

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Deuxième Année Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Amraoui Rabie

**ETUDE ELCTRONIQUE DES NANOCRISTAUX
SEMICONDUCTEURS II-VI CdX (X= S,Se)**

Sous la Direction de :

Dr :B.Ellagoune

Juin 2014



Remerciements

Tout d'abord je remercie le bon Dieu tout puissant de la bonne santé, de la volonté et de la patience qu'il m'a accordées tout au long de mes études.

*Je tiens en premier lieu à remercier cordialement, mon encadreur Dr : **B.Ellaagoune** pour sa précieuse collaboration et son pertinent conseil, qu'elle n'ai cessé de me donner tout au long de l'élaboration de ce travail.*

Je remercie également tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Résumé

La théorie de la fonctionnelle de la densité est utilisée pour l'étude des propriétés structurales et électroniques des points quantiques du CdX (X= S, Se), pour déduire l'effet de taille quantique sur le gap énergétique.

Ce résultat, comparé à celui trouvé par l'approximation de la masse effective (EMA) montre que la masse effective des points quantiques est affectée par l'effet de taille quantique et que le gap énergétique croît quand la taille décroît.

Abstract

The density functional theory was used to study the structural and electronics properties of quantum dots CdX (X=S,Se) to deduce the quantum size effect on band gap .

This result versus that from effective mass approximation (EMA) shows that the effective mass of quantum dot is dependent of size and the band gap increases with decreasing size .

ملخص

نظرية الكثافة الوظيفية تستخدم لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية للنقاط الكم CdX ($X= S, Se$) لاستخلاص تأثير حجم الكم على فجوة الطاقة.

هذه النتيجة، مقارنة مع تلك التي وجدت من قبل تقريب الكتلة الفعالة (EMA) يبين أن كتلة الفعالة من نقاط الكم يتأثر بتأثير حجم الكم ويعتقد أن فجوة الطاقة تبلغ حجم النقصان.

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité { DFT }

I.1. Introduction.....	1
I.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	1
I.2.1. Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal.....	1
I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	3
I.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	4
I.2.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	4
I.2.3.2. Les équations de Kohn et Sham.....	5
I.2.3.3. La fonctionnelle d'échange –corrélation.....	7
I.2.3.3 .a. L'approximation de la densité locale (LDA).....	8
I.2.3.3 .b. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	9
I.2.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	10
I.3. La Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées.....	11
I.3.1. Introduction.....	11
I.3.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	12
I.3.2.1. La méthode APW.....	12
I.3.2.2. Principe de la méthode LAPW.....	15
I.3.3. Les rôles des énergies de linéarisation (EI).....	17
I.4. Le code Wien2k.....	18

Références

Chapitre II : Résultats et discussions

II.1. Les semiconducteurs CdX (X=S, Se).....	20
II.1.1.Détails de calculs.....	20
II.2.1. Structure à deux atomes.....	21
II.2.1.1. Propriétés structurales	21
II.2.1.2. Propriétés électroniques des semiconducteurs CdX (X=S, Se).....	23
II.2.1.2. 1.Structure de bandes	23
II.2.1.2. 2.La densité d'états électronique de Cd X(X = Cd, Se).....	27
II.2.2. Structure à huit atomes.....	30
II.2.2.1. Propriétés structurales.....	30
II.2.2.2. Propriétés électroniques des semiconducteurs CdX (X=S, Se).....	31
II.2.2.2. 1.Structure de bandes	31
II.2.2.2. 2. La densité d'états électronique de Cd X(X = Cd, Se).....	34
II.1.3.Calcul du gap énergétique des nanocristaux.....	36
II.1.4.Mise en évidence de l'effet de taille.....	37
II.1.4.1.Application du modèle de l'approximation de la masse effective	37
II.1.4.2.Effet de taille sur la masse effective	38
II.1.5. Détermination des divers régimes de confinement	41
Références	
Conclusion générale	

