

*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*وزارة التعليم العالي والبحث العلمي*

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

**Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF**



*Faculté des sciences  
Département de physique*

*Spécialité : Physique*

*Option : Propriétés optiques et luminescentes des matériaux*

**MEMOIRE**

**Présenté par :**

**Mr MAIZIA Ahmed**

Pour l'obtention du diplôme de Magister en physique

**Thème**

**Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques  
des Oxydes du Zinc et d'Etain ( $ZnO$  et  $SnO_2$ )**

**Soutenue le : ..../..../2013.**

**Devant la commission d'examen composée de :**

<u>Qualité</u>	<u>Nom et Prénoms</u>	<u>Grade</u>	<u>Etb d'origine</u>
Président	M. Elchikh Mokhtar	Professeur	USTO-MB
Rapporteur	M. KADRI Dahane	Professeur	USTO-MB
Examineur	M. ABIDRI Boualem	Professeur	UDL-SBA
Examineur	M. HIADSI Said	Professeur	USTO-MB

**Le public est ordialement invité**

**Année Universitaire 2012/2013**

## **REMERCIEMENT**

*Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur M. Dahane Kadri, Professeur à l'université Mohamed boudief d'Oran (U.S.T.O), qui a supervisé ce travail de recherche dont il est l'initiateur. Je le remercie pour son savoir, ces critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période de simulation de ce travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à monsieur M. H'iadssi Said, Professeur à l'université d'USTO, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury.*

*J'adresse un vif remerciement à M. Abidri Bouelam, Professeur à Djilali Liabès de Sidi-Bel-Abbès et M. Elchiekh Mokhtar, Professeur à l'université Mohamed Boudiaf d'Oran, d'avoir accepté de faire partie du Jury.*

*Je n'oublierai pas de remercier tous les membres du **Laboratoire propriété optique et luminescence des matériaux** et tous mes amis pour m'avoir, à un moment ou un autre, apporté leur soutien et leur encouragement. Je pense notamment à mes amis :*

*Que tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin durant toute ma formation, trouvent ici mes remerciements les plus vifs et ma reconnaissance la plus profonde.*

*Enfin, je voudrais remercier ma famille, mes amis et mes parents pour leur soutien moral et financier durant ces années d'étude. Que ce travail rende hommage à leur dévouement et à leur affection.*

# ***DEDICACES***

*Je dédie ce modeste travail à :*

- *La mémoire de mon père.*
- *Ma très chère mère qui m'a soutenue durant toute ma formation.*
- *Mes frères.*
- *Mes sœurs*
- *A toute ma famille.*
- *A tous mes amis.*

# Sommaire

Intoduction générale.....	01
---------------------------	----

## Chapitre I Théorie de la fonctionnelle de la densité dft

Introduction.....	05
I.1. Equation de Schrödinger .....	05
I.2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	06
I.2.1. L'hamiltonien global .....	06
I.2.2. L'approximation adiabatique .....	09
I.3. L'approche de Hartree .....	14
I.3.1. Formulation du potentiel effectif .....	15
I.3.2. L'équation d'onde dans l'approche de Hartree .....	16
I.4. Approximation de Hartree-Fock .....	16
I.4.1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange .....	17
I.4.2. Problème de la corrélation, trou de coulomb .....	18
I.5. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) .....	20
I.6. Approximations .....	22
I.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA) .....	22
I.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	24
I.7. Résolution des équations de Kohn-Sham à une particule .....	25
I.8. Procédure de calcul dans la DFT .....	26
I.9. Les systèmes à spin polarisé .....	26
references du chapitre .....	29

## Chapitre II Methodes de calcul

Introduction .....	31
II.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	31
II.2. La méthode (APW) .....	32
II.3. Principe de la méthode FP-LAPW .....	34
II.4. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) .....	36
II.5. Construction des fonctions radiales .....	37
II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes .....	37
II.5.2. Les fonctions radiales relativistes .....	39
II.6. Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	45
II.7. Détermination des potentiels .....	48
II.7.1. La résolution de l'équation de Poisson .....	48
II.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation .....	50
II.8. Les équations variationnelles .....	51
II.9. Traitement des effets de spin-orbite .....	53
II.10. Amélioration de la méthode FP-LAPW .....	53
II.10.1. Les fenêtres d'énergie multiple .....	54
II.10.2. Le développement en orbitales locales .....	55
II.11. Le code Wien2K .....	56
References du chapitres .....	59

## Chapitre III Matériaux étudiés

Introduction .....	62
III.1. L'oxyde de zinc (ZnO) .....	63
III.1.1. Introduction .....	63
III.1.2. Les différentes phases cristallographiques du ZnO .....	63
III.2.3. Les principaux avantages du ZnO .....	69
III.2.4. Domaine d'applications .....	69
III.2. Le dioxyde d'étain (SnO <sub>2</sub> ) .....	70
III. 2.1. Introduction .....	70
III.2.2. Structure cristallographique de l'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....	70
III.2.3. Propriétés électronique Structure électronique .....	71
III.2.4. Propriétés optiques Le dioxyde d'étain .....	72
III.2.5. Applications de l'oxyde d'étain .....	72
Capteurs de gaz à semi-conducteurs .....	72
Dans le domaine des applications photovoltaïques .....	73
References du chapitre.....	74

## Chapitre IV Résultats et discussions

Introduction .....	77
IV-1. Test de convergence .....	78
IV-2. Propriétés structurales .....	83
IV-2.1. Recherche de la stabilité structurale du ZnO et SnO <sub>2</sub> (FP-LAPW) .....	84
IV-2.1.a. La stabilité structurale du ZnO .....	85
IV-2.1.b. La stabilité structurale du SnO <sub>2</sub> .....	91
IV-3. Les propriétés électroniques .....	93
IV-3.1. Introduction .....	93
IV-3.2. Les structures de bandes .....	94
IV-3.2.a. Les structures de bandes pour ZnO Wurtzite .....	94
IV-3.2.b. Les structures de bandes pour SnO <sub>2</sub> Rutile .....	97
IV-3.3. Les densités d'états totales et partielles (DOS) .....	100
IV-3.3.a. Les densités d'états totales et partielles (DOS) du ZnO .....	100
IV-3.3.b. Les densités d'états totales et partielles (DOS) du SnO <sub>2</sub> .....	104
IV.4. Les propriétés optiques .....	107
IV.4.1 Fonction diélectrique .....	107
III.4.2 Autres grandeurs optiques (R, n, K et $\alpha$ ) .....	115
IV.5. Conclusion .....	127
References du chapitre .....	128
Conclusion générale .....	130

## Liste des tableaux

<b>Tab III-1</b> Propriétés physique du quelque semi conducteur .....	63
<b>Tab III-2</b> Propriétés physique de L'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite .....	68
<b>Tab III-3</b> Propriétés électriques principales d'un cristal de SnO <sub>2</sub> .....	71
<b>Tab IV-1</b> les rayons muffin-tin RMT; RMT*Kmax et le nombre des points k spéciaux utilisées pour les différentes phases B1, B2, B3, B4 du ZnO et la phase (C4) rutile du SnO <sub>2</sub> .....	83
<b>Tab IV-2</b> Les paramètres du réseau a et c, le paramètre interne u, le module de compressibilité B et sa dérivée B', du ZnO dans la structure Wurtzite .....	88
<b>Tab IV-3</b> Le paramètre du réseau a, le module de compressibilité B et sa dérivée B', du ZnO dans les structures zinc blende, NaCl, et CsCl .....	89
<b>Tab IV-4</b> Les paramètres du réseau a et c, le paramètre interne u, le module de compressibilité B et sa dérivée B', du SnO <sub>2</sub> dans la structure Rutile .....	92
<b>Tab IV-5</b> Valeurs des énergies des gap du ZnO de la phase wurtzite et SnO <sub>2</sub> de phase Rutile calculées avec la LDA et la GGA aux points spéciaux .....	99
<b>Tab IV-6</b> Les principales transitions optiques en (eV) du ZnO-Wurtzite et du SnO <sub>2</sub> -Rutile .....	114
<b>Tab IV-7</b> Résumé des différents paramètres optique la fonction diélectrique statique et l'anisotropie ( en eV )et indice n du ZnO-Wurtzite et du SnO <sub>2</sub> -Rutile .....	118
<b>Tab IV-8</b> Les principales transitions optiques en (eV) du ZnO-Wurtzite et du SnO <sub>2</sub> -Rutile .....	123

# Liste des figures

<b>I.Fig 1 :</b> Schéma d'un atome isolé (la représentation n'est pas à l'échelle). $e$ est la charge Electronique absolue, $Z_{\alpha}$ le numéro atomique et $Z$ le nombre d'électrons de valence. Pour des atomes métalliques, les électrons de valence peuvent se déplacer loin de leur ion "parent".	07
<b>I.Fig 2:</b> Diagramme indiquant le rapprochement des énergies des orbitales en fonction de la charge nucléaire croissante (de manière	14
<b>I.Fig 3:</b> Schéma du trou d'échange-corrélation, obtenu par la méthode VMC (variational quantum Monte Carlo) avec un électron fixé au site tétraédrique interstitiel dans le plan [110] d'un cristal de silicium. Les atomes et les liaisons ont été représentés schématiquement pour des chaînes de liens dans la direction [111]. Les calculs ont été effectués sur une "cellule" de simulation de $3 \times 3 \times 3$ mailles primitives CFC unitaires du réseau du diamant.	19
<b>I.Fig 4:</b> Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	28
<b>II.Fig 1:</b> Potentiel «Muffin-Tin»	32
<b>II.Fig 2:</b> Calcul du potentiel d'échange et de corrélation	51
<b>II.Fig 3:</b> Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur	55
<b>II.Fig 4:</b> L'organigramme du code Wien	58
<b>III.Fig 1 :</b> Représentation schématique de la structure NaCl (B1)	64
<b>III.Fig 2:</b> Représentation schématique de la structure CsCl (B2)	64
<b>III.Fig 3:</b> Représentation schématique de la structure Zinc Blende (B3) ...	65
<b>III.Fig 4:</b> Représentation schématique de la structure Wurtzite (B4)	66
<b>III.Fig 5:</b> Plans cristallographiques du ZnO	66
<b>III.Fig 6:</b> Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile) ...	71
<b>IV.Fig 1.a:</b> : La variation de l'énergie totale en fonction du $R_{mt} * K_{max}$ pour ZnO dans la structure Wurtzite	78
<b>IV.Fig 1.b:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux $k$ pour ZnO dans la structure Wurtzite	79
<b>IV.Fig 2.a:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du $R_{mt} * K_{max}$ et pour ZnO dans la structure zinc blende	79

<b>IV.Fig 2.b:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux k pour ZnO dans la structure zinc blende .....	80
<b>IV.Fig 3.a:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du $R_{mt} * K_{max}$ et du pour ZnO dans la structure NaCl .....	80
<b>IV.Fig 3.b:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux k pour ZnO dans la structure NaCl .....	81
<b>IV.Fig 4.a:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du $R_{mt} * K_{max}$ et pour ZnO dans la structure CsCl .....	81
<b>IV.Fig 4.b:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux k pour ZnO dans la structure CsCl .....	82
<b>IV.Fig 5:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du $R_{mt} * K_{max}$ pour SnO <sub>2</sub> dans la structure Rutile .....	82
<b>IV.Fig 6:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure Wurtzite, en utilisant la LDA et la GGA .....	85
<b>IV.Fig 7:</b> La variation de l'énergie totale en fonction volume pour le ZnO dans la structure zinc blende, en utilisant la LDA et la GGA .....	86
<b>IV.Fig 8:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure NaCl, en utilisant la LDA et La GGA .....	86
<b>IV.Fig 9:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ZnO dans la structure CsCl, en utilisant la LDA et GGA .....	87
<b>IV.Fig 10: :</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les quatre structures, en utilisant la LDA .....	91
<b>IV.Fig 11</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour SnO <sub>2</sub> dans la structure Rutile, en utilisant la LDA et la GGA .....	92
<b>IV.Fig 12:</b> La structure de bande du ZnO dans la structure Wurtzite, sans couplage spin -orbite, calculés par la LDA <b>(a)</b> et la GGA <b>(b)</b> .....	95
<b>IV.Fig 13:</b> présente les structures de bandes du ZnO en utilisant les deux approximations LDA et GGA .....	96
<b>IV.Fig 14:</b> La structure de bande du SnO <sub>2</sub> dans la structure Rutile, sans couplage spin -orbite, et relative au sommet de la bande de valence calculés par : la LDA <b>(a)</b> et la GGA <b>(b)</b> .....	98
<b>IV.Fig 15:</b> présente les structures de bandes du SnO <sub>2</sub> en utilisant les deux approximations LDA et GGA .....	99



