14] I.V. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura. *Phys. Rev. B* 53, 7158 (1996).
- [15] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 43, 6671 (1992).
- [16] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [18] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', *Academie Verlag, Berlin*, 11(1991).

Chapitre II

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

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [7], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [4, 8] (Les détails peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [9]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [10] a été ajoutée à la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère «Muffin-Tin», développe le potentiel sous la forme suivante:

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

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW «Full-potential LAPW».

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II.2.1. La méthode APW

Slater expose la méthode APW (Augmented plane wave) dans son article [4]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{MT} . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.1).

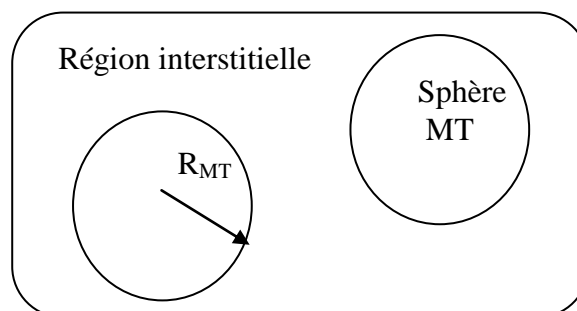


Figure II.1: Potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} 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:

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [7] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

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

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. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante:

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

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).

Les fonctions APWs 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). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [11] et par Andersen [7]. 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 $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.2.2. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-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 $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ 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. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW s) 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 $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW s sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW s sont mieux adaptées que les fonctions APW s. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW s, par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.8})$$

Où $O((E - E_l)^2)$ 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'erreurs, 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 général, si U_l est égal à zéro à la surface de

la sphère, sa dérivée \dot{U}_1 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 [12] 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_{11} proche de E_{12} , 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 [13] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.2.3. Les 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.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l.

II.2.4. Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à

l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer:

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- 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.2.4.1. Les fonctions radiales non relativistes

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

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

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:

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

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

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

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (II-9) de la forme $h_1 \dot{U}_l - E_l \dot{U}_l = U_l$ en utilisant la condition de normalisation (II.11), il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales:

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

La fonction \dot{U}_l est normalisée

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

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

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

avec

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

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:

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II.15})$$

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 [17] quand:

$$\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1$$

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

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

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [14].

II.2.4.2. Les 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 [15].

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 [15] (voir aussi Rosicky [16], Wood et Boring [17], Takeda [18], Macdonald et al [19]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par:

$$H_D = c\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{II.16})$$

Avec les deux matrices α et β

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{II.17})$$

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

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{II.18})$$

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

L'équation de Schrödinger conduit à:

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (\text{II.19})$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{II.20})$$

A partir de ces deux équations, il vient:

$$\frac{1}{2m}(\sigma p) \left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} (\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{II.21})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{II.22})$$

avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{II.23})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

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

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

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

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

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:

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

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa + 1)}{r}g_{\kappa} + 2Mcf_{\kappa} \quad (\text{II.28})$$

où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{II.29})$$

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.27) et (II.28) donne:

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de k ($k=l$ ou

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g_{\kappa}'' + \frac{2}{r} g_{\kappa}' - \frac{l(l+1)}{r^2} g_{\kappa} \right] - V' g_{\kappa}' / 4M^4 c^2 + V g_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r} V' g_{\kappa}' / 4M^4 c^2 = E g_{\kappa} \quad (\text{II-30})$$

$k=-(l+1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite.

Ainsi, Koelling et Harmon [15] (voir aussi Rosicky [16], Wood et Boring [17], Takeda [18], Macdonald et al [19]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction:

$$\phi_{\kappa} \equiv \frac{1}{2Mc} g_{\kappa}' \quad (\text{II.31})$$

qui donne, compte tenu de l'équation (II.28)

$$f_{\kappa} = \phi_{\kappa} + \frac{1}{2Mcr} (\kappa+1) g_{\kappa} \quad (\text{II.32})$$

A partir de l'équation (II.30), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g_{κ}' par sa valeur, on obtient l'expression:

$$\phi_l' = -\frac{2}{r} \phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c}(V - E) \right] g_l \quad (\text{II.33})$$

dans la quelle on a remplacé l'indice k par l . Les équations (II.31) et (II.32) 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-25) devient:

$$\psi_{\kappa\mu} \equiv \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{\kappa\mu} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{(\kappa+1)}{2Mcr} g_l \right) \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II.34})$$

et l'équation (II.34) écrite avec les nombres quantiques lm :

$$\Psi_{lms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g_l' + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{II.35})$$

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

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (II.32) (II.33) Louks [9] définit les fonctions suivantes:

$$P_l = r g_l \text{ et } Q_l = r c \phi_l \quad (\text{II.36})$$

Alors

$$P_l' = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II.37})$$

$$Q_l' = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_l \quad (\text{II.38})$$

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:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{2Z/c} \quad (\text{II.39})$$

Le terme de spin-orbite $(v'/4M^2 C^2)(k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (II.38). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit:

$$\dot{P}_l' = 2(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{II.40})$$

$$\dot{Q}_l' = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II.41})$$

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.11) 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.

II.2.5. 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.

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp ik_n r \quad (\text{II.42})$$

avec $k_n \equiv k + k_n$

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

$$\phi(k_n) = \sum \left[A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.43})$$

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

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

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

$$\phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II.44})$$

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

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{II.45})$$

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

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II.46})$$

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

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

II.2.6. Détermination des potentiels

II.2.6.1. La 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):

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.47})$$

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

La méthode de résolution dite de la «pseudo-charge» due à Hamann [20] et Weinert [21] 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 multipole de la charge à l'intérieur de la sphère.

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

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II.48})$$

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

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.49a})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|g||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II.49b})$$

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

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II.50})$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de (II.49b).

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II.51})$$

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II.52})$$

Donc

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{vm} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II.53})$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II.54})$$

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

II.2.6.2. 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 procédure est illustrée par le diagramme de la figure (II.2). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [22,23].

Matteiss [24] a utilisé la forme de Wigner [25] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant:

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{II.55})$$

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

II.2.7. Les équations variationnelles

La méthode variationnelle [26] utilise la solution la plus générale des orbitales de KS:

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (\text{II.56})$$

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:

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (\text{II.57})$$

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

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II.58})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II.59})$$

Où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G).r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II.60})$$

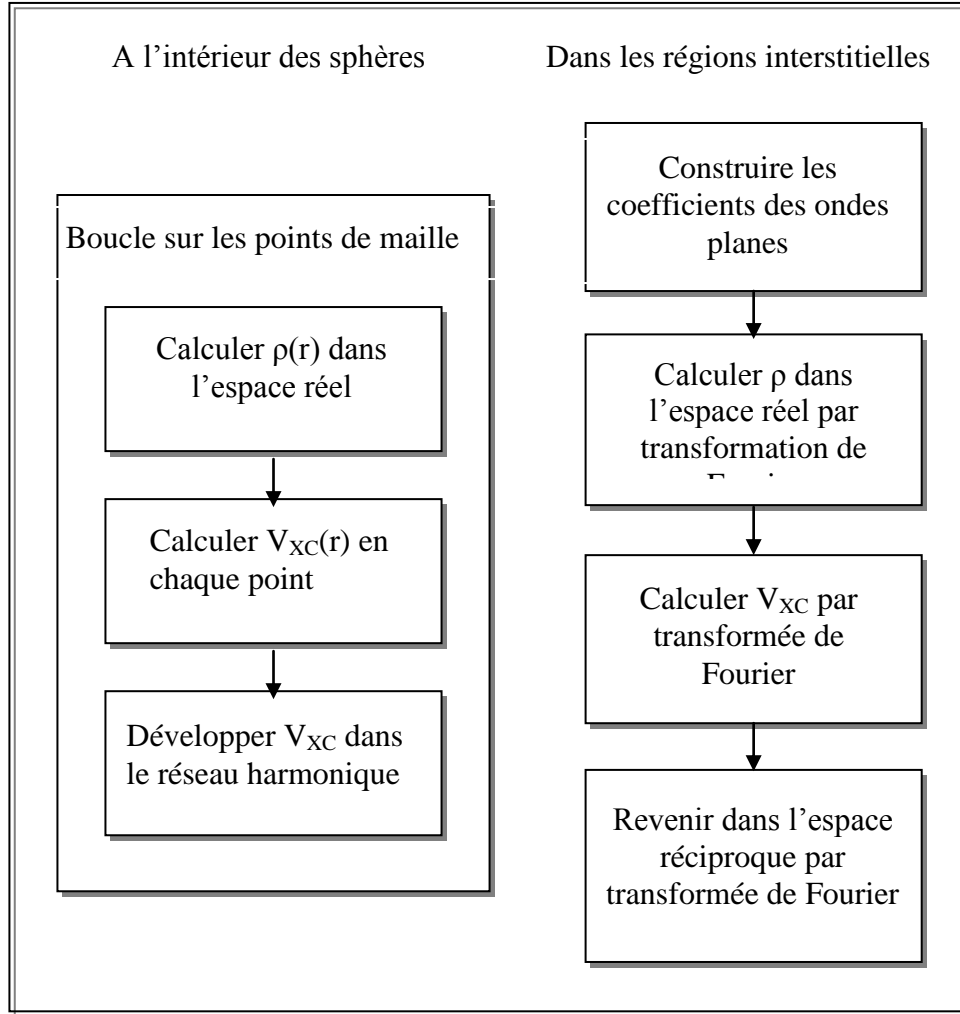


Figure II.2: Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k).r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k).r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II.61})$$

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 de 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.2.7.1. 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 $G \leq G_{max}$:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(r) \Theta(r) = \sum_{G \leq G_{max}} f(G) \Theta(-G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(r) \tilde{\Theta}(r) \quad (\text{II.62})$$

Tel que $\tilde{\Theta}(r) = \Theta(r)$ pour tout $G \leq G_{max}$ (le facteur Ω^{-1} dépend de la normalisation de la transformée de Fourier)

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} .

$$\tilde{\Theta}(G) = \begin{cases} \delta_{G,0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\delta}^3 J_1(GR_{\alpha})}{\Omega GR_{\alpha}} e^{-G \cdot r} & G \leq G_{max} \\ 0 & G \geq G_{max} \end{cases} \quad (\text{II.63})$$

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:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G) \cdot r} \Theta(r) = \tilde{\Theta}(G - G') \quad (\text{II.64})$$

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

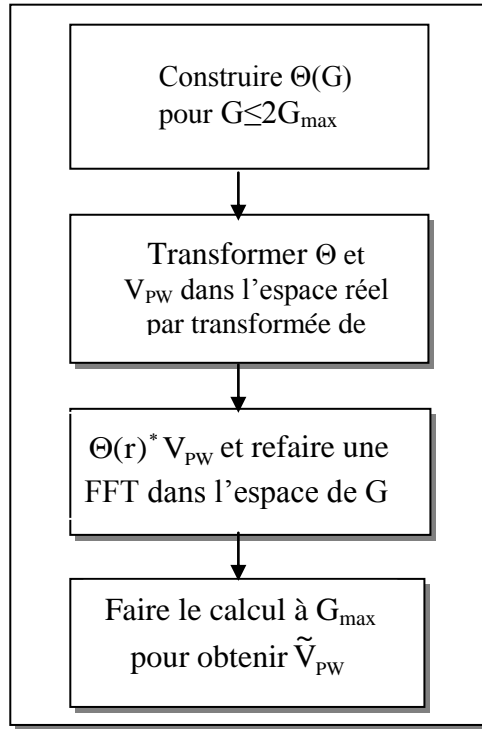
$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G) \cdot r} V_{PW} \Theta(r) = \tilde{V}_{PW}(G - G') \quad (\text{II.65})$$

Où \tilde{V}_{PW} est évalué dans l'espace des moments:

$$\tilde{V}_{PW}(G) = \sum_{G'} V_{PW}(G') \Theta(G - G') \quad (\text{II.66})$$

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.63) et (II.66) 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 ($2G_{max}$) Figure (II-3).

Figure II.3: Calcul de V_{PW}

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

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} (-\nabla^2) e^{i(G'+k)r} = (k+G')^2 \Theta(G-G') = (k+G')^2 \tilde{\Theta}(G-G') \quad (\text{II.67})$$

La dernière égalité provient de $G, G' \leq G_{max}$ dans $H_{G,G'}$. En pratique, il est plus commode de remplacer $(k+G')(k+G)$ par $(k+G)^2$ pour avoir une forme hermitienne équivalente.

II.2.7.2. 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_1 et \dot{U}_1 vues précédemment. De cette

façon, l'intégration des termes cinétique et potentiel a été évitée. On utilise les conditions d'orthogonalité et de normalisation (II.11) (II.12):

$$S_{\alpha}(G, G') = \sum_{lm} \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') \left\| \dot{U}_l^{\alpha} \right\|^2 \right] \quad (\text{II.68})$$

De même, on utilise (II.9) (II.10)

$$H_{\alpha}(G, G') = \sum_{lm} \left\{ \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') \left\| \dot{U}_l^{\alpha} \right\|^2 \right] E_l^{\alpha} \right. \\ \left. + (1/2) \left[a_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') \right] \right\} \quad (\text{II.69})$$

II.2.7.3. Les éléments de matrice non-sphériques

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

$$I_{l'l', \nu\alpha}^{UU} = \int_0^{R_{\alpha}} dr r^2 U_l(r) \mathcal{N}_{\nu}(r) U_{l'}(r) \quad (\text{II.70})$$

$$I_{l'l', \nu\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R_{\alpha}} dr r^2 U_l(r) \mathcal{N}_{\nu}(r) \dot{U}_{l'}(r) \quad (\text{II.71})$$

$$I_{l'l', \nu\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} = \int_0^{R_{\alpha}} dr r^2 \dot{U}_l(r) \mathcal{N}_{\nu}(r) \dot{U}_{l'}(r) \quad (\text{II.72})$$

où le calcul pour les termes symétriques [(II.44), (II.45) et (II.46)] 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 .

Par exemple,

$$I_{l'l', \nu\alpha}^{UU} = \int_0^{R_{\alpha}} dr r^2 [g_l(r) g_{l'}(r) + f_l(r) f_{l'}(r)] \mathcal{N}_{\nu}(r) \quad (\text{II.73})$$

Dans ce cas, les éléments de matrice sont:

$$\begin{aligned}
V_{\alpha}^{NS}(G, G') = & \sum_{lm} \sum_{l'm'} \left[a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{UU} + \right. \\
& a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} + b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} + \\
& \left. b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} \right] \int d^2\omega Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) K_{v,\alpha}(r)
\end{aligned} \tag{II.74}$$

avec les coefficients $K_{v,\alpha}(r)$ donnés par:

$$K_{v,\alpha}(r - R_{\alpha}) = \sum_m C_{v,m}^{\alpha} Y_{lm}(r - R_{\alpha}) \tag{II.75}$$

soit

$$\int d^2\omega Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) = C_{v,m-m'}^{\alpha} G_{ll'l',mm'(m-m')} \tag{II.76}$$

où les coefficients $G_{ll'l',mm'm'}$ ont pour expression:

$$G_{ll'l',mm'm'} = \int d^2r Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) Y_{l'm''}(r) \tag{II.77}$$

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 (figure II.4).

II.2.8. Amélioration de la méthode FP-LAPW

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_1 [7]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_1 au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_1 n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [27, 28] et les éléments des métaux de transition [29-31]. 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.

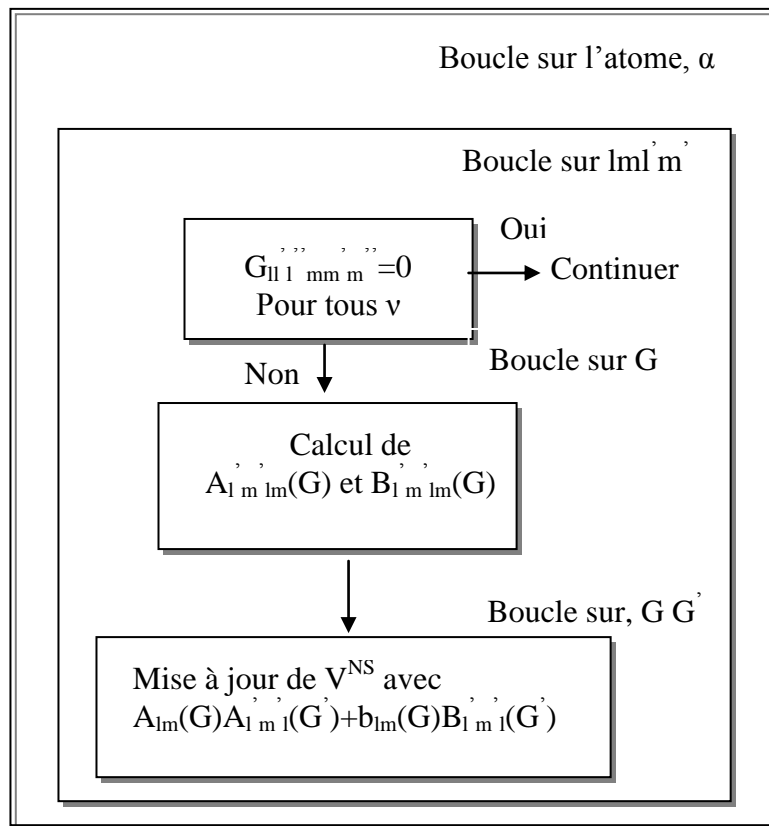


Figure II.4: Calcul de la contribution non sphérique à l'hamiltonien.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation:

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales

II.2.8.1. Les 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 fenêtre dont chacune correspond à une énergie E_i [28], [24] cette procédure de traitement est illustrée dans la figure II.5.

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_i 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.2.8.2. Le développement en orbitales locales

Afin d'améliorer la linéarisation (c'est à dire augmenter la flexibilité de la base) et rendre possible un traitement cohérent des états semi-cœur et valence dans une seule fenêtre d'énergie, des fonctions de base additionnelles peuvent être ajoutées. Elles sont appelées "Orbitales locales" [13].

II.2.8.2.1. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales ; consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres et ceci en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [27] a donné ces orbitales, notées « LO » sous la forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2})] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.78})$$

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

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.2.8.2.2. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [32] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde:

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+\kappa)r} & r \rangle R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \langle R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.79})$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \rangle R_{MT} \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r \langle R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.80})$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés par normalisation, et par l'annulation de la fonction la sphère MT.

En général la méthode LAPW est bien adaptée aux états s et p . Dans ce cas l'utilisation des (APW+lo) n'est pas nécessaire et devient même plus coûteuse : on ajoute $2l+1$ orbitales à la base sans réduire de façon significative le G_{max} .

La méthode la plus efficace consiste donc à utiliser des fonctions LAPW pour des états relativement délocalisés et des fonctions APW+lo pour des états localisés.

Références

- [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. Korrynga, *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] E. Wimmer, H.Krakauer, M.Weinert and A. J. Freeman, *Phys. Rev B* 24, 864 (1981).
- [11] D. D. Koelling and G. O. Arberman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [12] T. Takeda and J. Kubler, *J.Phys. F* 5, 661 (1979).
- [13] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [14] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47, 9881 (1993).
- [15] D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C* 10, 3107 (1977).
- [16] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, *J.Phys. B* 9, 2971 (1976).
- [17] J. H. Wood and A. M. Boring, *Phys. Rev. B* 18, 2701 (1978).
- [18] T. Takeda, *J. Phys. F* 9, 815 (1979).
- [19] A. H. Macdonald, W.E. Pickett and D. D. Koelling, *J. Phys. C* 13, 2675 (1980).
- [20] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662 (1979).
- [21] M. Weinert, *J. Math. Phys.* 22, 2433 (1981).
- [22] R. C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* AU-17, 93 (1969).
- [23] A. D. McLaren, *Math. Comp.* 17, 361 (1963).
- [24] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33, 823 (1986).
- [25] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1002 (1934).
- [26] W. Kohn, *Phys. Rev.* 74, 1763 (1948).
- [27] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991)
- [28] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [29] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43,1441 (1991).
- [30] P. Blaha, D.J. Singh, P.L. Sorantin and K.Schwarz, *Phys. Rev. B* 46, 1321 (1992).

[31] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).

[32] E. Sjöstedt, L. Nordström and D.J. Singh, Solide State Commun, 114, 15 (2000).

Chapitre III

Etude des chalcogénures

de calcium CaX

(X=S, Se, Te)

III.1. Introduction

L'objet de ce chapitre est la détermination de certaines propriétés physiques des chalcogénures de calcium CaS, CaSe et CaTe en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW). Nous nous sommes d'abord intéressés au calcul de leurs propriétés structurales: paramètre du réseau à l'équilibre, module de compressibilité et sa dérivée, ensuite on a étudié leurs propriétés électroniques, à savoir structures de bandes et densités d'états totales et partielles, et on a clôturé l'étude par leurs propriétés optiques.

III.2. Détails de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k [1]. Nous avons utilisé deux approximations pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation: l'approximation de la densité locale LDA paramétrisée par Wang et al. [2] et l'approximation du gradient généralisé GGA développée par Perdew et al [3]. Pour le calcul des propriétés électroniques, en plus de ces deux approximations, celle d'Engel Vosko (EVGGA) [4] a été utilisée.