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Chapitre I		
Figure I-1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	11
Figure I-2	Potentiel « Muffin-Tin » (MT)	13
Figure I-3	Le code Wien2k	19
Chapitre II		
Figure II-1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés CdS, CdSe,	22
Figure II-2	La structure de bandes du CdS calculée par : LDA et GGA	25
Figure II-3	La structure de bandes du CdSe calculée par : LDA et GGA	26
Figure II-4	la densité d'états totale et partielle de CdS calculée par GGA et LDA	28
Figure II-5	la densité d'états totale et partielle de CdSe calculée par GGA et LDA	29
Figure II-6	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés CdS, CdSe	30
Figure II-7	La structure de bandes du CdS calculée par : LDA et GGA	32
Figure II-8	La structure de bandes du CdSe calculée par : LDA et GGA	33
Figure II-9	La densité d'états totale et partielle de CdS calculée par GGA et LDA	34

Figure II-10	La densité d'états totale et partielle de CdSe calculée par GGA et LDA	35
Figure II-11	La variation des gaps énergétiques des CdS (DFT)	36
Figure II-12	La variation des gaps énergétiques des CdSe (DFT)	36
Figure II-13	Comparaison de la variation des gaps énergétiques des CdS en fonction du diamètre (Expérimentale , DFT, EMA)	37
Figure II-14	Comparaison de la variation des gaps énergétiques des CdSe en fonction du diamètre (Expérimentale , DFT, EMA)	38
Figure II-15	La variation de la masse effective de CdS en fonction du diamètre	39
Figure II-16	La variation de la masse effective de CdSe en fonction du diamètre	39
Figure II-17	La variation des gaps énergétiques des CdS en fonction du diamètre	40
Figure II-18	La variation des gaps énergétiques des CdS en fonction du diamètre	40
Figure II-19	Courbes de comparaison ;entre CdS et CdSe pour définir le regime	41

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Chapitre II		
Tableau II-1	les valeurs de R_{mt} * K_{max} , K points, R_{mt} de Cd et R_{mt} de X(X=S, Se) dans la structure zinc-blende.	21
Tableau II-2	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B pour les composés CdS, CdSe	23
Tableau II-3	Le gap énergétique de CdS, CdSe dans la phase zinc-blende calculé par les deux approximations LDA et GGA.	24
Tableau II-4	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B pour les composés CdS, CdSe	31
Tableau II-5	Le gap énergétique de CdS, CdSe dans la phase zinc-blende calculé par les deux approximations LDA et GGA.	31

Introduction générale

Durant les deux dernières décennies les nanotechnologies et les nanosciences se sont imposées comme deux secteurs majeurs de la recherche, tant pour les sciences que pour les applications. La nanotechnologie recouvre toutes les techniques de miniaturisation qui permettent de fabriquer et d'exploiter les matériaux de taille nanométrique, car en électronique on cherche à miniaturiser le plus possible afin de rendre les appareils plus légers et plus performants.

De même les nanosciences regroupent les disciplines scientifiques qui permettent de comprendre et de prévoir les nouvelles propriétés des semiconducteurs II -VI en raison de leur large gap qui fait d'eux des matériaux privilégiés pour de nombreuses applications en nanotechnologie : diodes électroluminescentes à hautes performances, nouveaux types de lasers pour l'informatique quantique [1, 2]., photo-détecteurs, cellules solaires photovoltaïques[3], marqueurs biologiques[4], mémoires optiques, et dispositifs photo luminescents[5,6].

Les nanomatériaux constituent ,en fait un impact important grâce à leurs propriétés électroniques et mécaniques exceptionnelles [2]. Ils se caractérisent par leur taille qui varie du nanomètre à la centaine de nanomètres, occupant une position intermédiaire entre les molécules et les cristaux et se composent de quelques centaines à quelques milliers d'atomes arrangés selon un ordre cristallin [7].

Au plus bas de l'échelle de taille, il y a ce qu'on appelle les points quantiques ou quantum dots, dans ces structures les électrons sont confinés dans les trois dimensions de l'espace [8].

Du fait de la réduction des dimensions, les niveaux d'énergie de ces structures présentent un spectre discret similaire à celui des atomes, dont l'étude et la compréhension des propriétés électroniques a suscité l'intérêt de plusieurs recherches [8].