<b>IV.Fig 16:</b> La densité d'état (total et partiel) du ZnO et des atomes d'oxygène et du Zinc. Les énergies sont relatives au sommet de la bande de valence. Avec (a) la LDA et (b) la GGA .....	102
<b>IV.Fig 17:</b> La densité d'états (total et partielles) atomes du Zinc et l'oxygène. Les énergies sont relatives au sommet de la bande de valence. Avec (a) la LDA et (b) la GGA .....	103
<b>IV.Fig 18:</b> Structure de bandes et Densités d'états du ZnO (totale et partielles) en phase Wurtzite avec (a) la LDA et (b) la GGA .....	104
<b>IV.Fig 19:</b> La densité d'état (total et partiel) du SnO <sub>2</sub> et des atomes d'oxygène et d'étain. Les énergies sont relatives au sommet de la bande de valence. Avec (a) la LDA et (b) la GGA .....	105
<b>IV.Fig 20:</b> La densité d'état (total et partiel) des atomes d'oxyde d'étain. Les énergies sont relatives au sommet de la bande de valence. Avec (a) la LDA et (b) la GGA .....	106
<b>IV.Fig 21:</b> Structure de bandes et Densités d'états du SnO <sub>2</sub> (totale et partielles) en phase Rutile avec (a) la LDA et (b) la GGA .....	107
<b>IV.Fig 22:</b> La partie réel $\epsilon_1$ moyennes de la fonction diélectrique du ZnO dans la structure Wurtzite pour les deux polarisations <b>a_LDA ; b_GGA</b> .....	109
<b>IV.Fig 23:</b> La partie réel $\epsilon_1$ moyennes de la fonction diélectrique du ZnO dans la structure Wurtzite pour les deux polarisations <b>a_LDA ; b_GGA</b> .....	110
<b>IV.Fig 24:</b> La partie imaginaire $\epsilon_2$ de la fonction diélectrique du ZnO dans la structure Wurtzite pour les deux polarisations <b>a_LDA ; b_GGA</b> .....	110
<b>IV.Fig 25:</b> La partie imaginaire moyenne $\epsilon_2$ de la fonction diélectrique du ZnO dans la structure Wurtzite pour les deux polarisations <b>a_LDA ; b_GGA</b> .....	111
<b>IV.Fig 26:</b> La partie réel $\epsilon_1$ de la fonction diélectrique du SnO <sub>2</sub> dans la structure Rutile pour les deux polarisations <b>a_LDA ; b_GGA</b> .....	112
<b>IV.Fig 27:</b> La partie réel moyenne $\epsilon_1$ de la fonction diélectrique du SnO <sub>2</sub> dans la structure Rutile pour les deux polarisations. <b>a_LDA ; b_GGA</b> ...	113
<b>IV.Fig 28:</b> La partie imaginaire $\epsilon_2$ de la fonction diélectrique du SnO <sub>2</sub> dans la structure Rutile pour les deux polarisations. <b>a_LDA ; b_GGA</b> .....	113
<b>IV.Fig 29:</b> La partie imaginaire moyenne $\epsilon_2$ de la fonction diélectrique du SnO <sub>2</sub> dans la structure Rutile pour les deux polarisations. <b>a_LDA ; b_GGA</b> .....	114

<b>IV.Fig 30:</b> L'indice de Réfraction Optique $n(w)$ du ZnO dans la structure Wurtzite pour les deux polarisations. (a) -la LDA et (b) -la GGA ...	116
<b>IV.Fig 31:</b> L'indice de réfraction optique $n(w)$ moyennes du ZnO dans la structure Wurtzite pour les deux polarisations.(a)-la LDA et (b)-la GGA .....	117
<b>IV.Fig 32:</b> L'indice de réfraction réel $n(w)$ du SnO <sub>2</sub> dans la structure Rutile pour les deux polarisations. (a)-la LDA et (b)-la GGA .....	117
<b>IV.Fig 33:</b> L'indice de réfraction Optique $n(w)$ moyennes du SnO <sub>2</sub> dans la structure Rutile pour les deux polarisations. (a) -la LDA et (b) -la GGA .....	118
<b>IV.Fig 34:</b> Le coefficient d'extinction $K(w)$ du ZnO dans la structure Rutile pour les deux polarisations. a la LDA et b-la GGA .....	119
<b>IV.Fig 35:</b> Le coefficient d'extinction $K(w)$ moyenne du ZnO dans la structure Wurtzite a_la LDA et b_la GGA .....	119
<b>IV.Fig 36:</b> le coefficient d'extinction $K(w)$ du SnO <sub>2</sub> dans la structure Rutile pour les deux polarisations. a_la LDA et b_la GGA .....	120
<b>IV.Fig 37:</b> le coefficient d'extinction $K(w)$ moyennes du SnO <sub>2</sub> dans la structure Rutile a_la LDA et b_la GGA .....	120
<b>IV.Fig 38:</b> la réflectivité $R(w)$ du ZnO dans la structure Wurtzite pour les deux polarisations .....	121
<b>IV.Fig 39:</b> la réflectivité $R(w)$ Moyennes du ZnO dans la structure Wurtzite .....	121
<b>IV.Fig 40:</b> la réflectivité $R(w)$ du SnO <sub>2</sub> dans la structure Rutile pour les deux polarisations .....	122
<b>IV.Fig 41:</b> la réflectivité $R(w)$ Moyennes du SnO <sub>2</sub> dans la structure Rutile pour les deux polarisations .....	122
<b>IV.Fig 42:</b> le coefficient d'absorption $\alpha$ de ZnO a la phase Wurtzite .....	124
<b>IV.Fig 43:</b> le coefficient d'absorption $\alpha$ moyennes de ZnO a la phase Wurtzite .....	124
<b>IV.Fig 44:</b> le coefficient d'absorption $\alpha$ de SnO <sub>2</sub> a la phase Rutile .....	125
<b>IV.Fig 45:</b> le coefficient d'absorption $\alpha$ moyennes de SnO <sub>2</sub> a la phase Rutile .....	125

## Introduction générale

Dans nos jours, la technologie des dispositifs électroniques et optoélectroniques connaît un développement énorme et incessant, ceci est dû à la connaissance plus ou moins profonde des propriétés physiques de la matière.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques...etc. Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes à un grand nombre d'approches classiques empiriques, semi-empiriques ou ab-initio. Cependant, si le but est de déterminer les propriétés électroniques et optiques, le cristal ne doit pas être décrit par un simple système d'atomes, mais il s'avère indispensable de tenir compte des électrons, et ainsi de traiter un système d'ions et d'électrons en interaction. Toute la difficulté réside dans le fait qu'un tel système ne peut être décrit par les lois de Newton classiques, mais il est régi par la mécanique quantique, autrement dit par l'équation de Schrödinger.

Les premières méthodes «quantiques» développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « **DFT** » qui est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [1], où l'équation de Schrödinger est remplacé par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

L'approximation de la densité locale **LDA** [2], avec ses extensions relativement récentes **GGA** [3] et **EV-GGA** [4], a apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré. Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la **DFT**, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation d'un système d'équations, dites équations de Kohn et Sham [5]. La procédure nécessite le

choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'Hamiltonien lors de la résolution du système d'équations.

Parmi les méthodes ab-initio les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) utilisée pour le calcul les propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) dans le cadre de la **DFT** n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux ZnO et SnO<sub>2</sub>.

Le but de ce travail c'est l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes ZnO et SnO<sub>2</sub>.

Le travail est divisé en quatre chapitres après une introduction générale :

Dans le premier chapitre, le premier chapitre est consacré à un rappel de principe de certaines méthodes théoriques utilisées dans le calcul des structures de bandes.

Dans le deuxième chapitre une étude plus au moins détaillée de la méthode de calcul **LAPW** est présentée.

Le troisième chapitre, est consacré aux matériaux étudiés ZnO et SnO<sub>2</sub>.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons l'ensemble des résultats de l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux étudiés.

Ces résultats sont commentés et comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

## Références

- [1] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [2] D. M. Ceperley , B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] E.Engel, S.H.Vosko Phys. Rev. B47, 20 (1993).
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).

***CHAPITRE. I***  
***LA THÉORIE DE LA***  
***FONCTIONNELLE DE***  
***DENSITÉ (DFT)***

## Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) Pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques,...), et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent. 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.

### I.1. Equation de Schrödinger

La structure électronique d'un système à N corps est décrite par l'équation de Schrödinger.

$$H\Psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{I.1})$$

Où H est l'hamiltonien et  $\Psi$  la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indicés i) et des A noyaux atomiques (indicés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron -noyau, électron- électron et noyau- noyau. Cette forme complexe de

l'équation de Schrödinger rend sa résolution analytique assez difficile. De manière à simplifier la résolution de cette équation, Max Born et Robert-Oppenheimer ont proposés une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger [1]. Cette approximation considère la position des noyaux atomiques comme fixes; leur énergie peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme constante est notée  $E_{II}$ .

L'équation de Schrödinger à résoudre devient:

$$H\Psi = \left[ \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi \quad (I.2)$$

De manière à alléger les notations on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par  $T$ , le potentiel externe ressenti par les électrons par  $V_{ext}$  et le potentiel d'interaction électron-électron par  $U$ . L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée comme :

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U]\Psi = E\Psi \quad (I.3)$$

## I.2. Approximation de Born-Oppenheimer

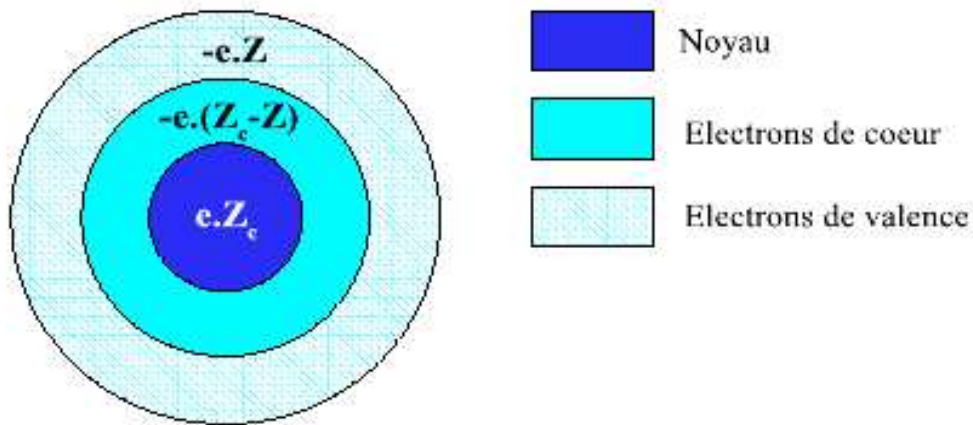
Un des problèmes soulevés par le traitement quantique (et par là-même, mathématique) de la structure de la matière à l'échelle microscopique réside dans la recherche de la meilleure manière de traiter l'ensemble constitué par le noyau atomique et par son cortège électronique. En effet, cet ensemble, pour être *très exactement* décrit, impose la résolution d'une équation de Schrödinger écrite avec un hamiltonien qui contient à la fois les degrés de libertés "ioniques" et "électronique".

### I.2.1. L'hamiltonien global

A quoi correspondent ces termes de "ionique" et "électroniques"? Les ions sont constitués des nucléons eux-mêmes, porteurs d'une charge globale  $Ze$ , où  $e$  est la charge de l'électron en valeur absolue et  $Z$  le numéro atomique, des électrons de cœur (étroitement liés aux nucléons, et qui, ne contribuent pas à la conduction ou aux liaisons), et les électrons de



valence qui, eux, sont responsables de la cohésion et des propriétés électriques d'un solide (voir figure. 1). Cette distinction entre électrons de cœur et de valence est somme toute artificielle, et doit rester flexible, selon les circonstances (on pourra être amené à parler d'états " semi-cœur " pour des calculs de type FP-LAPW par exemple). Cependant, nous utiliserons ici, dans cette description de l'approximation de Born-Oppenheimer, cette notation à fin de simplification. De même, le terme "ion" sera utilisé indifféremment pour le noyau avec ou sans les électrons de cœur.



**Figure 1** : Schéma d'un atome isolé (la représentation n'est pas à l'échelle).  $e$  est la charge Electronique absolue,  $Z_c$  le numéro atomique et  $Z$  le nombre d'électrons de valence. Pour des atomes métalliques, les électrons de valence peuvent se déplacer loin de leur ion "parent".

On décrit ci-après l'hamiltonien (équation I.1 pour la description générale et équations I.2 à I.4 pour les descriptions détaillées, [1]) :

$$H_{\text{complet}} = H_{\text{ion}} + H_{\text{el}} + H_{\text{ion-el}} \tag{I.4}$$

On parle alors d'électrons de conduction.

avec :

$$H_{\text{ion.}} = H_{\text{ion.cin.}} + H_{\text{ion-ion}}$$

$$= \sum_{\mu} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu \\ \nu \neq \mu}} V_{\text{ion-ion}}(R_{\mu} - R_{\nu}) \right]$$

$$= \sum_{\mu} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{v \\ v \neq \mu}} \frac{Z_{val,\mu} Z_{val,v}}{|R_{\mu} - R_v|} \right] \quad (I.5)$$

Et :

$$H_{el.} = H_{el.cin} + H_{el-el}$$

$$= \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] \quad (I.6)$$

Et enfin:

$$\begin{aligned} H_{ion.-el.} &= \sum_{\mu} \sum_i V_{ion.-el.}(r_i - R_{\mu}) \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu} \sum_i \frac{Z_{val,\mu}}{|r_i - R_{\mu}|} \end{aligned} \quad (I.7)$$

Ces descriptions sont valables pour les sous-systèmes ionique et électronique, ainsi que pour le couplage ionique-électronique. Les notations employées sont les suivantes :

- $M_{\mu}$  et  $m$  désignent respectivement les masses des ions et des électrons.
- $R_{\mu}$  et  $r_i$  sont les vecteurs positions respectifs des ions et des électrons.
- $Z_{val,\mu}$  est le nombre d'électrons de valence qu'apporte le  $\mu$ -ième ion. Ce nombre équivaut au nombre atomique de l'ion diminué de son nombre d'électrons de cœur.
- $H_{x.cin.}$  est un opérateur à un centre relatif au terme d'énergie cinétique. De même,  $H_{x-y}$  est un opérateur à deux centres ( $x$  et  $y$ ) traduisant l'interaction entre la (ou les) particule(s)  $x$  et la (ou les) particules  $y$ .