Dans la méthode (FP-LAPW), l'espace est divisé en deux régions: les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (muffin-tin sphères) de rayons R_{MT} et la région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin tin pour une valeur maximale de $l_{max}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cutoff) $R_{MT}.K_{max} = 8$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin tin et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde utilisé dans le développement en ondes planes des fonctions propres). La convergence des cycles auto cohérents (self-consistent) n'est atteinte que lorsque l'énergie totale est stable à 0,1 mRy. Les configurations électroniques pour les matériaux CaS, CaSe et CaTe sont:

Ca: [Ar].4s², S: [Ne]. 3s² 3p⁴, Se: [Ar]. 3d¹⁰ 4s² 4p⁴, Te: [Kr]. 4d¹⁰ 5s² 5p⁴.

Les valeurs des rayons muffin-tin R_{MT} et le nombre des points k spéciaux utilisés pour les composés binaires sont représentés dans le tableau III.1.

Composé	Rayon muffin-tin (u.a)		Nombre de points spéciaux		Nombre d'ondes Planes	
	Ca	X	LDA	GGA	LDA	GGA
CaS	2.3	S: 2.2	10	47	416	416
CaSe	2.3	Se: 2.4	10	47	470	470
CaTe	2.3	Te: 2.5	10	47	562	619

Tableau III.1: Paramètres utilisés dans nos calculs pour les composés CaS, CaS et CaTe .

III.3. Propriétés structurales

L'étude des propriétés d'équilibre statique des chalcogénures de calcium CaS, CaSe, et CaTe consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' , c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental.

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par:

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

B et B' sont respectivement le module de compressibilité et sa dérivée tandis que V_0 est le volume de la maille unitaire à l'équilibre.

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

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume V pour les trois composés, en utilisant la LDA et la GGA est représentée sur les figures III.1–III.3.

Dans les tableaux III.2, III.3 et III.4 nous reportons les valeurs calculées des paramètres du réseau, des modules de compressibilité et leurs dérivées, des matériaux binaires, aussi bien que d'autres données expérimentales et des résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes.

Par comparaison, nous notons que l'approximation LDA sous estime les paramètres du réseau par rapport à ceux trouvés expérimentalement. Cette sous estimation est de l'ordre de 1.98%, 1.99% et 2.12% pour CaS, CaSe et CaTe respectivement. Cependant en utilisant la GGA, les valeurs des paramètres du réseau sont surestimées d'environ 0.58% pour CaS, 0.81% pour CaSe et 0.75% pour CaTe par rapport à ceux obtenus expérimentalement. Ce comportement est bien connu pour ces deux approximations, la LDA sous estime le paramètre du réseau par rapport à l'expérience et la GGA le sur estime. Globalement, nos résultats sont en très bon accord avec les mesures expérimentales et les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant des différentes méthodes DFT.

En ce qui concerne le module de compressibilité, on observe un comportement inverse au paramètre du réseau par rapport aux approximations utilisées, il est surestimé par l'approximation LDA et sous estimé par l'approximation GGA. Ces surestimations par rapport à l'expérience sont de l'ordre de 6.07%, 12.64% et 4.84% pour les composés CaS, CaSe et CaTe respectivement, tandis que les sous estimations par rapport à ces mêmes valeurs expérimentales pour ces mêmes composés sont d'environ 10.77%, 5.96% et 7.35% respectivement.

Nous remarquons une bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques.

CaS	Paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$	B(GPa)	B'
Nos calculs LDA	5.576	67.886	4.332
Nos calculs GGA	5.722	57.106	4.348
Expérience [6]	5.689	64	4.2
Autre calculs:			
Ab-initio [7]	5.598	65.2	4.1
Pseudo potential [8]	5.721	57	
FP-LAPW - GGA [9]	5.717	57.42	3.8
FP-LAPW - LDA [9]	5.564	67.40	4.4

Tableau III.2: Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B et sa dérivée B' du composé CaS.

CaSe	Paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$	B(GPa)	B'
Nos calculs LDA	5.798	57.451	4.344
Nos calculs GGA	5.964	47.958	4.177
Expérience [6]	5.916	51	4.2
Autre calculs:			
Ab-initio [7]	5.829	56.2	4.1
Pseudo potential [8]	6.087	50	
FP-LAPW-GGA [9]	5.968	48.75	3.4
FP-LAPW-LDA [9]	5.790	57.21	4.4
FP-LAPW-GGA [10]	5.968	52.28	3.34
TBLMTO [11]	5.753	62.34	

Tableau III.3: Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B et sa dérivée B' du composé CaSe.

CaTe	Paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'
Nos calculs LDA	6.213	43.824	4.645
Nos calculs GGA	6.396	38.724	3.526
Expérience [6]	6.348	41.8	4.2
Autre calculs:			
Ab-initio [7]	6.231	45.4	4.2
FP-LAPW-GGA [9]	6.396	39.60	3.3
FP-LAPW-LDA [9]	6.208	44.03	4.3
FP-LAPW-GGA [10]	6.414	43.26	3.08
TBLMTO [11]	6.155	46.95	

Tableau III.4: Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B et sa dérivée B' du composé CaTe.

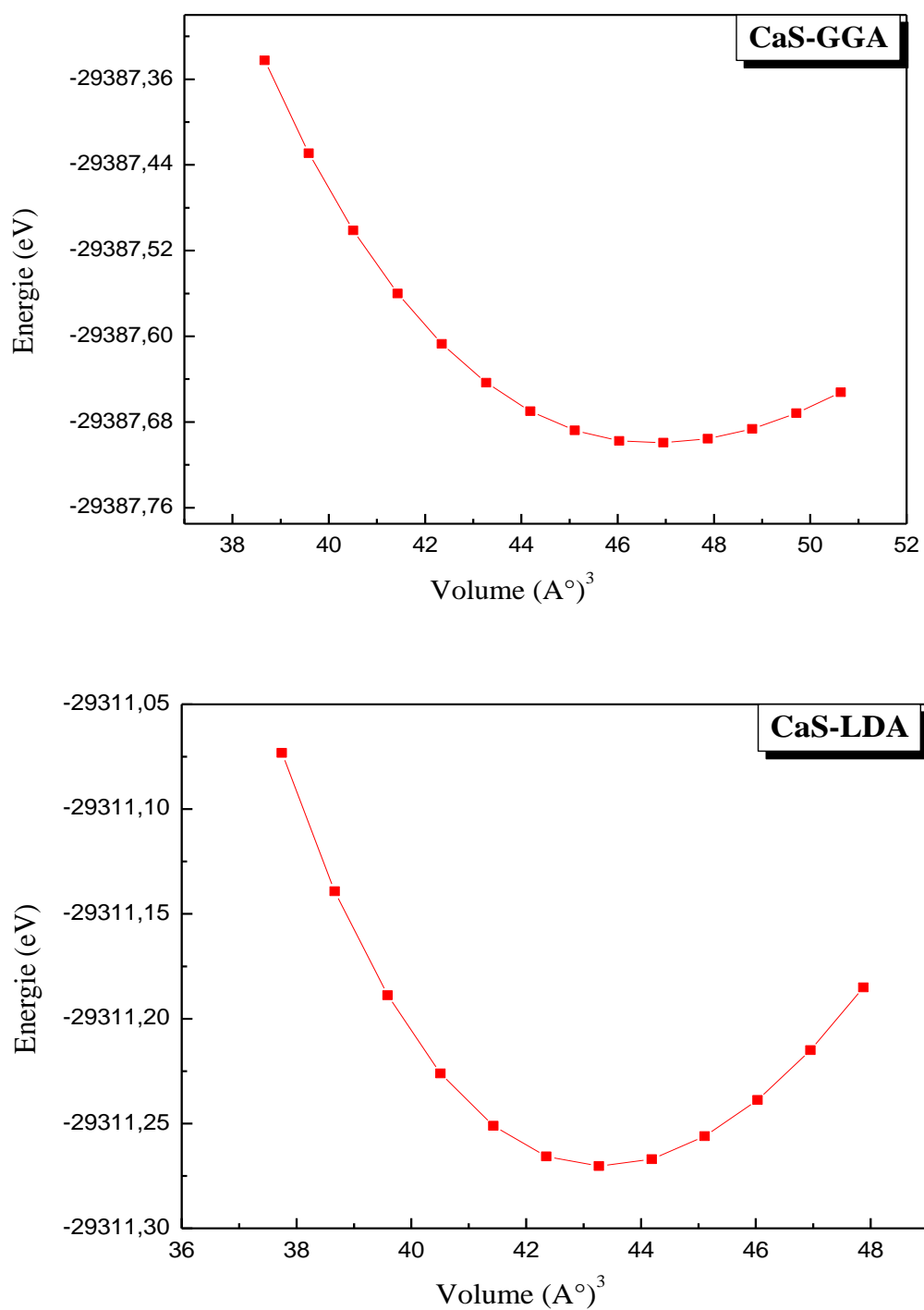


Figure III.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CaS.

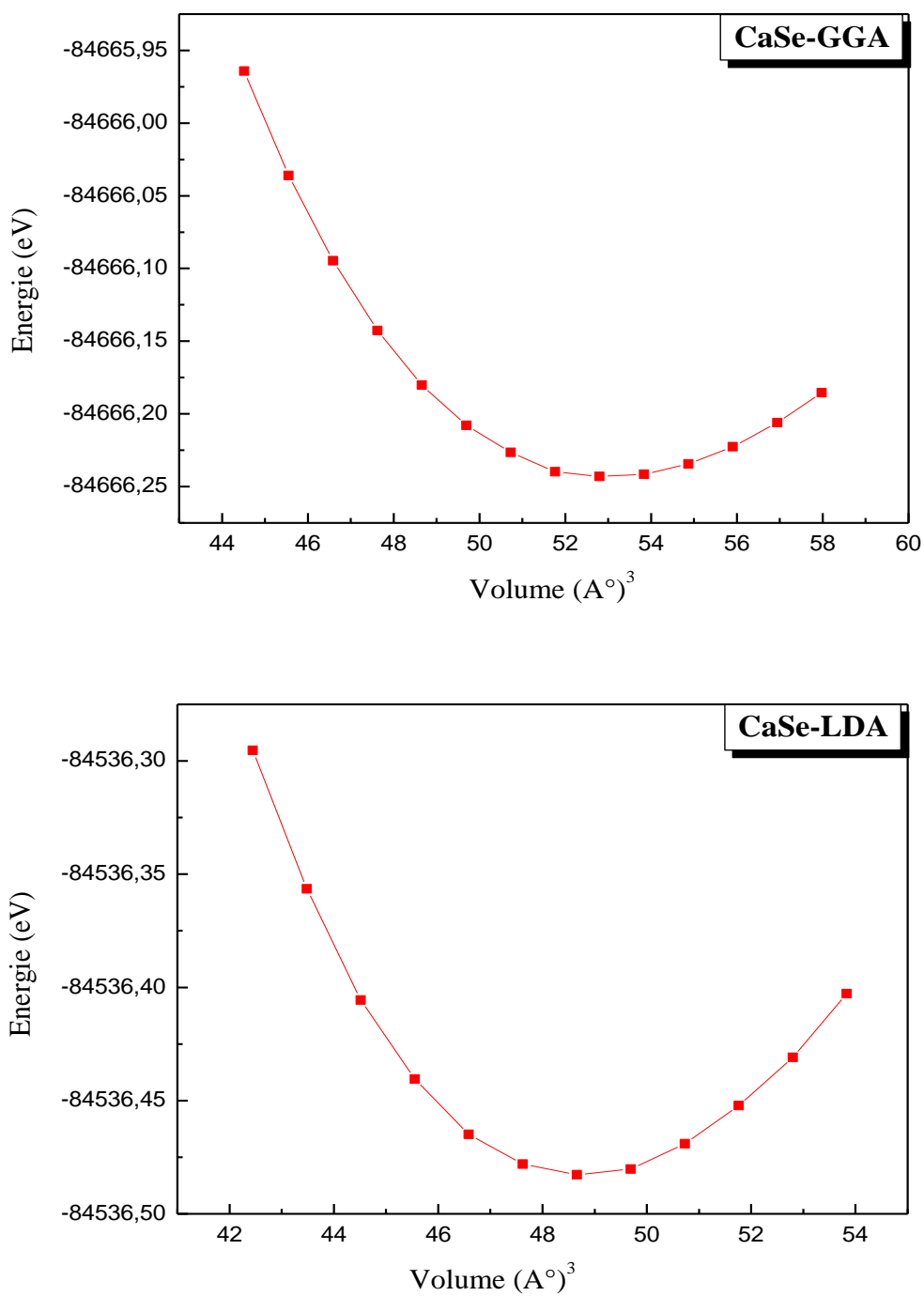


Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CaSe.

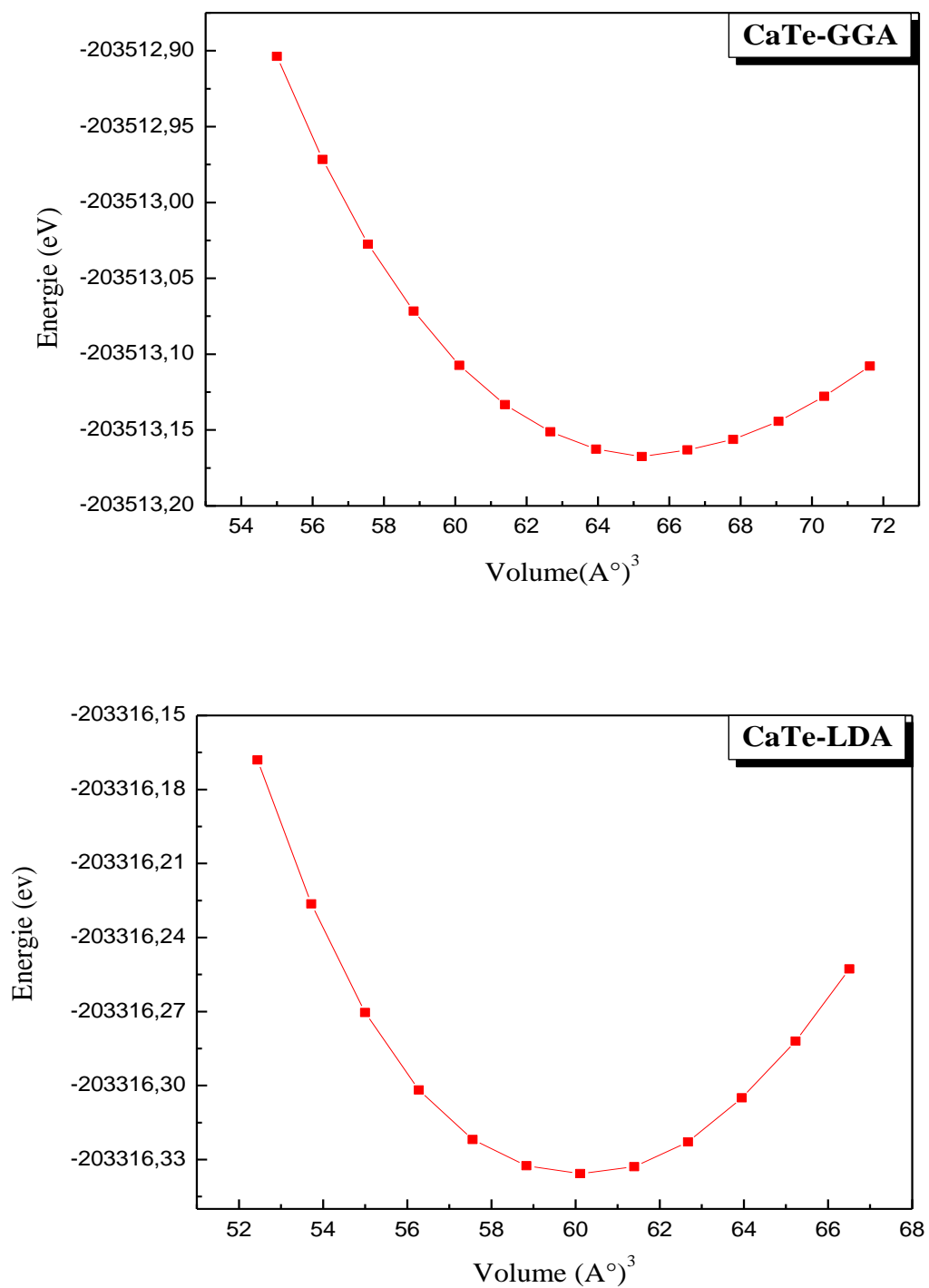


Figure III.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CaTe.

III.4. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Les propriétés électroniques analysées dans cette étude sont les structures de bandes et les densités d'états.

III.4.1. Structures de bandes

Les calculs des structures de bandes pour les composés CaS, CaSe et CaTe suivant les différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé antérieurement (propriétés structurales) et en se basant sur les approximations LDA, GGA et EVGGA.

Les structures de bandes obtenues par la méthode FP-LAPW sont illustrées sur les figures III.4-III.6. D'après ces figures, nous constatons que ces matériaux possèdent un gap indirect suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$. Le maximum de la bande de valence se situe au point Γ et le minimum de la bande de conduction se situe au point X.

Il est à noter que les spectres relatifs à ces trois composés sont presque similaires avec quelques différences dans les détails.

La topologie de nos structures de bandes est semblable à celle calculée par Khenata et al [10] et Dadsetani et al [12].

Les résultats numériques obtenus pour les gaps énergétiques sont donnés dans les tableaux III.5-III.7. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement et théoriquement. Les gaps énergétiques indirects obtenus par la LDA et la GGA sont respectivement $E_{\Gamma X} = 1.997(2.405)$ eV pour CaS, $E_{\Gamma X} = 1.726(2.105)$ eV pour CaSe et $E_{\Gamma X} = 1.211(1.578)$ eV pour CaTe. On constate que les valeurs des gaps énergétiques obtenus en utilisant les approximations LDA et GGA sont sous-estimées par rapport aux résultats expérimentaux. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi conducteurs et qui consiste en la sous-estimation du gap, c'est du au fait que la DFT étant une théorie exacte de l'état fondamental, ne peut pas en principe prévoir une grandeur telle que le gap qui fait intervenir des états excités. Cette sous estimation est d'ailleurs connue dans la littérature et est connue sous le nom de " Problème du gap" [13,14].

Par contre les valeurs des gaps calculées par l'approximation EVGGA concordent mieux avec l'expérience comparativement à celles obtenues par la LDA et la GGA.

Engel et Vosko ont construit une nouvelle forme de la GGA qui donne des résultats pour les gaps énergétiques proches des valeurs expérimentales. En confrontant nos résultats à ceux obtenus par les méthodes théoriques, on note qu'ils concordent bien avec ceux obtenus par la méthode TB-LMTO, ce qui est prévisible par le fait que ces deux méthodes sont du premier principe et sont basés sur le même formalisme de la DFT. Une remarque nécessite d'être citée: le gap énergétique décroît avec l'augmentation du numéro atomique de l'atome chalcogène.

La largeur de la bande de valence des trois composés a été également déterminée, d'après les résultats obtenus nous pouvons constater que le composé CaSe a la plus large bande de valence, donc on peut dire que ce matériau est plus ionique que les autres composés.

Gaps énergétiques (eV)	L \rightarrow L	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	X \rightarrow X	$\Gamma \rightarrow X$	LBV
Nos résultats:					
LDA	6.459	3.952	2.859	1.995	11.521
GGA	6.320	4.076	3.200	2.405	11.293
EVGGA	7.307	4.590	3.880	3.176	11.157
Autre travaux:					
FP-LAPW-GGA [9]				2.39	
FP-LAPW-EVGGA [9]				3.18	
Expériences [15]				4.134	

Tableau III.5: Gaps énergétiques et largeur de la bande de valence du composé CaS.

Gaps énergétiques (eV)	L →L	Γ→Γ	X→X	Γ → X	LBV
Nos résultats:					
LDA	5.823	3.415	2.723	1.726	12.096
GGA	5.629	3.222	3.012	2.105	11.739
EVGGA	6.625	4.101	3.626	2.815	11.468
Autre travaux:					
FP-LAPW-GGA [10]	5.73	3.55	2.98	2.08	
TBLMTO [11]				1.98	
FP-LAPW-GGA [9]				2.10	
FP-LAPW-EVGGA [9]				2.81	
Expériences [15]				3.85	

Tableau III.6: Gaps énergétiques et largeur de la bande de valence du composé CaSe.

Gaps énergétiques (eV)	L →L	Γ→Γ	X→X	Γ → X	LBV
Nos résultats:					
LDA	5.002	2.778	2.398	1.211	10.843
GGA	4.824	2.988	2.645	1.578	10.417
EVGGA	5.642	3.324	3.182	2.227	10.119
Autre travaux:					
FP-LAPW-GGA [10]	5.000	3.020	2.600	1.530	
TBLMTO [11]	5.794	3.086	2.467	1.350	
FP-LAPW-GGA [9]				1.570	
FP-LAPW-LDA [9]				2.23	

Tableau III.7: Gaps énergétiques et largeur de la bande de valence du composé CaTe.