En fait les semi-conducteurs cristallisent dans deux types de structures : La structure cubique zinc blende de la sphalérite et la structure hexagonale de la wurtzite.

A l'état massif, la structure électronique d'un semi-conducteur peut être schématisée par une bande de valence pleine séparée de la bande de conduction vide c'est la bande interdite de largeur E_g , appelée énergie du gap, et l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap ($E \geq E_g$) va entraîner le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui se traduit par la création d'un trou (h^+) dans la bande de valence. L'électron et le trou créés constituent un exciton, et les deux porteurs de charge interagissent par attraction électrostatique. En raison de l'interaction coulombienne, l'électron et le trou ne peuvent pas se déplacer indépendamment.

Dans les nanocristaux la taille devient comparable au rayon de Bohr de l'exciton, il en résulte que le mouvement des porteurs de charge est fortement confiné et les bandes de valence et de conduction se séparent en niveaux discrets. Ce phénomène de discrétisation de l'énergie est connu sous le nom de confinement quantique [9]. Dans le cas où le diamètre des cristallites est plus petit que le rayon de Bohr de l'exciton du cristal massif, le confinement est très important et les niveaux d'énergie sont très espacés et le gap devient très grand. Pour expliquer ce phénomène, le monde scientifique s'est trouvé dans l'obligation de l'étude structurale et électronique de ces nanomatériaux. Pour cela, divers travaux expérimentaux basés sur les méthodes de synthèse, de caractérisation structurales et optiques etc... [10,11,12,13], sont confrontés à des travaux de simulation théoriques tels que le modèle de l'approximation de la masse effective (EMA) proposé par Brus où les bandes sont supposées paraboliques avec un potentiel infini [14], à l'extérieur du point quantique, si tel est le cas, les porteurs de charges ne peuvent traverser la surface du nanocristal. Pour y remédier, Nozaka a supposé un potentiel très grand mais fini [15]. Il y a aussi le modèle des liaisons fortes [16], du pseudopotentiel [17], sans oublier la théorie fonctionnelle de la densité [18].

Selon la taille des nanocristaux, il existe trois régimes de confinement, si cette taille est inférieure au rayon de Bohr de l'exciton, on a un régime de confinement fort, alors l'électron et le trou peuvent être considérés comme étant indépendants l'un par rapport à l'autre et si la taille est supérieure au rayon de Bohr de l'exciton, on a un régime de confinement faible et enfin le confinement intermédiaire, quand la taille est intermédiaire entre le rayon de Bohr relatif à l'électron et celui relatif au trou.

Dans notre étude on a choisit les semiconduteurs II –VI confinés selon les trois directions c'est-à-dire des composés à zéro dimensions à cause de leurs intérêts dans l'application de l'optoélectronique [19] et à cause des résultats expérimentaux disponibles[20]

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales et électroniques d'un point quantique CdX (S Se ,Te) en général ,et de mettre en évidence l'effet de taille sur le gap énergétique.

Ce manuscrit s'articule autour de deux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à un rappel du principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA) , l'approximation du gradient généralisé (GGA) , le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW),.et le code de calculs utilisé ..

Dans le second chapitre, on a regroupé ,les résultats obtenus avec leurs interprétations.

Enfin, on termine par une conclusion générale.