Les premiers termes des membres de droite des équations I.5 et I.6 contiennent les énergies cinétiques respectives des ions et des électrons, et les seconds termes, les interactions paritaires. Toutes les interactions sont des interactions de Coulomb électrostatiques. Pour une meilleure lisibilité, nous noterons l'ensemble des coordonnées ioniques comme  $\{R_{\mu}\}$ , et l'ensemble des coordonnées électroniques :  $\{r_i\}$ .

On peut alors écrire, d'après les équations I.4 à I.7:

$$\begin{aligned} H &= H(\{r_i, R_\mu\}) \\ &= H_{ion.}(\{R_\mu\}) + H_{el.}(\{r_i\}) + H_{ion-el.}(\{r_i, R_\mu\}) \end{aligned} \quad (I.8)$$

### I.2.2. L'approximation adiabatique

Il est évident que dès que l'on envisage de calculer les états électroniques d'un système, on se trouve face au problème posé par l'hamiltonien I.4 qui contient à la fois les composantes ioniques et électroniques. L'équation de Schrödinger qui doit être résolue s'écrit donc :

$$H\Phi_\gamma(\{r_i, R_\mu\}) = \tilde{E}_\gamma \Phi_\mu(\{r_i, R_\mu\}) \quad (I.6)$$

Où l'indice  $\gamma$  désigne les différents états propres  $\Phi_\gamma(\{r_i, R_\mu\})$ , et  $\tilde{E}_\gamma$  le spectre des énergies propres.

Cette équation I.6 pose un problème insolvable (du fait du nombre de variable), et impose de ce fait une approche menant à un découpage effectif des problèmes ioniques et électroniques. C'est dans ce cadre qu'intervient l'approximation de Born-Oppenheimer, dite aussi approximation adiabatique [2]. Elle est basée sur le fait que, physiquement, les électrons sont bien moins massifs que les noyaux (on rappelle que le proton a une masse de  $1.673 \times 10^{-27} kg$ , le neutron de  $1.675 \times 10^{-27} kg$  et l'électron de  $9.109 \times 10^{-31} kg$ , c'est-à-dire que l'on a un rapport de masse entre le noyau et le cortège électronique qui est de l'ordre de  $\frac{noyau}{cortège} \sim 1836$ ). On peut également comparer les vitesses (qui sont liées aux masses), et qui sont de l'ordre de  $10^8 cm/s$  pour les électrons, et de l'ordre de  $10^5 cm/s$  [3].

Ce rapport implique que, lorsque les noyaux ne sont pas loin de leurs positions d'équilibre, les électrons suivent le mouvement ionique de manière adiabatique. On peut aussi dire que, à l'échelle de temps du mouvement électronique, les ions semblent être fixes. Dans le même temps, la distribution électronique additionne un nouveau terme dans le potentiel d'interaction entre ions.

On peut justifier l'approximation de Born-Oppenheimer dans le cadre de la théorie des perturbations, dans laquelle le paramètre d'expansion réduit est le rapport de la masse "électronique" à la masse "ionique". Le lecteur qui voudra approfondir cette notion, que l'on ne développera pas ici, pourra le faire en se référant à la littérature ([4-7]).

Puisque la dynamique électronique est plus rapide que le mouvement des ions, on considère pour la suite que les ions occupent des positions **fixes**, et on résout ainsi l'équation de Schrödinger pour le problème électronique, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} H_{el,0} \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) &= (H_{el} + H_{ion-el.}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &= E_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \end{aligned} \quad (I.10)$$

Où  $\tilde{\alpha}$  désigne les différentes solutions du système électronique ; solutions qui sont des états propres de  $H_{el,0}$ , orthogonales et normalisées comme des fonctions réelles. Cc est une conséquence du potentiel réellement perçu par les électrons. On notera que les positions des noyaux sont toujours parties intégrantes de l'hamiltonien  $H_{el,0}$ , des fonctions d'onde électroniques  $\Psi_{\tilde{\alpha}}$  et des énergies  $E_{\tilde{\alpha}}$ . Cependant, elles ont ici fonction de *paramètres*.

Comme les solutions à l'équation de Schrödinger I.10 forment une base complète, on peut développer les solutions  $\Phi_\alpha$  de l'équation de Schrödinger I.9 liée à l'hamiltonien complet (équation I.1) dans les états électroniques  $\Psi_{\tilde{\alpha}}$ , c'est-à-dire :

$$\Phi_\alpha(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) = \sum_{\tilde{\alpha}} \varphi_{\gamma\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \quad (I.11)$$

En combinant cette équation I.11 avec l'équation I.10 et l'équation de Schrödinger I.10 pour le problème électronique, on obtient :

$$\begin{aligned} H \Phi_\gamma(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) &= (H_{ion.} + H_{el.}) \sum_{\tilde{\alpha}} \varphi_{\gamma,\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &= H_{ion.} \sum_{\tilde{\alpha}} \varphi_{\gamma,\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &\quad + \sum_{\tilde{\alpha}} E_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \varphi_{\gamma,\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &= \tilde{E}_\gamma \Phi_\gamma(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \end{aligned} \quad (I.12)$$

En incluant l'identité suivante, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned}
& H_{ion} \varphi_{\gamma, \bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&= \sum_{\mu} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M_\mu} \nabla_{\mu}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu \\ \mu \neq \nu}} V_{ion-ion}(\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu) \right] \varphi_{\gamma \bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&= \Psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) H_{ion} \varphi_{\gamma \bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \\
&= -\sum_{\mu} \frac{\hbar^2}{2M_\mu} \left[ (\nabla_{\nu}^2 \Psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})) \varphi_{\gamma \bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right. \\
&\quad \left. + 2 \nabla_{\nu} \Psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \cdot \nabla_{\nu} \varphi_{\gamma \bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right]
\end{aligned} \tag{I.13}$$

On peut alors écrire l'équation I.13 sous la forme ci-après :

$$\begin{aligned}
& H \sum_{\bar{\alpha}} \varphi_{\gamma, \bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\
&= \sum_{\bar{\alpha}} \Psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) H_{ion} \varphi_{\gamma, \bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \\
&\quad - \sum_{\bar{\alpha}} \sum_{\nu} \frac{\hbar^2}{2M_\nu} \left[ (\nabla_{\nu}^2 \Psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})) \varphi_{\gamma \bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right. \\
&\quad \left. + 2 \nabla_{\nu} \Psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \cdot \nabla_{\nu} \varphi_{\gamma \bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right] \\
&\quad + \sum_{\bar{\alpha}} E_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \varphi_{\gamma \bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})
\end{aligned} \tag{I.14}$$

On multiplie alors à droite par  $\Psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})$  et en intégrant sur les coordonnées électroniques, on obtient :

$$\begin{aligned}
& \left\langle \Psi_{\bar{\alpha}'}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \left| H \sum_{\bar{\alpha}} \varphi_{\gamma \bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \right. \right\rangle \\
&= \sum_{\bar{\alpha}} \left[ (H_{ion} + E_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})) \delta_{\bar{\alpha}' \bar{\alpha}} + C_{\bar{\alpha}' \bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \right] \varphi_{\gamma \bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \\
&= \tilde{E}_{\gamma}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \varphi_{\gamma \bar{\alpha}'}(\{\mathbf{R}_\mu\})
\end{aligned} \tag{I.15}$$

$\delta_{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}}$  est le symbole de Kronecker et l'opérateur  $C_{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})$  est donné par :

$$\begin{aligned} C_{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) &= -\int d^3\{\mathbf{r}_i\}\Psi_{\tilde{\alpha}'}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &\quad \sum_{\nu} \frac{\hbar^2}{2M_\nu} \left[ (\nabla_{\nu}^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})) + 2\nabla_{\nu} \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \cdot \nabla_{\nu} \right] \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

Dans les développements ultérieurs, on utilisera les méthodes de Ziman [8,9]. On distingue les termes non diagonaux des termes diagonaux et on écrit pour les seconds :

$$\begin{aligned} &\int d^3\{\mathbf{r}_i\}\Psi_{\tilde{\alpha}}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) 2\nabla_{\nu} \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &= \nabla_{\nu} \int d^3\{\mathbf{r}_i\}\Psi_{\tilde{\alpha}}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) = \nabla_{\nu} Q_{el} = 0 \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

Où  $Q_{el}$  est la charge électronique contenue dans l'état  $\Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})$ . De plus, on notera que les électrons sont étroitement liés à "leurs" ions et, en conséquent, les fonctions d'onde électroniques dépendent à la fois des coordonnées électronique et des ioniques *via* les différences vectorielles  $\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_\nu$ .

On peut dès lors écrire pour le premier terme de l'équation I.16 :

$$\begin{aligned} &\int d^3\{\mathbf{r}_i\}\Psi_{\tilde{\alpha}}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \frac{\hbar^2}{2M_\nu} \nabla_j^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &= \int d^3\{\mathbf{r}_i\}\Psi_{\tilde{\alpha}}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \frac{\hbar^2}{2M_\nu} \nabla_j^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \\ &= \frac{m}{M_\nu} \int d^3\{\mathbf{r}_i\}\Psi_{\tilde{\alpha}}^*(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \frac{\hbar^2}{2M_\nu} \nabla_j^2 \Psi_{\tilde{\alpha}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\}) \end{aligned} \quad (\text{I.18})$$

qui est juste l'énergie cinétique des électrons multipliée par un facteur  $\frac{m}{M_\nu}$ . Tant que le rapport des masses électronique et ionique est de l'ordre de  $10^{-3}$  ou  $10^{-4}$ , ce terme est petit comparé aux énergies thermique et peut être alors négligé.

Au contraire, les éléments non-diagonaux de l'opérateur  $C_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})$  sont entièrement ignorés. On a lors seulement les termes diagonaux à prendre en compte dans l'équation I.15, et on obtient alors :

$$(H_{ion.} + E_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}))\varphi_{\gamma,\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) = \tilde{E}_\gamma(\{\mathbf{R}_\mu\})\varphi_{\gamma,\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\}) \quad (\text{I.19})$$

qui est l'équation de Schrödinger pour les états ionique. L'hamiltonien exprimé dans cette équation I.16 est la résultante de la somme de l'hamiltonien "ionique"  $H_{ion.}$ , donné dans l'équation I.5 et du "potentiel"  $E_{\bar{\alpha}}(\{\mathbf{R}_\mu\})$ , qui est l'énergie totale du système électronique exprimée comme fonction des positions ioniques. Dès que les ions sont en mouvement, cette énergie est modifiée et ajoute une contribution adiabatique à l'énergie du système. Cependant, ce terme additionnel, bien que dépendant des fonctions d'onde électronique tant que les réarrangements des électrons dans les conditions de conductivité normale affectent seulement les états proches de l'énergie de Fermi.

Enfin, on notera que les ions entrent dans l'équation de Schrödinger I.10 pour les états électroniques à leurs positions instantanées, alors qu'au contraire, dans l'équation I.19 qui détermine les états ioniques, on considère la distribution électronique moyenne. Ceci reflète la différence, déjà présentée, entre les échelles de temps des mouvements électroniques et ioniques. En résumé, il est possible, grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, de s'occuper du problème électronique en considérant les ions comme restant à positions fixes.

Néanmoins, même le seul hamiltonien  $H_{el,0}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})$ , qui détermine les fonctions d'onde électroniques, constitue toujours un problème difficile, qui attend de plus grandes simplifications (*cf.* Partie IV).

On doit cependant garder à l'esprit que l'hamiltonien *total* ne se réduit pas à  $H_{el,0}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\mu\})$ . Comme l'approximation de Born-Oppenheimer ne considère et n'affecte seulement que l'énergie cinétique des ions, on a toujours à tenir compte de l'interaction ion-ion. Bien que l'on puisse considérer  $H_{ion-ion}$  comme une "simple" constante que l'on somme aux énergies électroniques, sa forme détaillée (équation I.5) devient importante dès que l'on a à considérer des intégrations sur un réseau cristallin, par exemple, qui ne peuvent converger

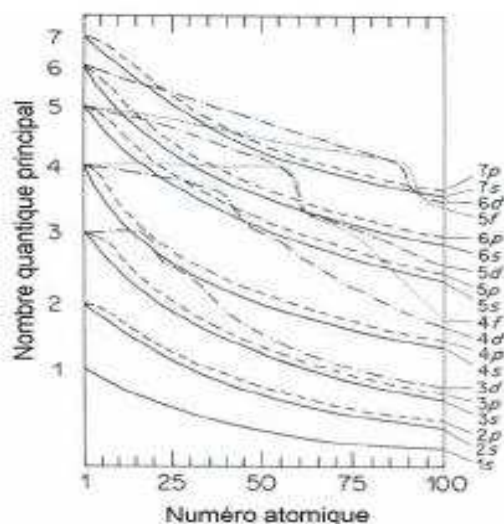
que grâce à la neutralité électronique de chaque maille unitaire. On pourra, pour plus de précisions sur ce point, se référer au traitement du gaz d'électrons homogène. Ces affirmations mènent par conséquent à l'hamiltonien :

$$H_0 = H_{ion.-ion.} + H_{el.} + H_{ion.-el.} \quad (I.20)$$

dans lequel les contributions "unitaires" sont données par les équations I.5, I.6 et I.7. C'est à partir de ce hamiltonien que les calculs dans l'approximation de Born-Oppenheimer sont effectués.