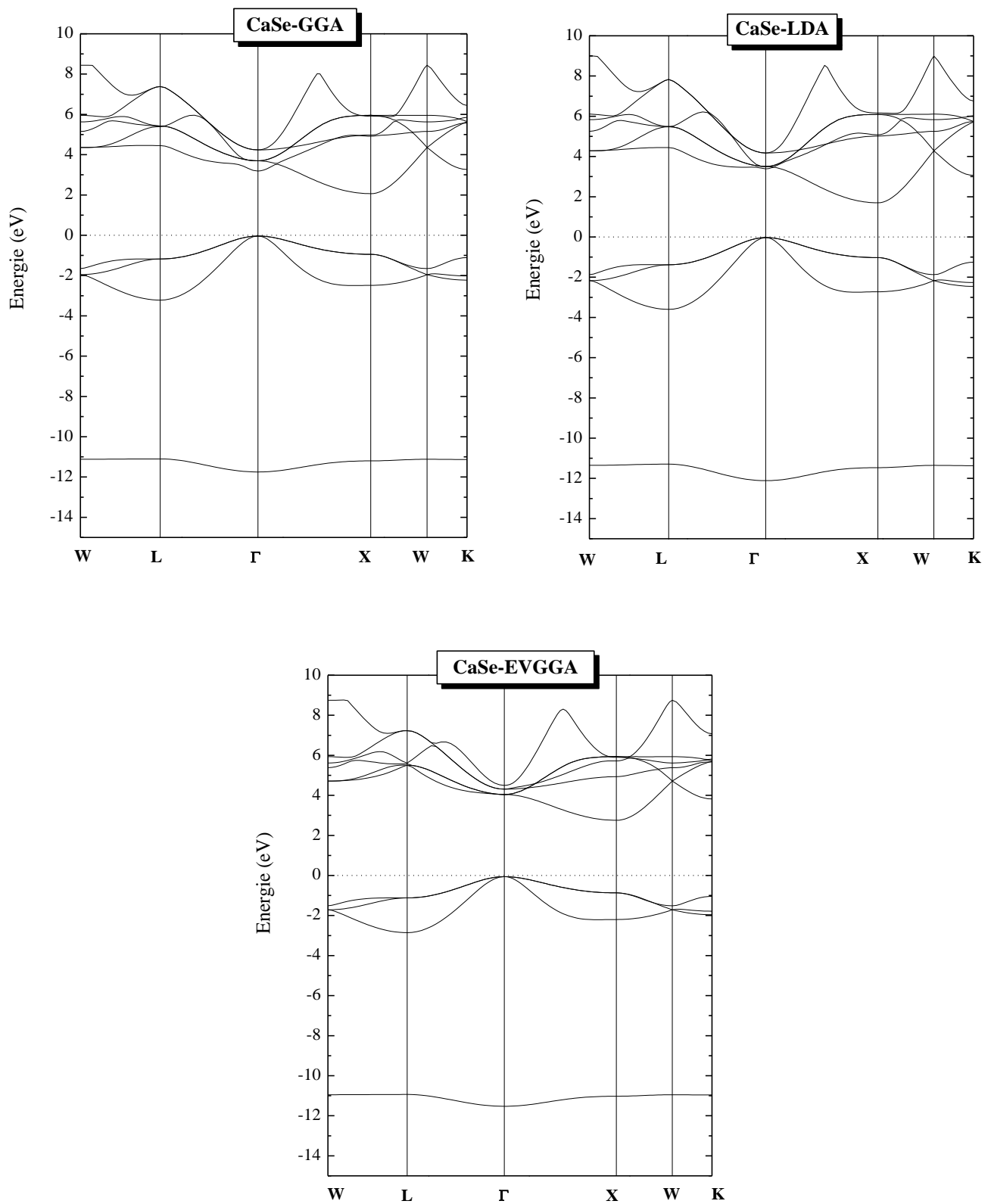


Figure III.4: Structures de bandes du composé CaSe en utilisant les approximations: GGA, LDA et EVGGA

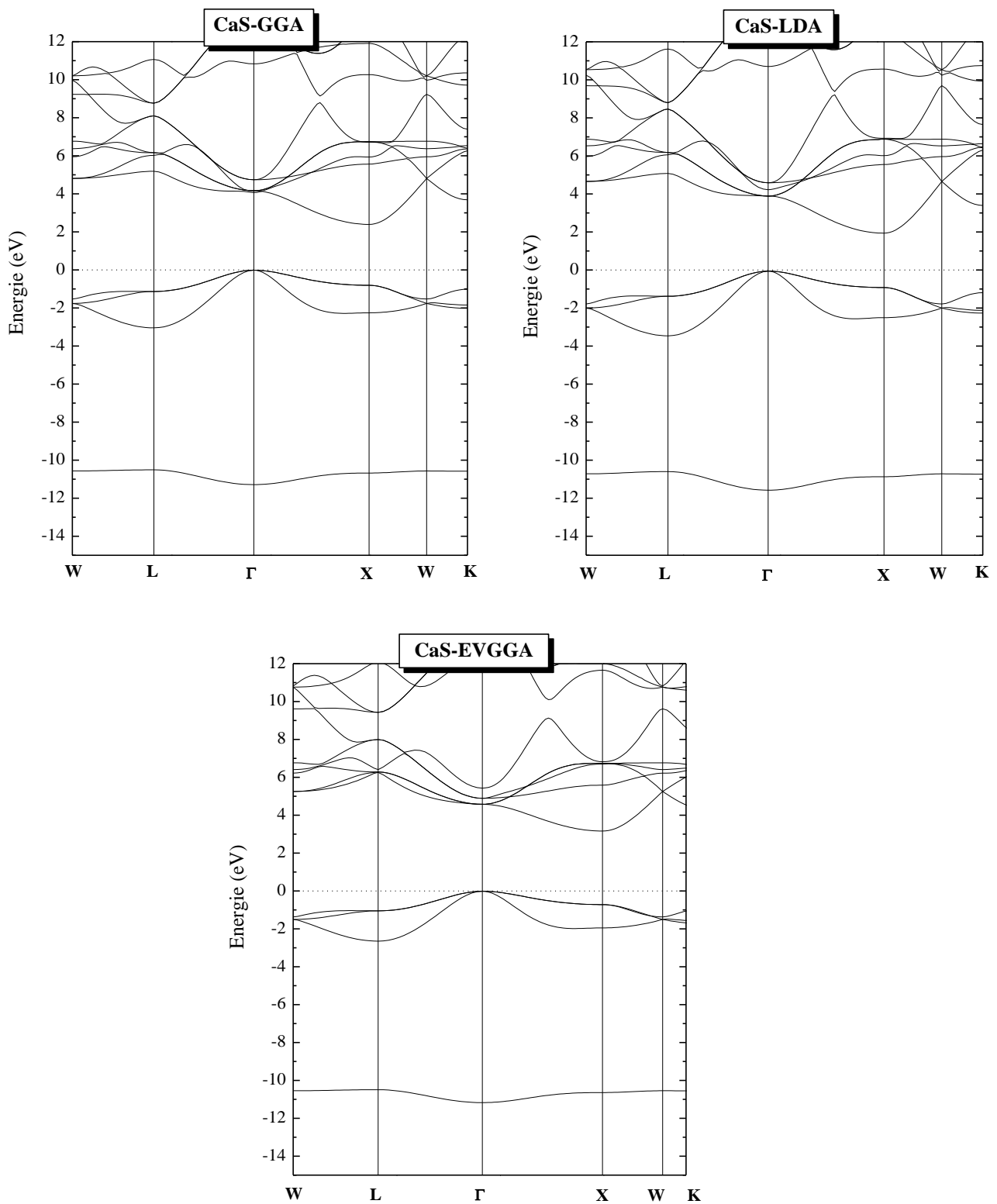


Figure III.5: Structures de bandes du composé CaS en utilisant les approximations: GGA, LDA et EVGGA

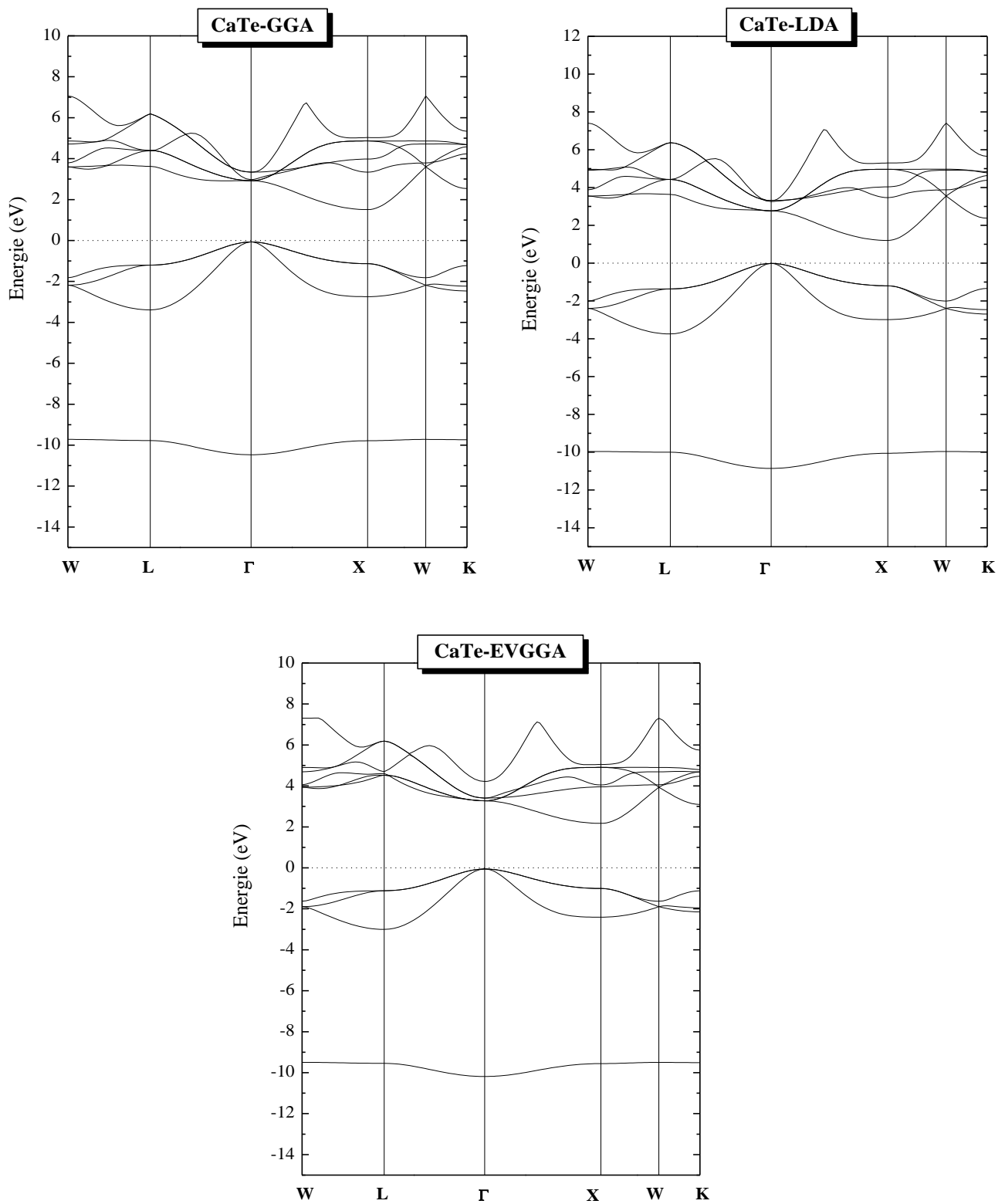


Figure III.6: Structures de bandes du composé CaTe en utilisant les approximations: GGA, LDA et EVGGA

III.4.2. Densité d'états

Les densités d'états totale et partielles pour les composés CaS, CaSe et CaTe ont été calculées en utilisant les paramètres du réseau optimisé dans nos calculs antérieurs. La méthode du tétraèdre a été utilisée, celle-ci nécessite un grand nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin, on a considéré 104 points spéciaux. Les résultats obtenus des densités d'états projetées, calculés par la GGA sont illustrés sur les figures III.7-III.12, le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Les spectres relatifs aux trois composés sont similaires avec quelques différences dans les détails.

Les spectres des densités d'états totales de ces matériaux confrontés à leur schéma de bandes sont représentés sur les figures III.7-III.9, nous pouvons distinguer deux régions importantes pour les bandes de valence à partir du sommet de la bande de valence. Une première région qui constitue les bandes de valence les plus basses, elle est située dans les gammes d'énergies (-11.29→-10.38) eV, (-11.63→-10.95) eV et (-10.44→-9.64) eV pour CaS, CaSe et CaTe respectivement. D'après les Figures III.10-III.12, illustrant les densités d'états partielles de chaque composé, cette bande dérive des états s de S, Se et Te respectivement. La bande de valence la plus haute se situe au voisinage du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie (-3→0 eV), valable pour les trois composés, se référant aux densités partielles, cette bande est dominée principalement par les états p des atomes chalcogènes, tandis que la bande de conduction est essentiellement dominée par les états d de l'atome Ca avec une faible contribution des états p des atomes chalcogènes et cela pour tous les composés. Il est à signaler que nos résultats concordent bien avec ceux de R. Khenata et al [10] et M. Dadsetani et al [12].

