



N° d'ordre :

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

Université de M'sila
Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

Djaidja Fawzia

THEME

Titre

**Calcul de premier principe des propriétés électroniques de CdSe
et CdTe sous pression**

Soutenue le : **18/06/2014**

Devant le jury composé de :

IBRIR Miloud

Prof Univ. de M'sila

Président

SAIB Salima

MCA Univ. de M'sila

Rapporteur

FERAHTIA Samia

MCB Univ. de M'sila

Examineur

Promotion Juin 2014

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à M . Salima SAIB, Maître de Conférences à la Faculté physique, qui a suivi et dirigé d'une façon continue mes travaux de recherche, pour la confiance qu'il m'a témoignée, pour la patience et la gentillesse qu'il a manifestées à mon égard, pour son encouragement et son soutien moral. Je lui exprime ma profonde gratitude pour son effort à organiser la soutenance de ma mémoire avec un Jury d'experts.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Mioud Ibrir et Madame : Ferahtia Samia de participation .

Enfin, j'exprime toute ma gratitude à ceux qui, de près ou de loin, chacun à sa manière, ont contribué de mémoire .

DÉDICACE

Ce mémoire constitue un travail de longue haleine, nombreux sont ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, à son accomplissement et je tiens à leur témoigner ma gratitude.

Je le dédie à mes parents, je leur adresse une pensée au long de mon cursus scolaire et universitaire et grâce à eux une grande partie de ma confiance existe.

Mes dédicaces s'adressent également à tous mes chers frères

Sommaire

Introduction générale	02
------------------------------------	-----------

Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

I. Introduction	06
I.1. Equation de Schrödinger	06
I.2. Approximation de Born-Oppenheimer	07
I.3. Approximation de Hartree-Fock	08
I.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	10
I.4.1. L'approche de Thomas-Fermi	10
I.4.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	11
I.4.3. Les équations de Kohn- Sham	13
I.5. L'approximation de la densité locale (LDA)	14
I.6. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	16
I.7. L'auto-cohérence dans les calculs	16

Chapitre II: La méthode de Pseudo potentiel et des ondes planes (PP-PW)

II. Introduction	19
II.1. Le concept du pseudo-potentiel	19
II.1.1. Théorème de Bloch	20
II.1.2. Une base d'onde plane et sa troncature	21
II.1.3. L'approximation du cœur gelé	22
II.1.4. A propos de l'approximation du pseudo-potentiel	22
II.1.5. Approche du pseudo potentiel	23

II.1.6. Pseudo potentiel à norme conservée.....	25
---	----

Chapitre III: Propriétés structurales de CdSe et CdTe

III.1 . Détails de calcul.....	30
III.2 .Les Propriétés Structurales.....	31

Chapitre IV: Propriétés électronique du CDs et CdTe à pression nulle

IV. Introduction	38
IV.1 Structure des bandes d'énergie	38
IV.2 La densité d'états électronique	42
IV.3 La densité de charge	46
IV.4 Facteur d'ionicté	48

Chapitre V: Effet de la pression hydrostatique sur structure de band et densité d'étas

V.1. Etude de la structure de bandes des composés binaires sous pression.....	50
V.2. La densité d'états électronique sous pression	54
Conclusion générale	59

RESUME

REFERENCES

Tables des illustrations

(figures et tableaux)

Tables des illustrations

Table des figures:

Figure (I.1) : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	17
Figure (II-1) : Représentation du pseudo-potentiel dans l'espace réel	24
Figure (II-2) : Représentation du pseudo-potentiel dans l'espace réciproque.....	26
Figure (III-1) : Crystal structure of the zinc-blende CdX (X=Se/Te).....	30
Figure (III-2) : Test de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) Cdse et Cdte.....	32
Figure(III-3) : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux $E = f$ (kpoints) Cdse et Cdte.....	33
Figure. (III-4). La variation de l'énergie totale en fonction du volume du binaire Cdse et Cdte dans l'approximation : LDA.....	34
Figure(IV-1) : Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs	38
Figure(IV-2) : Première zone de Brillouin de la structure CFC avec la représentation des points et lignes de haute symétrie.....	39
Figure(IV-3) : Structure de bande d'énergie du : A -gap indirect et B -gap direct	42
Figure(IV-4) : DOS des électrons de Cdse.....	43
Figure(IV-5) : densité d'états partielle de Cdse dans la phase zinc-blende obtenue par LDA	44

Figure(IV-6) : DOS des électrons de CdT	44
Figure(IV-7) : densité d'états partielle de Cdte dans la phase zinc-blende obtenue par LDA...	45
Figures (IV-8) : la densité de charge de Cdse dans la direction [110].....	47
Figures(IV-9) : la densité de charge de Cdte dans la direction [110].....	47
Figure(IV-10) : Densité de charge de valence de Cdse et Cdte calculée par LDA selon la direction[111] dans la phase zinc-blende	48
Figure (V-1) : Variation du paramètre du réseau en fonction de la pression hydrostatique du composé Cdse et Cdte.....	50
Figure(V-2) : Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression des composés semi-conducteurs CdSe et Cdte.....	52
Figure (V-3) : Structures de bandes électroniques des composés : Cdse et Cdte à la pression normale et sous pression de 5 GPa.....	54
Figure (V-4) : DOS des électrons de Cdse.....	55
Figure(V-5) densité d'états partielle de Cdte dans la phase zinc-blende obtenue par LDA.....	57

-Table des tableaux:

Tableau (III-1) : Paramètre du réseau a_0 (Å), module de compression B_0 (GPa), sa dérivée B'_0 et l'énergie totale minimale E_{\min} (eV).	35
Tableau (IV.1) : gaps énergétiques , pour la structure zinc blende de Cdse etCdte, calculés et comparés avec d'autres calculés, toutes les énergies sont en eV.	40
Tableau (V-1) : Les coefficients de pression linéaires calculés aux points de hautes symétries Γ, X et L pour les composés semi-conducteurs Cdse et Cdte. $\alpha(\text{eV.GPa}^{-1})$	51

Tableau (V-2) :Gaps d'énergies calculés du composé CdSe zinc-blende aux différentes pressions, de zéro à 5 GPa. **53**

Tableau (V-3) :Gaps d'énergies calculés du composé CdTe zinc-blende aux différentes pressions, de zéro à 5 GPa **53**

Introduction

Générale

Introduction Générale :

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et La prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En plus La technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux Artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques, couches minces fabriquées plusieurs techniques de la croissance des couches cristallines [1].

Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se Présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale [1].

Les implications de certains modèles ne peuvent pas être vérifiées, l'expérience étant impossible ou imprécise. La simulation devient alors un outil incontournable. Inversement, l'étude expérimentale de certains systèmes conduit à des modélisations complexes dont l'analyse devient impossible. La simulation permet alors de calculer des quantités mesurables

Expérimentalement et de valider ou non le modèle. L'étude théorique et expérimentale des matériaux bénéficie, depuis peu, de l'apport précieux de la physique numérique, qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux. Qu'il s'agisse de tester les modèles théoriques, de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience, la simulation numérique crée une « troisième voie » d'approche des problèmes.

Les méthodes **Ab-initio** [3] ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces méthodes de calcul Ab-initio sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où

l'expérience est presque impossible à réaliser, voire même dangereuse, destructive ou polluante.

L'objectif essence de ce modeste travail est d'étudier les propriétés structurales et électroniques du semi-conducteur appelé CdSe et CdTe.

Les composés de séléniure de cadmium (CdSe) et tellure de cadmium (CdTe) appartiennent au groupe (II-VI) dans le tableau périodique. Ils sont des semi-conducteurs et ils sont utilisés dans l'industrie moderne comme le domaine de l'électronique, l'énergie solaire. Dans les conditions normales la phase zinc-blende pour les composés CdSe et CdTe. Où CdSe est le matériau le plus étudié dans le domaine des nanostructures à cause de ces propriétés, et les possibilités de son utilisation dans les diodes laser [54], nano-détecteur [55], et les étiquettes biologiques [56]. Récemment Alivisatos et al. Ont démontré que les nano-bâtonnets de CdSe peuvent avoir une polarité luminescente jusqu'à 100%

Pour pouvoir expliquer les propriétés des semi-conducteurs, nous avons, après avoir résolu l'équation de Schrödinger, déterminé les énergies et les fonctions d'ondes. Les valeurs des énergies ont été utilisées pour la détermination de la structure de bandes des composés semi-conducteurs, tandis que les coefficients des fonctions d'ondes ont été pour le calcul de la densité de charge.

La connaissance des densités de charge dans les solides revêt un intérêt primordial et fondamental en sciences des matériaux. Elle nous renseigne sur la nature de la liaison cristalline.

Dans ce manuscrit nous avons effectué une étude théorique basée sur la théorie de DFT impliquée dans le code ABINIT. Pour réaliser notre travail nous avons proposé un plan constitué, en plus de cette introduction, cinq chapitres et d'une conclusion finale.

Dans le premier chapitre : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT.

Dans le deuxième chapitre : La méthode de Pseudo potentiel et des ondes planes (PP.PW).

Le troisième chapitre : propriétés structurales des CdSe et CdTe.

Dans le quatrième chapitre : propriétés électronique de CdSe et CdTe à la pression nulle.

Le cinquième chapitre: présente l'effet de pression sur les propriétés électronique.

Travail de recherche, cette thèse est terminée par une conclusion générale.

CHAPITRE : I

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I. Introduction

Les calculs quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles dans l'étude des différentes propriétés des systèmes atomiques. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux (les systèmes atomiques) constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques ab initio:

Les méthodes issues du cadre Hartree-Fock (HF), dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à n électrons, nécessite la connaissance de la fonction d'onde poly électronique $\Psi(1,2,\dots,n)$.

Les méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), basées sur des approximations différentes dites aussi des méthodes ab initio, font intervenir seulement les paramètres physiques fondamentaux et ne contient aucun paramètre empirique où s'est imposée ces dernières années en physico-chimie des matériaux, comme un outil de modélisation. L'avantage d'une méthode ab initio, réside dans le fait qu'elle peut être l'outil prépondérant de la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible, voire même dangereuse ou destructive. Beaucoup plus elle peut servir pour traiter un grand nombre d'atomes, ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines d'atomes et pourrait atteindre une centaine de milliers d'atomes dans les prochaines années à venir, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises[1].

I.1.Équation de Schrödinger

En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation théorique de base qui décrit toutes les interactions de l'ensemble de noyaux et des électrons au sein d'un corps cristallin [1], donnée par :

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

Où E : est l'énergie totale du système et $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$ est la fonction d'onde, et H est l'Hamiltonien de ce système. Pour un système ayant N noyaux et n électrons.

L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{I.2})$$

Où : m : est la masse de l'électron.

r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j .

M_k : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre le noyau k et le noyau l

Z_k, Z_l : Les nombres atomiques des noyaux

D'une façon condensée, H_s s'écrit.

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + T_N + V_{NN} \quad (\text{I.3})$$

Où T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} : est l'énergie d'interaction électron-électron.

V_{eN} : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

V_{NN} : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Les unités utilisées sont des unités atomiques; l'unité de longueur est le Bohr (en a_0)

$a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$, $m_e = 1$, $\hbar = 1$, et $4\pi\epsilon_0 = 1$.

L'équation de **Schrödinger (I.1)** contient $3(Z+1)N$ variables, N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1 cm^3 d'un solide cristallin près de $5 \cdot 10^{22}$ atomes, en posant $Z=14$, le nombre des variables sera égale $2 \cdot 10^{24} \approx 10^{24}$ [2]. Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. La mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant à un grand nombre de particules. La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction implique l'emploi des approximations.

I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, les physiciens Born et Oppenheimer [3] ont publiés une méthode théorique simplifiée pour calculer les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde d'une molécule qui ont été avant des tâches lourdes à effectuer. Cette approche nommée souvent l'approximation adiabatique [3] est fondée sur le fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celles des noyaux déplacent plus rapidement que ces dernières. En autre terme, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux, leur comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible déplacement. Donc, nous pouvons éliminer le terme T_N , et nous considérons que

V_{NN} est constante et considéré comme l'origine d'énergie. Ce qui permet de réécrire l'équation (I-3) sous la forme:

$$H^e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{I.4})$$

Alors

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{1}{r_{ik}} \quad (\text{I.5})$$

On a donc réduit la complexité du problème à celui du comportement des électrons. Mais la solution de l'équation (I.3) reste toujours difficile à cause de l'interaction d'un nombre élevé d'électrons entre eux-mêmes V_{ee} . Le développement d'autres approximations s'avère indispensable pour résoudre ce problème [1].

I.3. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock

Historiquement, la première solution approchée de l'équation (I-3) est obtenue par Hartree en 1928. En faisant que les électrons ne ressentent qu'un potentiel moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins. Cette approximation réduit le problème de N électrons en interaction à un système d'électron unique [1], L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I.6})$$

$$\text{Ava } H_i = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + u_i(\vec{r}_i) + \mu_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.7})$$

$$\text{Tel que } u_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{I.8})$$

L'énergie potentielle de l'électron i dans les champs de tous les noyaux k.

$$\mu_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.9})$$

C'est le champ effectif de Hartree

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{I.10})$$

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.11})$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{I.12})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (\text{I.13})$$

L'équation (I-12) est bien une solution de l'équation (I-11). En 1930 **Fock** [4] a montré que la fonction d'onde de **Hartree** viole le principe d'exclusion de **Pauli** parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques.

L'approximation de **Hartree-Fock** [4-5] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de **Schrödinger**. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de **Hartree** comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de **Hartree** est l'échange et la corrélation [1].

L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie

$$\Psi(\vec{r}_1; \dots; \vec{r}_a; \dots; \vec{r}_b; \dots; \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1; \dots; \vec{r}_b; \dots; \vec{r}_a; \dots; \vec{r}_N) \quad (\text{I.14})$$

Hartree, **Fock** et **Slater** [4] ont montré que la fonction d'onde antisymétrique de **Hartree** Ψ s'écrit sous la forme d'un déterminant de **Slater** et vérifie le principe de **Pauli**.

$$\begin{aligned} \psi &= \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.15}) \end{aligned}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Cette méthode donne de bons résultats numériques, cependant, la différence entre l'énergie exacte et l'énergie fondamentale de **Hartree Fock** peut devenir très grande si l'on augmente la distance entre les noyaux.

Ces équations de **Hartree-Fock** sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la **fonctionnelle de densité (DFT)** est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

La **DFT** fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique [6].