### I.3. L'approche de Hartree

Il est assez évident de reconnaître que si l'étude d'un atome léger (c'est-à-dire faisant partie de premières périodes, comme le carbone, l'azote ou le bore) et de son cortège électronique reste assez simple, celle des atomes plus lourds (systèmes pouvant comporter une centaine d'électrons) s'avère beaucoup plus complexe, avec des rapprochements entre orbitales atomiques (*figure. 3*) et des effets relativistes (dus aux noyaux) à prendre en compte (on pourra se référer à [8], par exemple).



**Figure 2 :** Diagramme indiquant le rapprochement des énergies des orbitales en fonction de la charge nucléaire

Sachant que l'on sait traiter le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient alors presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur



la base du cas mono-électronique :  $H_1^1$ . Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, on écrit:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad (\text{I.21})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(r) + V(r)\psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I.22})$$

Dans ce qui suit les vecteurs  $r$  et  $R$  expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

Dans (I.22) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et  $V(r)$  est le potentiel que subit l'électron. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (I.22) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. Mais revenons pour l'instant sur la définition du potentiel.

### I.3.1. Formulation du potentiel effectif

Dans (I.22) le choix du potentiel  $V(r)$  doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(r) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r - R|} \quad (\text{I.23})$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative  $\rho(r')$  : on peut donc dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(r)$  provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est

exprimé par le terme direct:

$$V_H(\mathbf{r}) = -e \int d^3r' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{I.24})$$

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

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \quad (\text{I.25})$$

### I.3.2. L'équation d'onde dans l'approche de Hartree

Avec le potentiel effectif exprimé en (I.25), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant  $i$  s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.26})$$

Les fonctions propres résultant de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.27})$$

La relation entre densité et potentiel est obtenue par l'équation de poisson :  $\Delta V_H = -\rho(\mathbf{r})/\varepsilon_0$  ; où  $V_H(\mathbf{r})$  est le potentiel de Hartree au lieu de l'électron en  $\mathbf{r}$  et  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité électronique.  $\varepsilon_0$  est le constant diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Le grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

### I.4. Approximation de Hartree-Fock

Un système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. On peut ainsi introduire la différence entre l'énergie du système multi-électronique réel et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange.

L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{I.28})$$

dans laquelle ont été interverties les positions de  $a$  et de  $b$ . la fonction  $\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N)$  est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques. Ceci parce que les électrons sont des fermions (particules de spin demi-entier, contrairement aux bosons de spin entier<sup>2</sup> et obéissent à une statistique (distribution) de Fermi-Dirac.

#### I.4.1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange

Le principe d'exclusion de Pauli est la conséquence directe de cette antisymétrie. Il implique que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin. Elle est illustrée par un espace (dont la forme reste à définir, mais que nous pouvons considérer *ad hoc* comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins parallèle qualifié de trou de Fermi. C'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron, une charge équivalente à  $+\frac{1}{2}e^3$  est exclue. Ce trou qui accompagne l'électron dans son déplacement rend donc bien compte de l'échange. Sur le plan du bilan énergétique, ceci conduit à une réduction de l'énergie électrostatique de Coulomb d'une quantité appelée énergie d'échange :  $E_{ech}$ . Elle rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment.  $E_{ech}$  est incluse dans les calculs tels que ceux basés sur l'approximation de Hartree-Fock 'HF).

L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de la majorité des méthodes de chimie quantique, *ab initio* et semi-empiriques, grâce à ses réussites confirmées dans ce domaine depuis plusieurs décennies [8]. Tout comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques avec l'ajout de la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci

ne peut être obtenu avec un produit de fonctions tel que celui donné dans l'équation (I.21).

Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée par le remplacement des fonctions d'onde monoélectroniques construites comme combinaisons linéaire de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de  $r_i$  modulées des  $\pm 1$  sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli (I.28). Suivant une procédure variationnelle, la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$$

Les équations de Hartree-Fock (I.27) diffèrent de celles de Hartree par l'introduction du terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire par rapport aux fonctions  $\psi_i$  : la complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

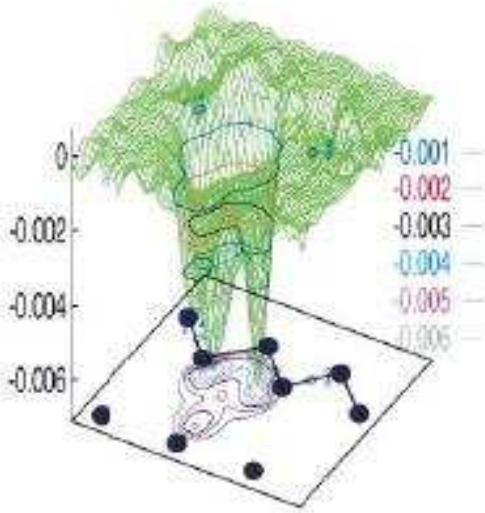
#### I.4.2. Problème de la corrélation, trou de coulomb

On vient de d'écrire l'échange par une séparation spatiale entre les électrons de même valeur de spin (i.e., entre spins  $\uparrow$  d'une part et spins  $\downarrow$  d'autre part, illustrée par trou de Fermi). Qu'en est-il des électrons de spin opposés (c'est-à-dire entre spins  $\uparrow$  et spins  $\uparrow$ ) ?

Dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock, rien ne s'oppose à leur présence dans la même région de l'espace, i.e. ils se déplacent comme si leurs mouvements étaient indépendants, et peuvent par conséquent pénétrer le trou d'échange de Fermi. Ainsi les paires d'électrons de même spin et celles de spins opposés sont traitées de manière dissymétrique. Les corrélations ne sont donc pas bien prises en compte (bien que dans des méthodes HF plus récentes les corrélations puissent être extrapolées à partir de calculs effectués par dynamique moléculaire). De ce qui a été formulé précédemment, la contribution à l'énergie totale due à la corrélation ( $E_{corr}$ ) apparaît comme la différence entre l'énergie totale exacte du système électronique  $E_{exacte}$  et celle de Hartree-Fock (dans le cadre de calculs non relativistes) :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (I.29)$$

$E_{HF}$  : étant toujours supérieure à l'énergie exacte,  $E_{corr}$  est une quantité négative. Donc tout comme on a postulé l'existence d'un trou d'échange (de Fermi) excluant les électrons de spins parallèles ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ) dans une même région de l'espace, un trou de corrélation doit être "imaginée" pour les électrons de spins opposés ( $\uparrow, \downarrow$ ) car les mouvements de ceux-ci sont



**Figure 3 :** Schéma du trou d'échange-corrélation, obtenu par la méthode VMC (variational quantum Monte Carlo) avec un électron fixé au site tétraédrique interstitiel dans le plan [110] d'un cristal de silicium. Les atomes et les liaisons ont été représentés schématiquement pour des chaînes de liens dans la direction [111]. Les calculs ont été effectués sur une "cellule" de simulation de  $3 \times 3 \times 3$  mailles primitives CFC unitaires du réseau du diamant.

corrélés par des interactions coulombiennes. Intuitivement, le trou de corrélation doit être plus petit que celui d'échange puisque la règle d'exclusion de Pauli est déjà observée, mais on parlera d'un même trou d'échange-corrélation dont on exclura les autres électrons de même spin ainsi que de spin opposé (voir pour le cas du silicium, figure. 4).

Etant entendu que l'approximation de Hartree rend compte du système sans échange ni corrélation, et en stipulant que l'on peut mettre toute l'information sur ces deux dernières quantités dans un terme que l'on qualifiera de  $E_{XC}$  (énergie d'échange et de corrélation), on peut donner l'expression de l'énergie totale  $E_{exacte}$  que l'on souhaite atteindre :

$$E_{exacte} = E_{Hartree} + E_{XC}. \quad (I.30)$$

En écrivant de manière *ad hoc* que la variable considérée est la densité électronique  $\rho$ , qui elle-même dépend de la position définie par le vecteur  $\mathbf{r}$ , on en arrive à l'expression de l'énergie telle qu'elle est proposée dans la théorie de la fonctionnelle densité (électronique) (DFT) :

$$E_{exacte}[\rho(\mathbf{r})] = E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (I.31)$$

La tâche de la DFT est donc de proposer la meilleure fonctionnelle possible pour exprimer  $E_{XC}[\rho(r)]$ .

### I.5. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de densité [9-10] constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière. L'objectif principal de cette théorie est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs.

La théorie de la fonctionnelle de densité est basée sur le théorème de Pierre Hohenberg et Walter Kohn [11], qui stipule, que l'énergie totale  $E$ , d'un système d'électrons, dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho$  :

$$E = E(\rho) \quad (\text{I.32})$$

Ils ont montré aussi, que la densité exacte, de l'état fondamental à une particule est celle qui minimise l'énergie  $E(\rho)$ , et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{I.33})$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas.

$$E = E(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (\text{I.34})$$

Puisque l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Kohn et Sham ont proposés en 1965 un modèle qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction impossible à résoudre analytiquement, par un système d'électrons indépendant évaluant dans un potentiel externe [12]. Cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale écrite comme:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r) d^3r \quad (\text{I.35})$$

Par l'équation suivante:

$$E_S(\rho) = T_S(\rho) + V_S(\rho) \quad (\text{I.36})$$

Où  $T_S(\rho)$  est l'énergie cinétique des électrons sans interactions,  $V_S(\rho)$  le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien mono-électronique et écrire les équations mono-électroniques, qui contrairement à l'équation de Schrödinger définie en haut, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V_S(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.37})$$

La résolution des équations de Kohn et Sham va permettre de déterminer les orbitales  $\Psi_i(r)$  qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine.

$$\rho(r) = \sum_i^N \left| \Psi_i(r) \right|^2 \quad (\text{I.38})$$

Le potentiel  $V_S$  mono-électronique apparaissant dans l'équation (I.9) peut être exprimé comme suit :

$$V_S = V_{ext} + \int \frac{\rho(r) \cdot \rho'(r)}{\left| \begin{matrix} \vec{r} & \vec{r}' \\ r & r' \end{matrix} \right|} d^3r' + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I.40})$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paires d'électrons (potentiel de Hartree), le dernier terme est le potentiel d'échange et de corrélation. Comme on peut l'observer dans l'équation (I.40), ce potentiel dépend de la densité électronique; qui est elle-même calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité. Cette approche conduit à un traitement dit « self-consistent »

## I.6. Approximations

La DFT est une théorie exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de  $N$  électrons en interaction. Cependant cette théorie reste inapplicable car le potentiel d'échange et de corrélation est inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange et de corrélation. Il existe deux types d'approximations: L'approximation de la densité locale où LDA et l'approximation du gradient généralisée où GGA.

### I.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale [13-14] est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation. Celle-ci est décrite comme:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (I.41)$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons. Kohn et Sham ont aussi permis, pour les systèmes magnétiques, la polarisation de spin par l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) où l'énergie d'échange et de corrélation  $\varepsilon_{xc}$  devient une fonctionnelle des deux densités spin haut et bas.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r)\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (I.42)$$

L'énergie  $\varepsilon_{xc}$  peut être décomposée en une contribution d'échange  $\varepsilon_x(\rho)$  et de corrélation  $\varepsilon_c(\rho)$ .

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (I.43)$$

$\varepsilon_x[\rho]$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c[\rho]$  est l'énergie de corrélation.

Pour la théorie de Hartree d'un gaz d'électrons libres, l'énergie d'échange à la forme  $\rho^{\frac{1}{3}}$  et elle est définie comme suit:



$$\varepsilon_x = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (\text{I.44})$$

en unité atomiques, où  $r_s = \left(\frac{3}{4}\rho\right)^{-\frac{1}{3}}$ .

La corrélation a été estimée en premier par Wingner [15] :

$$\varepsilon_c(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{I.45})$$

D'autre part, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électron libre de densité uniforme a été modéliser dans une simulation Montée Carlo par Ceperly et Alder [16], et a été donnée par Perdew et Zunger [17] par :

$$\varepsilon_c = -\frac{0.1423}{1 + 1.0529r_s^{\frac{1}{2}} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (\text{I.46})$$

$$\varepsilon_c = -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (\text{I.47})$$

D'autres paramétrisations existent pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogènes, parmi elles, celle de Kohn et sham [18], Hedin et Lundquist [19], et, le principe variationnel a été appliqué, et les équations de Kohn Sham à un électron ont été données par l'équation suivante :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\}\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \quad (\text{I.48})$$

Où  $\Psi_i$  est la fonction d'onde de l'état électronique  $i$ ,  $\varepsilon_i$  est la valeur propre de Kohn Sham et  $V_H$  est le potentiel de Hartree des électrons donné par :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{I.49})$$

Le potentiel d'échange et corrélation,  $V_{xc}$  est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I.50})$$

Dans cette méthode, le problème à plusieurs corps a été remplacé par les équations de Kohn et Sham à un électron (Eq. I.48), qui peuvent être résolues, et la densité est représentée par une somme sur tous les états occupés:

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} \Psi_i^*(r) \cdot \Psi_i(r) \quad (\text{I.51})$$

Les équations de Kohn et Sham doivent être résolues d'une manière self-consistante, en effet les états électroniques occupés génèrent une densité de charge, qui produit le potentiel électronique utilisé pour résoudre les équations. Bien, qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approche LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie, le relatif succès de la méthode LDA. Celle-ci tend en effet à sous estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation ce qui permet, en fin d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange et de corrélation.