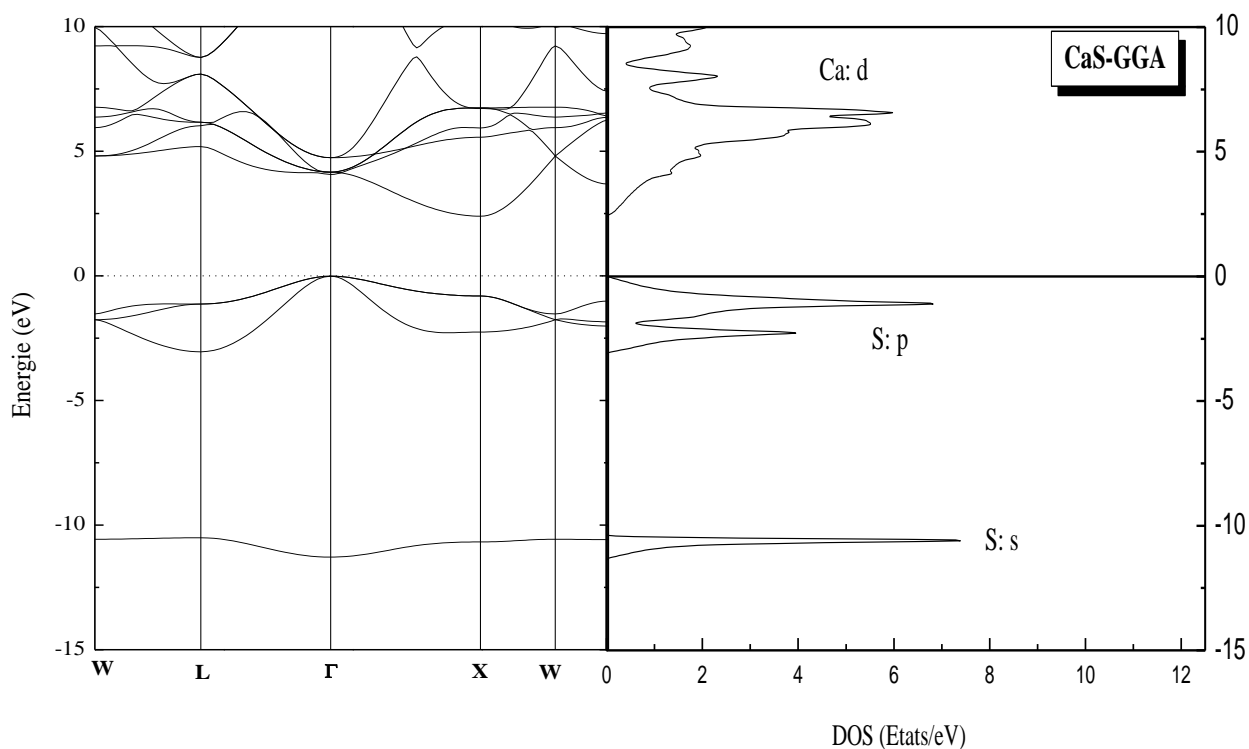


Figure III.7: Structure de bandes et densité d'états totale du composé CaS

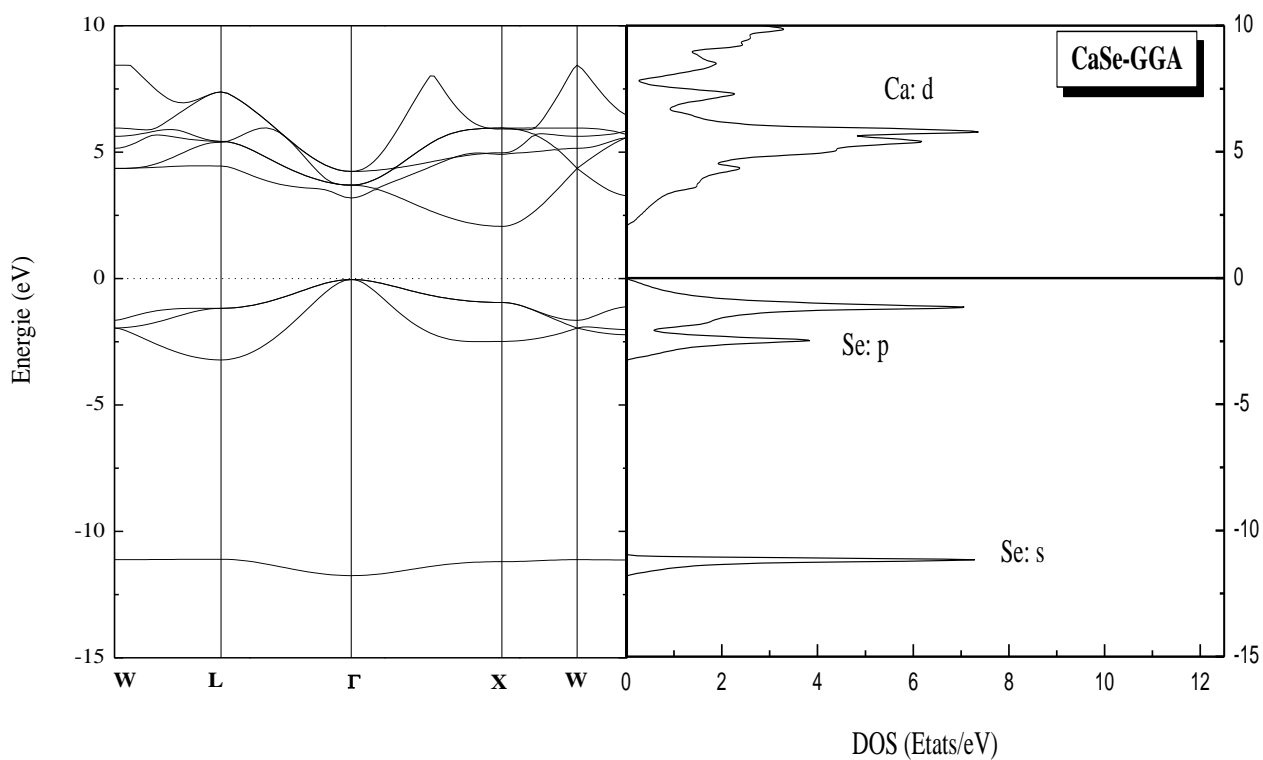


Figure III.8: Structure de bandes et densité d'états totale du composé CaSe

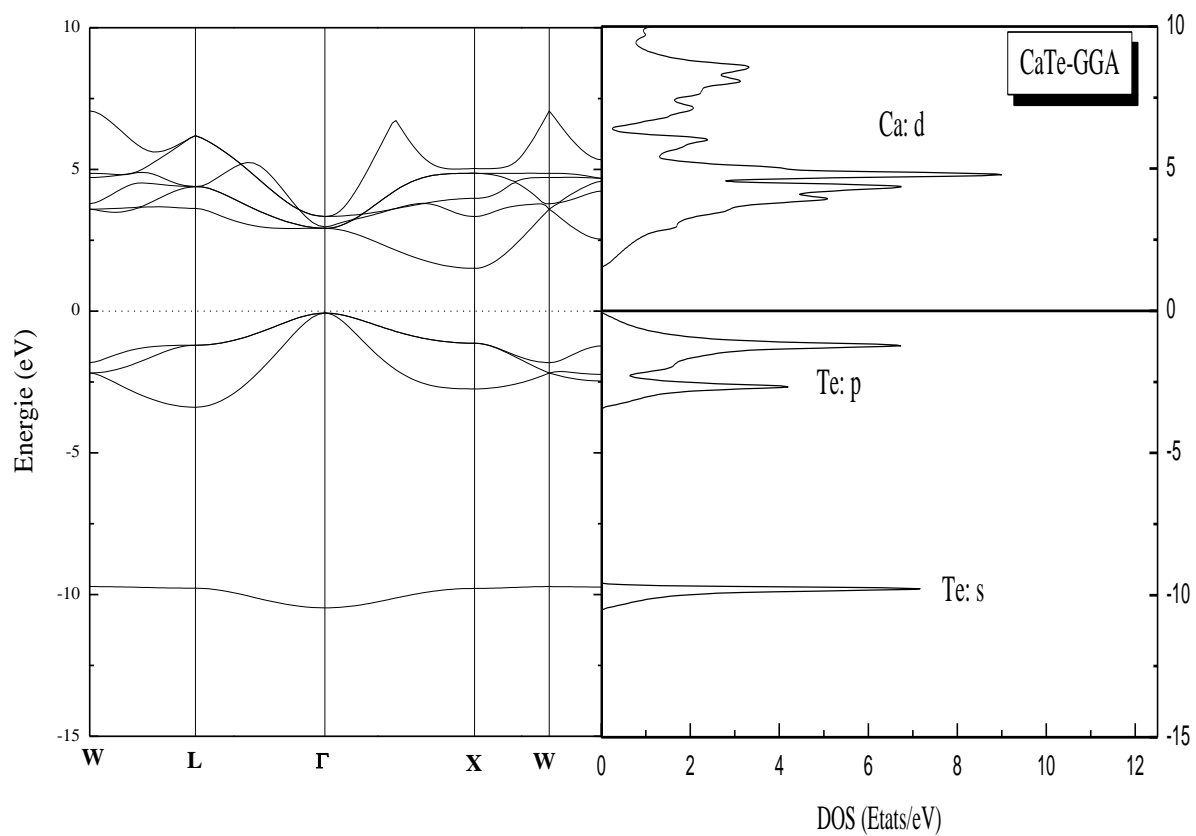


Figure III.9: Structure de bandes et densité d'états totale du composé CaTe

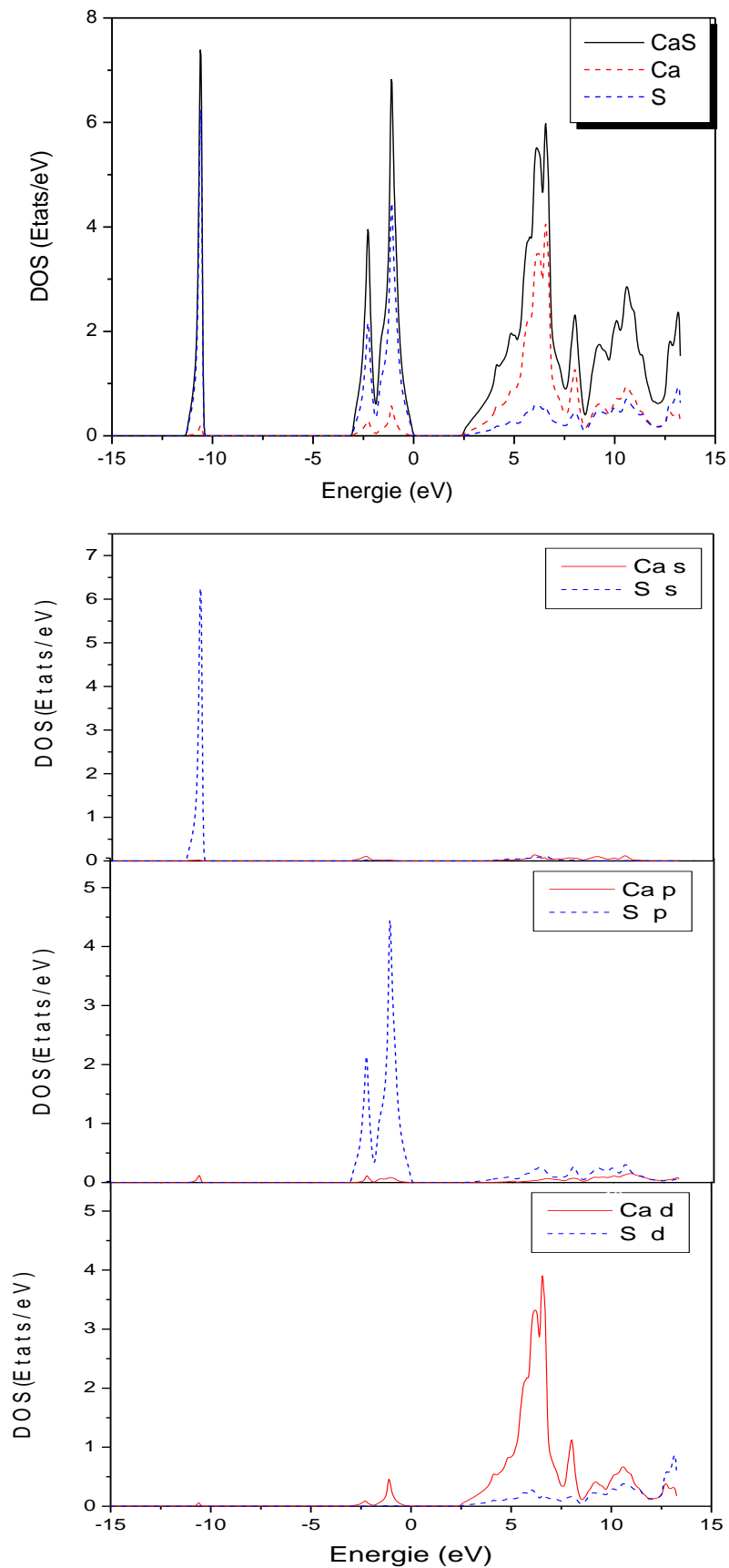


Figure III.10: Densité d'états totale et partielle du composé CaS en utilisant La GGA.

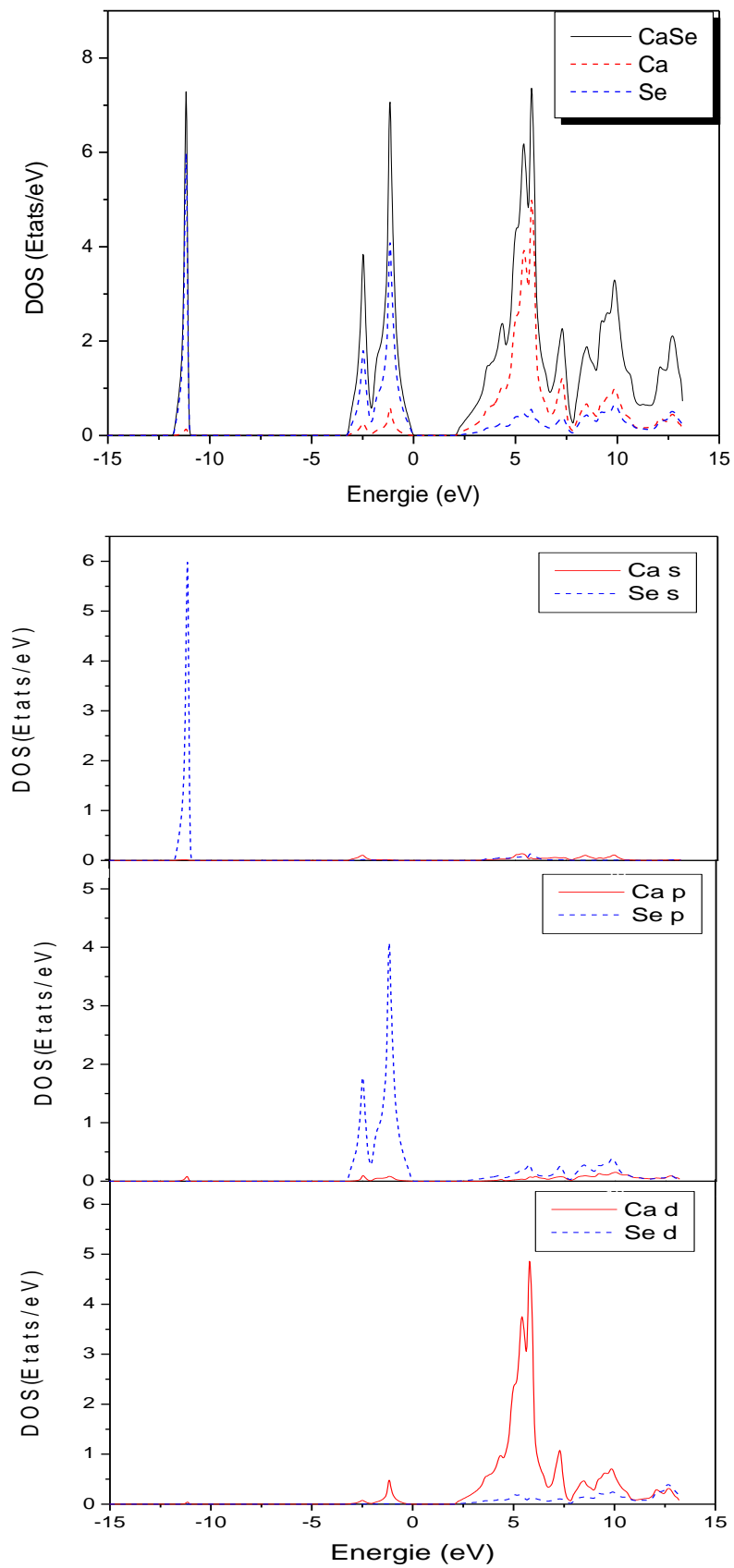


Figure III.11: Densité d'états totale et partielle du composé CaSe en utilisant La GGA.

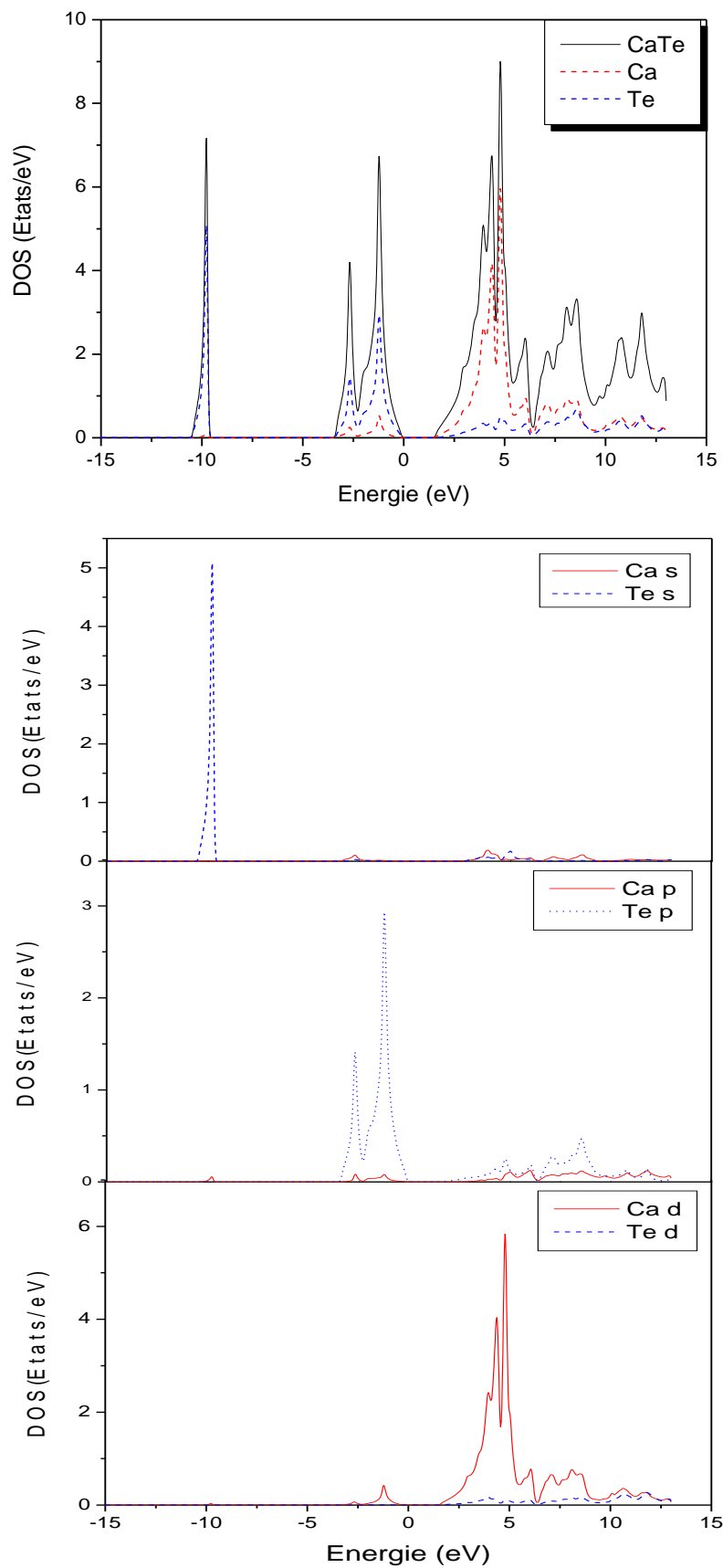


Figure III.12: Densité d'états totale et partielle du composé CaTe en utilisant La GGA.

III.5. Propriétés optiques

III.5.1. Rappel théorique

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la constante diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ [16-19], celle ci est la réponse optique du milieu à un champ électrique incident. La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

ε_1 et ε_2 sont les parties réelle et imaginaire de ε . Les parties réelle et imaginaire ne sont pas indépendantes, elles sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig [20, 21]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.3})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.4})$$

où ω est la pulsation et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Les transitions optiques dans les matériaux sont déterminées à partir de la constante diélectrique, par conséquent il existe deux contributions à $\varepsilon(\omega)$, les transitions interbandes et intrabandes. La contribution des transitions intrabandes est importante uniquement pour les métaux. Les transitions interbandes peuvent être directes ou indirectes. On néglige les transitions indirectes qui sont dues à la dispersion des phonons et par conséquent elles ont une petite contribution à $\varepsilon(\omega)$.

Une autre grandeur importante dans la description des propriétés optiques d'un milieu est l'indice de réfraction, il est lié à la fonction diélectrique par la relation:

$$\varepsilon = N^2 = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{III.5})$$

où N est une fonction de ω

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.6})$$

Il est aussi possible d'écrire les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k comme suit:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III.7})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III.8})$$

Les grandeurs optiques tel que l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k et la réflectivité R sont déterminées en utilisant la fonction diélectrique par les relations suivantes [22, 23]:

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.9})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.10})$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III.11})$$

III.5.2. Résultats et discussions

Dans cette section consacrée aux propriétés optiques des chalcogénures de calcium, les calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau optimisé dans les calculs des propriétés structurales. Pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé uniquement l'approximation GGA, du fait que les deux approximations GGA et LDA donnent des résultats presque identiques, il est connu que ces approximations ne décrivent pas d'une manière précise les états excités. Afin d'identifier toutes les transitions optiques possibles, nous avons augmenté le nombre de points spéciaux dans la première zone de Brillouin à 104. Tous les calculs ont été effectués dans une gamme d'énergie allant de 0 à 35 eV pour ε_2 et la réflectivité et de 0 à 40 eV pour les autres grandeurs.

III.5.2.1. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction

La variation de la partie réelle ϵ_1 de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CaS, CaSe et CaTe est représentée sur la Figure III.13. Globalement, nous remarquons une ressemblance notable pour les trois spectres relatifs à ces matériaux.

Les valeurs statiques de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ sont regroupées dans le tableau III.7. Au vu de ce tableau, nous constatons que nos valeurs obtenues sont sur estimées par rapport à l'expérience, cette constatation est prévisible, les grandeurs optiques dépendent de la structure électronique, laquelle est mal décrite par les calculs DFT.

Nous remarquons que pour ces trois matériaux, l'intensité maximale de ϵ_1 coïncide avec la transition au point Γ (la transition interbande $\Gamma \rightarrow \Gamma$) et qui correspond aux énergies 3.56 eV (CaS), 3.39 eV (CaSe) et 2.99 eV (CaTe) suivi d'une diminution assez raide entre 4 et 7 eV pour CaS, 5 et 6 eV pour CaSe et entre 4 et 5 eV pour CaTe, après ϵ_1 devient négatif. Après avoir atteint un minimum elle croit vers zéro; un deuxième minimum est atteint à des énergies 27.18 eV (CaS), 26.94 eV (CaSe) et 26.67 eV (CaTe) puis une lente remontée vers zéro pour les énergies élevées. On peut constater que ces valeurs diminuent avec l'augmentation du nombre atomique de l'atome chalcogène (S, Se et Te).

A partir de ces courbes, on constate que la partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux points d'énergie 7.49 eV, 6.55 eV et 5.34 eV pour CaS, CaSe et CaTe respectivement. Il faut noter que la grandeur ϵ_1 reflète la dispersion et que son passage à la valeur zéro signifie l'inexistence de la diffusion.

D'un autre coté, on remarque que l'annulation de la fonction ϵ_1 correspond à la valeur maximale du coefficient d'extinction $k(\omega)$ qui est montré sur la figure III.16.

La topologie de nos courbes est semblable à celle calculée Par M. Dadsetani et al [12].

Concernant la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie, celle ci est illustrée sur la figure III.14. Globalement on constate que les profils des spectres sont similaires pour les trois composés. A partir de ces courbes, on voit clairement que l'indice de réfraction prend des valeurs maximales aux énergies 3.53eV, 3.56 eV et 3.03 eV pour CaS, CaSe et CaTe respectivement. Les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ correspondant à une faible excitation sont données dans le tableau III.8. Il est clairement visible que ces valeurs sont

légèrement supérieures à celles obtenues expérimentalement, ceci est expliqué par notre analyse faite pour la fonction diélectrique.

On constate aussi qu'il y a augmentation des valeurs de l'indice de réfraction $n(0)$ et de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ avec la croissance du numéro atomique de l'atome chalcogène (S, Se et Te).

Chapitre III *Etude des chalcogénures de calcium CaX ($X=S, Se, Te$)*

Notons enfin que l'indice de réfraction n'a une valeur appréciable que dans une gamme d'énergie allant de 0-9.65 eV, après cet intervalle sa valeur chute brusquement.

	$\epsilon(0)$			$n(0)$	
		Experience	Autres		Experience
	Nos calculs	[21]	calculs	Nos calculs	[24]
			4.30 [22]		
CaS	5.25	4.24	4.47 [23]	2.29	2.07
			5.38 [12]		
			4.81 [22]		
CaSe	5.40	4.58	5.99 [12]	2.31	2.09
CaTe	6.56	-	7.05[12]	2.56	2.17

Tableau III.8: Fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ et indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour CaS, CaSe et CaTe

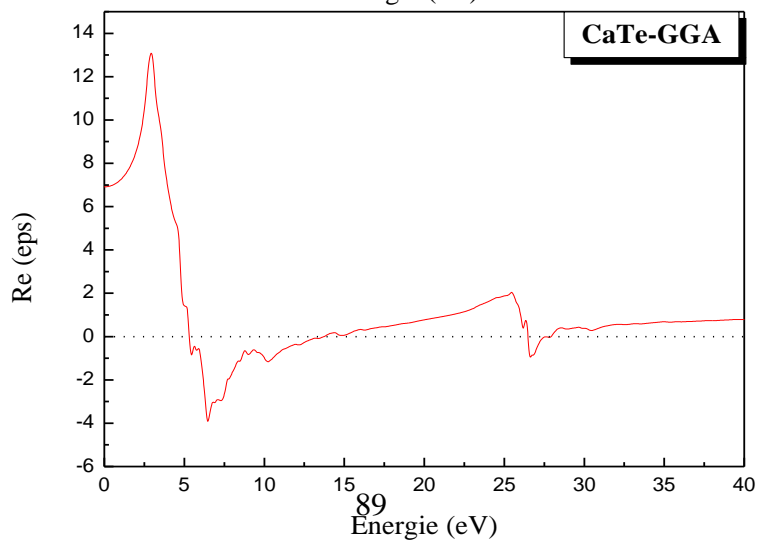
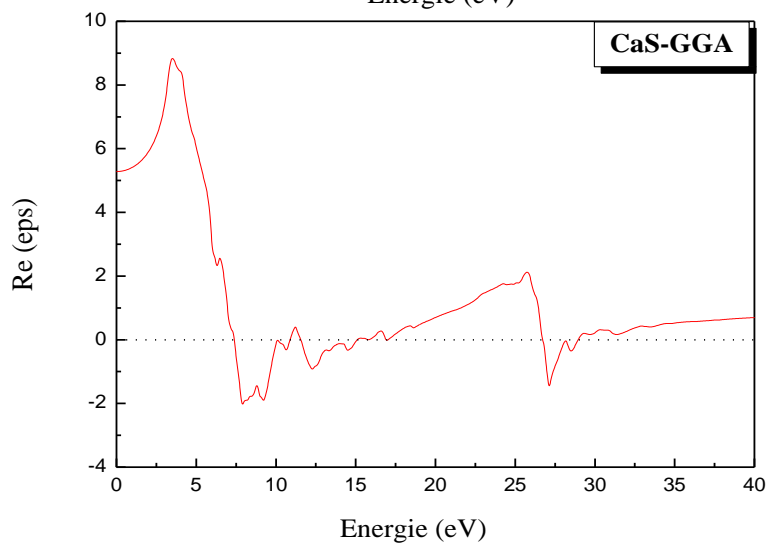
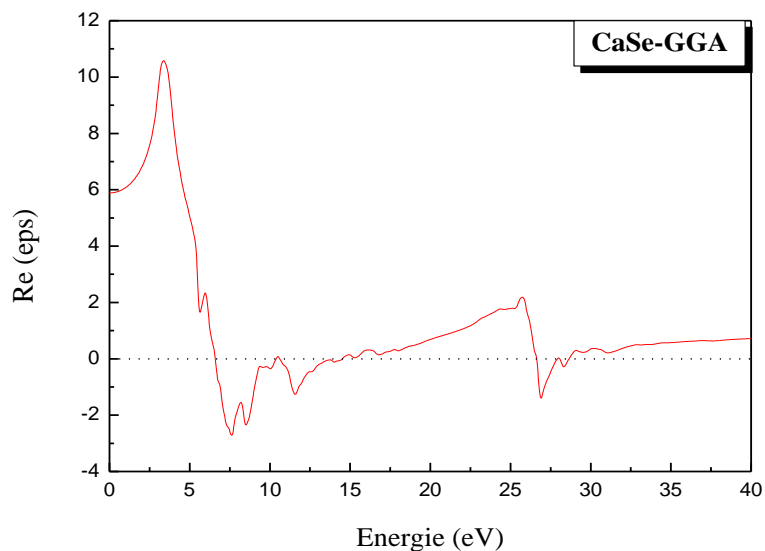