I.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de la densité de probabilité électronique $\rho(\vec{r})$ qui minimise l'énergie du système. C'est en fait une idée ancienne datant principalement aux travaux de Thomas [6] et de Fermi [7] exprimant toute les contributions d'énergie totale (cinétique aussi bien que électrostatique) en termes de la densité électronique, cette approche consiste à subdiviser le système inhomogène en un comportement d'un gaz homogène de densité constante.

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [8] ainsi de Kohn et Sham en 1965 [9] qui ont présenté la meilleure procédure de réalisation de la DFT. Les équations de Kohn-Sham traitent le problème à N corps à l'aide des équations de Schrödinger et le transformé en un problème à un seul corps dans un champ effectif [1], prenant en compte toute les interactions et fournissent une base théorique principal pour le calcul de la structure de bande.

I.4.1. L'approche de Thomas-Fermi

Compte tenu de la théorie de la fonctionnelle de densité tire ses origines du modèle de **Thomas-Fermi**, laquelle considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de **Thomas-Fermi** (1927) [10,7], utilisent l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène considéré comme un ensemble de fermions

indépendants à la température $T=0^\circ\text{K}$ [11] pour construire les même quantité pour le système inhomogène sous cette façon:

$E_\alpha = (4/3)\pi\rho_f^3(r)(1-16)$ Où E_α :représente la densité d'énergie correspondante à la portion α du gaz homogène d'électrons, basant sur un modèle statique afin d'approximer la distribution électronique autour de l'atome.

La théorie de **Thomas-Fermi** considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créée par l'ensemble des noyaux fixes[1].

L'énergie totale du système se constitue par/

- L'énergie cinétique des électrons.
- Leur interaction coulombienne.
- Leur interaction avec noyaux.
- L'énergie d'échange et corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.[1] On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité d'électrons comme:

$$E_c = 3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 \rho^{3/5} / 10m \quad (\text{I.17})$$

I.4.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le but de la théorie de la fonctionnelle de densité **DFT** est de déterminer à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique l'ensemble des propriétés de l'état fondamental d'un système d'un nombre d'électrons fixe, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuelles. Le développement de la **DFT** a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de **Hohenberg et Kohn** (1964) [8]. Les deux auteurs ont démontrés deux théorèmes fondamentaux dont on les énonce de suite :

Théo 01 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $v_{ext}(\vec{r})$ donné. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, $\rho_0[\mathbf{1}]$ comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.18})$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{I.19})$$

T et **U** sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. Au sein de l'approximation de Hartree, les fonctionnelles de la densité électronique s'écrivant comme suit:

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho] \quad (\text{I.20})$$

G[ρ] : Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de **Hartree**. Les fonctionnelles de la densité électronique **F**[ρ] et **G**[ρ] sont valables quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théo 02 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental (principe variationnel). La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min} E(\rho) \quad (\text{I.21})$$

Hohenberg et **Kohn** ont montré que la densité réelle ou vraie de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie **E**[ρ] suivant le principe variationnel, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle [1].

I.4.3. Les équations de Kohn- Sham

Après des efforts, **W. Kohn** et **L.J. Sham** (1965) [9] ont imposés l'idée de remplacer le système en interaction avec un système équivalent isolé (n'est pas en interaction), porté à la même densité que celle de système réel, dans le quelle, on utilise une base de N orbitales. Les auteurs ont pu donc déterminer le terme restant le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange et de corrélation [1].

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de **Schrödinger** d'une manière auto cohérente donnée par [9] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.22})$$

$\Psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$: représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: représente le terme de HARTREE donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{I.23})$$

Le système fictif d'électrons non interagissant plongés dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit :

$$V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{I.24})$$

V_H : Le potentiel de Hartree donnée par $\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$

V_{ext} ou V_{ion} : Le potentiel ionique du au noyau

V_{xc} : Le potentiel d'échange et de corrélation ce potentiel donnée par :

$$V_{xc} = V_c + V_x \quad (\text{I.25})$$

Tel que à partir de la formule de la fonctionnelle de l'énergie exacte $E_e[\rho]$ et l'énergie de **Hartree-Fock** $E_{HF}[\rho]$ on peut résultent l'expression du potentiel d'échange et de corrélation.

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.26})$$

Donc les équations de **kohn -sham** peuvent s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{H}\Psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.27})$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par l'ensemble de tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + v_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{I.28})$$

Les orbitales des **K-S** sont décrites par l'expression suivante :

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

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de bas

C_{ij} : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations **K-S** reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice **Hamiltonienne H** et de chevauchement **S** sont construites, L'équation séculaire est défini comme suit :

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

Vu l'exactitude de la méthode **K-S** ainsi la connaissance exacte de la Fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$, nous pourrions donc imaginer une description exacte de tous les effets physiques de l'interaction électronique, incluant évidemment les effets de corrélation. Cependant, l'utilisation de la **DFT** et les équations de **Kohn-Sham** dans la pratique nécessite l'introduction d'une formule pour $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ et pour cela des approximations ont été imposées [1].

I.5. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue et la plus simple pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} est celle de la densité locale (LDA) ou de la densité de spin locale (LSDA). L'idée de la LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En autre terme, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz inhomogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène. D'autre part, cette approximation fait l'hypothèse d'une fluctuation assez lente de la densité électronique [1].

Donc elle remplace le potentiel d'échange et de corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz d'électron interagit. Cette représentation locale du potentiel d'échange et de corrélation est considérée comme une des descriptions disponibles les plus précises [12]. Le gaz d'électrons est pris avec la même densité que la densité au point calculé pour permettre à ce gaz d'électron d'en donner une expression exacte [13-14].

$$\varepsilon_{XC} = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (I.31)$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho]$: est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons Homogène.

L'efficacité de LDA s'étend même dans le cas où la densité électronique fluctue de manière non négligeable. Le changement lent de la densité de charge sur l'échelle atomique dans le cas d'un gaz homogène d'électron constitue la base de la LDA, c à d.

Chaque région de molécule ressemble réellement à un gaz homogène d'électron [14]. Il est à noter que dans le cas de l'existence des spins polarisés l'énergie d'échange – corrélation de particule magnétique d'un gaz d'électrons homogène sera comme suit :

$$\varepsilon_{XC} = \int \varepsilon_{XC}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (I.32)$$

Où $\int \varepsilon_{XC}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})]$: est l'intégral l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$. En d'autre terme, il est à postuler qu' autour de chaque point r le système réel est remplacé par un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow(\vec{r}) + \rho \downarrow(\vec{r})$. **Ceperley** et **Alder** [14] ont basé sur des techniques Monte Carlo afin de déterminer le terme d'échange et de corrélation d'un tel gaz.

LDA est souvent une approximation très efficace, cependant, elle a certains inconvénients, comme la sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [15-16]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %) . mais peut devenir importante quand les liaisons de types **Van der Waals** sont mises en jeu[1].

I.6. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La plupart des corrections de LDA utilisées prennent naissance de l'idée dont consiste à tenir compte des variations locales de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ à travers son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ fournisse une augmentation considérable de l'exactitude des énergies et des structures prévues. D'autres approches ont été proposées pour apporter de l'amélioration la LDA (approximation de la densité locale), elles visent soit à améliorer la description d'échange et de corrélation ou donner une meilleure description du quasi particule[1].

En bref, dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), l'énergie d'échange corrélation E_{XC} est une fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I.33})$$

$\nabla\rho(\vec{r})$: exprime le gradient de la densité électronique.

Les travaux de Perdew et ses collaborateurs [17] qui sont appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs. Par exemple pour le Fer la LDA a montré que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique expérimentalement, ils ont observé que le bcc-Fe possède l'état fondamental la plus basse et qui a été confirmé par les calculs ab-initio avec l'utilisation de GGA. Ces travaux montrent que l'approximation GGA fait des améliorations importantes obtenus par rapport à ceux des LDA [1].

I.7. L'auto-cohérence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de **KS** pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Les états propres sont obtenus par la diagonalisation de l'**Hamiltonien** de **Kohn-Sham**. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **figure (I-1)** On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de **Kohn Sham**, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de **Kohn-Sham**, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape [1], et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho'_{in} + \alpha\rho'_{out} \quad (\text{I.34})$$

i : représente la i^{eme} itération

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci -après.

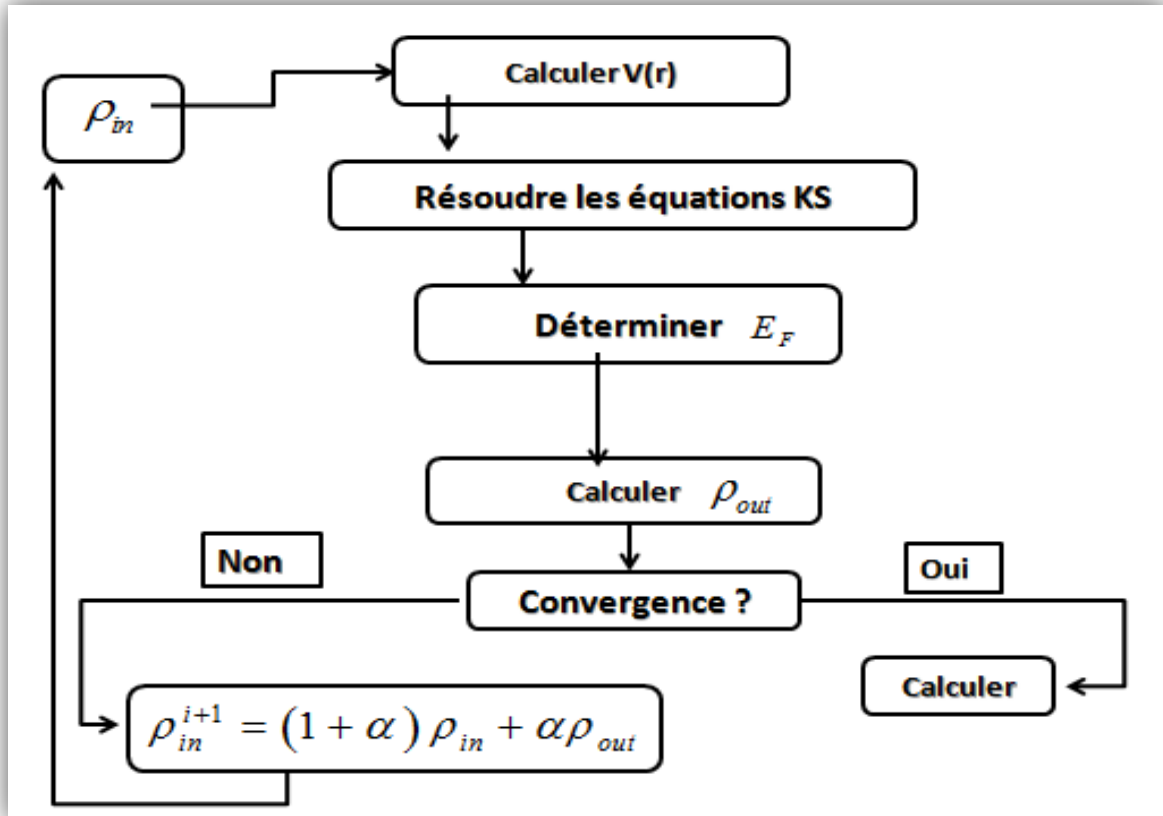


Figure (I -1): Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

CHAPITRE : II

Laméthode de pseudo
potentiel et des ondes (pp-pw)

II. Introduction

La technique du pseudo-potentiel [18, 19,20-21] s'est avérée, depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides.

Le pseudo-potentiel a été introduit pour la première fois par Fermi (1934) pour l'étude des niveaux atomiques observés.

Dans les années qui succédèrent, Hellman [22] a proposé une approximation du pseudo potentiel qui a pu être utilisée dans la détermination du pseudo-potentiel énergétique dans les métaux alcalins.

Plusieurs autres suggestions [23,24-25] ont vu l'apparition dans l'alittérature, des états solides.

Cependant, c'est à partir des années cinquante, que les activités commencèrent à s'accélérer, et la théorie de la matière condensée continua à se développer, à une évaluation rapide jusqu'à présent. Mais ce n'est que vers 1958 que le pseudo-potentiel a été utilisé pour le calcul de la relation de dispersion $E(k)$ et a montré ses capacités pour la prédiction de plusieurs propriétés physiques.

En effet, le concept de base d'un pseudo potentiel (PP) repose sur le remplacement du potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence l'approche (PP) est basé au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudo-potentiel.

Les essais qui ont été effectués sur divers type des matériaux prouve que cette méthode est extrêmement précise, efficace et raisonnablement rapide pour la simulation. Cependant[26], l'augmentation de la taille des atomes d'une part et la localisation des orbitales (caractère induit chez les orbitaux d par exemple) rend les calculs plus en plus coûteux.

II .1. Le concept du pseudo-potentiel

La méthode du pseudo potentiel est basée principalement sur des données expérimentales telles que l'analyse des paramètres cristallins au rayon X, la réflexion et l'absorption des cristaux [27]. Elle ne tient compte de la dépendance énergétique du pseudo

potentiel avec les états du moment angulaire représentant les états du cœur [28]. La plus importante amélioration qui a été faite dans cette dernière décennie, consiste à utiliser le pseudo potentiel ab initio [29] où cette méthode ne demande que le nombre atomique et le paramètre de maille pour générer son pseudo potentiel [30].

Puisque le réseau cristallin est périodique, la connaissance du pseudo-potentiel est nécessaire en certains points spécifiques dans le réseau réciproque [30].

II .1.1. Théorème de Bloch: conséquence de la périodicité du réseau de Bravais

En 1928, **Felix Bloch** [31] a discuté des conséquences de la symétrie du solide sur les calculs de fonctions d'onde. Le problème de l'équation d'un système à une seule particule sans interaction, nécessite un calcul d'une fonction d'onde de chaque électron parmi un nombre infini dans le système, et peut être surmonté en appliquant ce théorème qui implique que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique peut être exprimé dans un ensemble de base d'onde plane. Bloch a eu l'idée d'écrire la fonction d'onde électronique $\Psi_i(\vec{r})$ comme le produit d'une onde plane $\exp(i\vec{k}\vec{r})$ et une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais $u_i(\vec{r})$:

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \text{ Avec } u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.1})$$

Où \vec{k} est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct. La fonction $u_i(\vec{r})$ est écrite sous forme :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (\text{II.2})$$

Où \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque définie par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi \cdot m$ (m est un entier).