## I.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. L'approximation non-locale GGA a été développée de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange et de corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int [f(\rho(r), \nabla \rho(r))] d^3r \quad (\text{I.52})$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation [20-21]. L'approximation du gradient généralisée a été développée pour améliorer

la qualité des résultats de la LDA. La version GGA proposée par Becke [22] Perdew et Wang [23] où bien encore MPW (Modified Perdew Wang) [24], on peut citer également les fonctionnelles d'échange B88(Becke88) [25] , Perdew86 [16], où PBE (perdew Burke-Ernzerhof) [26].L'amélioration de la qualité des énergies totales par la GGA, a changé l'attitude des chimistes quanticiens quand à l'utilisation des calculs DFT-GGA, pour étudier les propriétés physiques de grosses molécules [27] à la place de la traditionnelle Hartree-Fock (HF), plus un traitement des effets de corrélation.

### I.7. Résolution des équations de Kohn-Sham à une particule

Le modèle de Kohn-Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger mono-électroniques connues sous le nom de Kohn-Sham.

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right] \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{I.53})$$

qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De manière à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre de représentations de la densité, le potentiel et surtout les orbitales de Kohn-Sham doivent être envisagées. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn-Sham sont donnés par :

$$\Psi_i(r) = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \Psi_{\alpha}(r) \quad (\text{I.54})$$

Où  $\Psi_{\alpha}(r)$  sont les fonctions de bases, et les  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients de l'expansion.

La résolution self-consistante des équations de KS revient à déterminer les  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres

à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue  $T_S[\rho]$ .

$$E(\rho) = E_{ii}[\rho] + \sum_{occup} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \left( V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r \quad (\text{I.55})$$

$\rho$ ,  $V_H$  et  $V_{xc}$  sont données respectivement par les équations (I.49), (I.50) et (I.51).

### I.8. Procédure de calcul dans la DFT

Les équations de  $\rho(r)$ ,  $V_H(r)$  et  $V_{xc}$  sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle self consistant qui est illustré dans la figure 2.1. En introduisant une densité de départ  $\rho^{in}$ , l'équation séculaire  $(H - \varepsilon_i S)C_i = 0$  est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthogonales. Une nouvelle densité  $\rho^{out}$  est calculée en utilisant l'équation (I.22), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, cette densité d'entrée est mélangée avec la densité calculée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.56})$$

Où l'indice  $i$  représente le nombre de l'itération, et  $\alpha$  le paramètre de mélange. La procédure est poursuivie jusqu'à la convergence.

### I.9. Les systèmes à spin polarisé

Dans la généralisation de la DFT pour les systèmes à spin polarisé, la densité de charge  $\rho(r)$  est décomposée en deux densités avec spin haut et bas respectivement.

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (\text{I.57})$$

L'énergie totale est alors fonctionnelle des deux densités de spin.

$$E = E(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (\text{I.58})$$

L'énergie est décomposée comme dans l'équation (I.35). Le terme de coulomb reste une fonctionnelle de la densité totale, l'énergie cinétique  $T_S$  et  $E_{xc}$  deviennent fonctionnelle des deux densités de spin.

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc\sigma}(r)\}\Psi_{i\sigma}(r) = E_{i\sigma}\Psi_{i\sigma}(r) \quad (\text{I.59})$$

Où  $\sigma$  est l'indice du spin et:

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{occup} \Psi_{occ}^{*}(r) \cdot \Psi_{i\sigma}(r) \quad (\text{I.60})$$

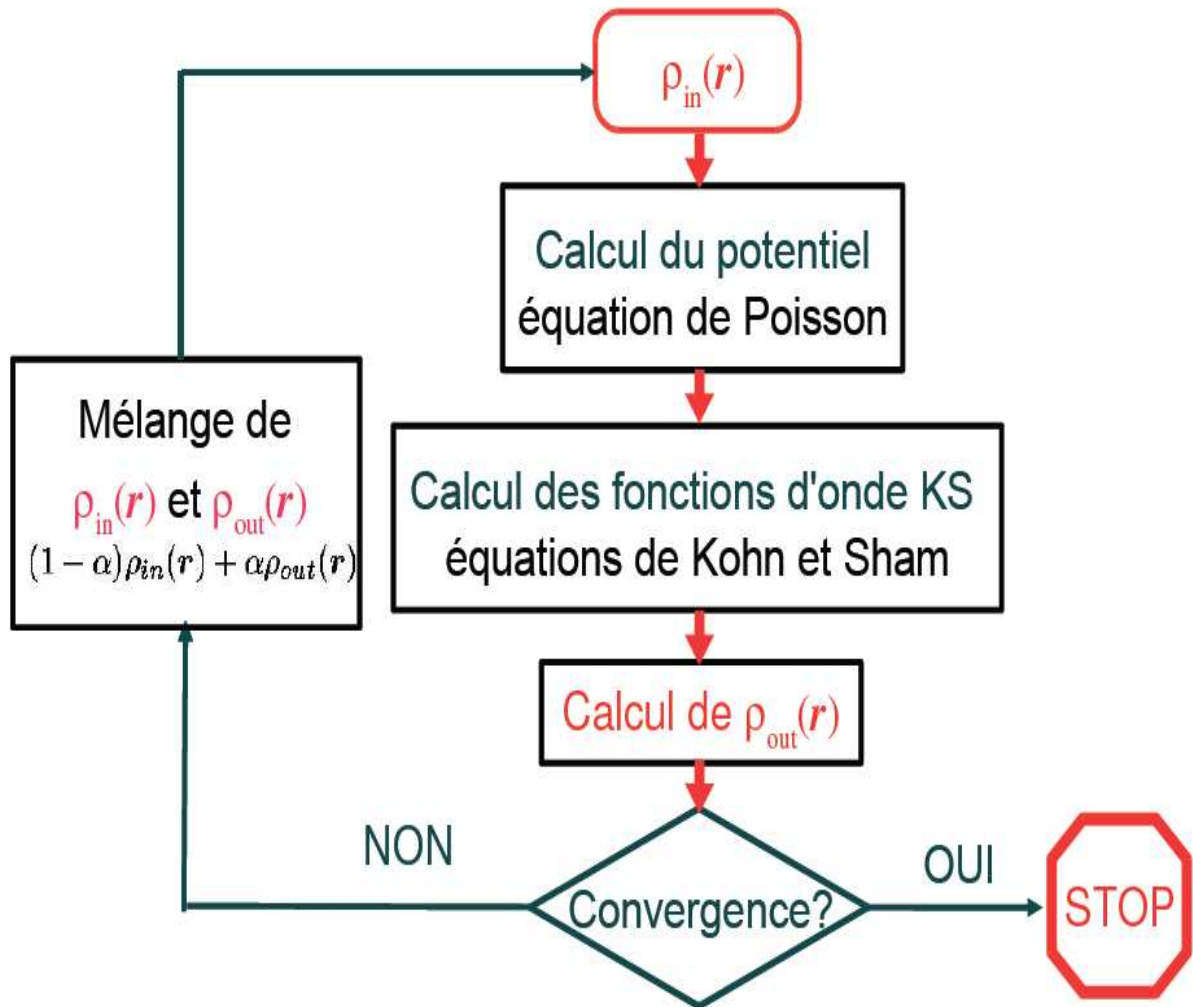
Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par

$$V_{xc\sigma} = \frac{\partial E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\partial \rho_{\sigma}(r)} \quad (\text{I.61})$$

L'expression de l'énergie totale devient alors.

$$\begin{aligned} E[\rho] = & E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \varepsilon + E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] - \frac{1}{2} \int \rho(r) V_H(r) d^3r \\ & - \int (\rho_{\uparrow}(r) V_{xc,\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) V_{xc,\downarrow}(r)) d^3r \end{aligned} \quad (\text{I.62})$$

Ces équations sont résolues d'une manière self consistante comme dans le cas où on n'a pas de polarisation de spin. Cependant, il y'a séparation des orbitales de KS des deux composantes de spin, et deux ensembles d'équations à une particule doivent être résolues pour les obtenir. Pour la résolution des équations de Kohn-Sham, plusieurs méthodes sont utilisées comme la méthode du pseudo potentiel, la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO), la méthode linéaire des orbitales de muffin tin (LMTO), et la méthode des ondes planes augmentées (LAPW).



**Figure 4** : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## Références

- [1] V. Eyert, *Electronic Structure of Crystalline Materials*, travail non publiés (2002).
- [2] M. Born et R. Oppenheimer *Ann. Phys. (Leipzig)*, 84, 457 (1927).
- [3] G.A. Alers et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 13, 40 (1960).
- [4] A.R. Williams et J. Van W. Morgan, *J. Phys. C*, 7, 37 (1974).
- [5] A. Haug, *Theoretical Solid State Physics*, édité par Pergamon Press, New York (1972).
- [6] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, édité par Academic Press, New York (1974).
- [7] W. Jones et N.H. March, *Theoretical Solid State Physics*, édité par Wiley, Londres (1973).
- [8] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Theory*, Ed. McGraw-Hill, New York (1989).
- [9] D.Singh, *Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode*, (1994).
- [10] W.Kohn, *Rev.Mod.Phys*, 71, 1253 (1999)
- [11] P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys.Rev.B* 136,B864 (1964).
- [12] Klaus Capelle,"A bird's-eye view of density-functional theory." Dans *Braz.J.Phys*,N 4A, 36, p.1318-1343,( 2006).
- [13] J.C Slater, *Phys.Rev.*81, 385 (1951).
- [14] R.M.Dreizler and J.da Provincia, *Density Functional Methods in Physics* (plenum, new York) (1985)
- [15] E.Wigner, *Phys.Rev* .46, 1001 (1934).
- [16] D.M.Ceperley and B.J.Alder, *Phys.Rev.Lett.*45, 566(1980).
- [17] J.P.Perdew and A.Zunger, *Phys.Rev.B*23, 5048 (1981).
- [18] W.Kohn and L.JSham, *Phys.Rev.*140, A1133 (1965).
- [19] L.Hedin and B.Lundqvist, *J.Phys.C* 4, 2064 (1971).
- [20] J.P.perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pederson, D.J.Singh, and C.Fiolhais, *Phys.Rev.B* 46,6671(1992)
- [21] J.P.Perdew, S.Burke and M.ERnzerhof, *Phys.Rev.Lett.*77, 3865 (1996).
- [22] A.D.Becke, *Phys.Rev A*,38,6,3098,1(988)
- [23] J.P.Perdew, K.Burke et Y.Wang,*Phys.Rev.B*,54(23),16533-16539,(1996).
- [24] C.Adamo et V.Barone,*J.Chem.Phys*,108,664,(1998).
- [25] J.P.Perdew et Y.Wang, *Phys.Rev.B*,33,12,8800-8802,(1986).
- [26] J.P.Perdew, K.Burke, et M.Ernzerhof, *Phys.Rev.Lett*, 77,18,3865-3868,(1996).
- [27] B.G.Johson,P.M.W.Gill and J.A.Pople,*J.Chem.Phys.*98,5612 (1993).

***CHAPITRE II***  
***METHODES DE***  
***CALCUL***



## Introduction

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

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

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

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1, 2], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2, 3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5, 6] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### II.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

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

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [10] à été ajoutée à la

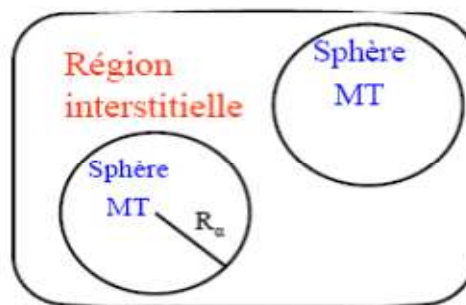
méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases}$$

ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential LAPW* ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

## II.2. La méthode APW

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



**Figure II.1.** Potentiel «*Muffin-Tin*»

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

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases}$$

(II.1)

où  $R_{\alpha}$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_{\mathbf{G}}$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état de cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [7] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.3})$$

où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement construit en utilisant l'équation (II.3) et en l'intégrant par parties.

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

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

Pour assurer la continuité de la fonction  $\Phi(\mathbf{r})$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_{\mathbf{G}}$  des ondes planes

existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

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

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnelles de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [11] et par Andersen [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(R_\alpha)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### II.3. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(R_\alpha) Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U} Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (II.2) et la

fonction  $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.5})$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.7})$$

où  $O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande

simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [12] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_l$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [13] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

#### II.4. L'énergies de linéarisation ( $E_l$ )

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

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

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

## II.5. Construction des fonctions radiales

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

- Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire  $l_{\max}$  et pour la représentation du cutoff  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_\alpha$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que  $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour  $R_\alpha G_{\max}$  compris entre 7 et 9.

### II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.8})$$

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

La dérivée par rapport à l'énergie  $E_l$  est :

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

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{II.10})$$

$U_l$  est une solution homogène de l'équation inhomogène (II.9) de la forme  $h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l$ .

En utilisant la condition de normalisation (II.10), il apparaît immédiatement que la fonction  $U_l$  et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II.11})$$

La fonction  $\dot{U}_l$  est normalisée,

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

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

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II.13})$$

Avec  $U'_l(E, r) = (\partial U_l(E, r) / \partial r)$  et  $\dot{U}_l(E, r) = (\partial U_l(E, r) / \partial E)$ .