Figure III. 13: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

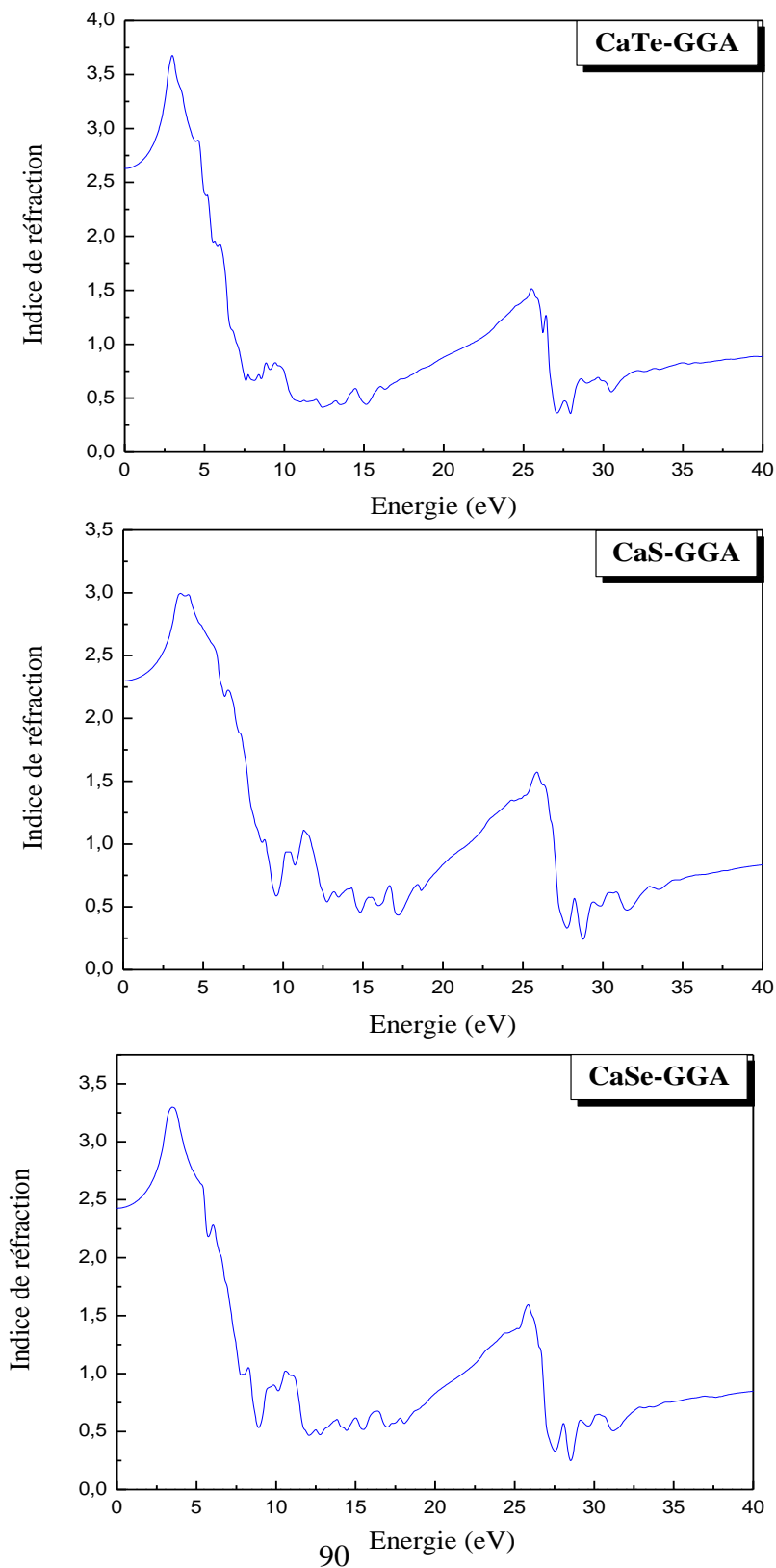


Figure III.14: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

III.5.2.2. La partie imaginaire de la fonction diélectrique

L'évolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ε_2 en fonction de l'énergie pour les trois composés est illustrée sur la figure III.15. La variation de cette grandeur reflète l'absorption du matériau, par conséquent à partir des courbes obtenues, nous pouvons déterminer les différentes transitions optiques, elles sont élucidées par les pics qui apparaissent sur les spectres. D'après les figures, on voit clairement que les spectres de cette partie imaginaire de la fonction diélectrique pour les trois composés sont semblables avec de petite différences dans les détails, on remarque aussi que les structures sur les spectres sont décalées vers les basses énergies allant de S à Se, cette tendance peut être déduite directement à partir des résultats de structure de bandes.

Notre analyse du spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ montre que le premier point optique critique de la fonction diélectrique se situe aux énergies 2.39, 2.11 et 1.58 eV pour les composés CaS, CaSe et CaTe respectivement. Il représente le seuil des transitions optiques entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, c'est le début de l'absorption. Par identification avec la structure de bande, ces énergies correspondent aux gaps optiques indirects ($\Gamma \rightarrow X$). Au delà de ces points, les courbes croissent rapidement, cela est du au fait que le nombre points contribuant dans $\varepsilon_2(\omega)$ augmente brusquement.

On constate à des énergies plus élevées, l'apparition d'épaulements, ils sont nettement visibles sur les spectres des composés CaSe et CaTe et moins apparents sur le spectre de CaS. Ces structures sont situées aux énergies: 4.19, 4.31 et 4.2 eV pour les composés CaSe, CaTe et CaS respectivement. Elles sont dues aux transitions ($K \rightarrow K$).

Le pic principal qui reflète le maximum d'absorption est situé à 5.87, 5.53 et 4.79 eV pour les composés CaS, CaSe et CaTe respectivement. Par identification avec la structure de bande, on constate que ces pics sont à l'origine des transitions ($L \rightarrow L$).

On peut également observer pour ces courbes l'existence d'un pic situé aux énergies

6.8 eV (CaS), 6.2 eV (CaSe) et 5.3 eV (CaTe), et qui est attribué aux transitions: (W→W). Nous remarquons au delà de ces valeurs d'énergie, le spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique décroît.

Notons enfin que les résultats obtenus sont en bon accord avec les calculs effectués par Dadsetani et al [12].

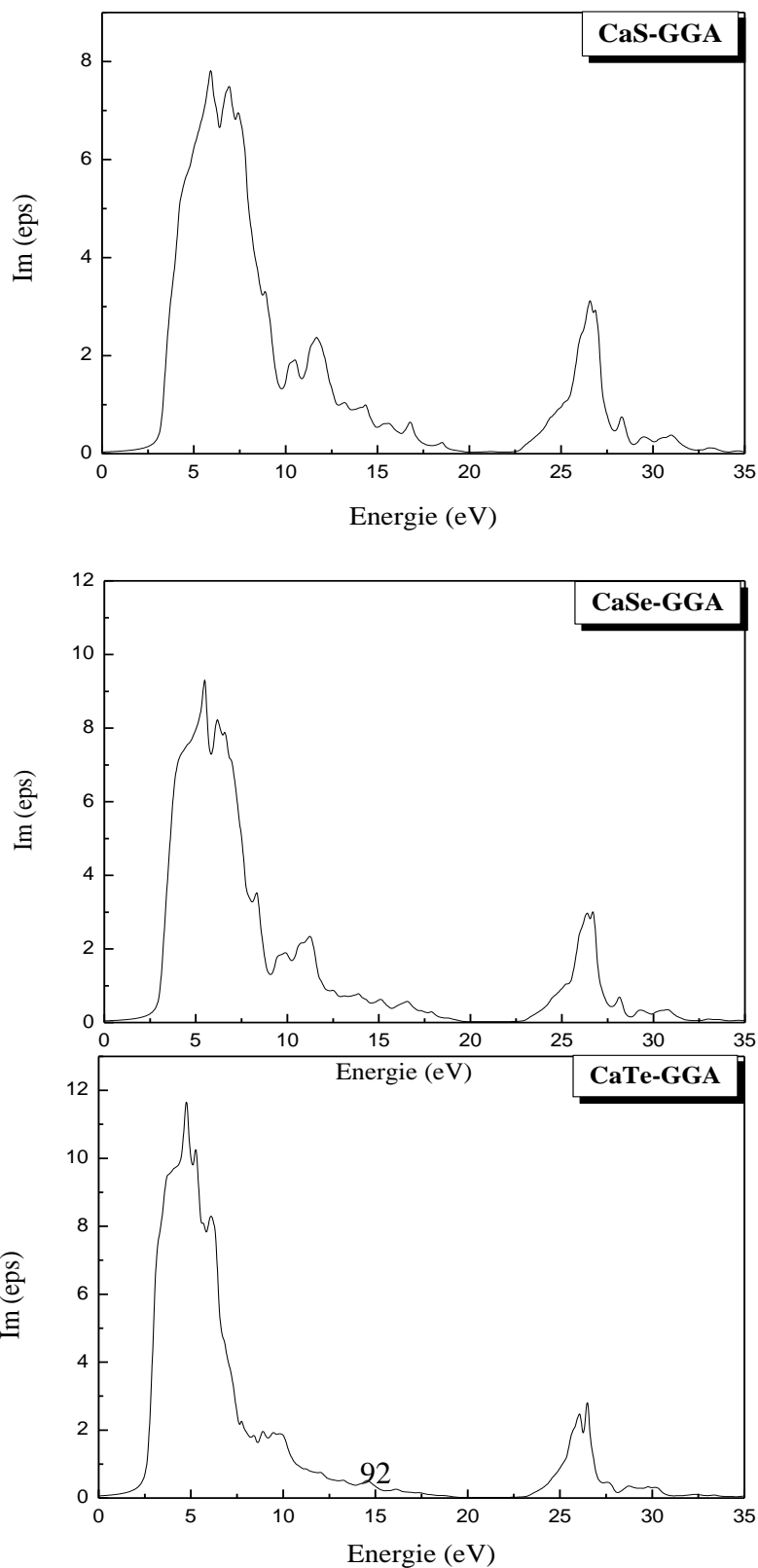


Figure III.15: Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CaS, CaSe, CaTe.

III.5.2.3. Coefficient d'extinction

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est donnée sur la figure III.16. Les résultats obtenus pour ces matériaux sont assez semblables avec quelques différences dans les détails. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur ces courbes correspond aux énergies 7.87eV, 7.26 eV et 6.46eV respectivement aux composés CaS, CaSe et CaTe.

Les maximums locaux du coefficient d'extinction correspondent au zéro de ϵ_1 , on remarque aussi dans ces spectres qu'il ya des pics plus au moins intenses.

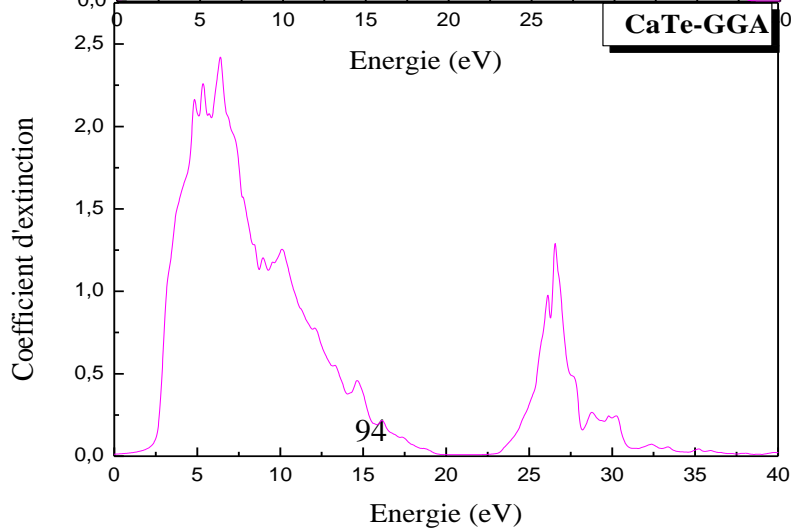
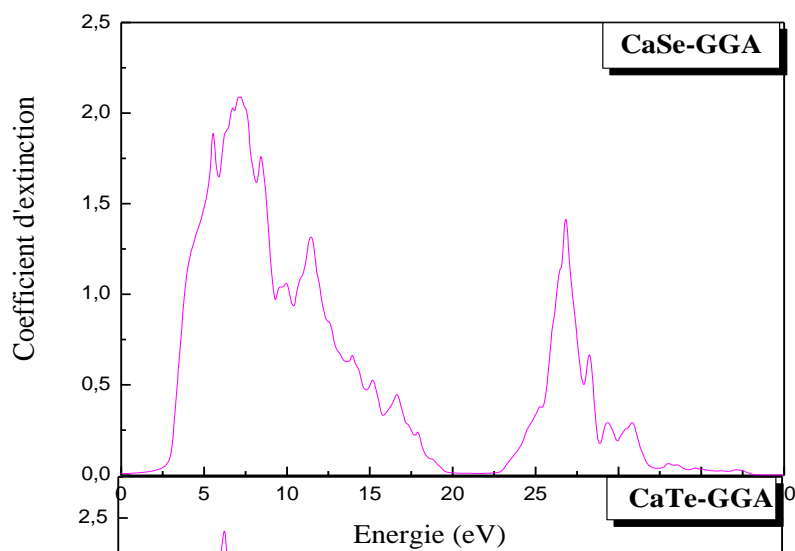
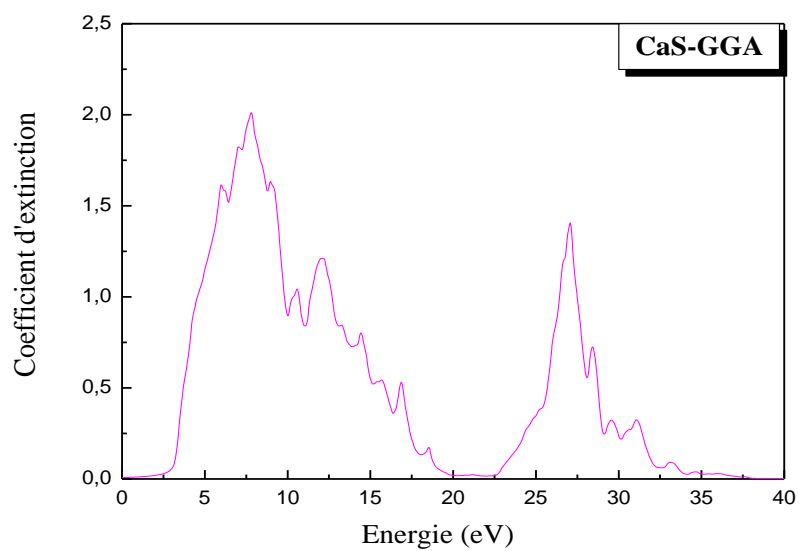


Figure III. 16: Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

References

- [1] 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).
- [2] J.P.Perdew , Y.Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 7, 3865 (1996).
- [4] E. Engel and S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47, 13164 (1993).
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [6] H. Luo, R. G.Greene, K. G. Handehari, T. Li, A. L. Ruoff, Phys. Rev. B 50 16232 (1994).
- [7] P. Cartona, P. Masri, J. Phys : Condens. Matter. 10, 8947 (1998).
- [8] F. Marinelli and A. Lichanot, Chem. Phys. Lett. 367, 430 (2003)
- [9] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El haj Hassan, N. Bouarissa, J. Phys: Condens. Matter 17, 4083 (2005).
- [10] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafs, Physica B 371, 12-19 (2006).
- [11] I. B. Shameem Banu, G. Kalpana, B. Palanivel, P. Shenbagaraman, M. Rajagonalan, M. Yusuf, Int.J. Mod. Phys: B12, 1709 (1998).

- [12] M. Dadsetani, H. Doosti, *Comput. Mat. Sci.* 45, 315 (2009).
- [13] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. *Phys. Rev. Lett.*, 56, 2415 (1986)
- [14] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. *Phys. Rev. B*, 35, 4170 (1987)
- [15] Y. Kaneko, T. Koda, *J. Cryst. Growth* 86, 72 (1998).
- [16] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished (1998).

Chapitre III *Etude des chalcogénures de calcium CaX ($X=S, Se, Te$)*

- [17] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials properties*. Berlin: Springer-Verlag, 233 (1999).
- [18] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, *Phys. Rev. B* 54, 1673 (1996).
- [19] M. Fox, *Optical properties of Solids*, New York: Oxford university Press (2001). [20] A. Pourghazi, M. Dadsetani, *Physica B* 370, 34 (2005).
- [21] M.E. Lines, *Phys. Rev. B* 41, 3372 (1990).
- [22] F. Koostra, P.L.deBoeij, J.G Snijders, *Phys. Rev. B* 62, 7071 (2000).
- [23] W.Y. Ching, F. Gan and M.Z. Huang, *Phys. Rev. B* 52, 1596 (1995).
- [24] R. R. Reddy, Y. Nazeer Aharnmed, P. Abdul Azeem, K. Rama Gopal, B. Sasikala. Devi and T. V. R. Rao *Defender, Science Journal*, Vol. 53, N₀. 3, 239 (2003)

Chapitre IV

Etude des alliages ternaires

($\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$

et $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$)

IV.1. Méthode de calcul

Les alliages semi-conducteurs font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches ces dernières années, ils sont d'une capitale importance dans les applications technologiques. Ces alliages, qui sont des solutions solides de deux ou plusieurs éléments semi-conducteurs, ont d'importantes applications technologiques, notamment dans la fabrication des dispositifs électroniques et électro-optiques [1]. En fait, l'une des meilleures manières de changer artificiellement les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs, est en formant leurs alliages; il est alors intéressant de combiner deux ou plusieurs composés différents avec différents gaps énergétiques et différentes rigidités afin d'obtenir un nouveau matériau avec des propriétés intermédiaires, en d'autres termes obtenir les propriétés désirées. Par conséquent, beaucoup de progrès ont été réalisés dans les dernières décennies dans la compréhension des effets du désordre dans les alliages. Dans ce contexte, pour étudier nos alliages nous avons adopté la méthode développée par Zunger et al. [2-5] qui rend bien compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée, dans notre cas, la structure est constituée par une super-cellule cubique formée de huit atomes.

Dans cette partie, nous présentons l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages ternaires $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ et $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Ces alliages ternaires ont été étudiés dans la structure NaCl en utilisant la méthode FP-LAPW pour des compositions choisies ($x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$). L'approximation GGA a été appliquée pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation. Cependant, pour les propriétés électroniques, en plus de la GGA, l'approximation EVGGA développée par Engel et Vosko a été également utilisée. Nous avons effectué les calculs avec les mêmes paramètres utilisés pour les

composés binaires, tels que les rayons muffin-tin, $R_T K_{max}$, l_{max} , à l'exception du nombre de points spéciaux dans la zone réduite de Brillouin où 125 points spéciaux ont été choisis.

Concernant les positions des atomes, le Tableau VI.1 donne les positions atomiques de l'alliage $\text{CaB}_{1-x}\text{C}_x$ pour les concentrations x égales à 0.25, 0.5 et 0.75.

x	atome	Position atomique
0.25	Ca	(0 0 0), (0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2), (1/2 1/2 0)
	B	(1/2 0 0), (0 1/2 0), (0 0 1/2)
	C	(1/2 1/2 1/2)
0.5	Ca	(0 0 0), (0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2), (1/2 1/2 0)
	B	(1/2 0 0), (0 1/2 0)
	C	(1/2 1/2 1/2), (0 0 1/2)
0.75	Ca	(0 0 0), (0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2), (1/2 1/2 0)
	B	(1/2 1/2 1/2)
	C	(1/2 0 0), (0 1/2 0), (0 0 1/2)

Tableau IV.1: Les positions atomiques pour l'alliage $\text{CaB}_{1-x}\text{C}_x$.

IV.2. Propriétés structurales

Dans cette partie, nous avons calculé les paramètres structuraux pour les alliages considérés à des concentrations x allant de 0 à 1. Les figures IV.1, IV.2 et IV.3 représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ et $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [6] afin de déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.2 et comparés à d'autres travaux expérimentaux et théoriques. Compte tenu de la tendance générale de l'approximation

GGA, qui stipule que celle ci surestime généralement le paramètre de maille par rapport à l'expérience et sous estime le module de compressibilité, les paramètres du réseau pour les composés binaires sont en accord raisonnable avec ceux mesurés expérimentalement ainsi qu'avec ceux calculés à partir d'autres méthodes théoriques. Concernant les alliages, notons qu'à notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales ou théoriques pour les paramètres du réseau pour les concentrations $x=0.25$, 0.5 et 0.75 disponibles dans la littérature, pour cette raison, on s'est contenté de présenter uniquement nos résultats.