Par suite, la fonction d'onde peut être mise sous forme :

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{G}+\vec{k}} \exp(i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

Dans la pratique on ne peut pas travailler avec un ensemble de base infini (II.3), il faut limiter cette dernière, cela est simple pour les ondes planes par la limitation de l'ensemble de vecteur \vec{K} avec la condition $|\vec{K}| < \vec{K}_{max}$. Cette dernière, correspond à une sphère de rayon \vec{K}_{max} centrée à l'origine de l'espace réciproque et signifie que tous les vecteurs à

l'intérieur de cette sphère sont inclus dans l'ensemble de base. Où l'énergie associée au vecteur \vec{K}_{max} est une énergie spécifique nommée l'énergie de coupure (cut-off energy) donnée par l'expression suivante [1] :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad (II.4)$$

II.1.2 Une base d'onde plane et sa troncature

Suite au théorème de **Bloch**, la fonction d'onde en chaque point \mathbf{k} peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{i,\vec{k},\vec{G}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [32].

En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "**cut-off energy**" E_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique.

En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul. La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente.

Deuxièmement, le fait que les orbitales de **Kohn-Sham** doivent être orthogonales entre elles, induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement importants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "**Frozen core** approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode du pseudo potentiel.

II.1.3. L'approximation du cœur gelé

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : **c'est l'approximation du cœur gelé** [33].

Avec cette approximation, le traitement des électrons de cœur est considéré comme résolu, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

II.1.4. A propos de l'approximation du pseudo-potentiel

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique.

Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides. Cette approximation est dite "frozen core approximation" ou l'approximation du cœur gelé [34].

Il est donc jugé utile de remplacer le vrai potentiel ionique du cœur par un potentiel ionique effectif "pseudo potentiel" auquel est associé une fonction d'onde adoucie (sans nœuds).

Pratiquement, on cherche un opérateur qui reproduit les résultats (forme et énergie des orbitales) d'un calcul précis dans lequel tous les électrons sont traités explicitement [1].

L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence, permettant un gain important dans les ressources informatiques du calcul [35].

Il existe trois types de pseudo potentiel qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Le pseudo potentiel à norme conservée introduit par Humman et al [36-37].
- Le pseudo potentiel "Dual-space Gaussien" introduit par Goedecker et al [38].
- Le pseudo potentiel Ultra –doux introduit par Vanderbilt [39].

L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduite, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit c.à.d. seuls les électrons de valence sont pris en compte [35,34,40]. Beaucoup plus, Avec cette approximation, le problème de traiter les électrons de cœur est considéré comme résolu, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités sur un pied d'égalité, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

L'emploi du pseudo-potentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé un succès considérable ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide [1].

II.1.5. Approche du pseudo potentiel

L'idée de base de l'approche du **pseudo-potentiel** est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudo-potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

Dans cette approche les fonctions d'onde $\Psi(\vec{r})$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(\vec{r})$, voir **figure** (I-1).

L'égalité $\Psi^{ps}(\vec{r}) = \Psi(\vec{r})$ est imposé à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi^{ps}(\vec{r})$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [35]. Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire.

La forme du pseudo potentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [40]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange et de corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo potentiel [35].

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo potentiel seront lisses [35]. La «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel est illustrée sur la figure (II -1).

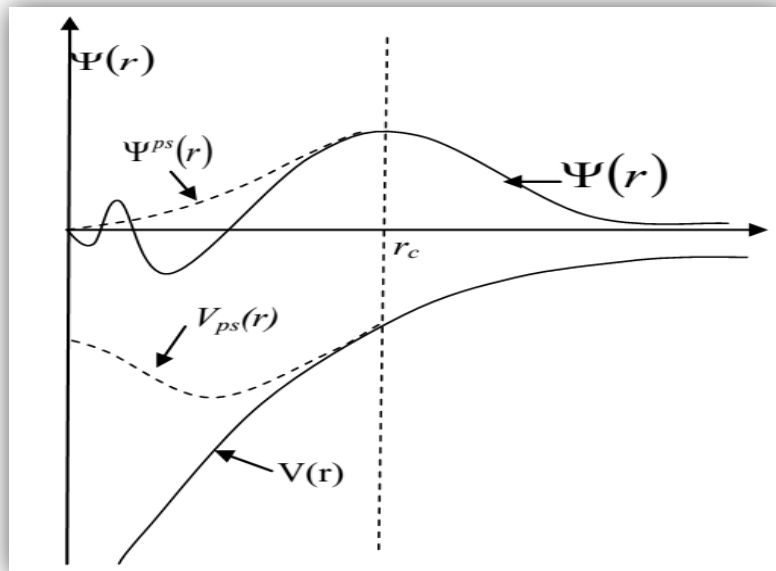


Figure (II.1) : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel réf. [35].

II.1.6 Pseudo potentiel à norme conservé

L'efficacité du pseudo potentiel a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants:

- Le pseudo potentiel doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter le pseudo fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.
- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudo potentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations, ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome, vont être acceptables.
- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

En 1979 **Hamann, Schluter** et **Chiang** (H-S-C) [10] on conduit à une révolution dans ce champ lorsqu'ils ont proposé une méthode d'extraction du pseudo potentiel à partir des principes de base de calcul pour les atomes. La méthode de H-S-C exige à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du pseudo potentiel soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous les électrons, non seulement pour les valeurs propres de valence, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence au-delà de la région de cœur, et que la charge contenue dans la région de cœur doit converger identiquement vers la charge réelle dans cette région ; pour cette raison ce type de pseudo potentiel est dit **à norme conservée**. Cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudo potentiel de grande qualité [24].

Avec le concept de conservation de la norme, le pseudo fonction d'onde est construit de telle sorte qu'elle soit égale à la fonction d'onde et le pseudo potentiel est construit de telle sorte qu'il soit égal au potentiel à l'extérieur du rayon R_C autour de l'atome. A l'intérieur de r_c la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques.

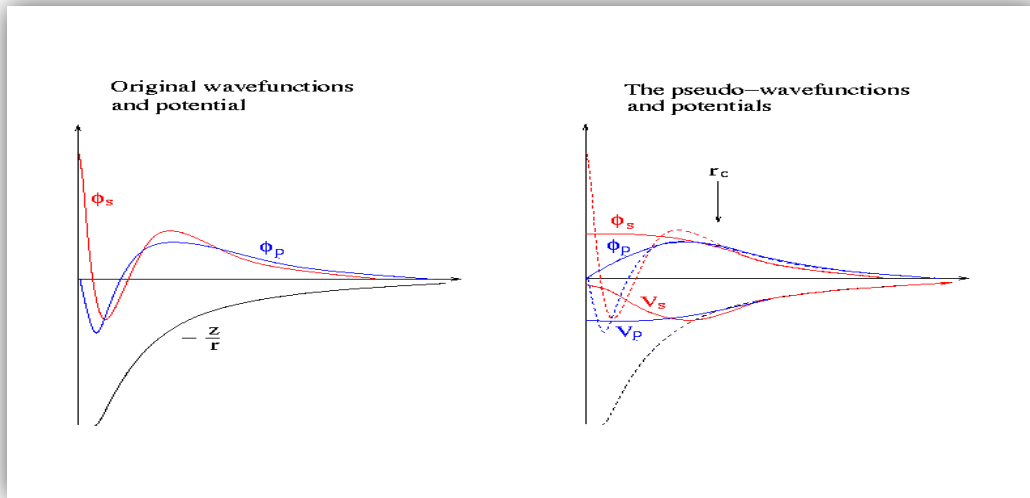


Figure (II-2): Schémas représentant : (à gauche) un potentiel (AE), les fonctions d'onde de l'état s et p correspondantes ; (à droite) le pseudo potentiels correspondant à chaque état ainsi que les pseudo-fonctions d'onde respectives. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo-fonctions d'onde se rejoignent est désigné par r_c .

✓ Energie totale

Dans l'étude physique d'un système, que ce soit d'un point de vue classique ou quantique, l'énergie totale est une grandeur essentielle. En physique des solides, cette grandeur joue un rôle très important car elle permet, lorsqu'elle est connue, de déduire toutes les propriétés structurales du solide étudié, par exemple le paramètre cristallin, le module de rigidité, les transitions de phase. Mais le calcul de cette grandeur physique est d'une extrême complexité liée au grand nombre d'électrons constituant le solide. Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes approximatives ont été utilisées, mais nous n'en avons étudié qu'une seule: celle qui combine la DFT à la méthode des pseudos potentiels avec une base d'ondes planes (PPW). L'expression de l'énergie totale qui en découle prend une forme très simple quand on utilise le formalisme du réseau réciproque ou de l'espace de Fourier[24].

✓ Echantillonnage de la zone de Brillouin

La première zone de Brillouin peut être décrite par une série de points-k [$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$] dans le réseau réciproque. L'énergie électronique du système résulte de la contribution des énergies des états occupés pour tous les points-k du réseau réciproque.

Dans la limite d'un cristal de taille macroscopique, l'espacement entre les points-k tend \vec{K} vers 0, et la variable \vec{K} est continue. La densité des points dans l'espace réciproque est inversement proportionnelle à la taille de la super maille, c'est à dire, à la taille du cristal étudié. La périodicité due à l'utilisation des conditions cycliques de Born Von-Karman permet alors de le traiter comme un cristal infini. Pour des raisons numériques, on utilise un maillage de la première zone de Brillouin. Cette discrétisation revient à calculer la densité électronique sur un nombre fini et minimal de points-k. On choisit pour cela un nombre de points N_i dans chacune des directions de l'espace réciproque. On génère ainsi $N_1 N_2 N_3$ points K_R . Ceci revient à calculer l'énergie d'un cristal de $N_1 \times N_2 \times N_3$ mailles.

Pour calculer cette énergie, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système.

La précision du calcul peut être alors contrôlée et accrue en augmentant la finesse du maillage. Cependant, cette augmentation de précision se fait au détriment de la vitesse de calcul ; en effet les résultats seront plus précis pour des temps de calcul plus longs (Le nombre de points-k dans une direction de l'espace réciproque étant proportionnel à la taille du côté de la maille réciproque dans la même direction). En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle à celle du réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau ne réciproque l'est et, par conséquent le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k sera donc plus important pour une meilleure intégration de la ZB. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions ; par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre, il faudra deux fois moins de points k [24].

✓ **Calculs ab-initio**

Les calculs sont effectués à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) combinée à la méthode des pseudos potentiels, avec une base d'ondes planes (PPW). Cela est fait à l'aide du calcul auto-cohérent de la fonction réponse à une

perturbation définie par l'application d'un champ électrique ou d'un déplacement d'ions. Dans nos calculs, nous avons utilisé la forme du pseudo potentiel proposée par Hartwigzen-Goedecker- Hutter (HGH) [12].

La forme proposée par Téter et Pade [11] est utilisée pour l'énergie de corrélation d'échange dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA)[24].

L'intégration de la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points-kspéciaux en utilisant la technique de Monkhorst and Pack [12]. Le code de calcul ABINIT [13] est utilisé pour réaliser ces simulations.

✓ **Grandeurs liées à la convergence**

La méthode de calcul de l'Abinit est auto consistante, c'est à dire que la résolution des équations s'effectue de manière itératives jusqu'à ce que les résultats atteignent un résultat qui n'évoluera plus, qui sera considéré comme le résultat final. Les valeurs choisies de certaine grandeur influent fortement sur la convergence du calcul, on peut citer .L'énergie de cut-off qui est l'énergie maximale des ondes planes à prendre en compte pour modéliser la fonction d'onde ; un nombre trop petit d'ondes planes peut se révéler insuffisant a modéliser celle- ci, et un nombre trop grand augmentera considérablement les temps de calcul.

La division en point k de l'espace réciproque, les calculs seront effectués en chacun de ces points k , et un échantillonnage insuffisant de la zone de Brillouin mènera a des résultats mal convergés, a l'inverse un trop grand nombre de points k conduirait a des temps de calculs démesurés.

Dans le cadre de la LDA, le type de paramétrisation utilisée pour modéliser la fonctionnelle d'échange – corrélation [LDA ou GGA] jouera également un rôle.

Dans le cadre des méthodes pseudo potentiel, le choix du pseudo potentiel joue également un grand rôle. La vérification de la convergence des calculs est une étape cruciale en modélisation numérique. Selon la complexité et la taille du système, la convergence peut être plus au moins longue à atteindre[24].

CHAPITRE :III

Propriétés structurale de CdSe
et CdTe

Dans ce chapitre nous allons utiliser la méthode du premier principe : pseudo-potentiel et ondes planes, pour explorer les propriétés de ces semi-conducteurs. La disponibilité de données expérimentales pour ces derniers permettant alors de juger de la précision de nos calculs.

III.1.Détails de calcul

Les composés CdSe et CdTe se cristallisent dans la structure zinc-blende [39] qui est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées. Ces deux réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale le long de la direction [111].

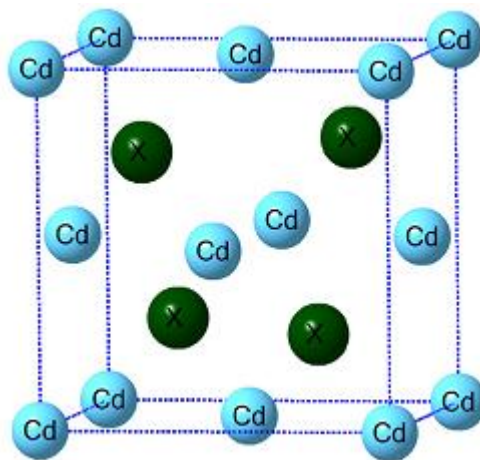


Figure (III-1) : structure zinc-blende CdX (X=Se/Te).

Dans cette structure, la maille conventionnelle est cubique et contient huit atomes occupant les positions suivantes : $(0\ 0\ 0)$; $(0\ 1/2\ 1/2)$; $(1/2\ 0\ 1/2)$; $(1/2\ 1/2\ 0)$; $(1/4\ 1/4\ 1/4)$; $(1/4\ 3/4\ 3/4)$; $(3/4\ 1/4\ 3/4)$; $(3/4\ 3/4\ 1/4)$, l'unité de longueur étant le paramètre de maille a .

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul Abinit[40]. Nous avons utilisé la méthode du pseudo potentiel et ondes planes qui est fondée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans le Cadre de la densité local(LDA) Les électrons de valence des atomes Cd et Se, Te sont respectivement $4d^{10}5s^2$ (2 électrons de valence) et $4s^24p^4$ (6 électrons de valence) et $5s^25p^4$ (6 électrons de valence).

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul et de l'énergie de coupure E_{cut} .

III.2. Les Propriétés Structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques,...).

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisée (GGA)[41].