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



$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II.14})$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_l(r)$ , soit  $(\|\dot{U}_l\|)$ , indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $E_l$ . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson [8] quand :

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

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

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

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

## II.5.2. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relatives sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des  $k$  [15].

La modification relativiste consiste à remplacer (II.9) et (II.10) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [15] (voir aussi Rosicky [16], Wood et Boring [17], Takeda [18], Macdonald et al. [19]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = c\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{II.15})$$

avec les deux matrices  $\alpha$  et  $\beta$

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{II.16})$$

Si  $\psi$  sont les vecteurs propres de  $H_D$ , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions  $\Phi$  et  $\chi$  :

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{II.17})$$

$\Phi$  est appelé la grande composante de la fonction d'onde et  $\chi$  la petite.  
L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (\text{II.18})$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{II.19})$$

A partir de ces deux équations, il vient :

$$\frac{1}{2m}(\sigma p) \left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} (\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{II.20})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{II.21})$$

avec

$$pV = Vp - i\hbar \nabla V \quad (\text{II.22})$$

$$(\sigma \nabla V)(\sigma p) = (\sigma \nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{II.23})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par  $\Phi$  :

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

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (I.41-*chapitre I*) devient :

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

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

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

$$\Psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II.26})$$

et les fonctions  $f_k$  et  $g_k$  vérifient les équations radiales suivants :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (\text{II.27})$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\left(\frac{k-1}{r}\right)g_k + 2Mc f_k \quad (\text{II.28})$$

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

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

$\chi_{k\mu}$ , l'opérateur de spin,

$M$  et  $c$ , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (II.27) et (II.28) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[ g''_k + \frac{2}{r}g'_k - \frac{l(l+1)}{r^2}g_k \right] - V'g'_k/4M^4c^2 + Vg_k - \frac{k+1}{r}V'g'_k/4M^4c^2 = Eg_k \quad (\text{II.30})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de  $k$  ( $k=l$  ou  $k=(l+1)$ ) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [15] (voir aussi Rosicky [16], Wood et Boring [17], Takeda [18], Macdonald et al. [19]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\Phi_k \equiv \frac{1}{2Mc}g'_k \quad (\text{II.31})$$

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

$$f_k = \Phi_k + \frac{1}{2Mc} (k+1)g_k \quad (\text{II.32})$$

A partir de l'équation (II.30), en négligeant le dernier terme et en remplaçant  $g'_k$  par sa valeur, on obtient l'expression :

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

dans laquelle on a remplacé l'indice  $k$  par  $l$ . Les équations (II.31) et (II.32) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (II.26) devient :

$$\Psi_{k\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{k\mu} \\ -i \left( -\Phi_l + \frac{(k+1)}{2Mcr} g_l \right) \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II.34})$$

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

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

où  $\chi_s$  est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (II.32) et (II.33) Louks [20] définit les fonctions suivantes :

$$P_l = rg_l$$

et

$$Q_l = rc\Phi_l$$

(II.36)

Alors

$$P'_1 = 2MQ_l + \frac{1}{r}P_1 \quad (\text{II.37})$$

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

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

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

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

$$\dot{P}'_1 = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{II.40})$$

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

On détermine les composantes  $g_l$  et  $f_l$  à partir des solutions de  $P_l$  et  $Q_l$ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité  $U^2$  est remplacée dans l'équation (I.36) par  $g_l^2 + f_l^2$ . Cependant, à la surface de la sphère, la composante  $f_l$  disparaît et il ne reste plus que la composante  $g_l$  et sa dérivée.

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

$$\langle lms|H|l'm's'\rangle = \varepsilon_{lms}\langle lms|l'm's'\rangle + \delta_{u'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V'\right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (\text{II.42})$$

où la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms|l'm's'\rangle = \delta_{u'} (4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_l - S_l \int d^2r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (\text{II.43})$$

Avec

$$N_l = \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (\text{II.44})$$

et

$$S_l \equiv \int dr r^2 \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \left( 2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \quad (\text{II.45})$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (II.42) et (II.44) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

## II.6. Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

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

$$\Phi(\mathbf{k}_n) = \Omega^{-1/2} \exp i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r} \quad (\text{II.46})$$

Avec  $\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{k}_n$

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

$$\Phi(\mathbf{k}_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.47})$$

Dans cette équation,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $\mathbf{k}$  le vecteur d'onde, et  $\mathbf{k}_n$  un vecteur du réseau réciproque.

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

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

$$\Phi(\mathbf{k}_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II.48})$$

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

$$A_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) a_{lm}(\mathbf{k}_n) \quad (\text{II.49})$$



$$a_l(k_n) = \frac{(dU_l/dr)j_l(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr)j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{II.50})$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) b_{lm}(k_n) \quad (\text{II.51})$$

$$b_l(k_n) = \frac{(dU_l/dr)j_l(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr)j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{II.52})$$

et, compte tenu de l'équation (II.13), (II.49) devient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{II.53})$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - U'_l j_l(n)] \quad (\text{II.54})$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II.55})$$

$$b_l(k_n) = [\dot{U}_l j_l(n) - U'_l j'_l(n)] \quad (\text{II.56})$$

où  $j_l(k_n R_\alpha)$  est remplacé par  $i_l(n)$ .

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

## II.7. Détermination des potentiels

### II.7.1. La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien  $V_C(r)$ . Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ( $V_H(r)$ ) et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.57})$$

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

La méthode de résolution dite de la « *pseudo-charge* » due à Hamann [21] et Weinert [22] est basée sur deux observations :

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

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

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II.58})$$

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

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.59a})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l (|G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r-r_\alpha) \quad (\text{II.59b})$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$  son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II.60})$$

Le potentiel interstitiel  $V_{PW}$  a été trouvé directement par intégration de (II.59b)

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_\nu V_\nu^{PW}(r) K_\nu(r) \quad (\text{II.61})$$

Soit

$$K_\nu(r) = \sum_m C_{\nu m} Y_{lm}(r) \quad (\text{II.62})$$

Donc

$$V_\nu^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{\nu m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II.63})$$

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

$$V_\nu(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l$$

$$+ \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II.64})$$

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

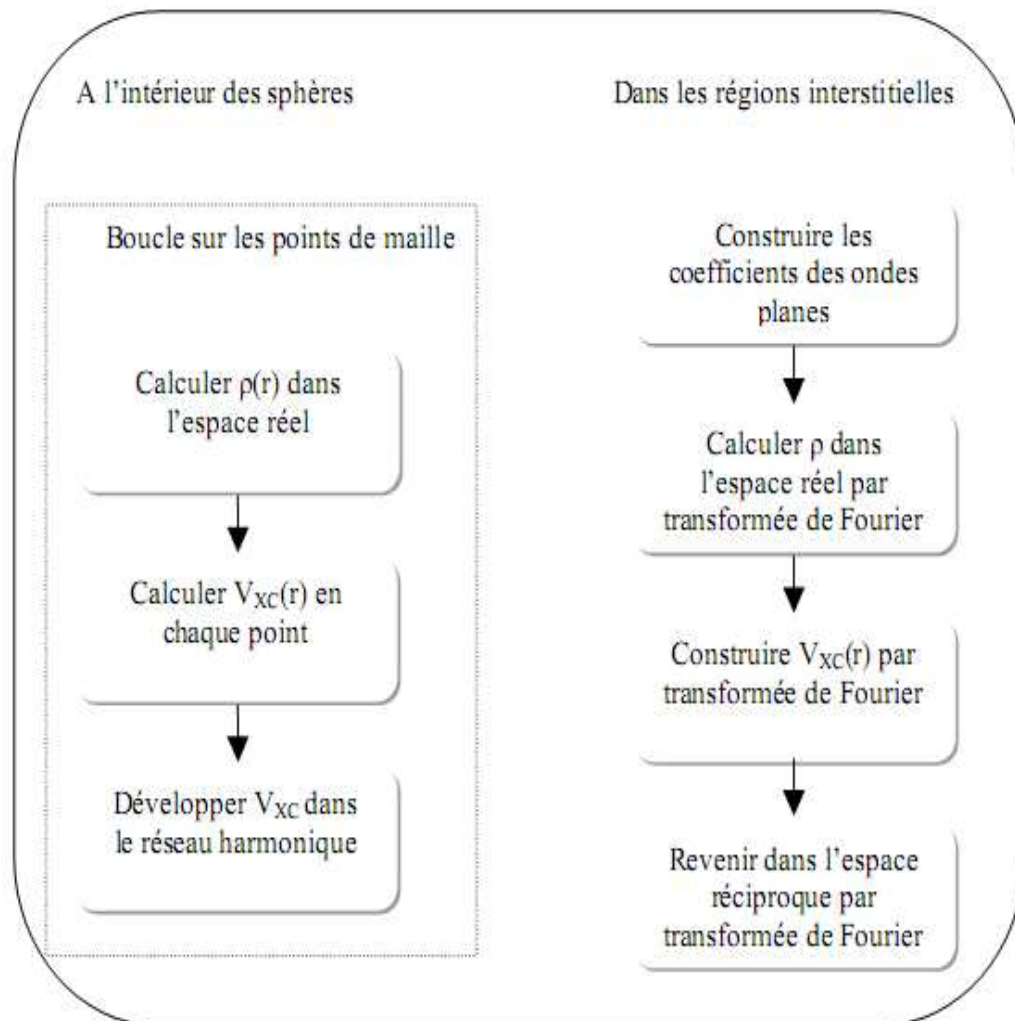
### II.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (2). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [23, 24].

Mattheiss [25] a utilisé la formule de Wigner [26] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{II.65})$$

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



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

## II.8. Les équations variationnelles

La méthode variationnelle [27] utilise la solution la plus générale des orbitales de KS :

$$\Psi = \sum_G C_G \Phi_G(k_G) \quad (\text{II.66})$$

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

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (\text{II.67})$$

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

$$S_{GG'} = \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle \quad (\text{II.68})$$

$$H_{GG'} = \langle \Phi_G | H | \Phi_{G'} \rangle \quad (\text{II.69})$$

Où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)\cdot r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II.70})$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)\cdot r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)\cdot r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II.71})$$

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

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

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

## II.9. Traitement des effets de spin-orbite

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bande et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit :

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_G^\sigma | H^{so} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm'l'm} [A_{lm}^*(G)A_{l'm'}(G) \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \\
 & B_{lm}^*(G)A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\
 & A_{lm}^*(G)B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\
 & B_{lm}^*(G)B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle
 \end{aligned} \tag{II.72}$$

Soit

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi \delta_{ll'} (\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{\sigma'}) \int dr P_l P_{l'} \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \tag{II.73}$$

où  $P_l$  est la partie la plus importante de la fonction radiale  $U_l$  et  $V$  la partie sphérique du potentiel.

## II.10. Amélioration de la méthode FP-LAPW

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [7]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec

des orbitales 4f [28, 29] et les éléments des métaux de transition [9, 30, 31]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

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

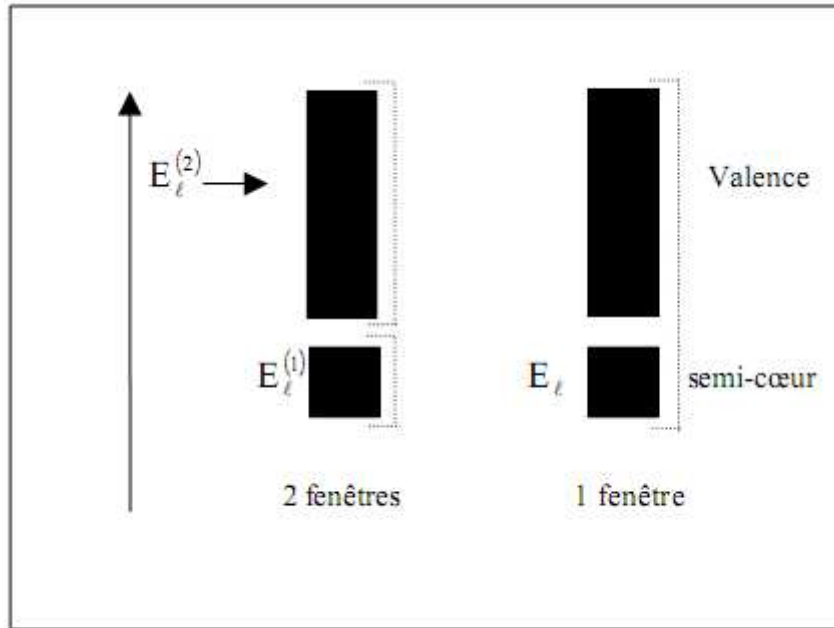
### II.10.1. Les fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [29, 25]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (3).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

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





**Figure II.3 :** Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

### II.10.2. Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [12], Smrcka [32], Petru [33] et Schanghnessy [34]. Récemment Singh [35] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r,E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r,E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r,E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.74})$$

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

## II.11. Le code Wien2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [36]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [37], les minéraux [38], les surfaces des métaux de transition [39], les oxydes non ferromagnétiques [40], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [41].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [42], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [43]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (4). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

**1-** L'initialisation : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

***NN*** : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

***LSTART*** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

***SYMMETRY*** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

***KGEM*** : il génère le nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin.

***DSART*** : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans *LSTART*.

**2-** Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous-programmes utilisés sont :

***LAPW0*** : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

***LAPWI*** : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs

propres.