Chapitre IV

Etude des alliages ternaires

Généralement, dans le traitement des problèmes liés aux alliages, il est supposé que les atomes sont situés sur des sites idéals du réseau et les paramètres de maille de ces alliages devraient varier linéairement avec la composition x selon la loi de Végard [7]. Cette loi stipule que le paramètre du réseau, pour un alliage $A_xB_{1-x}C$, à une concentration x s'écrit:

$$a(x) = x a_{AC} + (1-x) a_{BC} \quad (IV.1)$$

Où a_{AC} et a_{BC} sont les constantes du réseau des composés binaires AB et BC respectivement.

	x	Constante du réseau (Å)			Module de compressibilité B(GPa)		
		Nos calculs	Exp. [10]	Autres travaux	Nos calculs	Exp. [10]	Autres travaux
CaS _{1-x} Te _x	1	6.396	6.348	6.231 [11] 6.396 [14] 6.074 [13]	38.724	41.8	45.4 [11] 39.6 [14] 69.05 [13]
	0.75	6.258			41.122		
	0.5	6.099			43.613		
	0.25	5.920			50.055		
	0	5.722	5.689	5.598 [11] 5.721 [12] 5.717 [14]	57.106	64	65.2 [11] 57 [12] 57.42 [14]
	CaSe _{1-x} Te _x	0.75	6.303			40.256	
	0.5	6.200			41.453		

	0.25	6.088			43.806		
	0	5.964	5.916	5.829 [11]	47.958	51	56.2 [11]
				6.087 [12]	47.958		50 [12]
				5.968 [14]			48.75 [14]
CaS _{1-x} Se _x	0.75	5.906			49.910		
	0.5	5.847			52.499		
	0.25	5.787			55.176		

Cependant la violation de cette règle a été constatée dans les alliages semi-conducteurs expérimentalement [8] et théoriquement [9].

Tableau IV.2: Paramètre du réseau et module de compressibilité des alliages CaS_{1-x}Te_x, CaSe_{1-x}Te_x et CaS_{1-x}Se_x pour différentes concentrations x.

Chapitre IV

Etude des alliages ternaires

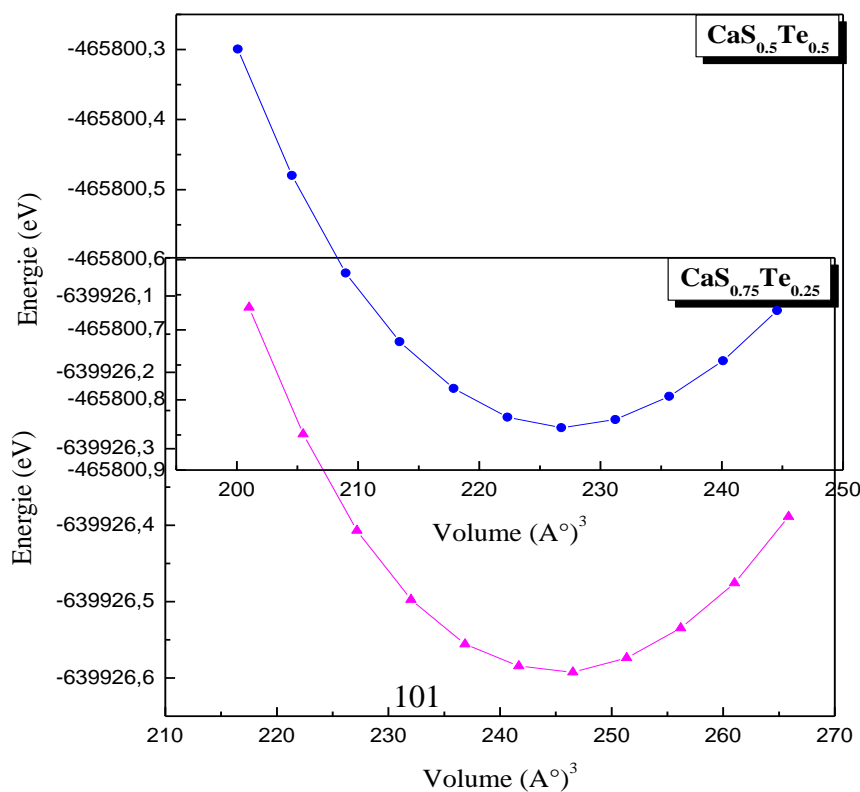
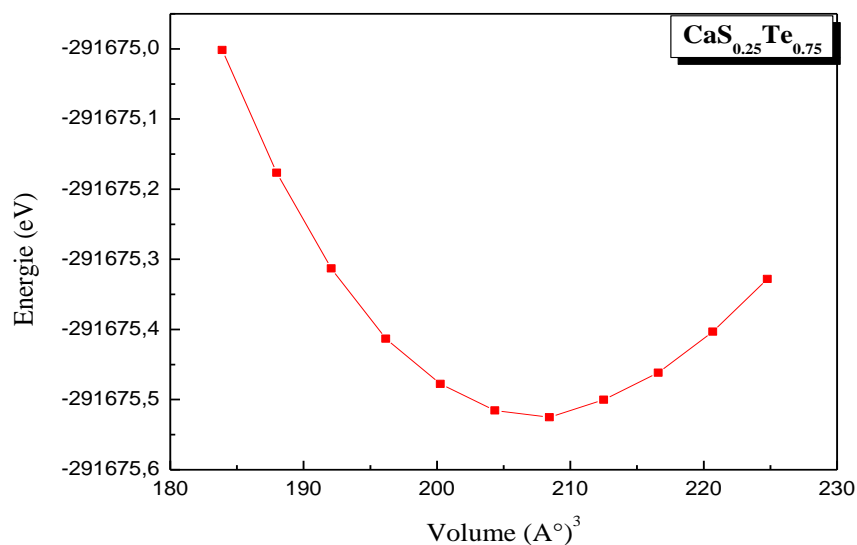


Figure IV.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$ en utilisant la GGA.

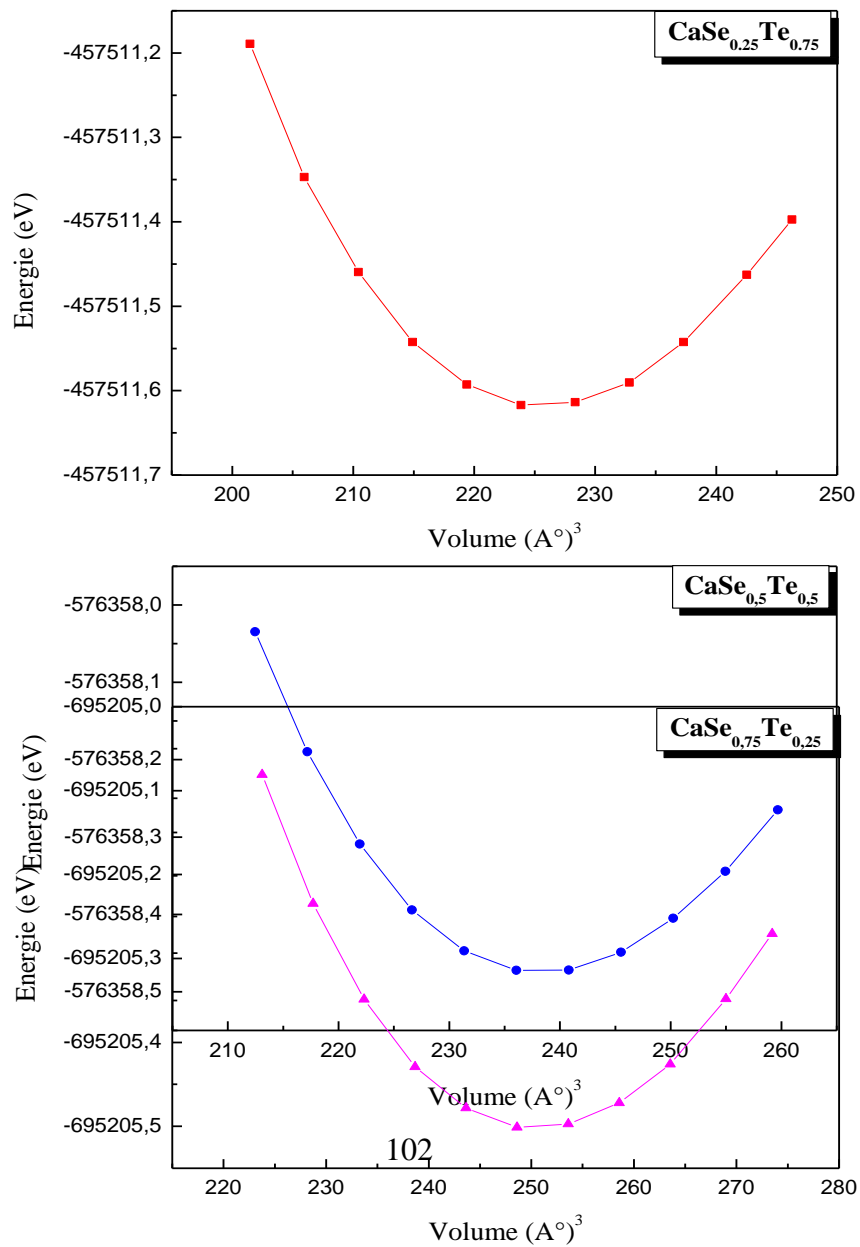
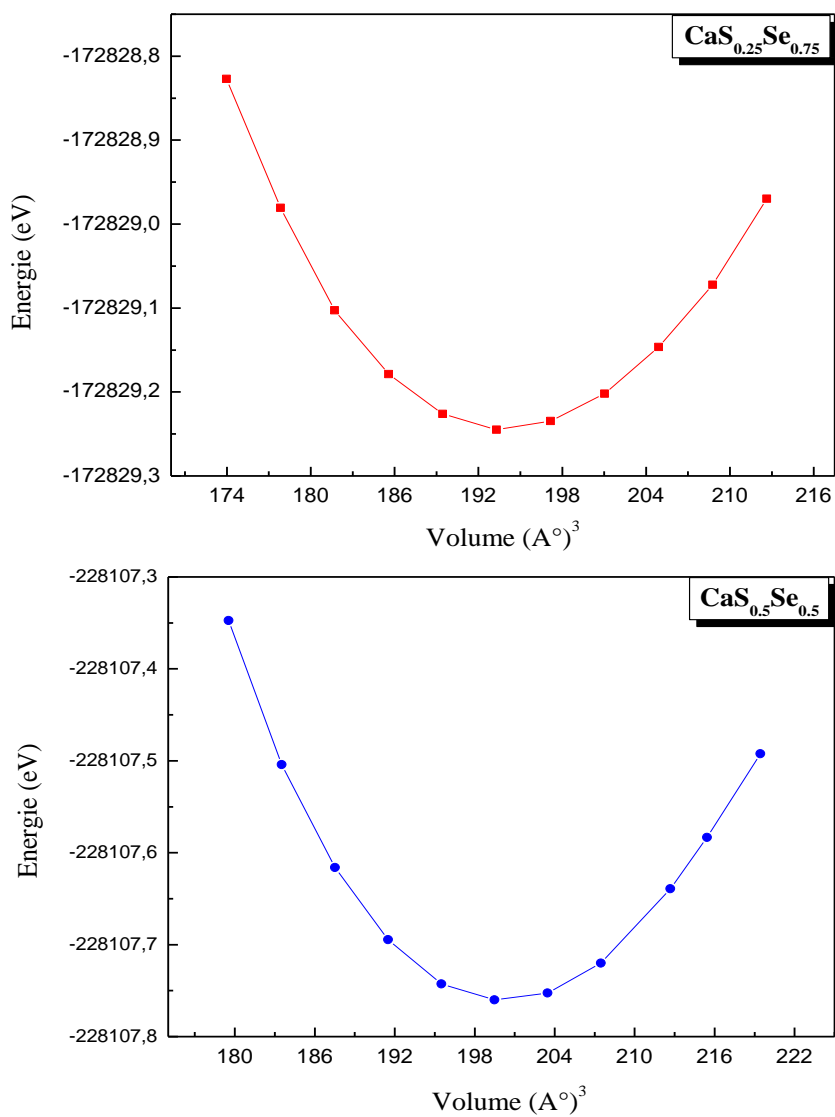


Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ en utilisant la GGA.



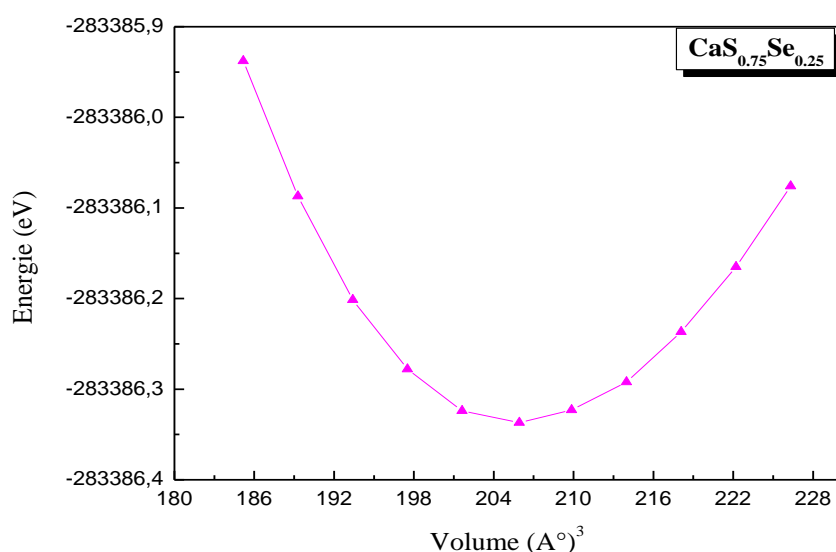
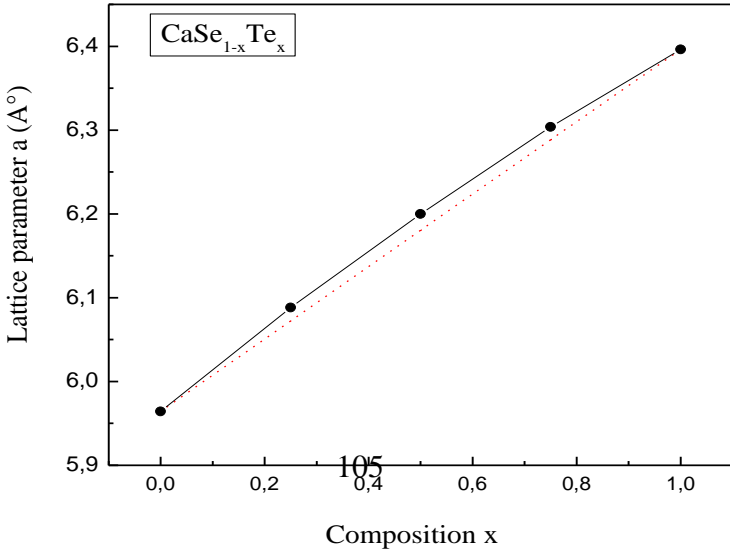
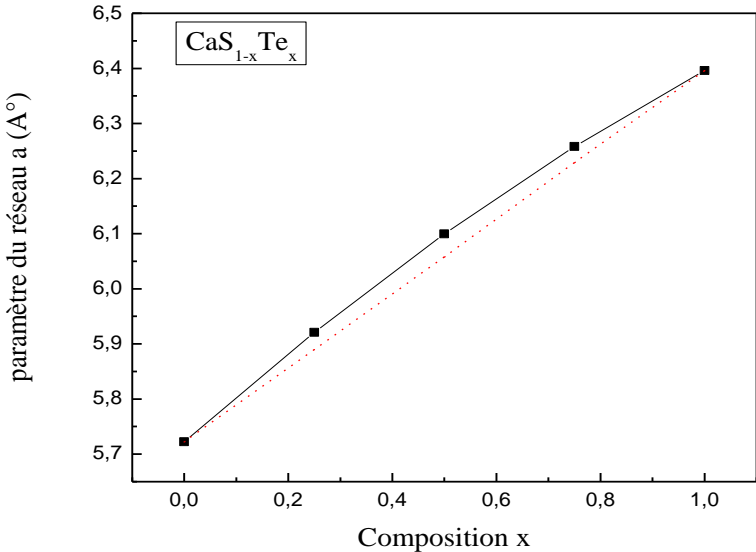


Figure IV.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ en utilisant la GGA.

La figure IV.4 illustre la variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour les trois alliages. Les paramètres du réseau calculés pour différentes concentrations pour les alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ et $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ont tendance à vérifier la loi de Végard, une faible déviation par rapport à cette loi est observée avec des paramètres de désordre "bowing" négatifs égaux à -0.081 et -0.017 Å pour ces deux alliages respectivement. Cependant, pour l'alliage $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, la déviation par rapport à la loi de Végard est plus importante, le facteur de désordre est de l'ordre de -0.16 Å. Cet écart à la linéarité pourrait être principalement dû à l'écart entre les constantes du réseau des composés binaires CaS et CaTe.

Concernant le module de compressibilité, sa variation en fonction de la concentration x est représentée dans la figure IV.5. Les courbes obtenues ont été comparées avec les résultats prédits par la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD). Un écart significatif a été observé par rapport à la LCD pour les alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ avec des facteurs de "bowing" égaux à 15.35 et 7.30 GPa respectivement, par contre dans le cas de l'alliage $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$, on observe une faible déviation avec un paramètre de bowing marginal égale à 1.57 GPa. Cet écart à la linéarité est du à la différence des valeurs des modules de compressibilité des composés binaires, plus la différence est grande plus le bowing est important.

Une comparaison plus précise du comportement du paramètre du réseau et du module de compressibilité de ces alliages, montre que la croissance du premier est accompagnée par la décroissance du dernier.



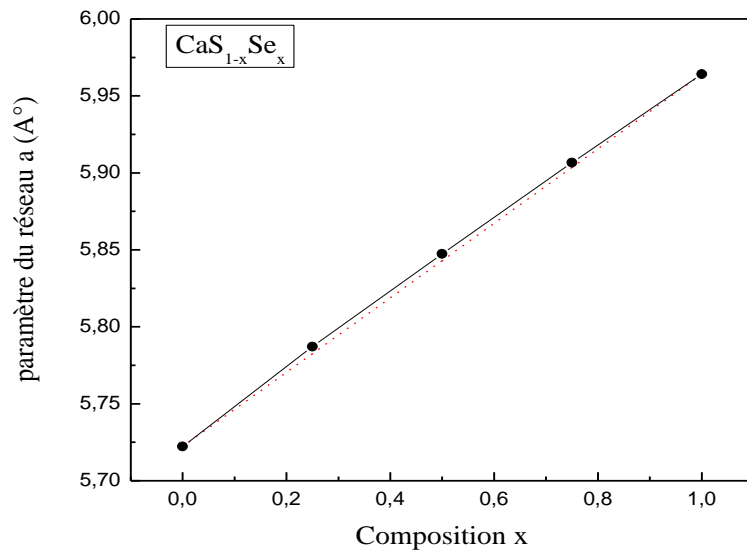
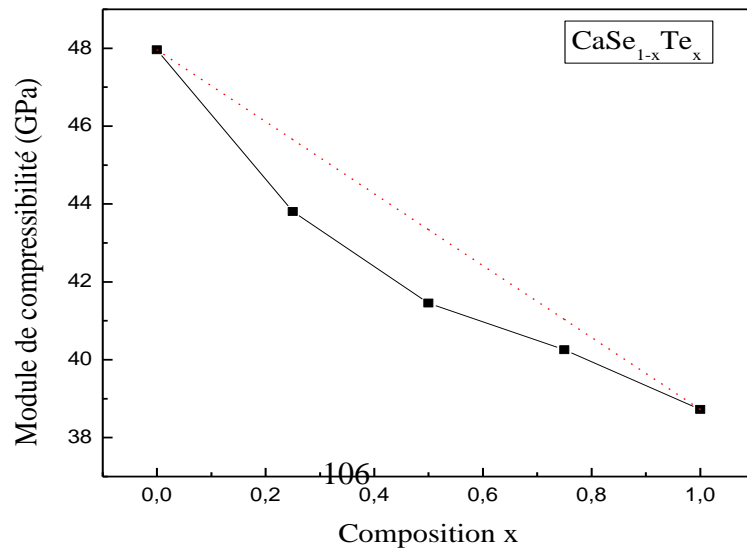
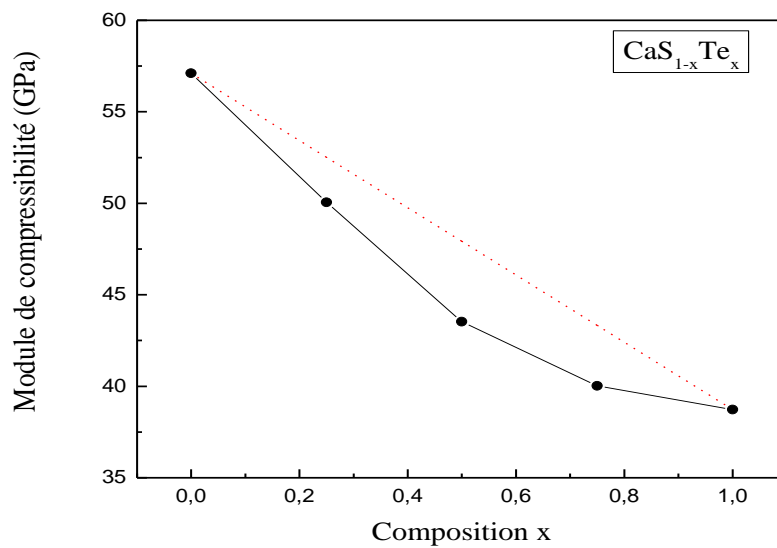


Figure IV.4: Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration Pour $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard (ligne pointillée).