- Test de convergence

Avant d'exposer nos résultats sur la structure zinc blende de CdSe et CdTe, ses propriétés structurales, électroniques nous allons, tout d'abord, faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations ab initio dans un formalisme DFT + potentiel total. En général, il y a deux ajustements à effectuer :

La taille de la base d'ondes planes par le A titre d'exemple nous montrons sur **la figure (III-2)** la variation de l'énergie totale de CdSe et CdTe en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} . Il apparaît clairement que l'on aboutit à une convergence sur l'énergie totale du système à environ 80 Hartree. Au-delà de cette valeur, l'énergie totale devient quasi constante.

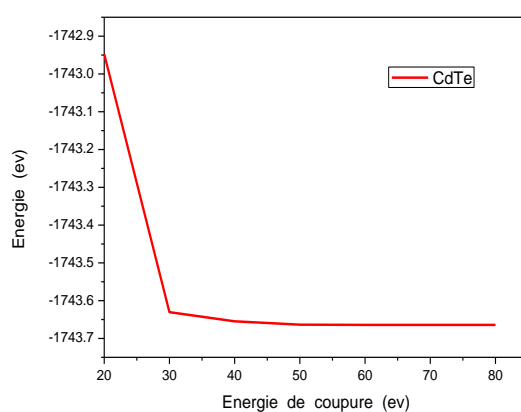
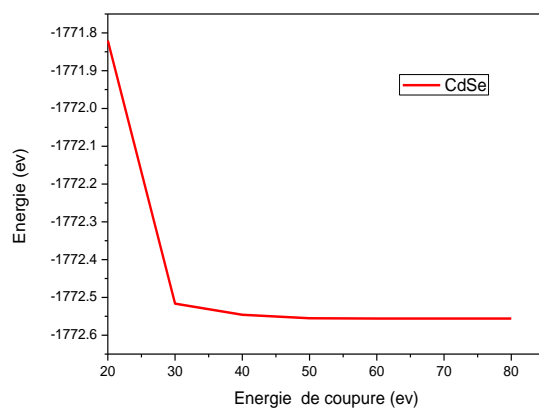


Figure (III-2): Test de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoffenergy)

Pour déterminer le nombre des points spéciaux, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction des points K. La figure (III-3) représente l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux (kpoints).

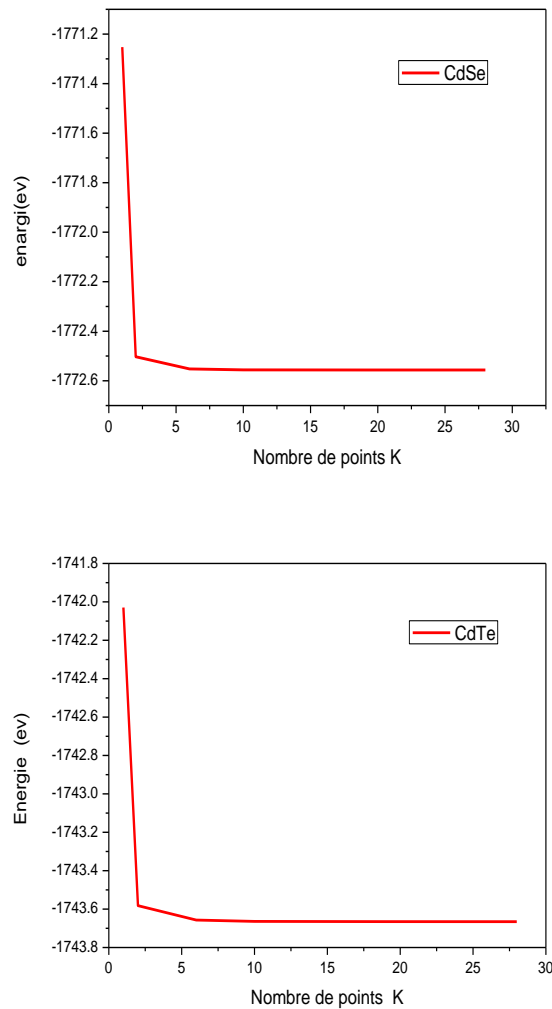


Figure (III-3): Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux

$E = f(\text{points})$

Pour un calcul précis, nous avons choisi pour CdSe et CdTe une grille de $4 \times 4 \times 4$ points, qui sera suffisante pour le reste de nos calculs.

Nous avons effectué à l'aide du code abinitun calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [42] donnée par :

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

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(a)$ et le module de compression B est déterminé par :

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

Dans les figures ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdSe et CdTe dans sa structure zinc-blende.

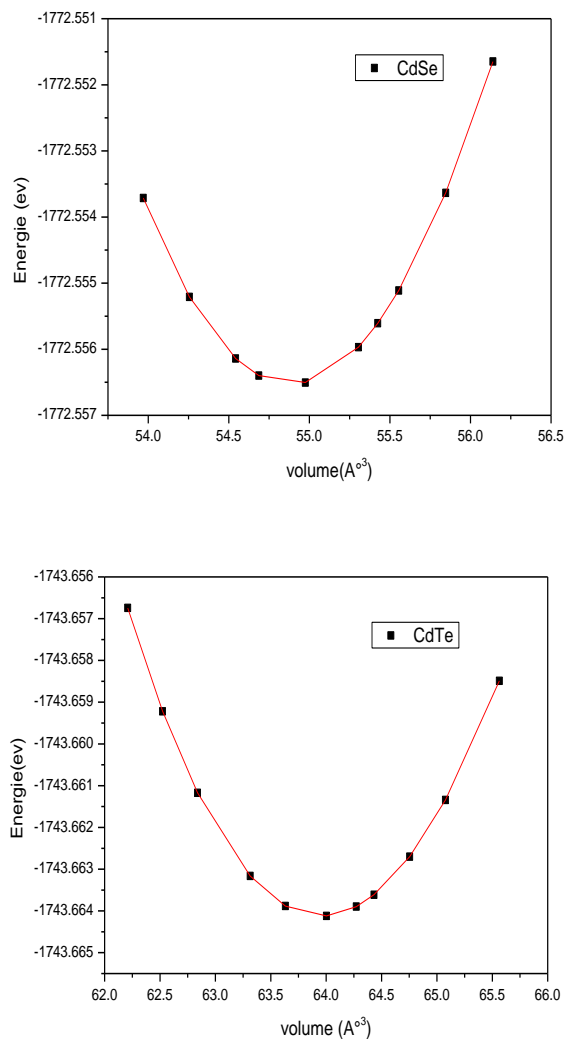


Figure (III-4) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du binaire CdSe et CdTe dans l'approximation : LDA.

Dans le tableau (III-1), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que La constante du réseau, le module de compression et l'énergie totale minimale calculées de façon ab initio en utilisant la LDA. Nous avons aussi inclus dans la table les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison. Nous remarquons, que le paramètres du réseau à l'équilibre obtenus par LDA pour CdSe et CdTe Est en accord par rapport aux données expérimentales disponibles et aux autres résultats théoriques déjà publiés.

Material	Referenc	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0	E_{\min} (eV)
CdSe	Present	6.03264	57.05362	4.72231	-1772.55653
	<i>Theory^b</i>	6.04	59.2	4.67	
	<i>Theory^e</i>	6.05	57.2	4.20	
	Exp ^c	6.05	53		
CdTe	Present	6.34812	47.54	5.00677	-1743.66412
	<i>Theory^a</i>	6.40	52	4.47	
	<i>Theory^e</i>	6.43	46	4.47	
	Exp ^c	6.48	45.5		

Tableau (III-1) : Paramètre du réseau a_0 (Å), module de compression B_0 (GPa), sa dérivée B'_0 , et l'énergie totale minimale E_{\min} (eV).

a_{Refs} [43] ; b_{Refs} [44] ; e_{Refs} [45] . c_{Refs} [46].

La valeur de paramètre de maille de CdSe et (CdTe) calculé est de 0.73% de la valeur expérimentale de la référence [44], et (5.18%) de la valeur expérimentale de la référence [43]. Le petit sou estimation du paramètre de maille est un comportement général de l'approximation LDA. Le paramètre de maille de CdSe est plus petit que celui de CdTe, et cela peut être expliqué de fait que le rayon moyen de l'atome Te, estimé à 0.134 nm est plus grand que celui de l'atome Ce qui est un peu après 0.115 nm.

Le facteur de compressibilité pour CdTe est plus petit que celui de CdSe en accord avec l'expression de Cohen $B=1761d^{-3.5}$ ou d est la distance en angström entre les atomes les plus voisins.

CHAPITRE IV

Propriétés électronique de
CdSe et CdTe a' pression nulle

IV.Introduction :

Le CdSe et CdTe est un matériau promoteur à cause des applications dans les domaines optoélectronique, pour cette raison nous avons essayé d'étudier ses propriétés électroniques.

Les calculs effectués pour les propriétés électroniques sont basés sur un modèle théorique appelé la théorie des bandes. Celui-ci est un modèle quantique en physique du solide, il détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre les propriétés électroniques et optiques [1].

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en des matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

IV.1.Structure des bandes d'énergie

Les électrons d'un atome isolé ont des niveaux d'énergie permis bien définis, mais son comportement dans un réseau cristallin périodique est totalement différent. Si la distance entre les atomes voisins génère une sorte de recouvrement entre les niveaux permis d'atome, cela entraîne une multitude quasi continue d'états autour de chaque niveau permis de l'atome individuel, cet ensemble d'états, très proche entre eux, est plutôt considéré alors comme une bande d'énergie permise, avec une densité d'états associée. Les niveaux d'énergie des électrons de valence et le niveau d'énergie d'ionisation génèrent ainsi deux bandes d'énergies permises particulièrement intéressantes. La bande de valence et la bande de conduction, séparées par une bande dépourvue de niveau permis, nommé bande interdite (figure(IV-1)), la particularité de ces bandes permises de conduction tient au fait que les électrons peuvent circuler librement dans toute la maille cristalline et ainsi génère des courants de conduction électrique [2].

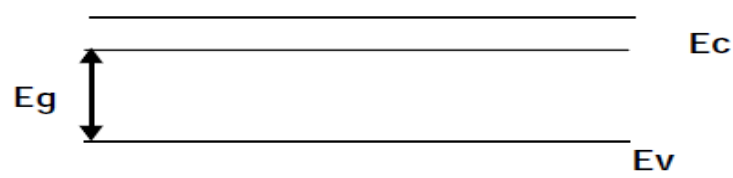


Figure (IV-1) : Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs.

Les structures de bandes présentées ci-après ont été obtenues à l'aide de la méthode PP-PW. Cette méthode de calcul quantique ab-initio est basée sur la méthode de la fonctionnelle de densité, dans l'approximation de la densité locale. Dans cette dernière, la résolution de

l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$ se fait à l'aide d'une fonction d'onde ψ exacte d'un Hamiltonien H approché et d'un système collectif d'électrons.

Nous avons calculé les bandes d'énergies de CdSe et CdTe le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin de la structure blende de zinc. Cet espace réduit des réseaux réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie par exemple : L (1/2, 0,0), Γ (0, 0,0), X (0,1/2,1/2), ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points.

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées (énergie- vecteur d'onde) dans lequel on représente les variations des fréquences de vibration du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde \vec{k} caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique) [2].

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc-blende est cubique centré. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure (IV-2).

Elle présente un centre de symétrie Γ à l'origine ($\vec{k} = 0$) et des axes de symétrie

Il existe : 3 axes équivalents $\langle 100 \rangle$

4 axes équivalents $\langle 111 \rangle$ avec les points correspondants L.

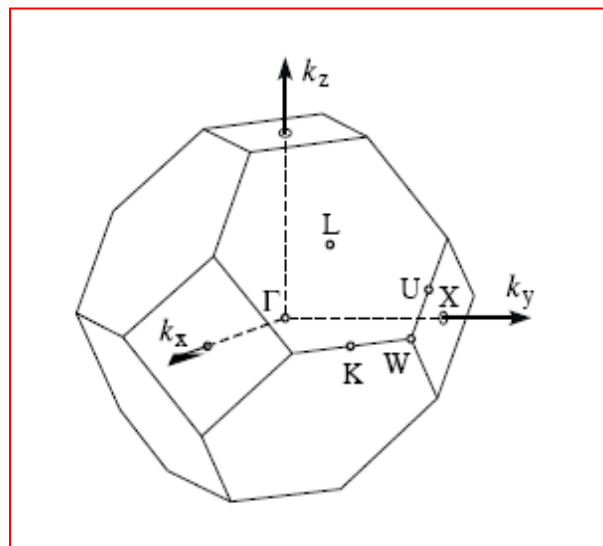


Figure (IV-2): Première zone de Brillouin de la structure CFC avec la représentation des points et lignes de haute symétrie.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap.

Trouvée à avoir une largeur de bande interdite direct avec le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction située au point Γ pour le CdSe et CdTe,

La figure (IV-3) représente les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à l'état fondamental. Les figures sont complétées avec les densités d'états correspondantes (voir figure (IV-4)) obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham (avec GGA) au moyen de la méthode PP-WP pour CdSe et CdTe.

Tous les résultats des importants gaps d'énergies direct et indirect et de la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW : upper valence band width) obtenus à $P=0$ GPa, en utilisant les valeurs optimisées des paramètres de réseau obtenues par la approximation LDA, pour CdSe et CdTe sont rassemblés dans le Tableau (IV.1).

Table(IV.1) : gaps énergétiques, largeur de la bande de valence pour la structure zinc blende de CdSe et CdTe, calculés et comparés avec d'autres calculés, toutes les énergies sont en eV.

composé	P (GPa)	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ (eV)	$E_{\Gamma \rightarrow L}$ (eV)	$E_{\Gamma \rightarrow X}$ (eV)	VBW (eV)
CdSe	0	0.33801	2.1026	2.81643	14.5674
		0.374 ^a	2.193 ^a	2.441 ^a	
		0.50 ^b			
CdTe	0	0.63385	1.32328	1.90168	12.54454
		0.568 ^a	1.659 ^a	2.92 ^a	
		0.60 ^b			

^aRef. [47].

^bRef. [48].