**LAPW2** : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : il calcule les états et les densités de cœur.

**MIXER** : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

**3- Détermination des propriétés** : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

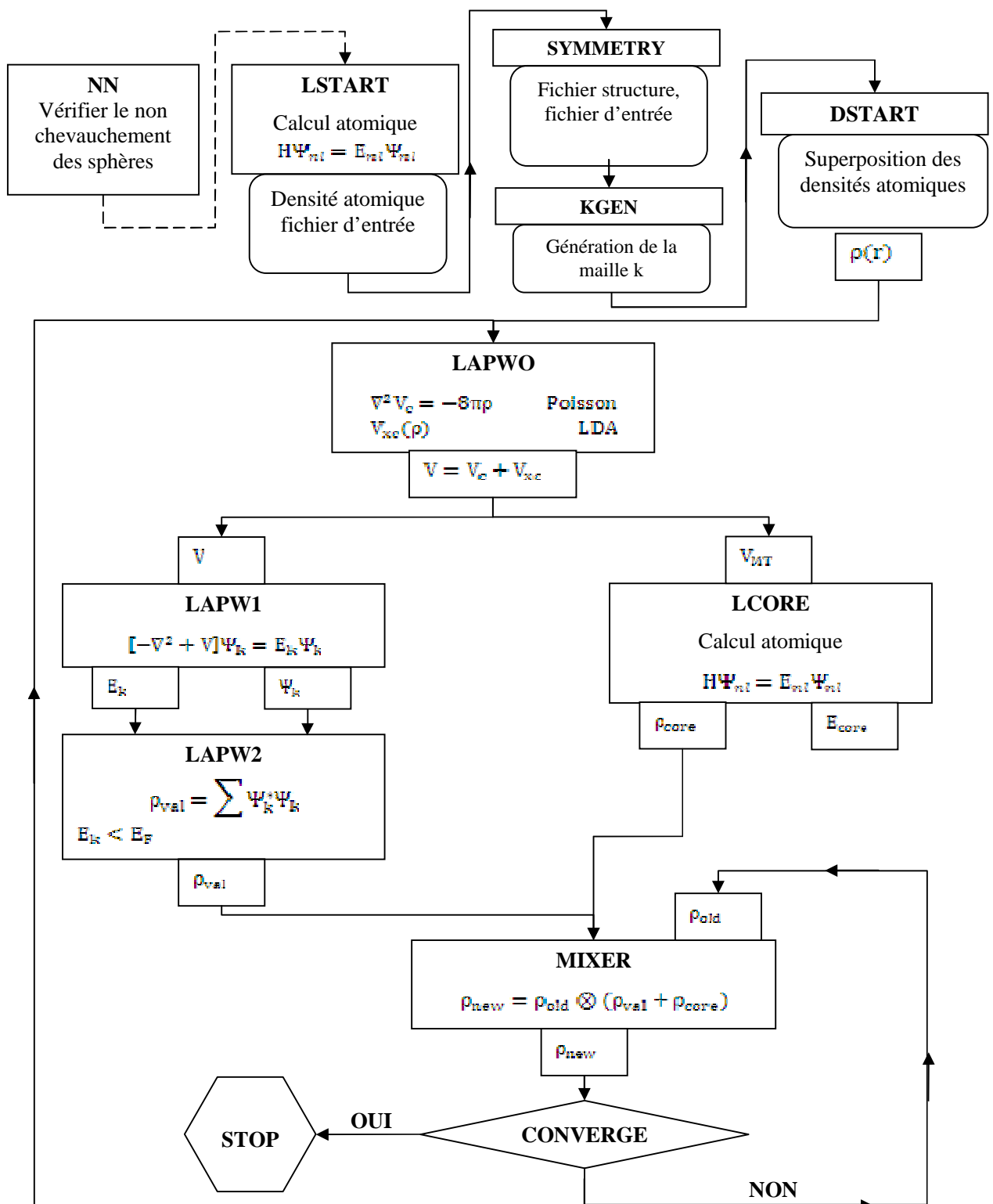


Figure II.4 : L'organigramme du code Wien.

## Références

- [1] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555(1928).
- [2] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [5] J. Korryng, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [7] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [8] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1964).
- [9] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [10] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Phys. Rev B* **24**, 864 (1981).
- [11] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [12] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [13] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [14] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* **47**, 9881 (1993).
- [15] D.D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
- [16] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* **9**, 2971 (1976).
- [17] J.H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev. B* **18**, 2701 (1978).
- [18] T. Takeda, *J. Phys. F* **9**, 815 (1979).
- [19] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, *J. Phys. C* **13**, 2675 (1980).
- [20] T.L. Louks « *The Augmented-Plane-Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [21] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662 (1979).
- [22] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [23] R.C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* AU-**17**, 93 (1969).
- [24] A.D. McLaren, *Math. Comp.* **17**, 361 (1963).
- [25] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **33**, 823 (1986).
- [26] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
- [27] W. Kohn, *Phys. Rev.* **74**, 1763 (1948).
- [28] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [29] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [30] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **46**, 1321 (1992).
- [31] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [32] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **34**, 694 (1984).
- [33] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **35**, 62 (1985).
- [34] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, *J. Phys. F* **14**, 1671(1987).
- [35] D.J. Singh, « *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode* » Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [36] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University
- [37] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, "Charge distribution and electric-field gradients in YbaCuO", *Phys. Rev. B*, **42**, 2051 (1990).
- [38] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite", *Am. Mineralogist*, **81**, 545 (1996).
- [39] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, "Frustrated H-induced instability of Mo (110)", *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1387 (1995).
- [40] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, "The hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001) surface: Evidence for domains of Distinct chemistry", *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1038 (1998).
- [41] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, "Determination of the nuclear quadrupole moment

of  $^{57}\text{Fe}$ “, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3545 (1995).

[42] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, **WIEN97**, Technical University, Vienna, (1997).

[43] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, **WIEN2k**, *an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

***CHAPITRE.III***  
***MATERIAUX***  
***ETUDIES***

## Introduction

Aujourd'hui, l'aptitude à réaliser des matériaux sur mesure constitue un défi majeur pour le développement de nombreux secteurs aussi variés que l'architecture, l'aéronautique, les transports, l'énergétique, la microélectronique, ou encore la médecine. Les nouveaux enjeux en matière d'environnement impliquent par exemple la production de matériaux de construction de plus en plus performants : vitres autonettoyantes, verres à isolation thermique, ciment dépolluant, etc. Durant les trois dernières décennies, les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques. Ces matériaux, ont été déposés en couches minces à l'aide d'une plusieurs technique d'élaborations. L'originalité de notre technique est simulation numérique.

En effet, l'objectif de cette thèse est de développer les propriétés structurale électroniques et optiques des matériaux ZnO (l'oxyde du zinc) et SnO<sub>2</sub> (l'oxyde d'étain) ont été adressées par Barbarat et Matar [1] par augmenter-sphérique-ondulent la méthode (ASM) avec la théorie fonctionnelle de densité (DFT). Les propriétés d'état fondamental (structural, électronique et optique) du SnO<sub>2</sub> et ZnO ont été obtenues par cette méthode, nous avons expliqué l'origine des crêtes .....

Dans le domaine de la recherche sur les matériaux à propriétés semi-conductrices, les premiers travaux entrepris sur ZnO sont apparus en 1930 [3]. Il y a eu des périodes où l'intérêt de ce matériau s'est affaibli. Comme par exemple autour des années 85, les difficultés autant pour l'obtention de cristaux massifs que pour son dopage en type p ont bloqué son progrès. Même si le ZnO à l'état massif peut déjà être considéré comme un matériau multifonctionnel [4], L'oxyde de zinc (ZnO) est actuellement au centre de très nombreuses études et publications [5] grâce à ses propriétés tout à fait remarquables qui en font un matériau recherché dans des domaines d'application extrêmement divers (électronique, optique, optoélectronique, conversion photovoltaïque, catalyse, pharmacie, cosmétique.). Comme SnO<sub>2</sub>, c'est un semi-conducteur de type n, avec pour lui un excès de zinc en position interstitielle. Dans tous ces domaines, une taille de grains nanométrique est visée avec un coût de fabrication et une reproductibilité les meilleurs possibles.



### III.1. L'oxyde de zinc (ZnO)

#### III.1.1. Introduction

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type Wurtzite [6,7], possède des propriétés électriques très intéressantes du point de vue de la microélectronique. Sa structure électronique a été largement étudiée [8,9]. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur du groupe AII-B IV présentant des caractéristiques intéressantes du fait de son large gap- gap direct ( $E_g=3.3$  eV "semi-conducteur intrinsèque", le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ ), ayant une conductivité de type n [10]. ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [11]. L'énergie du premier exciton de ZnO est de 60 meV et celle du second exciton de 15 meV [12]. Ces énergies sont à comparer à l'énergie due à l'agitation thermique :  $kT \approx 20$  meV (à température ambiante), cette énergie caractérise la stabilité de l'exciton donc de l'état excité. L'énergie du premier exciton de ZnO est bien supérieure à celle des matériaux semi-conducteurs classiques (*Tableau III-1*), ce qui en fait un matériau très prometteur pour de possibles applications dans le domaine laser. La valeur du gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), c'est un paramètre fondamental pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers).

Matériaux	Si	GaAs	ZnO	GaN
Energie du gap ( eV )	1.12	1.41	3.37	3.5
Energie de l'excitation (meV)	15	4.2	60	25

*Tableau III-1. Propriétés physique du quelque semi conducteur.*

#### III.1.2. Les différentes phases cristallographiques du ZnO

On connaît actuellement quatre phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende), la phase B2 (CsCl) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Wurtzite (hexagonale) [13,14]. La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, zincite, avec une structure de type Wurtzite, appartenant à la classe 6mm [15,16].

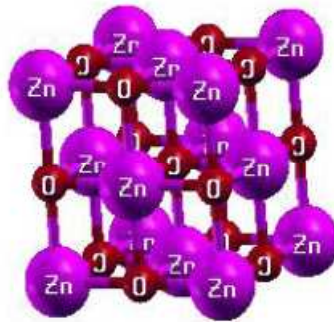
### i. Structure NaCl (Rocksalt-B1)

La structure NaCl correspond à deux sous réseaux cubique à face centrée (F) d'ions, décalés de la maille selon l'une des directions cotés de la maille.

- Les coordonnées des atomes de Na sont (0.0.0).
- Les coordonnées des atomes de Cl sont (1/2.1/2.1/2)

Le réseau est cubique à face centrées avec les ions chlorure aux sommets de la maille et les ions sodium entre chaque paire d'ions chlorure et une géométrie octaédrique local.

Le paramètre de maille, c'est-à-dire la distance entre les deux ions chlorures est noté  $a$ . le groupe d'espace est  $Fm\bar{3}m$ . Maille élémentaire de volume  $V=a^3/4$ .

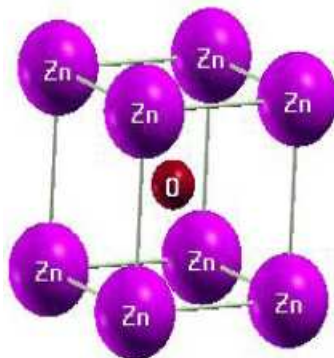


*Figure III.1 : Représentation schématique de la structure NaCl (B1).*

### ii. Structure CsCl (B2)

Le chlorure de césium cristallise dans un système cubique centré (P) de paramètre de maille  $a = 205$  pm. La coordinence du césium est de 8 est celle de l'ion chlorure est de 8 CsCl est un structure de coordinence cubique 8-8. Le groupe d'espace est  $Pm\bar{3}m$ .

- Les coordonnées des atomes de Cs sont (0.0.0)
- Les coordonnées des atomes de Cl sont (1/2.1/2.1/2)



*Figure III.2 : Représentation schématique de la structure CsCl (B2).*

### iii. Structure Zinc Blende (B3)

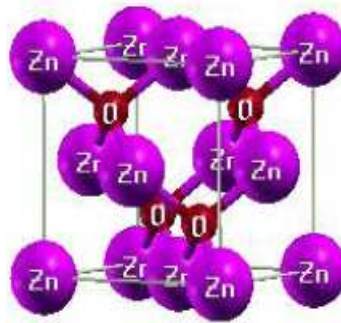
La structure Zinc Blende est représentée par deux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, les atomes de S sur l'autre. La maille conventionnelle est cubique.

- Les coordonnées des atomes de Zn sont (0.0.0)
- Les coordonnées des atomes de S sont (1/4.1/4.1/4)

Le réseau est cubique à face centrée cfc avec 4 molécules de ZnS par maille conventionnelle.

Autour de chaque atome, on trouve 4 atomes équidistants de l'espace opposé, disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

Le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  ( $Td^2$ ), le volume de la cellule unitaire  $V=a^3/4$



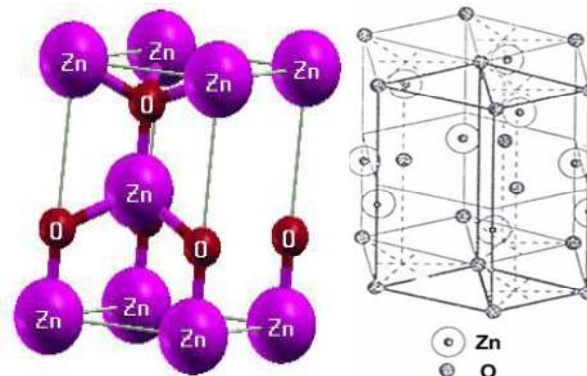
**Figure III.3 :** Représentation schismatique de la structure Zinc Blende (B3).