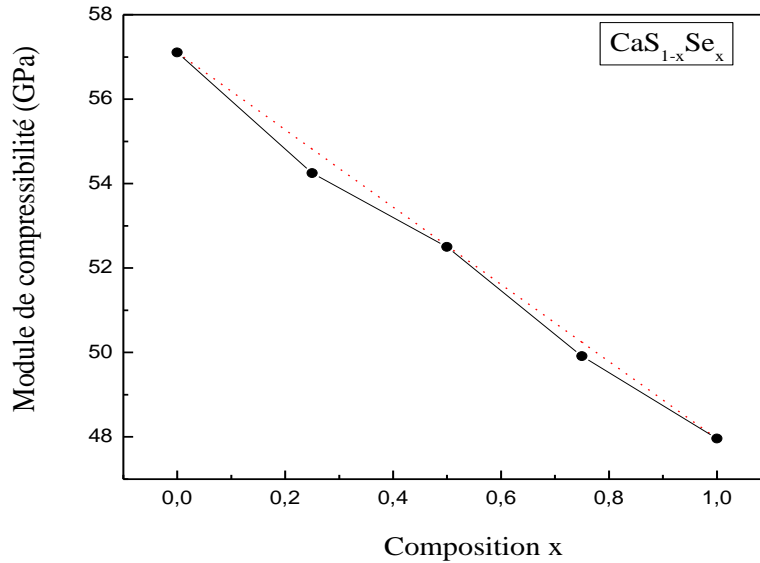


Figure IV.5: Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de dépendance linéaire de la concentration (ligne pointillée).

IV.3. Propriétés électroniques

Pour l'étude des propriétés électroniques de ces alliages, nous nous sommes intéressés à la détermination de leurs structures de bande pour différentes compositions de x , calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique en utilisant les mêmes paramètres du réseau optimisé précédemment. Les résultats obtenus pour les trois alliages sont énumérés dans le tableau IV.3, où les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature sont incluses pour la comparaison. D'après ce tableau, on voit clairement que les valeurs des gaps énergétiques calculées par l'approximation EVGGA se rapprochent mieux à celles de l'expérience, comparativement à la GGA. Il est connu que l'EVGGA améliore les résultats des gaps, mais elle reste toujours insuffisante pour la reproduction des gaps expérimentaux.

Sur la figure IV.6, nous avons représenté la variation des gaps énergétiques en fonction de la composition x variant de 0 à 1 et ce en utilisant les deux approximations GGA et EVGGA.

On remarque que les gaps énergétiques décroissent non linéairement en fonction de la concentration x pour les trois alliages, donnant ainsi des facteurs de désordre "bowing" positifs. Nous avons calculé ces paramètres de "bowing" en ajustant la variation non linéaire

des gaps énergétiques en fonction de la concentration à une fonction quadratique. Les expressions obtenues sont comme suit:

$$CaS_{1-x}Te_x \Rightarrow \begin{cases} E_g^{GGA}(x) = 2.406 - 1.3911x + 0.573x^2, \\ E_g^{EVGGA}(x) = 3.182 - 1.762x + 0.824x^2, \end{cases} \quad (IV.2)$$

$$CaSe_{1-x}Te_x \Rightarrow \begin{cases} E_g^{GGA}(x) = 2.105 - 0.770x + 0.246x^2, \\ E_g^{EVGGA}(x) = 2.815 - 0.940x + 0.36x^2, \end{cases} \quad (IV.3)$$

$$CaS_{1-x}Se_x \Rightarrow \begin{cases} E_g^{GGA}(x) = 2.405 - 0.366x + 0.066x^2, \\ E_g^{EVGGA}(x) = 3.178 - 0.399x + 0.037x^2, \end{cases} \quad (IV.4)$$

D'après les valeurs calculées du facteur du désordre (bowing), on voit clairement que le gap énergétique de l'alliage $CaS_{1-x}Se_x$ dépend faiblement de la composition. Par contre, pour les deux autres alliages, le paramètre de bowing est nettement supérieur à celui de $CaS_{1-x}Se_x$.

Chapitre IV

Etude des alliages ternaires

Le tableau IV.4, donne les résultats obtenus pour le paramètre du désordre relatifs aux trois alliages.

		E_g (eV)			
		Nos calculs		Expérience	Autres calculs
x		GGA	EVGGA	[15]	
$CaS_{1-x}Te_x$	1	1.578	2.227		1.57 [14], 1.53 [16] 1.35 [17]
	0.75	1.721	2.381		
	0.5	1.816	2.437		
	0.25	2.111	2.830		
	0	2.405	3.176	4.134	2.39 [14]
$CaSe_{1-x}Te_x$	0.75	1.682	2.337		
	0.5	1.766	2.410		
	0.25	1.936	2.612		

	0	2.105	2.815	3.85	2.10 [14], 2.08 [16] 1.98 [17]
CaS _{1-x} Se _x	0.75	2.171	2.906		
	0.5	2.235	2.977		
	0.25	2.321	3.089		

Tableau IV.3: Variation des gaps d'énergies en fonction de la composition x des trois alliages calculées par la GGA et L'EVGGA, et comparées à d'autres valeurs expérimentales et théoriques

Il a été constaté que la principale influence sur le gap énergétique d'un alliage provient de la différence entre les paramètres du réseau et les électronégativités des composés binaires parents [18-20]. Pour mieux comprendre les origines physiques du paramètre du "bowing" dans les gaps énergétiques, nous avons préféré suivre l'approche développée par Zunger et al [21,22], qui rend bien compte des effets chimiques et des modifications structurales.

Chapitre IV

Etude des alliages ternaires

Dans le cas général, Bernard et Zunger [21] considère un alliage du type AB_{1-x}C_x à une concentration unique x= 0.5.



Où a_{AB} et a_{AC} sont les pas du réseau des composés binaires AB et AC, respectivement et a_{eq} est le paramètre du réseau d'équilibre de l'alliage, le coefficient général de désordre (bowing b) est la somme de trois contributions b_{VD}, b_{CE} et b_{SR} :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (IV.6)$$

b_{VD}: représente la contribution due à la déformation du volume (effet équivalent à une pression hydrostatique). Elle représente la réponse relative de la structure de bande des composés binaires AB et AC à une pression hydrostatique. Celle-ci provient du changement des pas de réseaux individuels des composés AB et AC à celui de l'alliage AB_{0.5}C_{0.5} (a = a(x) est calculé par loi de Végard).

$$b_{VD} = 2[\varepsilon_{AB}(a_{AB}) - \varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a_{AC}) - \varepsilon_{AC}(a)] \quad (IV.7)$$

b_{CE} : cette contribution reflète l'effet de transfert de charge entre les deux composés AB et AC. Il est du au comportement des liaisons atomiques à la valeur du paramètre du réseau $a(x)$.

$$b_{CE} = 2[\varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a) - 2\varepsilon_{ABC}(a)] \quad (IV.8)$$

b_{SR} : mesure le changement du à la relaxation structurale (SR), en passant de l'alliage non relaxé à celui relaxé.

$$b_{SR} = 4[\varepsilon_{ABC}(a) - \varepsilon_{ABC}(a_{eq})] \quad (IV.9)$$

Dans ces équations ε est le gap énergétique calculé pour les paramètres cristallins et les structures atomiques indiqués. Tous les termes dans les équations IV.7-IV.9 sont déterminés séparément à partir d'un calcul auto-cohérent de la structure de bandes. Les résultats obtenus sont listés dans le tableau IV.4.

On constate que pour les trois alliages, les valeurs obtenues des facteurs du "bowing" en utilisant l'approche de Zunger sont légèrement supérieures à celles obtenues par ajustement quadratique. On voit clairement que la contribution b_{VD} est importante dans les alliages $CaS_{1-x}Te_x$ et $CaSe_{1-x}Te_x$, cela est attribué à la différence entre les paramètres cristallins des composés CaS et CaTe dans l'alliage $CaSe_{1-x}Te_x$, et les composés CaSe et CaTe dans l'alliage $CaSe_{1-x}Te_x$.

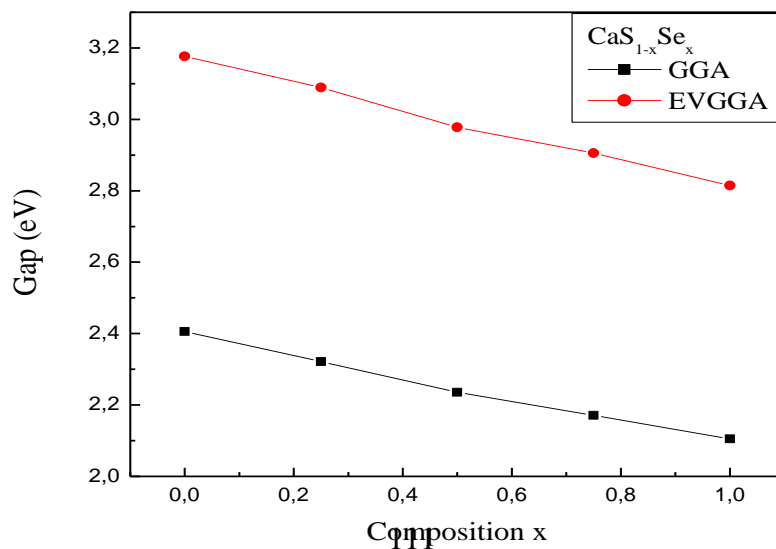
L'effet de transfert de charge est également significatif pour ces deux alliages, celui-ci est du à la différence entre les facteurs d'ionicté des composés binaires CaS ($f_i = 0.43$),

CaTe ($f_i = 0.26$) et CaSe ($f_i = 0.38$) [23]. La faible contribution b_{CE} dans l'alliage $CaS_{1-x}Se_x$ est due au fait que les facteurs d'ionicté des composés CaS et CaSe sont proches. Concernant la contribution de la relaxation structurale, elle a un faible effet pour les trois alliages, ces derniers étant considérés dans une structure ordonnée.

		Nos résultats		Nos résultats	
		Approche de Zunger		Ajustement quadratique	
		GGA	EVGGA	GGA	EVGGA
$CaS_{1-x}Te_x$	b_{VD}	0.518	0.646		
	b_{CE}	0.388	0.452		
	b_{SR}	-0.204	-0.040		

	b	0.702	1.058	0.573	0.824
CaSe _{1-x} Te _x	b _{VD}	0.218	0.328		
	b _{CE}	0.192	0.380		
	b _{SR}	-0.108	-0.264		
	b	0.302	0.444	0.246	0.36
CaS _{1-x} Se _x	b _{VD}	0.052	0.100		
	b _{CE}	0.068	0.001		
	b _{SR}	-0.040	-0.028		
	b	0.080	0.073	0.066	0.037

Tableau IV.4: Paramètres du désordre b (bowing) des alliages CaS_{1-x}Te_x, CaSe_{1-x}Te_x et CaS_{1-x}Se_x Calculés par la méthode de Zunger et par un ajustement quadratique.



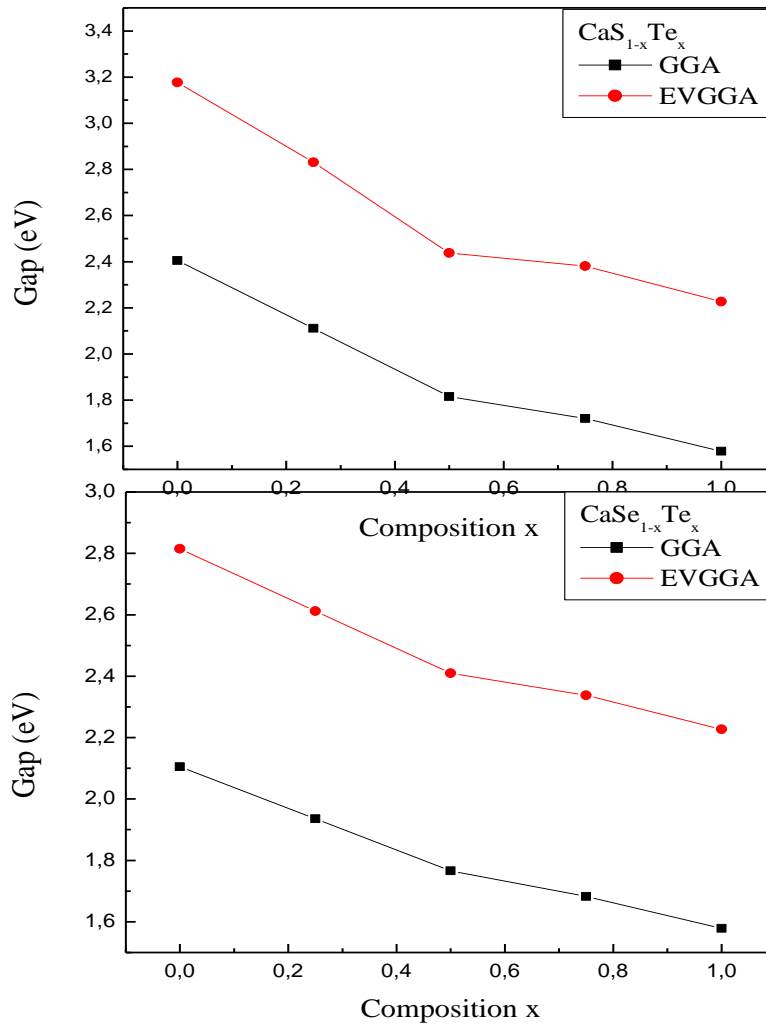


Figure IV.6 : Variation des gaps énergétiques des alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ en fonction de la concentration x en utilisant la GGA et l'EVGGA.

IV.4. Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques des solides a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [24]. Ces propriétés sont liées à la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. En effet, la fonction diélectrique s'écrit:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

La partie imaginaire ε_2 est obtenue directement à partir de la structure électronique, tandis que la partie réelle de la fonction diélectrique ε_1 est déduite de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramers- Kronig [25]. La détermination de ces grandeurs nous permet de calculer les principales grandeurs optiques. La constante diélectrique ε ainsi que l'indice de réfraction n sont très importants dans l'étude des propriétés optiques et électriques des matériaux. La connaissance de l'indice de réfraction est essentielle pour l'élaboration des structures des dispositifs d'optoélectronique. Il représente un aspect physique fondamental dans la caractérisation optique et électronique des semi-conducteurs. Il mesure la transparence d'un semi-conducteur soumis à une radiation incidente Dans cette partie de notre travail, on s'est intéressé à étudier les variations des grandeurs statiques (constante diélectrique $\varepsilon(0)$ et indice de réfraction $n(0)$) en fonction de la concentration. L'indice de réfraction $n(\omega)$ est donné en fonction des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique par:

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.10})$$

Pour des faibles fréquences ($\omega=0$); on obtient:

$$n(0) = \varepsilon^{1/2}(0) \quad (\text{IV.11})$$

Dans cette étude en plus de la méthode FP-LAPW, nous avons utilisé des modèles empiriques qui nous permettent de calculer l'indice de réfraction. Sachant que l'indice de réfraction des matériaux solides est fortement lié à leurs gaps énergétiques, plusieurs approches empiriques ont été envisagées pour corréler le gap énergétique des semi-conducteurs à leur indice de réfraction. Les modèles suivants sont utilisés:

Chapitre IV

Etude des alliages ternaires

1- La formule de Moss [26] basée sur le modèle atomique:

$$E_g n^4 = k \quad (\text{IV.12})$$

où E_g est le gap énergétique du matériau et k une constante est égale à 108 eV.

2- La relation de Ravindra et ses collaborateurs [27]:

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (\text{IV.13})$$

où

$$\alpha = 4.084 \text{ et } \beta = -0.62 \text{ eV}^{-1}$$

3- La relation empirique de Herve et Vandamme [28] donnée par:

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (\text{IV.14})$$

Avec: $A = 13.6 \text{ eV}$ et $B = 3.4 \text{ eV}$.

Dans ces relations, l'indice de réfraction est indépendant de la température et d'énergie du photon incident.

Dans le tableau IV.5, nous reportons les valeurs calculées de l'indice de réfraction des alliages considérés pour différentes concentrations x , obtenues à partir de la méthode FP-LAPW et les modèles utilisés. Les données théoriques et expérimentales disponibles sont incluses également dans ce tableau afin de les confronter à nos résultats. On constate que les valeurs de l'indice de réfraction obtenues pour les composés binaires c'est-à-dire pour les concentrations 0 et 1, concordent mieux avec les valeurs expérimentales que celles déterminées par les modèles empiriques.

La variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition pour les trois alliages est montrée sur la figure IV.7. L'indice de réfraction augmente d'une façon monotone sur toute la gamme de concentrations allant de 0 à 1. D'autre part, on sait que le gap décroît avec l'augmentation de la concentration x Fig. IV.6, ceci nous amène à conclure que les matériaux possédant un faible gap énergétique ont des indices de réfraction élevés Cette tendance est généralement adoptée par la plus part des alliages semi conducteurs III-V [24]. Au vu de cette variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration, un comportement non linéaire est observé pour tous les alliages et dans tous les modèles utilisés, il résulte de l'effet du désordre dans ces alliages. Afin de déterminer l'écart à la linéarité (Paramètre de bowing),

Chapitre IV

Etude des alliages ternaires

les courbes obtenues ont été ajustées à l'aide d'une fonction quadratique. Les expressions suivantes ont été déterminées:

$$CaS_{1-x}Te_x \Rightarrow \begin{cases} n_1(x) = 2.579 + 0.425x - 0.137x^2 \text{ (relation 4.12)} \\ n_2(x) = 2.589 + 0.847x - 0.343x^2 \text{ (relation 4.13)} \\ n_3(x) = 2.539 + 0.573x - 0.217x^2 \text{ (relation 4.14)} \\ n_4(x) = 2.299 + 0.216x + 0.041x^2 \text{ (FP - LAPW)} \end{cases} \quad (\text{IV.15})$$

$$CaSe_{1-x}Te_x \Rightarrow \begin{cases} n_1(x) = 2.669 + 0.268x - 0.068x^2 \text{ (relation 4.12)} \\ n_2(x) = 2.770 + 0.488x - 0.160x^2 \text{ (relation 4.13)} \\ n_3(x) = 2.658 + 0.331x - 0.091x^2 \text{ (relation 4.14)} \\ n_4(x) = 2.322 - 0.065x + 0.303x \text{ (FP - LAPW)} \end{cases} \quad (IV.16)$$

$$CaSe_{1-x}Te_x \Rightarrow \begin{cases} n_1(x) = 2.581 + 0.111x - 0.023x^2 \text{ (relation 4.12)} \\ n_2(x) = 2.590 + 0.214x - 0.034x^2 \text{ (relation 4.13)} \\ n_3(x) = 2.539 + 0.143x - 0.023x^2 \text{ (relation 4.14)} \\ n_4(x) = 2.290 + 0.026x + 0.002x^2 \text{ (FP - LAPW)} \end{cases} \quad (IV.17)$$

	x	Relation (IV.12)	Relation (IV.13)	Relation (IV.14)	Méthode FP-LAPW	Experience [29]
CaS _{1-x} Te _x	0	2.58	2.59	2.54	2.291	2.05
	0.25	2.67	2.77	2.66	2.371	
	0.5	2.77	2.95	2.79	2.423	
	0.75	2.81	3.01	2.83	2.463	
	1	2.87	3.10	2.90	2.567	
CaSe _{1-x} Te _x	0	2.67	2.77	2.66	2.318	2.09
	0.25	2.73	2.88	2.73	2.332	
	0.5	2.79	2.98	2.81	2.372	
	0.75	2.83	3.04	2.85	2.429	
	1	2.87	3.10	2.90	2.567	
CaS _{1-x} Se _x	0	2.58	2.59	2.54	2.291	2.05
	0.25	2.61	2.64	2.57	2.294	
	0.5	2.63	2.69	2.61	2.306	
	0.75	2.65	2.73	2.63	2.310	
	1	2.67	2.77	2.66	2.318	

Tableau IV.5: Indices de réfraction des alliages CaS_{1-x}Te_x, CaSe_{1-x}Te_x et CaS_{1-x}Se_x pour différentes concentrations x.