La valeur de gaps d'énergies direct de CdSe calculé est de 3.5% de la valeur expérimentale de la référence [47], et CdTe (3.38%) de la valeur expérimentale de la référence [48]

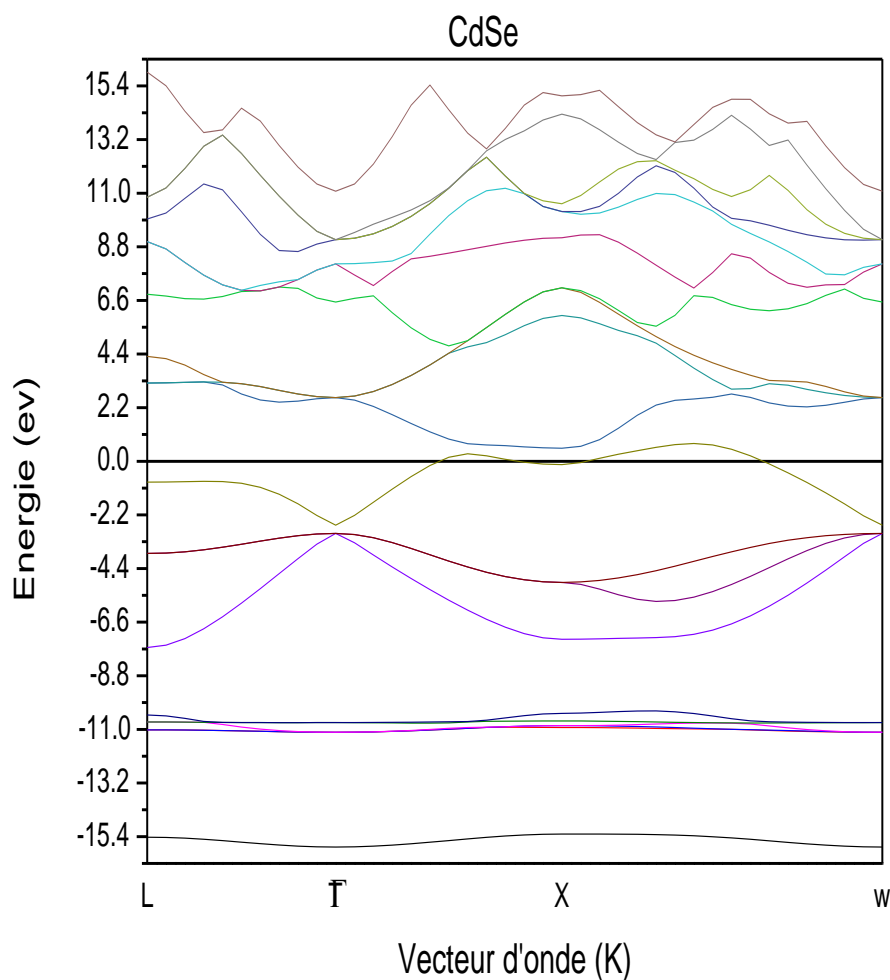
La valeur de gaps d'énergies indirect E_F^I de CdSe calculé est de 8.8% de la valeur expérimentale de la référence [47], et CdTe (3.27%) de la valeur expérimentale de la référence [47].

La valeur du gap fondamental de CdSe obtenu par nos calculs est $E_g = 0.33801 \text{ eV}$.

La valeur du gap fondamental de CdTe obtenu par nos calculs est $E_g = 0.63385 eV$.

Nos résultats obtenus en utilisant la LDA en accord avec les résultats des autres calculs utilisant la même approximation [9]. Ces valeurs de gap sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ceci est normal puisque la LDA sous-estime le gap d'énergie.

l'augmentation de la VBW dans CdSe par rapport à CdTe est compatible avec la tendance générale que l'VBW dans les semi-conducteurs diminue avec l'augmentation du paramètre de maille,



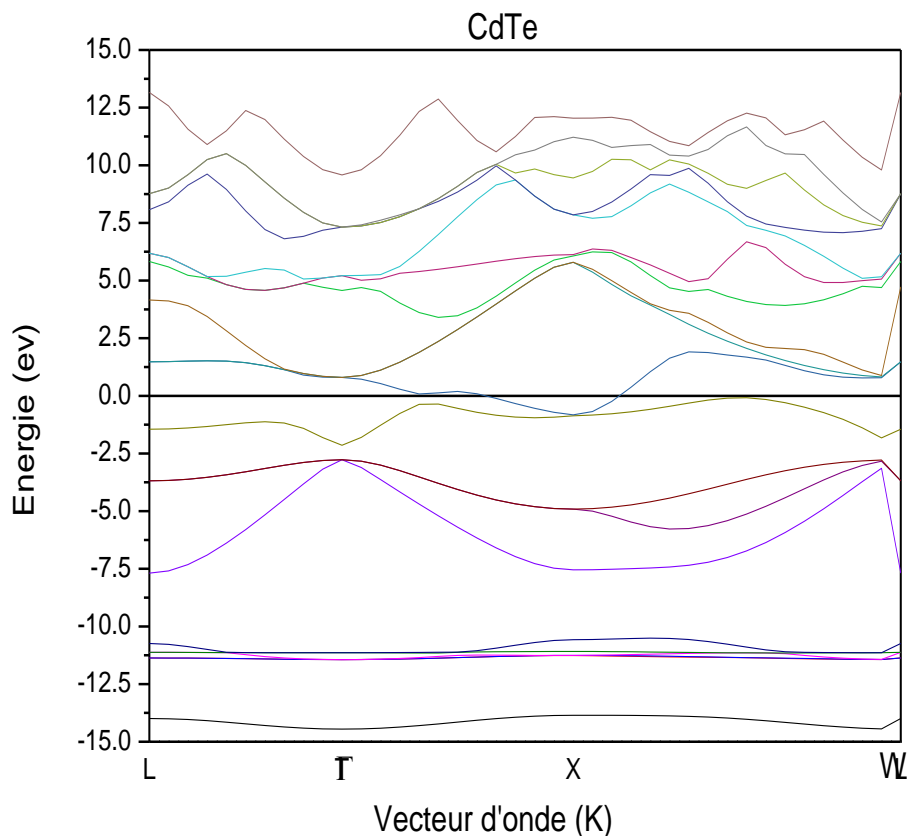


Figure (IV-3) : Structure de bandes de CdSe et CdTe

Notons que les bandes de conduction sont plus dispersées que ceux de la valence, car elles sont plus délocalisées.

IV.2 La densité d'états électronique

Les courbes de densités d'états électroniques (DOS Densité Of States) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi. La densité d'état totale permet, par exemple, d'accéder aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p ou d. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état

partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Ces courbes sont très riches en information et permettent de visualiser facilement les bandes interdites et les contributions de chaque atome à la DOS totale. Elles permettent ainsi d'effectuer des comparaisons entre les matériaux massifs et ceux présentant des défauts.

Les DOS sont calculées à partir des valeurs propres de l'équation Kohn-Sham et s'obtiennent après intégration sur tous les vecteurs "k" de la première zone de Brillouin par la formule suivante [10]:

$$D(\varepsilon) = \sum_i \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(k)) \approx \sum_i \sum_k w(k) \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(k))$$

Où, δ est la fonction de Dirac, ε_i représente les valeurs propres de l'équation Kohn-Sham. (Les valeurs et vecteurs propres n'étant calculés que pour un nombre fini de vecteurs "k"). La solution des équations Kohn-Sham est effectuée pour un maillage dense de points-k. Les densités d'états totale et partielle représentées sur **les figures (IV-4) les figures (IV-5)**.

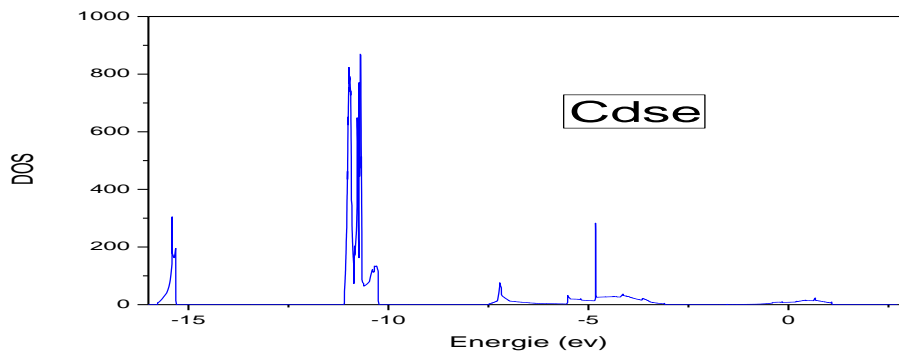
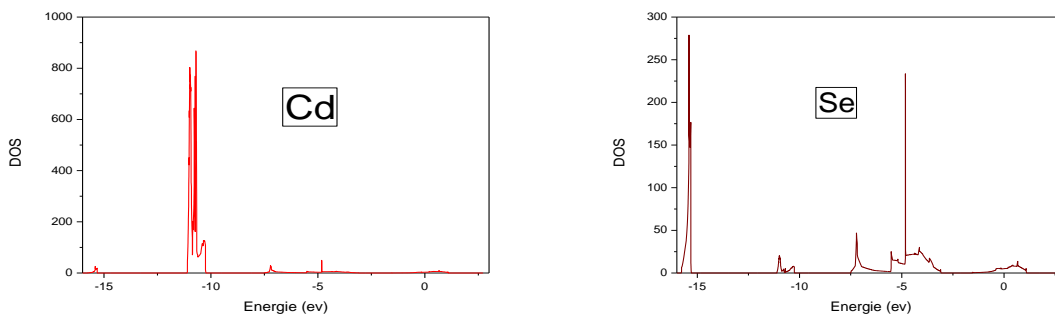


Figure (IV-4): DOS des électrons CdSe.



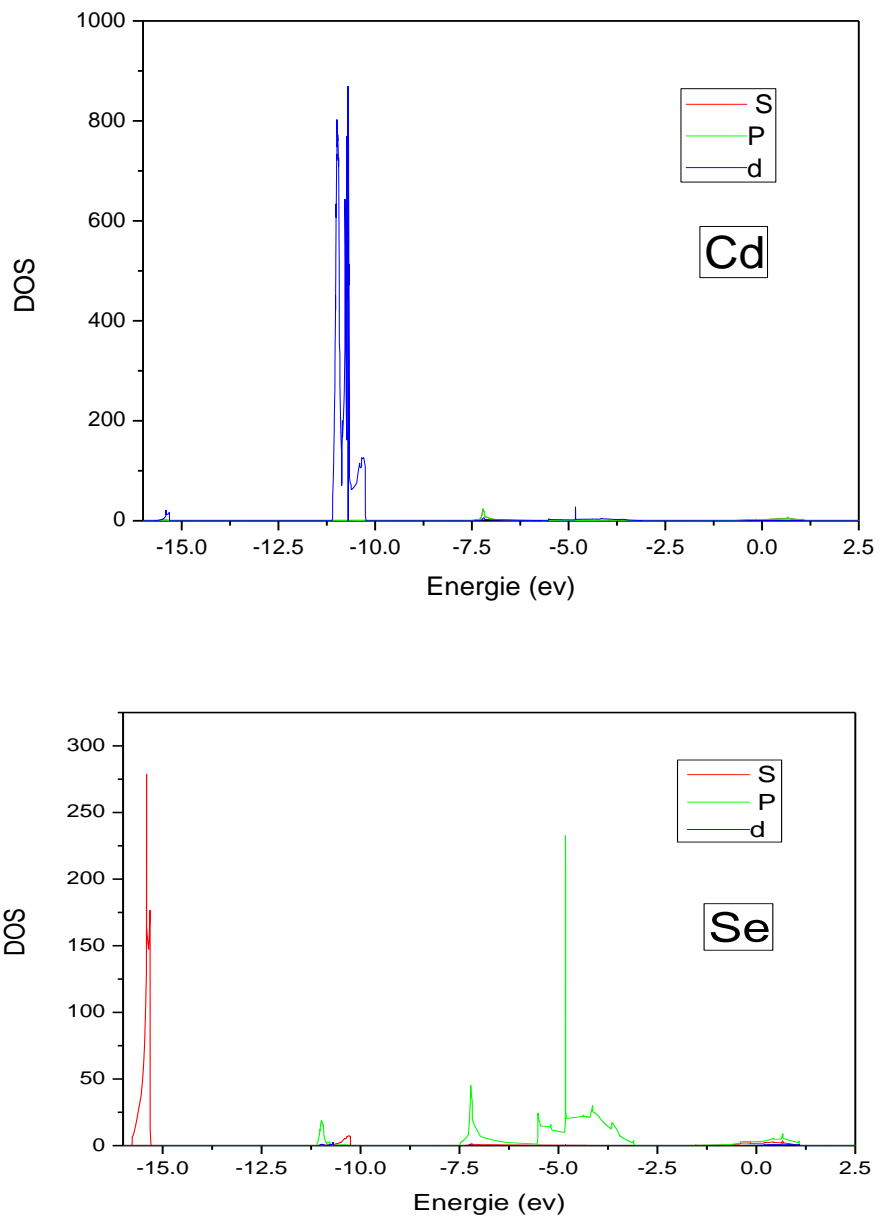


Figure (IV-5) : densité d'états partielle de CdSe dans la phase zinc-blende obtenue par LDA.

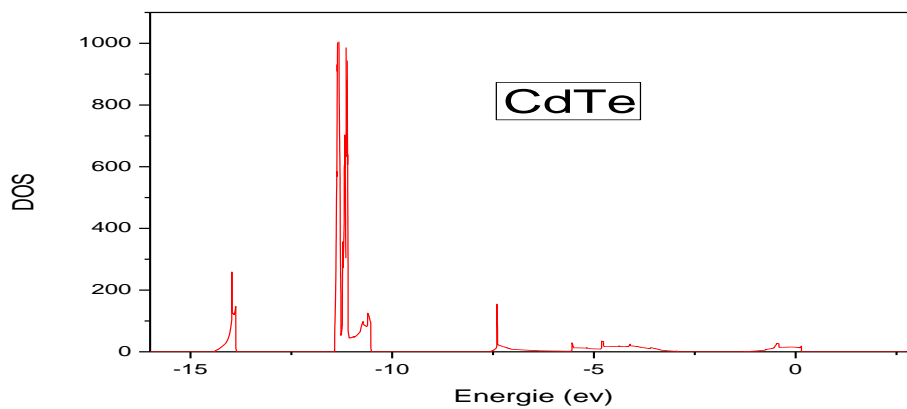


Figure (IV-6): DOS des électrons CdTe.