Références

- [1] Martyniuk, P. and Rogalski, A. 2008. Quantum-dot infrared photodetectors: Status and outlook, *Progress in Quantum Electronics* 32 89–120.
- [2] Dirk Englund, Ilya Fushman, Andrei Faraon and Jelena Vuckovic'. 2009. Quantum dots in photonic crystals: From quantum information processing to single photon nonlinear optics, *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications* 7 56–62.
- [3] Huynh W.U, Dittmer J.J. and Alivisatos A.P., Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells, *Science*, 295, 2425 (2002)
- [4] Kumar, C.S.S.R. 2007. Nanomaterials for Medical Applications. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley. <http://mrw.interscience.wiley.com>
- [5] Lagatsky, A.A., Leburn, C.G., Brown, C.T.A., Sibbett, W., Zolotovskaya, S.A., and Rafailov, E.U. (2010). Ultrashort-pulse lasers passively mode locked by quantum-dot-based saturable absorbers, *Progress in Quantum Electronics* 34 1–45.
- [6] Jana, D., Vojtech, A., Rene, K., and Jaromir, H. 2009. Quantum Dots – Characterization, Preparation and Usage in Biological Systems. *Int. J. Mol. Sci.*, 10656-673.
- [7] M. L. Steigerwald and L. E. Brus, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 19, 471 ~1989
- [8] A. A. Guzelian, U. Banin, A. V. Kadavanich, X. Peng, and A. P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1432 ~1996
- [9] A. J. Nozik and O. I. Mi'ci'c, *MRS Bull.* 23, 24 ~1998!
- [10] M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1623 ~1990.
- [11] L. Brus, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 12.
- [12] S. RABASTE, thèse de doctorat, Université de CLAUDE BERNARD - LYON 1, 2003.
- [13] F. CHANDEZON, P. REISS Les nanocristaux semiconducteurs fluorescents-des nanocristaux aux applications multiples *Technique de l'ingénieur, Traité de physique de chimie*, RE22, 1-15, 2004
- [14] Efros, A. L. and Rosen, M., "The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals 1," *Annual Review of Materials Science*, Vol. 30, 2000, pp. 475– 521
- [15] A. L. Efros, *Soviet Physics: Semiconductor* 16 (1982) 7.

- [16] P.E.Lippens and M.lannoo .phys.Rev.B39 .10935
- [17] C.Delenué.G.Allan.and M.lannoo .phys.Rev.B48.11024
- [18] Martin R.M.Electronic Structure Basic THEORY And Partical Methods (2004)
- [19] M.L.Steigerwald and L.E.Brus.Annu.Rev Mater.Sci 19.471.1989
- [20] C.B.Murray .DJ.Norris.and M.G.Bawendi.J.Am.Chem.SOC.115.8706.1993

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité { DFT }

I.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont des branches qui s'intéressent à la compréhension et l'exploitation des systèmes des électrons en interaction entre eux et avec les noyaux. Le calcul de l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, chaque particule interagit avec toutes les autres particules. De plus, l'interaction Coulombienne est de longue portée et écrantée, en raison de fortes corrélations entre les électrons.

L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour palier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

I.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.2.1. Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

où : E : est l'énergie totale du système

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} son hamiltonien.

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

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (I.2)$$

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

Les équations utilisées dans ce manuscrit sont exprimées en unités atomiques (u.a.) ($\hbar = e^2 = m = \hbar \pi \epsilon_0 = 1$)

i et j indiquent les électrons, A et B indiquent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau.

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \text{ est l'énergie cinétique des électrons}$$

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \text{ est l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{ne} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \text{ est l'énergie potentielle de d'attraction noyaux - électrons}$$

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \text{ est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

$$V_{nn} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \text{ est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.}$$

L'équation (I.1), équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec \hat{H} s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables. Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

1- L'approximation de Born-Oppenheimer.

2- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux- noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle

origine des énergies, et l'équation (I.2) devient :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (I.3)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire

sous la forme suivante :

$$\Psi (R ,r) = \Psi_n(R) \cdot \Psi_e(r) \quad (I.4)$$

où : Ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.3) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

I.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [3,4].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas [5] et Fermi [6] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

I.2.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \tag{I.5}$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers ce hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I.6)$$

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (I.7)$$

Où $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (I.8)$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme $F[\rho(\vec{r})]$.

I.2.3.2. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [7] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également.