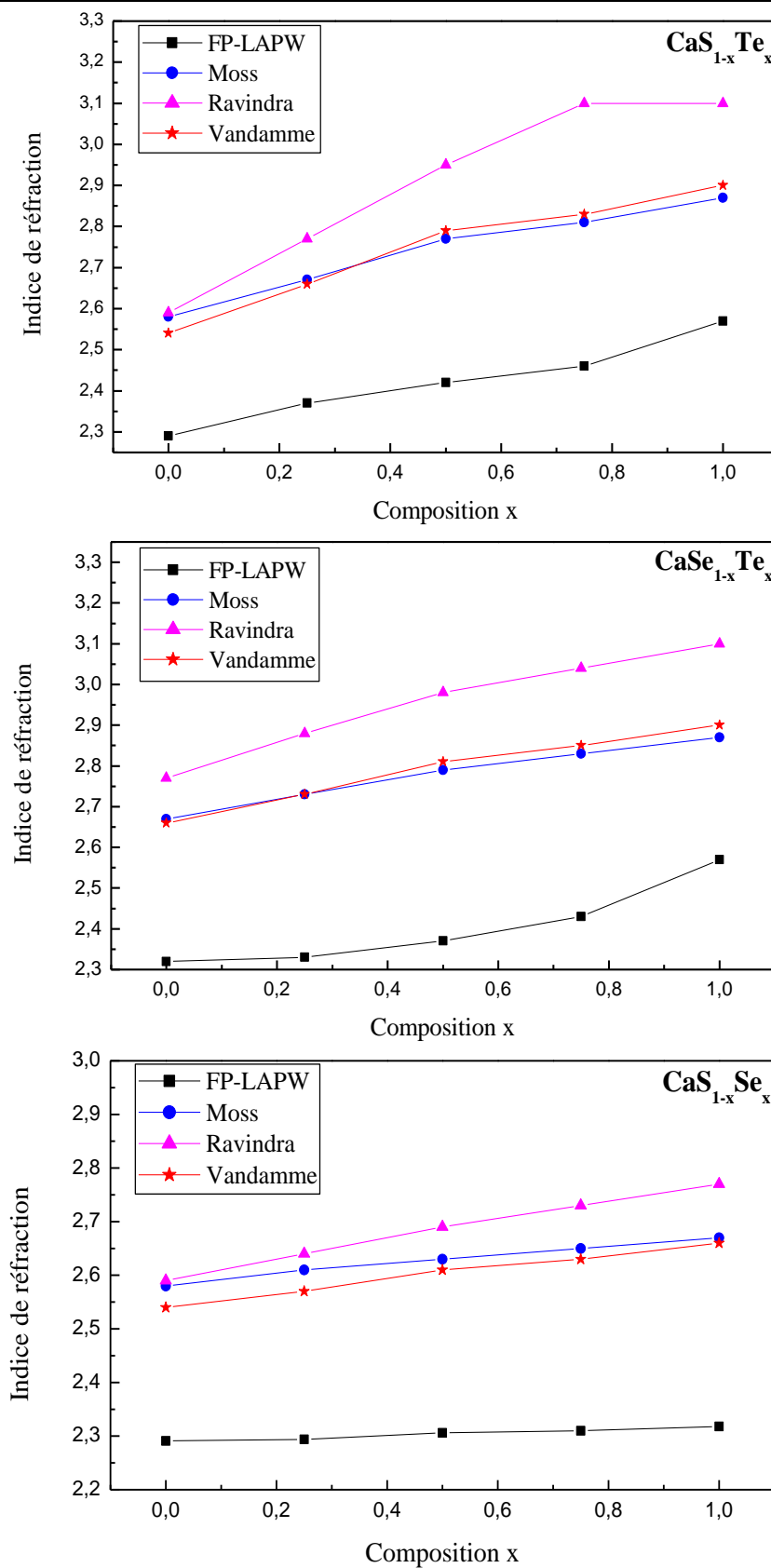


Figure IV.7: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration pour $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$

On note que: $n_1(x)$, $n_2(x)$ et $n_3(x)$ représentent les indices de réfraction calculés par les relations (4.12) - (4.14) respectivement et $n_4(x)$ est celui déterminé par la méthode FP-LAPW. On constate un faible paramètre de désordre pour les alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$ lorsque la méthode FP-LAPW est utilisée.

La constante diélectrique est estimée en utilisant l'expression (4.11), les valeurs obtenues sont mentionnées dans le Tableau IV.6. D'après ces résultats, on voit clairement que les valeurs obtenues pour la constante diélectrique à partir de la méthode FP-LAPW sont en assez bon accord avec celles déterminées expérimentalement. Globalement, la dépendance de la fonction diélectrique des alliages avec la concentration a le même comportement que celui de l'indice de réfraction; ceci n'est pas surprenant puisque la constante diélectrique se déduit directement de l'indice de réfraction à partir de la relation (5.17). En ajustant les courbes donnant la variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie à l'aide d'une fonction quadratique, les expressions suivantes sont obtenues:

$$\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_1(x) = 6.644 + 2.254x - 0.686x^2 \text{ (relation 4.12)} \\ \varepsilon_2(x) = 6.690 + 4.610x - 1.726x^2 \text{ (relation 4.13)} \\ \varepsilon_3(x) = 6.442 + 2.980x - 1.040x^2 \text{ (relation 4.14)} \\ \varepsilon_4(x) = 5.274 + 0.874x + 0.366x^2 \text{ (FP - LAPW)} \end{cases} \quad (\text{IV.18})$$

$$\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_1(x) = 7.118 + 1.462x - 0.354x^2 \text{ (relation 4.12)} \\ \varepsilon_2(x) = 7.668 + 2.766x - 0.834x^2 \text{ (relation 4.13)} \\ \varepsilon_3(x) = 7.062 + 1.786x - 0.446x^2 \text{ (relation 4.14)} \\ \varepsilon_4(x) = 5.426 - 0.550x + 1.634x^2 \text{ (FP - LAPW)} \end{cases} \quad (\text{IV.19})$$

$$\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_1(x) = 6.656 + 0.586x - 0.126x^2 \text{ (realtion 4.12)} \\ \varepsilon_2(x) = 6.697 + 1.120x - 0.148x^2 \text{ (relation 4.13)} \\ \varepsilon_3(x) = 6.445 + 0.723x - 0.103x^2 \text{ (relation 4.14)} \\ \varepsilon_4(x) = 5.251 + 0.052x + 0.091x^2 \text{ (FP - LAPW)} \end{cases} \quad (\text{IV.20})$$

où $\varepsilon_1(x)$, $\varepsilon_2(x)$, $\varepsilon_3(x)$ et $\varepsilon_4(x)$ sont les constantes diélectriques estimées à partir des indices de réfraction correspondants $n_1(x)$, $n_2(x)$, $n_3(x)$ et $n_4(x)$ respectivement, pour une valeur donnée de x .

	x	Nos résultats				Autres Calculs [30]	Expérience [31]
		ε_1 (relation IV.12)	ε_2 (relation IV.13)	ε_3 (relation IV.14)	ε_4 (FP- LAPW)		
CaS _{1-x} Te _x	0	6.65	6.70	6.45	5.25	5.38	4.24
	0.25	7.13	7.67	7.07	5.54		
	0.5	7.67	8.70	7.78	5.87		
	0.75	7.89	9.06	8.00	6.02		
	1	8.23	9.61	8.41	6.56	7.05	-
CaSe _{1-x} Te _x	0	7.12	7.67	7.07	5.40	5.99	4.58
	0.25	7.45	8.29	7.45	5.42		
	0.5	7.78	8.88	7.89	5.63		
	0.75	8.00	9.24	8.12	5.81		
	1	8.23	9.61	8.41	6.56	7.05	-
CaS _{1-x} Se _x	0	6.65	6.70	6.45	5.25	5.38	4.24
	0.25	6.81	6.96	6.60	5.27		
	0.5	6.91	7.23	6.81	5.31		
	0.75	7.02	7.45	6.91	5.33		
	1	7.12	7.67	7.07	5.40	5.99	4.58

Tableau IV.6: Constantes diélectriques des alliages CaS_{1-x}Te_x, CaSe_{1-x}Te_x et CaS_{1-x}Se_x pour différentes concentrations x.

IV.5. Propriétés thermodynamiques

Dans cette partie, on a effectué une étude théorique des propriétés thermodynamiques des alliages CaS_{1-x}Te_x, CaSe_{1-x}Te_x et CaS_{1-x}Se_x en appliquant une approche ab initio. L'énergie libre de Gibbs ΔG_m est calculée afin d'accéder au diagramme de phase température-concentration (T-x) et ainsi obtenir la température critique de stabilité de l'alliage. Les détails de calcul sont donnés dans les références [32-34] L'énergie libre de Gibbs pour un mélange est exprimée par:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{IV.21})$$

où

$$\Delta H_m = \Omega x(1-x) \quad (IV.22)$$

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (IV.23)$$

ΔH_m et ΔS_m représentent l'enthalpie et l'entropie du mélange, respectivement; Ω est le paramètre d'interaction, il dépend du matériau, R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue. L'enthalpie d'un alliage AB_xC_{1-x} est obtenue à partir des énergies totales calculées lors du dernier cycle auto cohérent, elle est donnée comme suit:

$$\Delta H_m = E_{AB_xC_{1-x}} - xE_{AB} - (1-x)E_{AC} \quad (IV.24)$$

$E_{AB_xC_{1-x}}$, E_{AB} et E_{AC} sont respectivement les énergies de l'alliage AB_xC_{1-x} et les composés binaires AB et AC. En déterminant ΔH_m , on calcule le paramètre d'interaction (Ω) en fonction de la concentration. La figure IV.8 nous montre que le paramètre d'interaction diminue d'une manière presque linéaire avec la croissance de la concentration x . En effectuant un ajustement linéaire de la courbe de $\Omega(x)$, on obtient les expressions suivantes:

$$CaS_{1-x}Te_x \Rightarrow \Omega(kcal / mol) = -4.023x + 12.345 \quad (IV.25)$$

$$CaSe_{1-x}Te_x \Rightarrow \Omega(kcal / mol) = -1.098x + 4.544 \quad (IV.26)$$

$$CaS_{1-x}Se_x \Rightarrow \Omega(kcal / mol) = -0.324x + 1.580 \quad (IV.27)$$

Les valeurs moyennes de $\Omega(x)$, obtenues à partir de ces équations pour les alliages $CaS_{1-x}Te_x$, $CaSe_{1-x}Te_x$ et $CaS_{1-x}Se_x$ sont 10.334, 3.993 et 1.418 kcal/mol, respectivement. La grande valeur de Ω pour l'alliage $CaS_{1-x}Te_x$ suggère une haute température de stabilité pour cet alliage. Ensuite on calcule l'énergie de Gibbs en utilisant les équations (IV.21). L'énergie libre de Gibbs à différentes concentrations est utilisée pour déterminer le diagramme de phase T-x, lequel montre les régions stable, instable et métastable de l'alliage. A une température inférieure à la température critique T_C , On détermine la courbe binodale pour les températures vérifiant la relation $\partial(\Delta G_m) / \partial x = 0$, tandis que la courbe spinodale est celle où $\partial^2(\Delta G_m) / \partial x^2 = 0$.

La figure IV.9 représente le diagramme de phase calculé pour les trois alliages considérés.

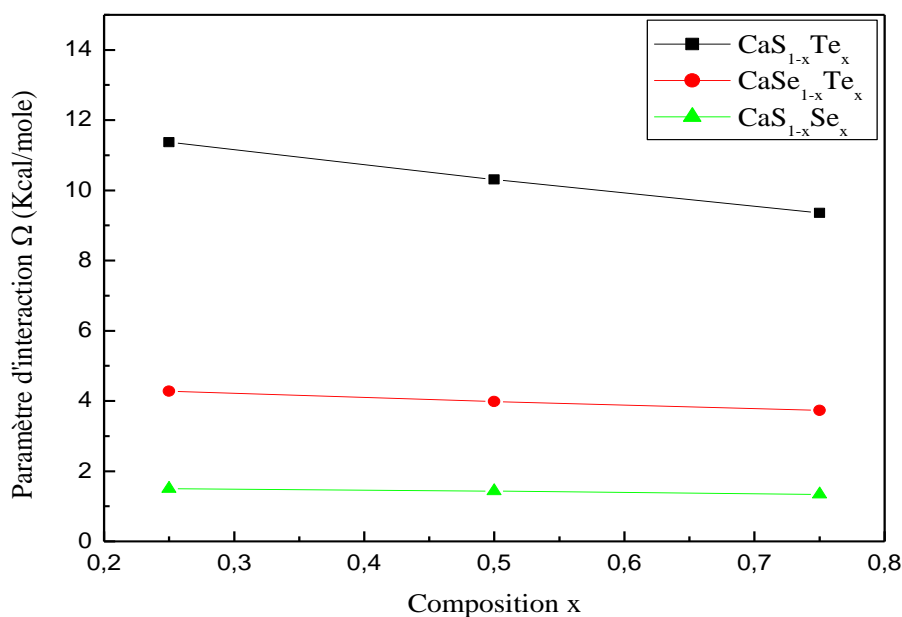


Figure IV.8: Variation du paramètre d'interaction Ω des alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ en fonction de la concentration

On constate une température critique de 2603, 1003 et 357 K pour les alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ respectivement. La courbe spinodale dans le diagramme de phase marque la limite de solubilité d'équilibre (gap de miscibilité). La symétrie observée dans le diagramme de phase est due à l'utilisation de valeurs moyennes de $\Omega(x)$. Pour les températures et compositions au dessus de la courbe spinodale, un alliage homogène est prédit. Pour les températures et compositions comprises entre les courbes binodale et spinodale, l'alliage peut exister dans une phase métastable. D'après nos résultats, on remarque que les alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sont stables à haute température, par contre l'alliage $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ est stable à basse température. Vu le manque de données publiées sur ces propriétés, nos résultats servent de références pour de futurs travaux expérimentaux ou théoriques sur ces matériaux.

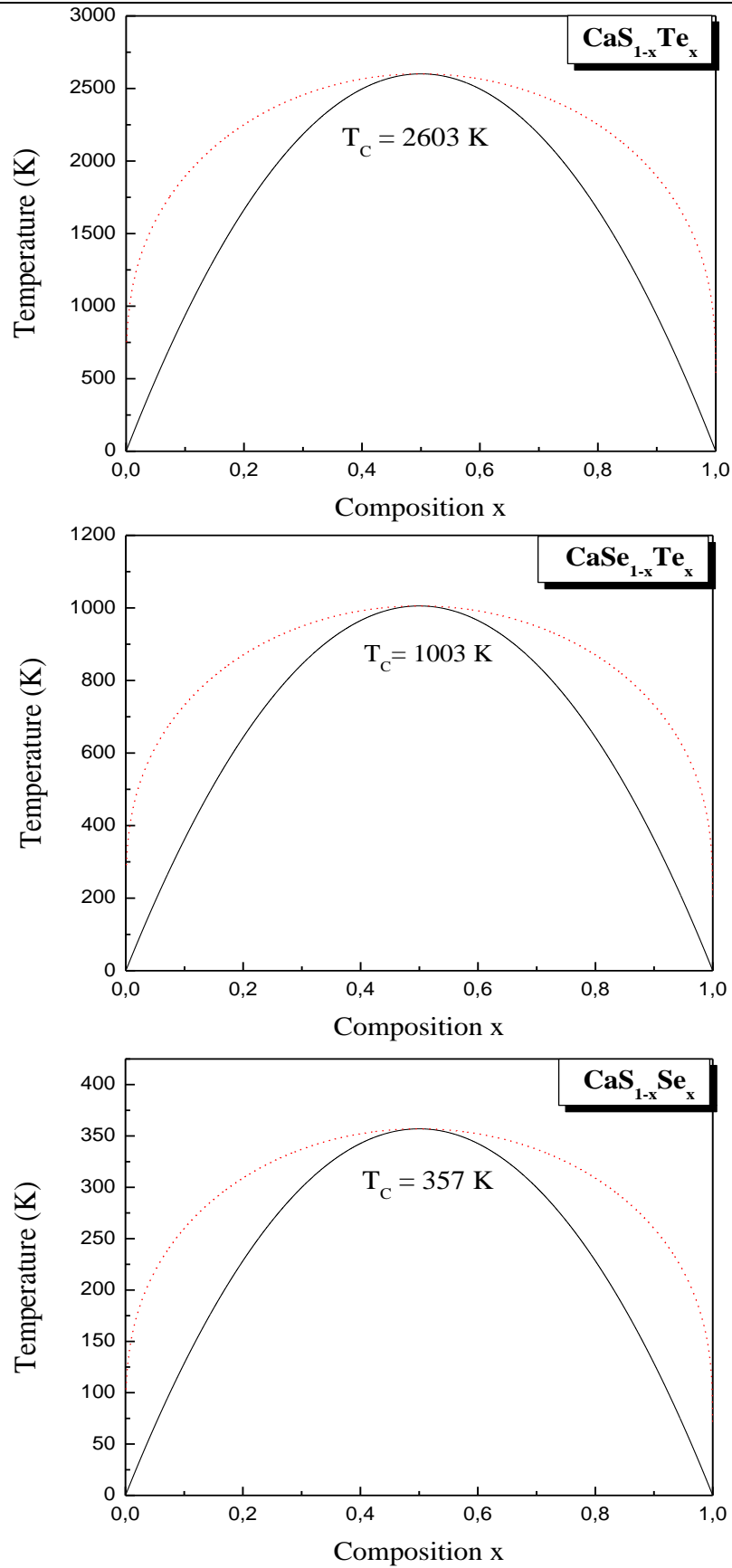


Figure IV.9: Diagramme de phase T-x des alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$.

References

- [1] C. Jain, J.R. Willis, R. Bulloch, *Adv. Phys.* 39, 127 (1990).
- [2] G.P. Srivastava, J.L. Martins and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 31, 2561 (1985).
- [3] J.E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 34, 5992 (1986).
- [4] S-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 42, 9622 (1990).
- [5] S-H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 43, 1662 (1991).
- [6] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [7] L. Vegard, *Z Phys.* 5, 17 (1921)
- [8] J. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard, G. Landwehr, *Appl. Phys. Lett.* 97 (1996).
- [9] F. Elhaj hassan, *Phys. Stat. Sol (b)* 242, 909 (2005).
- [10] H. Luo, R.G. Greene, K.G. Handehari, T. Li, A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 50, 16232 (1994).
- [11] P. Cartona, P. Masri, *J. Phys.: Condens. Matter* 10, 8947 (1998).
- [12] F. Marinelli, A. Lichanot, *Chem. Phys. Lett.* 367, 430 (2003).
- [13] G.K. Straub, W.A. Harrison, *Phys. Rev. B* 39, 10325 (1989).
- [14] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, N. Bouarissa, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 4083 (2005).
- [15] Y. Kaneko, T. Koda, *J. Cryst. Growth* 86, 72 (1998).
- [16] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafs, *Physica B* 371, 12 (2006).
- [17] I.B. Shameem Banu, G. Kalpana, B. Palanivel, P. Shenbagaraman, M. Rajagonalan, M. Yusuf, *Int. J. Mod. Phys. B* 12, 1709 (1998).
- [18] Z. Charifi, H. Baaziz, N. Bouarissa, *Int. J. Mod. Phys. B* 18, 137 (2004).
- [19] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh, *Mater. Sci. Eng. B* 121, 170 (2005).
- [20] J. Van Vechten, T.K. Bergstresser, *Phys. Rev. Lett.* 31, 3351 (1970).
- [21] G.P. Srivastava, J.L. Martins and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 31, 2561 (1985).
- [22] S-H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 43, 1662 (1991).
- [23] J. Van Vechten, T.K. Bergstresser, *Phys. Rev. Lett.* 31, 3351 (1970).
- [24]. S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61, 4869 (1987).
- [25] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Berlin: Springer-Verlag, 233 (1999).
- [26] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, *Phys. Stat. Sol. (b)* 10, 715 (1980).

- [27] N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol. (b)* 93, 155 (1979).
- [28] J.P.L. Herve, L.K.J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35, 609 (1994).
- [29] R.R. Reddy, Y. Nazeer Aharnmed, P.Abdul Azeem, K. Rama Gopal, B. Sasikala Devi, T.V.R. RaoDefence, *Science Journal*, Vol. 53, No. 3, 239 (2003).
- [30] M. Dadsetani, H. Doosti, *Comput. Mat. Sci.* 45, 315 (2009).
- [31] M. E. Lines. *Phys. Rev. B* 41, 3372 (1990).
- [32] R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, Wiley, New York, 1961.
- [33] L.G. Ferreira, S.H.Wei, J.E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 40, 3197 (1999).
- [34] L.K. Teles, J. Furthmuller, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 62 2475 (2000).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et optiques des composés CaS, CaSe et CaTe et les alliages formés à base de ces composés.

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW); laquelle est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation, les approximations de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisée (GGA) ont été utilisées. Pour les propriétés les propriétés électroniques, l'approximation d'Engel-Vosko EVGGA a été également appliquée.

Les propriétés structurales à l'équilibre déterminées pour ces composés sont en bon accord avec celles calculées par d'autres méthodes théoriques. La confrontation de nos résultats avec ceux de l'expérimental a révélé et a confirmé que:

Le paramètre du réseau est sous-estimé par la (LDA) et sur-estimé par la (GGA). Un comportement inverse vis avis de ces deux approximations est observé pour le module de compressibilité B.

L'étude des propriétés électroniques des composés binaires révèle la présence d'un gap fondamental suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$. Les états responsables de l'apparition des bandes d'énergie ont été identifiés en calculant les densités d'états totales et partielles de ces composés.

Concernant les propriétés optiques de ces composés, plusieurs grandeurs ont été calculées. Nous avons décelé à partir des schémas de bandes les différentes transitions optiques responsables de l'apparition des différentes structures sur la courbe de la partie imaginaire de la constante diélectrique.

La deuxième étape de notre travail a été consacrée à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages ternaires $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$. L'étude des propriétés structurales des alliages et en particulier l'évolution du paramètre cristallin en fonction de la concentration a montré une déviation par rapport à la loi

de Vegard, ces déviations sont attribuée aux différences entre les paramètres de réseaux des composés binaires parents formant ces alliages. Ce même comportement à été observé pour le module de compressibilité, on remarque une déviation de ce dernier par rapport à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD).

L'étude des propriétés électroniques de ces alliages a révélé une variation non linéaire du gap énergétiques en fonction de la concentration qui est traduit par un facteur de désordre «bowing» l'origine de celui-ci a été expliqué par l'approche de Zunger.

Concernant les propriétés optiques, nous avons également utilisé des modèles de calcul empiriques afin d'enrichir notre étude. Des résultats intéressants ont été obtenus. Enfin, l'étude des propriétés thermodynamiques a montré que les alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Te}_x$ et $\text{CaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sont stables à haute température, par contre l'alliage $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ est stable à basse température.