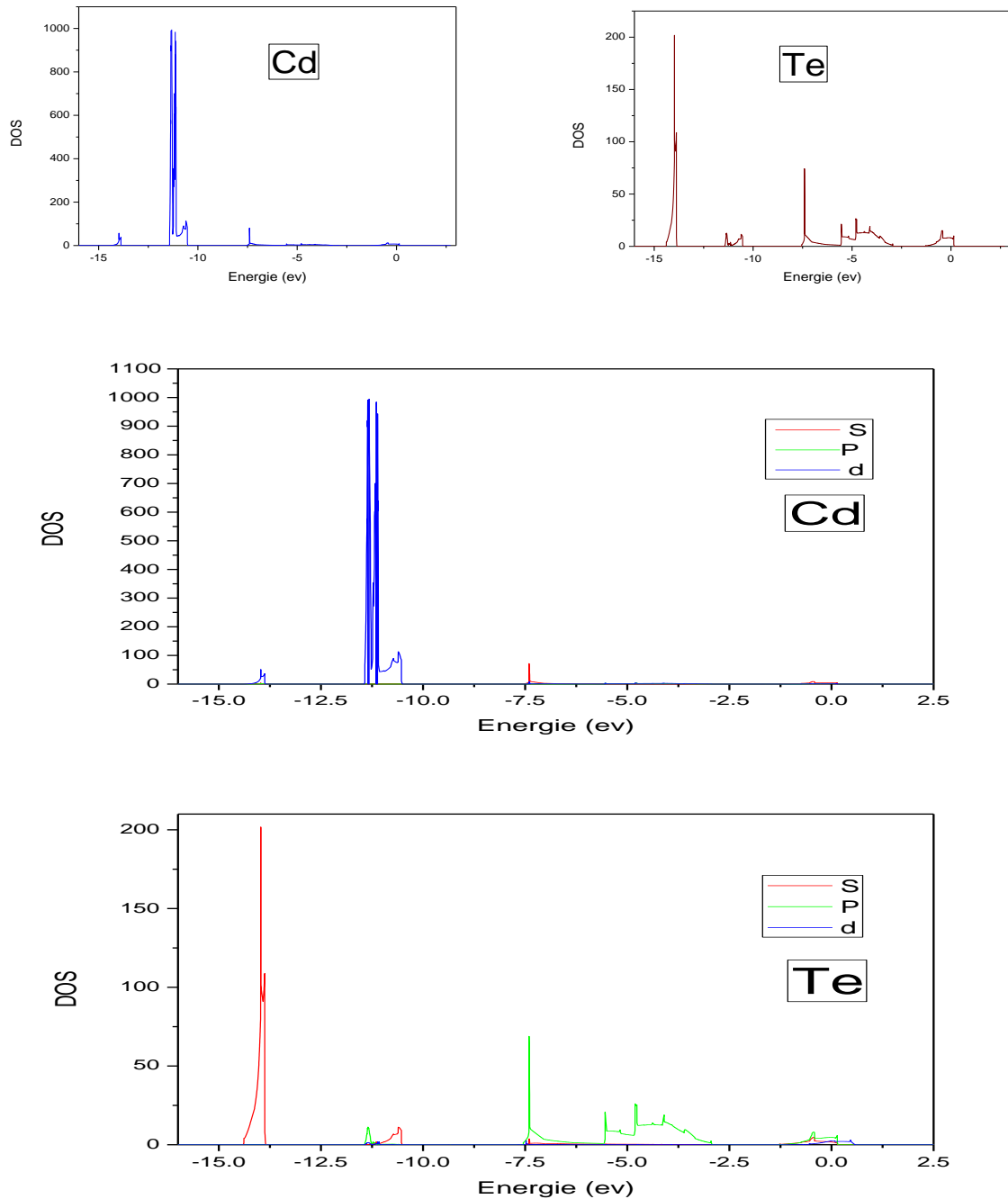


Figure (IV-7) : densité d'états partielle de CdTe dans la phase zinc-blende obtenue par LDA.

Les densités d'état partielles permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Nous avons analysé la contribution de l'anion (Se et Te) et du cation (Cd) à chaque série de bandes en décomposant la densité totale des états en contributions d'orbitales s, p et d.

DOS CdSe

Le grand premier pic (autour la valeur -16 eV) est due aux électrons S de l'atome Se, le deuxième pic (autour -12 eV) est due essentiellement aux états d de l'atome Cd, ces électrons ne participent pas effectivement aux liaisons chimiques, ils sont aussi moins affecté par le cristal ce qui explique l'aplatissement des bandes autour ces énergies. Les états de valences sont formés principalement des électrons p de l'atome Se, donc les trois bandes de valences sont formées essentiellement aux orbitales p_x, p_y, p_z de l'atome Se. La même conclusion peut être faite pour le CdTe, donc l'hybridation est analogue à CdSe.

Le caractère de l'anion (Se, Te) et du cation (Cd) prédomine dans les bandes anti-liantes au-dessus du niveau de Fermi (bandes de conduction) et une faible participation de l'état s de l'anion ainsi que du cation.

La bande de valence est formée essentiellement d'orbitales 4p de CdSe et 5p de CdTe avec une faible participation de caractère p du Cd au sommet de la bande et une faible contribution des états s du Cd au bas de la bande. La faible hybridation entre les états de l'anion et du cation observée pour la bande de valence est en faveur du caractère ionique du composé.

IV.3. La densité de charge

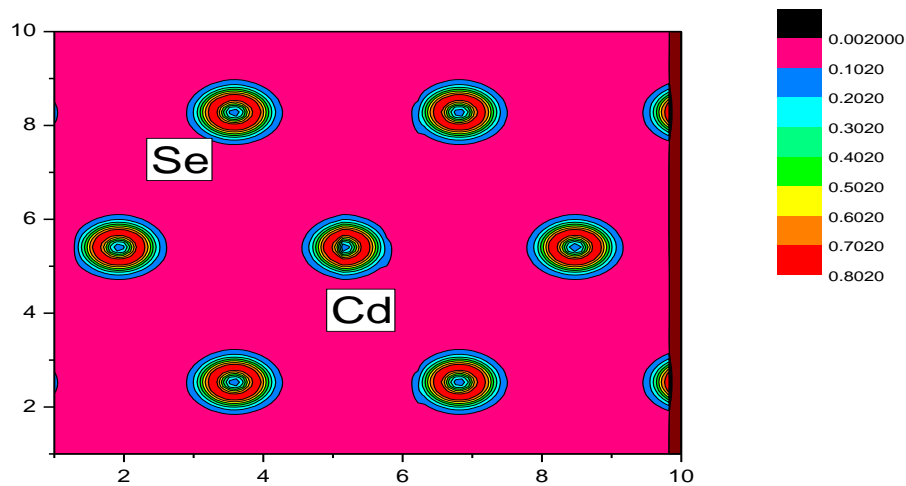
L'ionicité qui est directement associée au caractère de la liaison chimique, fournit un moyen pour expliquer et classer les propriétés des solides. Il est bien connu que le caractère ionique dépend fortement de la densité de charge totale de valence. Pour connaître la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge ainsi que les propriétés des liaisons dans le cas de CdSe, CdTe.

On définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge « e » dans une certaine région de l'espace :

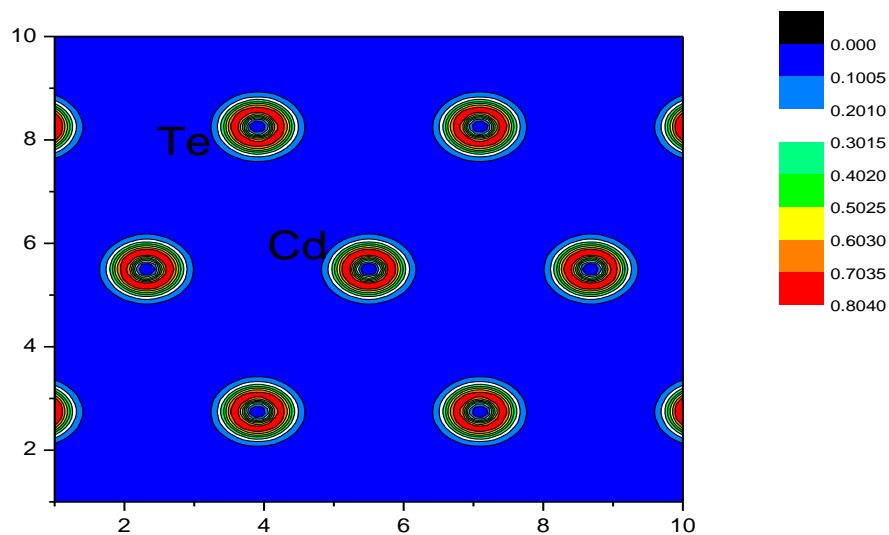
$$\rho(r) = e|\psi(r)|^2$$

On obtient la densité de charge électronique totale dans le cristal en sommant sur tous les états électronique k occupés de toutes les n bandes du cristal :

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\psi_{nk}(r)|^2$$



Figures (IV-8) : la densité de charge de CdSe dans la direction [111].



Figures (IV-9) : la densité de charge de CdTe dans la direction [111].

Les Figures (IV-8) et (IV-9) représentent les contours des densités de charge de valence total suivant les directions [111].

les contours de la densité de charge montrent que la charge est concentrée autour des sphères atomiques, tandis qu'elle est absente dans les régions interstitielles.

Les distributions de charge indiquent le caractère ionique qui est prédominant dans les liaisons chimiques sauf pour les composés à base de Cd et Se, Te. Cette particularité peut être attribuée à l'hybridation des états sp^3 .

La distribution électronique au voisinage de l'atome Se et Te est encore très petite par rapport à l'atome Cd indiquant le caractère polaire de CdSe et CdTe.

La distribution électronique au voisinage de l'atome Te est rapportée de l'atome Se.

Le maximum de la densité de charge est soulevé et déplacé vers le centre de la liaison.

IV.4 Facteur d'ionicité

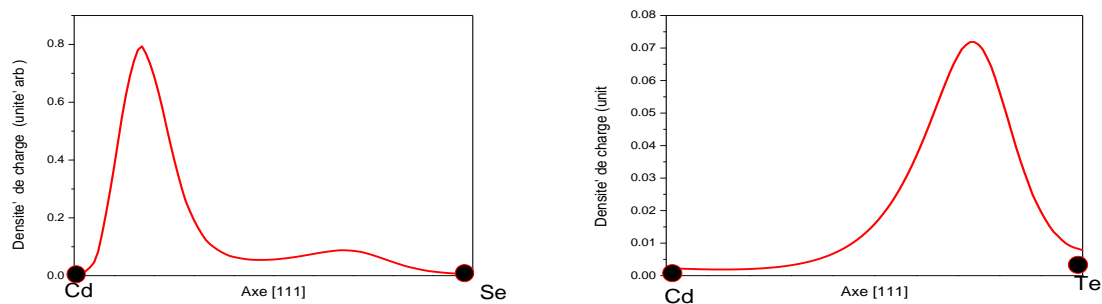


Figure (IV-10) Densité de charge de valence de CdSe et CdTe calculée par LDA selon la direction [111] dans la phase zinc-blende.

On remarque que le profil de cette courbe est peu différent de celui de la densité de charge du composé CdTe, où une quantité plus importante de la densité de charge est observée au niveau de l'anion Se, alors qu'une quantité moins importante de la densité de charge est observée à côté du cation Cd. Le maximum de la densité de charge, est situé au niveau de l'anion Se. Cependant la densité de charge dans la région interstitielle à côté de l'anion et du cation dans le CdSe est diminuée par rapport à celle dans CdTe. Qualitativement, les deux profils de CdTe et CdSe possèdent la même forme, ce qui caractérise une orbitale anti-liante aussi dans CdSe. Cette distribution de charges est du type s . Données théoriquement disponibles et se trouve le facteur d'ionicité de CdSe et CdTe est convergence.

CHAPITRE V

Effet de la pression

hydrostatique sur les propriétés
électroniques de CdSe et CdTe

Nous avons étudié dans cette partie les propriétés électroniques des composés binaires semi-conducteurs CdSe et CdTe dans l'intervalle de la pression hydrostatique de 0 à 5 GPa.

V.1. Etude de la structure de bandes des composés binaires sous pression

Nous avons étudié dans cette partie les propriétés électroniques des composés binaires semi-conducteurs CdSe et CdTe dans l'intervalle de la pression hydrostatique de 0 à 5 GPa.

Sous pressions, assumant une variation linéaire des gaps de bande d'énergies avec la pression. La constante du réseau à différentes pressions est estimée en utilisant l'équation Murnaghan (eq. V-1) :

$$V(P) = V_0 \left(1 + P \frac{K'}{K}\right)^{\left(-\frac{1}{K'}\right)} \quad (\text{V-1}).$$

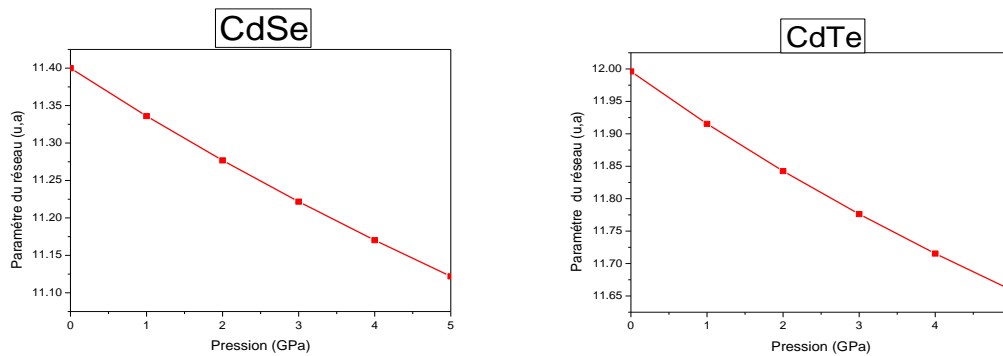


Figure (V-1) : Variation du paramètre du réseau en fonction de la pression hydrostatique des composés CdSe et CdTe.

Nous avons calculé les structures de bandes électroniques des composés semi-conducteurs CdSe et CdTe sous des pressions allant de zéro à 5GPa .

Les coefficients de pressions linéaires pour les deux composés CdSe et CdTe, utilisés dans l'étude des états électroniques aux points de haute symétrie Γ , X et L dans la zone de Brillouin sont résumés dans le **tableau (V-1)**

Tableau (V-1) : Les coefficients de pression linéaires calculés aux points de hautes symétries Γ , X et L pour les composés semi-conducteurs CdSe et CdTe. $\alpha(\text{eV.GPa}^{-1})$

Composé	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(\text{eV})$	$E_{\Gamma \rightarrow L}(\text{eV})$	$E_{\Gamma \rightarrow X}(\text{eV})$
CdSe	0.012877	0.01279	-0.0312
CdTe	0.05036	-0.00256	-0.05284

La variation des gaps d'énergies en fonction des pressions hydrostatiques est montrée sur la **figure (V-2)**.

On constate sur cette figure que le gap fondamental E_{Γ}^{Γ} , pour les deux composés, augmente en fonction de la pression. Par contre le gap indirect E_{Γ}^X diminue en fonction de la pression, toujours pour les deux composés. Mais, en ce qui concerne le gap indirect E_{Γ}^L , il y'a une augmentation de ce gap en fonction de la pression pour le composé **CdSe** et une diminution de ce gap par rapport à la pression pour le composé **CdTe**.