La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (I.9)$$

Où : $T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant $E[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge) $E_{xc}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation et $V_{ext}[\rho(r)]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad i = 1, \dots, N \quad (I. 10)$$

où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' + V_{xc} \quad (I.11)$$

le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I. 12)$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I. 13})$$

Les équations (I.10) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (I.9) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

I.2.3.3. La fonctionnelle d'échange -corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$

Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{r-r'}$. Il correspond

essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

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

I.2.3.3.a. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- * Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point r .
- * La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de r .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$

à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.13)$$

dans laquelle $\varepsilon^{LDA}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\varepsilon^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange-corrélation $V^{LDA}(\vec{r})$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (I.15)$$

Où $\varepsilon_x[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = -0.4581/r_s \quad (I.16)$$

Avec

$$\rho = \left(4\pi r^3 / 3\right)^{-1}$$

I.2.3.3.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.17)$$

L'utilisation des fonctionnelles de type *GGA* permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la *LDA* en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la *DFT* par les chimistes dans les années 90. [12]

On trouve différentes paramétrisations pour la *GGA* dont celles de *Perdew et al (1991)* [12] et *Perdew et al (1996)* [13] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew*

et Wang [14] et Perdew [15].

I.2.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de *Kohn et Sham* (I.10) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (*KS*) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{I.18})$$

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

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

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0$$

où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.13).

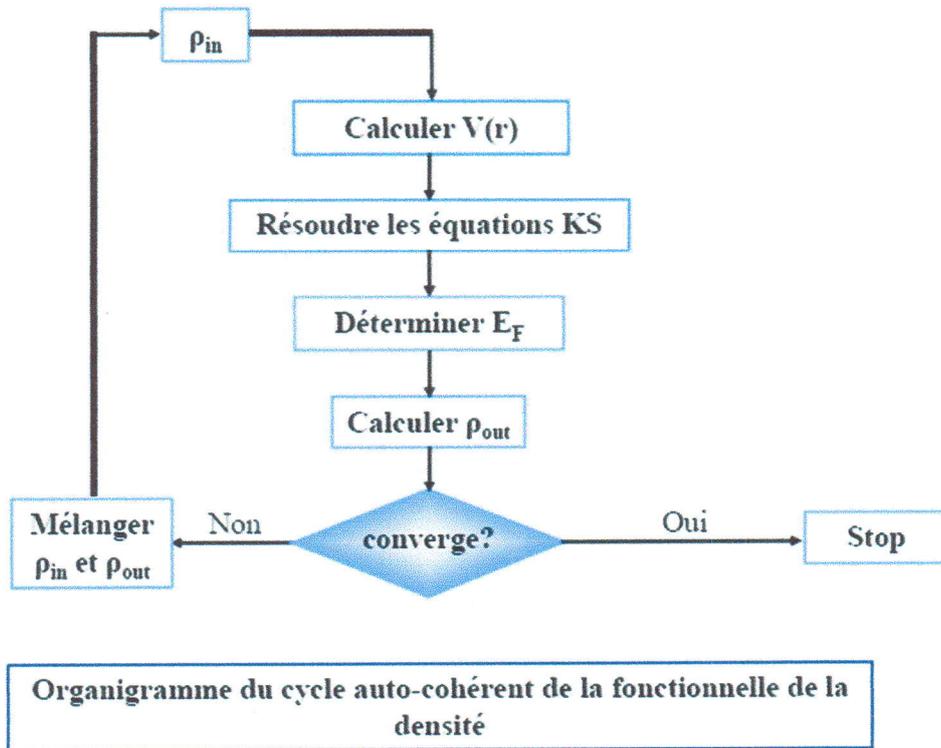


Figure I.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

I.3. La Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

I.3.1. Introduction

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

* Les méthodes *empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.

* Les méthodes *semi-empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales

* Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des

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

➤ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [16,17], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.

➤ Les méthodes dérivées des *ondes planes orthogonalisées (OPW)* [17, 18] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p» des métaux simples.

➤ Les méthodes cellulaires du type *ondes planes augmentées (APW)* [19] et la méthode

de la fonction de *Green* de *Korringa, Kohn et Rostoker (KKR)* [20, 21] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [22] : *Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW)* et *orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO)*, permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

I.3.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode *LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)* correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par *Slater* [19, 23, 24]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode *APW*.

I.3.2.1. La méthode APW

Slater expose la méthode *APW (Augmented Plane Wave)* dans son article [19]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (*APW*) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de *Kohn-Sham*.

Dans le schéma de l'*APW*, la cellule primitive est divisée en deux types de régions

- ✓ Des sphères (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons $R\alpha$.
- ✓ Une région interstitielle restante.