On remarque aussi que la variation du gap indirect E_{Γ}^X en fonction de la pression est plus haute énergétiquement par rapport à la variation du gap indirect E_{Γ}^L en fonction de la pression pour le composé CdSe, et c'est tout à fait le contraire pour le composé CdTe (c.à.d que E_{Γ}^L est le plus haut énergétiquement que E_{Γ}^X). Les calculs des gaps, direct et indirect, en fonction des pressions hydrostatiques, sont consignés dans les tableaux (V-2) et (V-3).

Comme cela est illustré dans les tableaux (V-2) et (V-3), nous remarquons que le gap d'énergie direct E_{Γ}^{Γ} augmente avec la pression pour les deux composés CdSe et CdTe, par contre, le gap indirect E_{Γ}^X décroît sous l'influence de la pression pour les deux composés semi-conducteurs.

Le gap indirect E_{Γ}^L croît avec la pression, pour le composé CdSe, des valeurs 2.1026 eV à 2.16724 eV (c'est-à-dire augmente de 2.982 %).

Pour le composé CdTe, Le gap indirect E_{Γ}^L décroît avec la pression des valeurs 1.32328 eV à 1.31062 eV (c'est-à-dire diminue de 0.96 %) On peut constater que le gap direct E_{Γ}^{Γ} est plus sensible aux variations de pression que ceux des gaps indirects E_{Γ}^X et E_{Γ}^L .

On peut conclure que la pression affecte qualitativement et quantitativement la structure de bandes électroniques des composés semi-conducteurs CdSe et CdTe. Pour illustrer cet effet, nous avons représenté l'influence de la pression sur la structure de bandes électroniques des composés semi-conducteurs CdSe et CdTe dans la **figure V-3**.

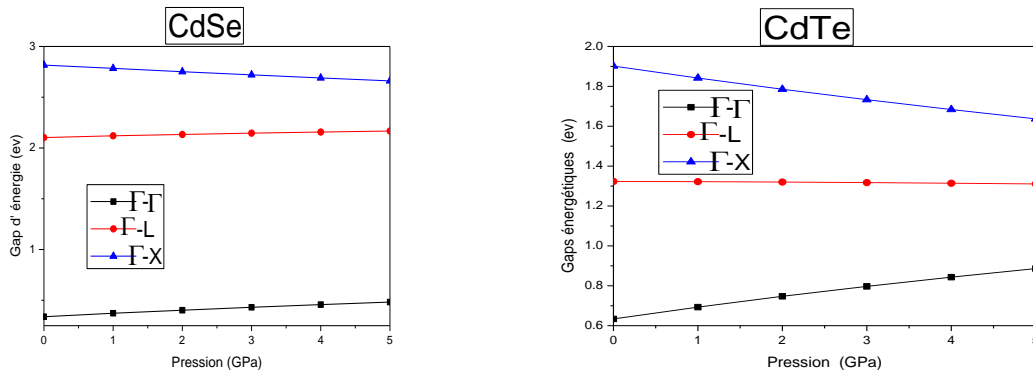


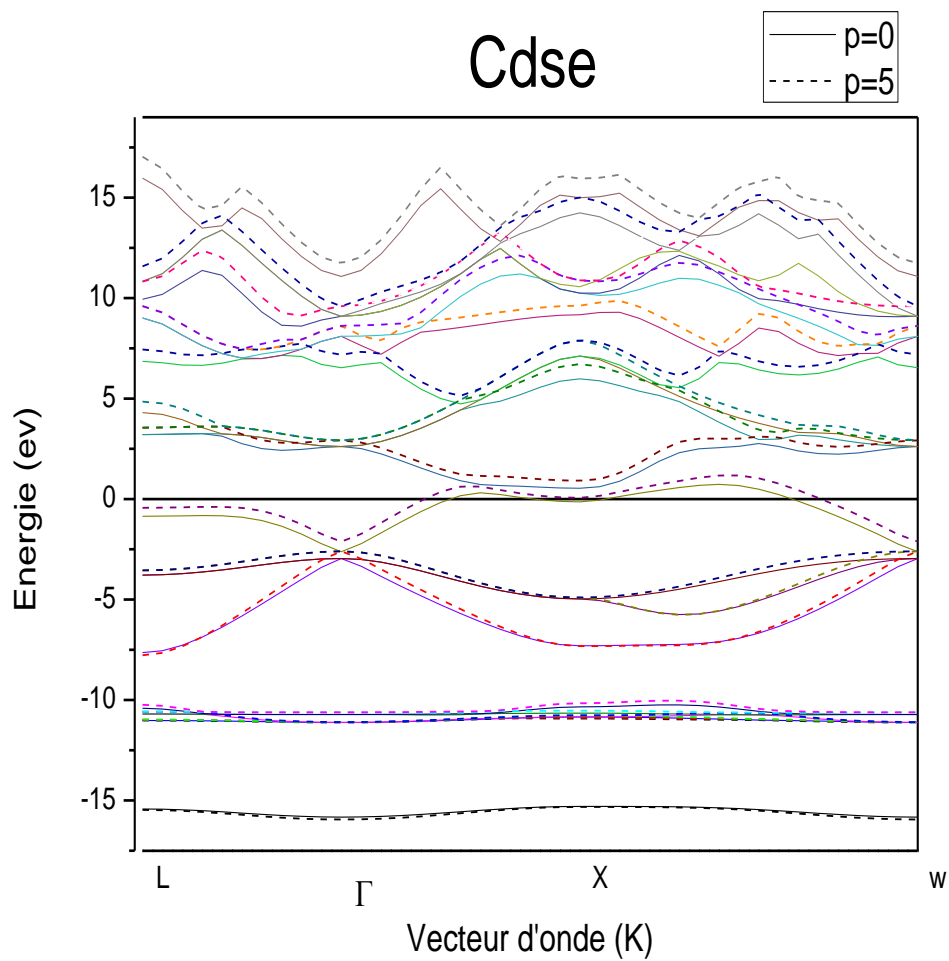
Figure (V-2) : Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression des composés semi-conducteurs CdSe et CdTe.

Tableau (V-2): Gaps d'énergies calculés du composé CdSe zinc-blende aux différentes pressions, de zéro à 5 GPa.

Pressions (GPa)	a (Å)	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(\text{eV})$	$E_{\Gamma \rightarrow L}(\text{eV})$	$E_{\Gamma \rightarrow X}(\text{eV})$
0	6.032643	0.33801	2.1026	2.81643
1	5.998792	0.37241	2.12006	2.78459
2	5.967464	0.40229	2.13334	2.75124
3	5.938320	0.43116	2.14631	2.72044
4	5.911084	0.45755	2.15722	2.68995
5	5.885528	0.48253	2.16724	2.661

Tableau (V-3): Gaps d'énergies calculés du composé CdTe zinc-blende aux différentes pressions, de zéro à 5 GPa.

Pression (GPa)	a (Å)	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}(\text{ev})$	$E_{\Gamma \rightarrow L}(\text{ev})$	$E_{\Gamma \rightarrow X}(\text{ev})$
0	6.3481222	0.63385	1.32328	1.90168
1	6.3053871	0.69303	1.32214	1.84164
2	6.2668404	0.74724	1.32009	1.78542
3	6.2317532	0.79714	1.31748	1.73314
4	6.1995704	0.84328	1.31423	1.68368
5	6.1698955	0.88624	1.31062	1.63705



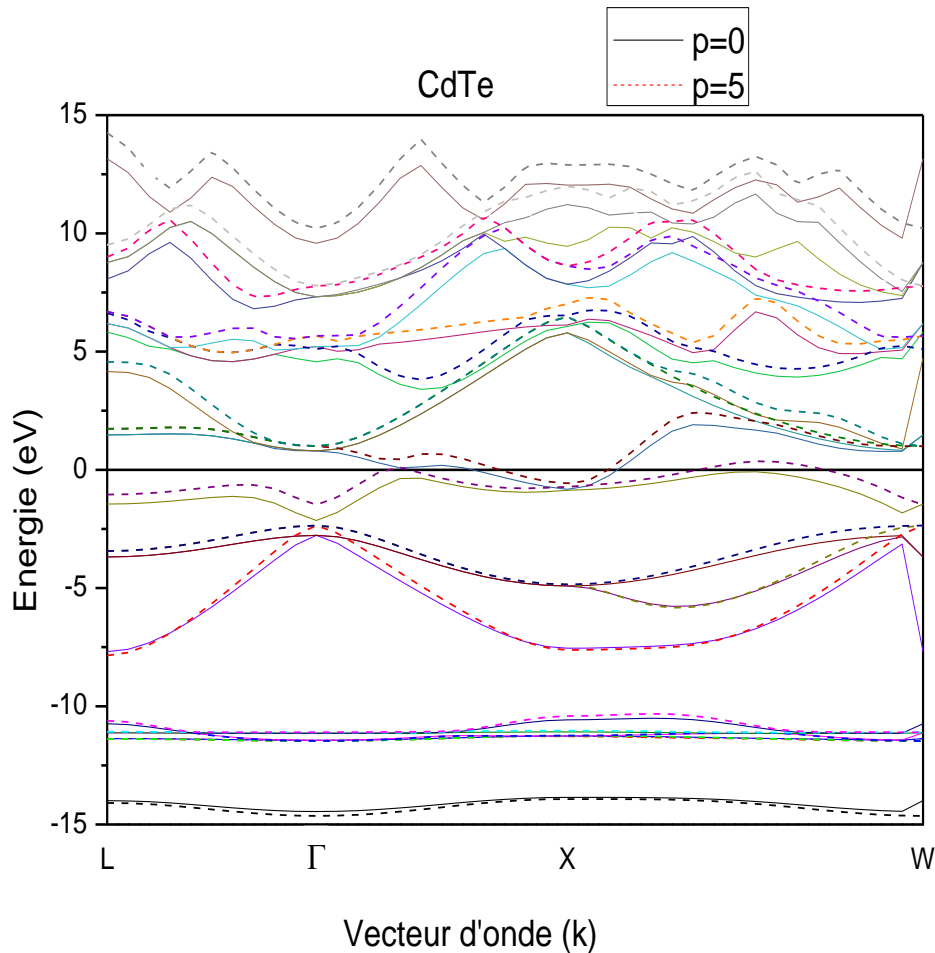


Figure (V-3) : Structures de bandes électroniques des composés : CdSe et CdTe à la pression normale et sous pression de 5 GPa.

V.2. La densité d'états électronique sous pression

Les DOS sont calculées à partir des valeurs propres de l'équation Kohn-Sham et s'obtiennent après intégration sur tous les vecteurs "k" de la première zone de Brillouin par la formule suivante [10]:

$$D(\varepsilon) = \sum_i \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(k)) \approx \sum_i \sum_k w(k) \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(k))$$

Où, δ est la fonction de Dirac, ε_i représente les valeurs propres de l'équation Kohn-Sham. (Les valeurs et vecteurs propres n'étant calculés que pour un nombre fini de vecteurs

“k”). La solution des équations Kohn-Sham est effectuée pour un maillage dense de points-k. Les densités d'états totale et partielle représentées sur les figures (V-4) ; (V-5).

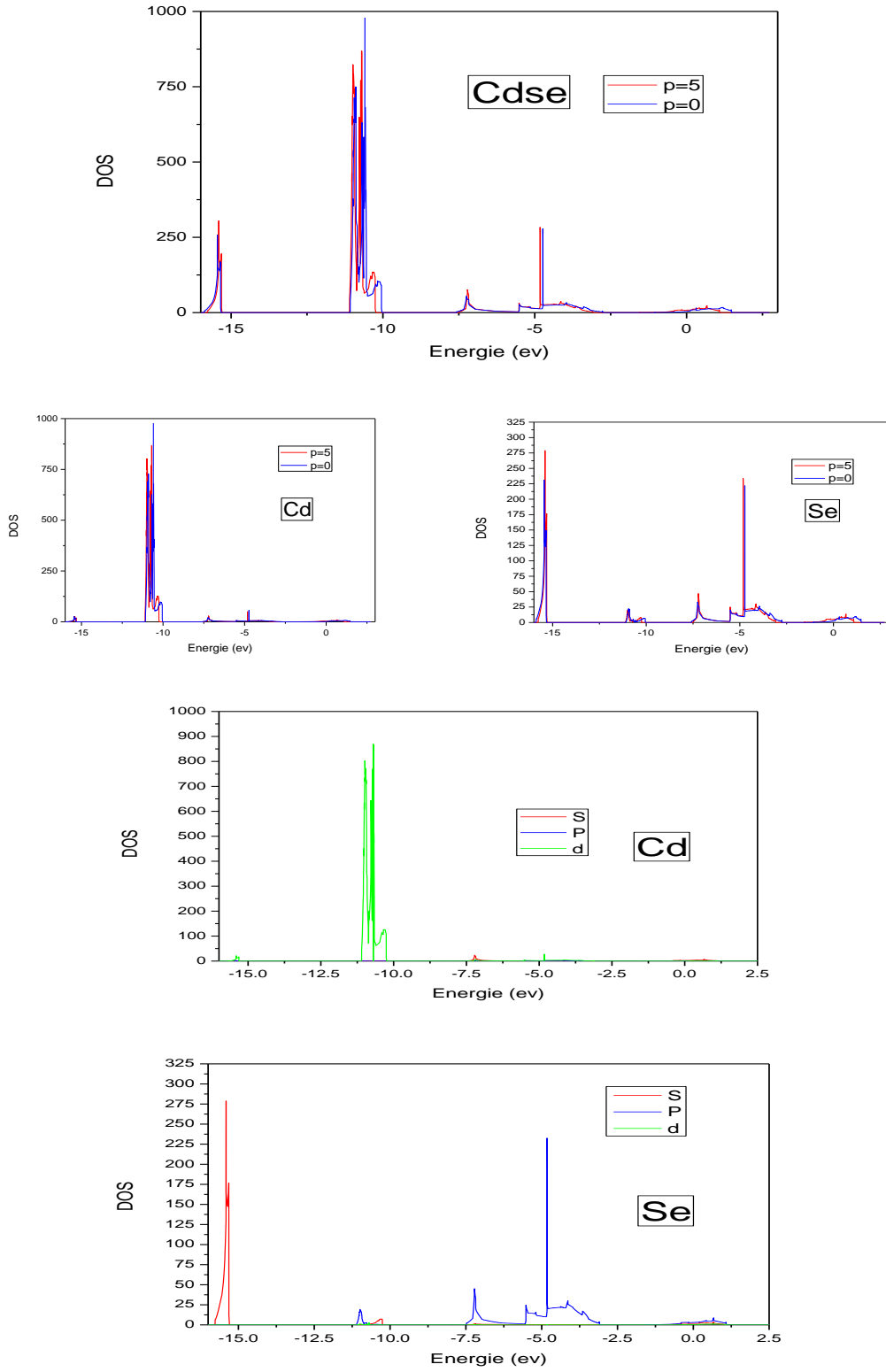
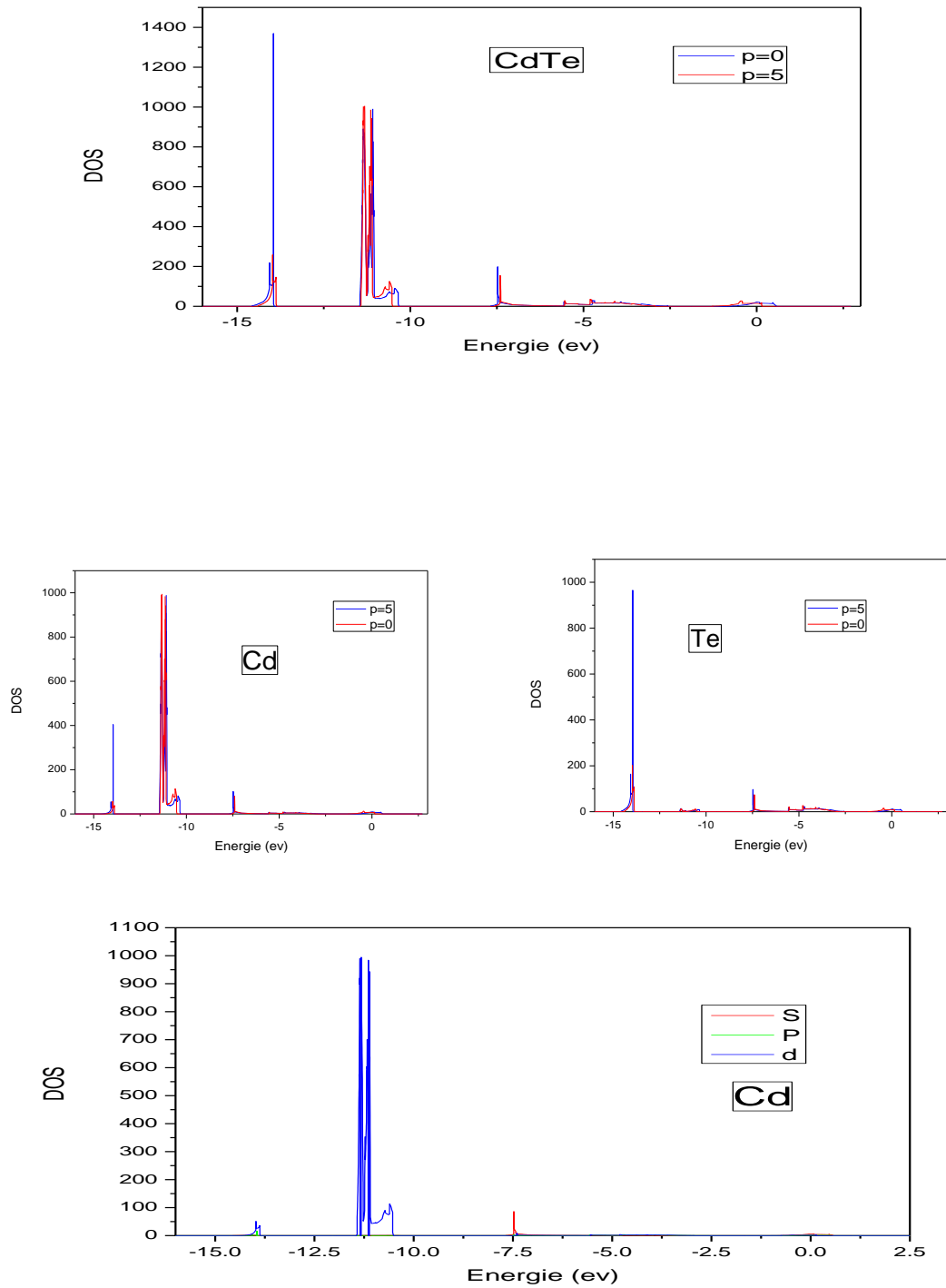


Figure (V-4): DOS des électrons, et densité d'états partielle de CdSe dans la phase zinc-blende obtenue par LDA



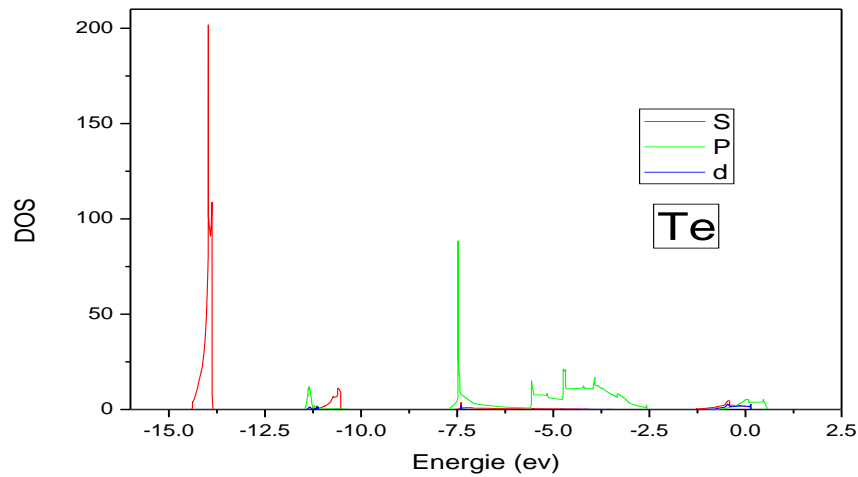


Figure (V-5) : densité d'états partielle de CdTe dans la phase zinc-blende obtenue par LDA.

les densités d'état partielles permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Nous avons analysé la contribution de l'anion (Se et Te) et du cation (Cd) à chaque série de bandes en décomposant la densité totale des états en contributions d'orbitales s, p et d.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce mémoire nous avons utilisé un calcul Ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité **DFT** combinée avec la méthode des pseudos potentiels. Où nous avons appliqué le code de calcul abinit pour effectuer une étude théorique sur les propriétés structurales et électronique sous pression des deux composés binaires CdSe et CdTe.

Pour assurer que nos résultats sont ceux dans leurs états fondamentales, nous avons effectués un test de convergence par rapport à l'énergie de coupure d'une part et aux points k d'un autre part. Ce travail nous permet d'aboutir les résultats suivants :

- Le matériau (CdSe et CdTe) est un semi-conducteur de type (II-VI) dont la structure cristallographique est celle zinc-blende avec un paramètre de maille et un facteur de rigidité Comparable avec les résultats obtenus théoriquement et en excellent accord avec l'expérience.

Par ailleurs les propriétés électroniques obtenues sont comme suit :

- A pression nulle, les structures de bandes, les gaps énergétiques tel que le gap fondamental de CdSe ($E_g = 0.33801 \text{ eV}$) et CdTe ($E_g = 0.63385 \text{ eV}$) sont sou estimés par rapport à la valeur expérimentale, La densité'états électronique, densité de charge sont aussi rapportés.

- A pression non nulle, la variation du paramètre du réseau en fonction de la pression hydrostatique suit la loi de Monaghan, le gap énergétique tel que le gap fondamentalaugmente et le gap indirect diminue en fonction de la pression.

Les petites différences entre nos valeurs calculées et les autres valeurs des différents auteurs cités ultérieurement, peut être expliquées par l'utilisation de différentes formes d'énergie d'échange et de corrélation, et différentes formes de pseudo potentiel.

La fiabilité de nos résultats montre que la méthode du pseudo potentiel et ondesplanes et peut servir donc comme un outil efficace pour la compréhension, le calcul et la prédiction des propriétés physiques des matériaux.

Références

- [1] DJELLAL CHERRAD . Thèse de doctoratde. (Université Ferhat Abbas de Sétif). (2012).
- [2] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College, Philadelphia, (1976).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126; 62 (1930) 795.
- [5] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [6] L.H.Thomas, Pro. Combridge Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [7] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133 (1965) 140.
- [10] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [11] Robert G. Parr et Weitao Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, (1989), pp 350.
- [12] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980)1200-1211.
- [13] M. B. Kanoun. Thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, Univesité de Tlemcen. (2004).
- [14] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys Rev. Lett. 45 (1980) 566-569.
- [15] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Reviews of Modern Physics 61 (1989) 689.
- [16] J. Kupler and V. Eyert, Electronic and Magnetic Propert ies of Metals and Ceramics, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1992).
- [17] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [18] P. Y. Yu and M. Cardona Fundamentals of Semiconductors and Materials Properties, SpringerVerlag (2001).

- [19] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169(1940).
- [20]] D. Brust, J. C. Phillips and F.Bassani, Phys. Rev. Lett. 9, 94 (1962).
- [21] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 552 (1976).
- [22] H. Hellmann, W. Kassatotschkin, Acta Physicochim. U.R.S.S. 5, 23 (1936).
- [23] F. Seitz, « The modern theory of solids », New- York (1964).
- [24] E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids 1, 249 (1957).
- [25] D. L. Greenway and G. Harbeke, in international school of monographs in the science of the solid state on « optical properties and structure of semiconductors », Vol. 1 (1968).
- [26] M. Mattesini, proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultrasdurs, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (2001).
- [27] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, M. C. Payne, Phys. Rev. B 54 (1996) 16317-16320.
- [28] D. Brust, Phys. Rev. 134 A, 1337 (1963).
- [29] M. L. Cohen and T. Bergstresser Phys. Rev. 141, 789 (1966) ; M. L. Cohen and T. Bergstresser Phys. Rev. 164, 1069 (1976).
- [30] W. Pic kett, Computer Phys. Reports 9, 115 (1989).
- [31] Fella BENMAKHLouF, Thèse de doctoratde, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE,2006.
- [32] M. L. Cohen and T. K. Bergstresser, Phys. Rev. 141, 789 (1966).
- [33] P.Kireev, la physique des semiconducteurs, 2éme édition Mooscou, (1975).
- [34] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. ModPhys.,**64**, (1992) 1045.
- [35] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, **21**, (1980) 2222.
- [36] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. **64** (1992) 1045-1097.

- [37] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43** (1981) 1494.
- [38] Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B **58** (1998) 3641.
- [39] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Phys. Rev **B. 54.** 1703. (1996).
- [40] Warren E. Pikett, Computer Physics Repport **9**, (1989) 115.
- [41] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys.,
64, (1992) 1045.
- [42] Warren E. Pikett, Computer Physics Repport. 9 (1989).
- [43] F. D. Murnaghan, Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30, 5390 (1994).
- [44] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1981) 1494.
- [45] 20] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [46] A. Zaoui, B.Bouhafs, M.Ferhet, H.Aourag, Phys. Stat. Solid. (b) 189.(1995).
- [47] A. Garcia and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **47**, 4215 (1993).
- [48] M. Abu-Jafara, A.I. Al-Sharifb, A. Qteish, Solid Stat. Comm. **116**, 389 (2000).
- [49] J. F. Nye, Physical propertie of cristal, Oxford University Press, Oxford, (1957) .
- [50] E.Schreiber, O.L.Anderson and N. Soga, << Elastic Constants and their Measurement >>.
- [51] M.J.Mehl, Phys. Rev.B 47, 2493(1993).
- [52] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Loui, Phys. Rev.B 50 (1994) 10780.
- [53] N. Benkhattou, D. Rached, B. Soudini, M. Driz, Phys. Stat. Solid (b)241 (2004) 101.
- [54] S. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 62 (2000) 6944.
- [55] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag, G. Merad, Phys. Lett. A 272(2000) 113.
- [56] Lei Guo, Shengtao Zhang, Wenjiang Feng,GeHu, Wenpo Li A first-principles study on the structural, elastic, electronic, optical,lattice dynamical, and thermodynamic properties of zinc-blende CdX (X= S, Se, and Te).
- [57] N.A. Noor, A. Shaukat, Int. J. Mod. Phys. B 26 (2012) 1250168.
- [58] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Louie, Phys. Rev. B 50 (1994) 10780.
- [61] M.Z. Huang, W.Y. Ching, J. Phys. Chem. Solids 46 (1985) 977.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص الإلكترونية للمركبات الثنائية CdTe; CdSe في الضغط العادي وتحت ضغط

الطريقة المستعملة هي المبدأ الأول بحساب تركيز على نظرية كثافة الدالية مع طريقة الكمون الكاذب وأثبتت بفعالية خاصة على تقدير النطاق الممنوع المباشر وغير مباشر ومقارنته مع القيم التجريبية والنظرية الخواص الإلكترونية الأخرى المتحصل عليها كعصابات الطاقة، كثافة الشحنات الإلكترونية، الكتلة الفعالة موافقة جدا للتنبؤات النظرية والتجريبية.

قمنا بحساب الخواص الإلكترونية للمركبين تحت ضغط يصل إلى 5 GPa نتائجا أثبت أن المادة المدروسة تنتقل من نطاق ممنوع مباشر إلى نطاق ممنوع غير مباشر

كلمات المفاتيح: حساب ab initio، طريقة الكمون الكاذب، المركبين من نوع III-V

Résumé

Dans ce travail de nos gens d'étudier les propriétés électroniques des composés binaires CdTe; CdSe de la pression normale et sous pression

Procédé utilisé est le premier principe met l'accent sur la théorie calcule ab intion qui met l'accent sur la théorie de densité du fonctionnaire avec la méthode de pseudo-potentiel.

Révélee particulièrement efficace pour estimer la gap interdite directe et indirecte et comparé avec les valeurs expérimentales et théoriques

Autres propriétés électroniques obtenues comme les bandes énergies, la densité d'état électronique, la masse effective, Approbation de la prédite très théorique et expérimentale.

Nos gens calculent les propriétés électroniques des deux composés sous pression jusqu'à 5 GPa, Nos résultats ont montré que les mouvements étudiés matérielles du gap interdit direct au gap interdit indirecte .

Mot clé: calcule ab initio, méthode pseudo potentiel, composé binaire de type III-V.

Summary

In this work of our people to study the electronic properties of binary compounds CdTe; CdSe normal pressure and under pressure.

The method used is the first principle focuses on the theory calculates ab intion that focuses on the theory of density official with the method of pseudo-potential.

Proved particularly effective for estimating the direct and indirect forbidden gap and compared with experimental and theoretical values.

Other electronic properties obtained as energy bands, density of electronic state, the effective mass, Approval of very theoretical and experimental predicted .

Our people calculate the electronic properties of the two compounds under pressure up to 5 GPa, our results showed that the physical movements studied direct forbidden gap to gap indirect prohibited.

Keyword: calculated ab initio potential method nickname, binary compound III-V.