### iv. Structure Wurtzite(B4)

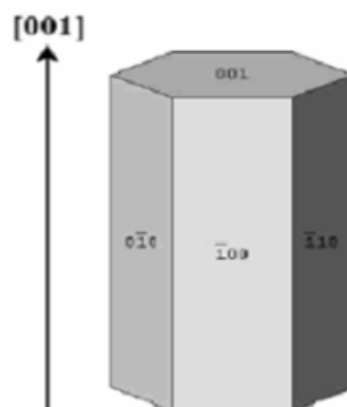
Le ZnO cristallise dans une structure hexagonale de compacts type Wurtzite appartenant au groupe spatial (groupe de symétrie)  $C^4_{6v}$  ( $P6_{3mc}$ ) [17]. l'un d'ions  $Zn^{2+}$ , l'autre d'ions  $O^{2-}$ . Ces réseaux se déduisent l'un de l'autre par translation parallèle à l'axe  $c$  de la maille et d'amplitude égale à  $8/3c$ .

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de  $0,11 \text{ \AA}$  dans une direction parallèle à l'axe  $c$ . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [18].(Figure

III.4). Les paramètres de maille de ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont :  $a = 0,32495$  nm et  $c = 0,52069$  nm (Tableau III.2), avec un rapport de  $c/a$  égal à 1,602 qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ( $c/a = 1,633$ ). Dans la direction parallèle à l'axe  $c$ , la distance Zn-O est de 0,1992 nm et elle est de 0,1973 nm dans les autres directions des tétraèdres [19].



**Figure III.4 :** Représentation schématique de la structure Wurtzite (B4).



**Figure III.5:** Plans cristallographiques du ZnO [20].

Les plans (001) sont formés par les faces des tétraèdres d'oxygène tandis que les plans (001), plus réactifs, sont formés par les sommets des tétraèdres de zinc (figure III.4.b). Les faces parallèles à l'axe  $c$  sont, quant à elles, non polaires.

Il a une structure cristalline où les liaisons sont à caractère ionique dominant (caractère ionique partiel 63 %). Il est caractérisé par une conduction de type n. Il se caractérise par une transmission optique de 90 % environ dans le spectre visible.

La maille hexagonale de la structure de Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau  $a$ ,  $c$ , et  $\mu$ ;  $a$  étant le coté du losange constituant la base,  $c$  le coté parallèle à l'axe ( $oz$ ) et  $\mu$  est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous réseaux de l'anion  $O^{2-}$  et du cation  $Zn^{2+}$ .

La coordonnée  $\mu$  est définie par la relation suivante :  $\mu = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2}$  D'après cette relation, on remarque que le paramètre  $\mu$  est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices  $(hkl)$  est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414$$

Où  $R_a$  et  $R_c$  désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation. L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c \qquad \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$$

Comme la structure H.C. dérive de la structure cubique à face centrée (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414$$

On rappelle que les configurations électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

- O :  $1s^2 2s^2 2p^4$
- Zn :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Les états  $2p$  de l'oxygène forment la bande de valence et les états  $4s$  du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur ZnO.

Le **tableau III.2** rassemble quelques propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale [21,22].

<i>Propriétés</i>	<i>Valeur</i>
Paramètres de maille a 300°K :	
$a_0$	0.32495 nm
$c_0$	0.52069 nm
$c_0/a_0$	1.602 (1.633 pour la structure hexagonale idéale)
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ , les plus proches voisins	Suivant l'axe c $d=1.96A^\circ$ Pour les trois autres $d=1.98A^\circ$
Rayon ionique pour la coordination tétraédrique	Zn neutre : 1.31 $A^\circ$ , O neuter : 0.66 $A^\circ$ Zn <sup>2+</sup> : 0.62 $A^\circ$ , O <sup>2-</sup> : 1.38 $A^\circ$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	Zn <sup>2+</sup> : 0.74 $A^\circ$ , O <sup>2-</sup> : 1.24 $A^\circ$
Masse volumique	5.606 g cm <sup>-3</sup>
Phase stable a 300°k	Wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1 - 1.2 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	$a_0$ : 6.5 10 <sup>-6</sup> , $c_0$ : 3.0 10 <sup>-6</sup>
Constante diélectrique statique	8.656
Indice de refraction	2.008 – 2.029
Energie de bande interdite (Gap)	3.4 eV (gap direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	< 10 <sup>6</sup> cm
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0.24
Masse effective de trou	0.59
Mobilité Hall de l'électron a 300°K pour une conductivité de type n faible	200 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Mobilité Hall de l'électron a 300°K pour une conductivité de type p faible	5 – 50 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

**Tableau III.2 :** *Propriétés physique de L'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite.*

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le (Tableau III.2), on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [18], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de Zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [23].

La distance entre les proches voisins dans la direction  $c$  est plus petite que pour trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Chaque atome de Zn est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 :4.

### III.2.3. Les principaux avantages du ZnO

Les principaux avantages du ZnO peuvent être résumés comme suit :

- Un effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ ) qui le situe parmi le plus élevé de tous les semi-conducteurs,
- Une conductivité thermique élevée ( $\kappa = 0.54 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),
- La plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semi-conducteurs ( $E_i = 60 \text{ meV}$  à 550K),
- Une mobilité de dérive qui sature à des champs plus élevés que le GaN (attractif pour les dispositifs à haute fréquence),
- Un module de cisaillement très élevé (45.5 Gpa) ce qui indique la stabilité du cristal par exemple : 18.35 Gpa pour ZnSe, 32.6 Gpa pour GaAs, 51.37 Gpa pour Si).

### III.2.4. Domaine d'applications

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en l'électronique, l'optoélectronique, la conversion photothermique, la conversion photovoltaïque, etc..., suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets. Il possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-onde. En raison de son faible coût, des recherches approfondies ont été menées sur le ZnO [24,25].

Un autre avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

- Dans le domaine des applications électriques il est mieux connu pour ses propriétés piézoélectriques.
- En effet, le ZnO présente l'un des coefficients de couplage électromécanique le plus grand de tous les composés non ferroélectriques [26,27],
- Il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO<sub>2</sub>, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [28].

## III.2. Le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>)

### III. 2.1. Introduction

Le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) obtenu est alors une poudre blanche particulièrement fine. C'est en 1849 que les premiers cristaux synthétiques rhomboïdaux et quadratiques (identiques à ceux de la cassitérite) ont été obtenus respectivement par Daubree et Deville [29]. Particulièrement, les propriétés physiques et chimiques de SnO<sub>2</sub> ont été en grande partie étudiées, Des investigations précédentes sur SnO<sub>2</sub>, basées sur des calculs électroniques de structure de premier-principes, ont été rapportées dans la littérature [1, 2, 30, 31].

### III.2.2. Structure cristallographique de l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>

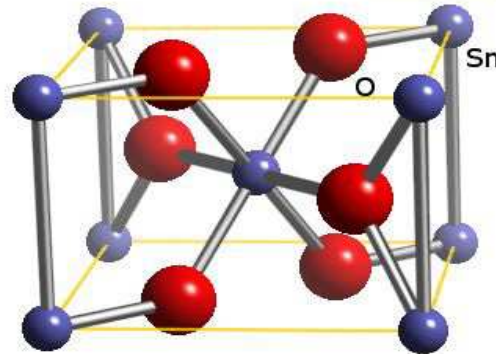
Présent à l'état naturel, l'oxyde d'étain (sous forme cassitérite) cristallise avec une structure tétragonale de type rutile avec un groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mmn.. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle, L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mmn) donnée par (u, u, 0) ; (-u, -u, 0) ; (-u + 1/2, u + 1/2, 1/2) ; (u + 1/2, -u + 1/2, 1/2) avec u = 0.306 et L'étain occupe la position 2a, (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 1/2) et , c/a = 0.673 [32] La maille élémentaire est quadratique, les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : a = b = 4.695 Å, c = 3.160 Å). Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain (R<sub>Sn</sub><sup>4+</sup> = 0.71 Å) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène (R<sub>O</sub><sup>2-</sup> = 1.40 Å) placés aux sommets d'un octaèdre régulier.

La concentration d'électrons dans SnO<sub>2</sub> pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus on peut montrer que, si on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène et suit une loi en PO<sub>2</sub><sup>-1/6</sup>. En étudiant l'évolution de la conductance



électrique de SnO<sub>2</sub> en fonction de la pression partielle d'oxygène, à plusieurs températures, *Maier et al* ont vérifié, expérimentalement cette hypothèse.

La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [33 ; 2]



**Figure III.6:** Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

### III.2.3. Propriétés électronique Structure électronique

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,6 eV [37,38]. Quelques ordres de grandeur pour les caractéristiques électriques principales sont donnés dans le **Tableau.III.3**, où nous constatons que ces propriétés le classent dans les semi-conducteurs de type n.

Propriétés	Valeur	Référence bibliog.
Bande interdite (eV)	En général 3.6	[34.31 ]
Mobilité de Hall ( $\mu H$ en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	Entre 1 et 300 a 300°k	[34.35.36]
Concentration des porteurs ( $n$ en $at. cm^{-3}$ )	Entre $10^{16}$ et $10^{20}$	[34.36]

**Tableau.III.3.** Propriétés électriques principales d'un cristal de SnO<sub>2</sub>

La concentration d'électrons dans SnO<sub>2</sub> pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus on peut montrer que, si on considère les lacunes d'oxygène doublement

ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène et suit une loi en  $PO_2^{-1/6}$ . En étudiant l'évolution de la conductance électrique de SnO<sub>2</sub> en fonction de la pression partielle d'oxygène, à plusieurs températures, Maier *et al* [34] ont vérifié, expérimentalement cette hypothèse.

### III.2.4. Propriétés optiques Le dioxyde d'étain

Comme la majorité des oxydes semi-conducteurs, le cristal de SnO<sub>2</sub> présente des ruptures de la périodicité du **réseau**. **Cassitérite**, est le principal minéral d'étain. L'oxyde d'étain est un matériau semi-conducteur de type n Il cristallise dans une structure de type rutile. C'est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV, selon les auteurs [39,40] qui présente des propriétés optiques et électriques liées à la densité d'électrons libres c'est à dire qu'il peut présenter une large gamme de conductivité électrique (de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^4 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ) ; L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible.

### III.2.5. Applications de l'oxyde d'étain

Les propriétés électriques et optiques particulières d'oxyde d'étain (forte transmission optique dans le domaine du visible, caractère semi-conducteur type n, conductivité électrique élevée...) permettent un grand nombre d'applications du domaine des capteurs de gaz et à celui des applications : cellules photovoltaïques, domaine électroniques et optiques, notamment, dans la conception nanocristallines à base de colorant. Le dioxyde d'étain est sans doute le plus utilisé de ces oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [41,42].

Le dioxyde d'étain est très utilisé dans l'industrie des céramiques comme opacifiant des vernis ou des émaux. Du fait de son insolubilité (ou faible solubilité) dans les vernis ou les verres, il sert aussi de composé de base pour les pigments (par exemple SnO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jaune, SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bleu-gris, SnO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rose).

**i. Capteurs de gaz à semi-conducteurs :** Le premier brevet a été déposé en 1962 par *Tagushi* [43]. *Yamazoe* et son équipe [49] résumant, dans un ouvrage de référence sur les capteurs, les différentes propriétés de SnO<sub>2</sub>, ainsi que l'état actuel des connaissances sur son utilisation comme capteur de gaz. Il existe plusieurs familles de capteurs chimiques qui se

distinguent par le type de couche sensible et le principe de transduction. Citons par exemple le micro capteurs à base de SnO<sub>2</sub> développés par la société MiCS. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques [44]. Il convient de distinguer les analyseurs (instruments d'analyse) et les capteurs chimiques. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) ou toxiques (CO, H<sub>2</sub>S). L'addition de palladium améliore la détection de CH<sub>4</sub> à 400-450°C [45,46] et permet la détection de CO à basse température (50°C) tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité [46 ; 47]. On peut enfin citer l'utilisation d'un oxyde mixte tel que CrOX/SnO<sub>2</sub> pour une meilleure détection du monoxyde d'azote [48].

**ii. Dans le domaine des applications photovoltaïques :** l'oxyde d'étain sera utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance chimique.

Le principe de la photopile réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé ; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap ( $E_g$ ), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction.

Le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) est sans doute le plus utilisé de ces oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [41,1,42]. L'oxyde d'étain est aussi connu pour ses propriétés catalytiques ; il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C. Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage...). Un nombre très important de publications et de communications sur les capteurs à base de SnO<sub>2</sub> est régulièrement présenté dans les revues telles que "*Sensors and Actuators*" ainsi que dans les congrès spécialisés (*Euroensors, The International Meeting on Chemical Sensors,...*).

Parmi les oxydes de bidon les applications sont leur utilisation comme catalyse, sensation de gaz, filtres de réflexion de la chaleur, enduits de conduite transparents, matériaux d'anode, applications électroniques et optiques etc...[41, 42 ].

## Références

- [1] T. Seiyama, A. Kato, K. Fukiishi et M. Nagatani, *Anal. Chem*, 34 (1962), 1502.
- [2] M. Takabatake, Y. Wakui and N. Konishi Indium tin oxide dry etching using HBr gas for thin film transistor liquid crystal displays *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2470
- [3] P.H. Miller, *Phys. Rev.*, 60, 890 (1941)
- [4] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, 98, 041301 (2005)
- [5] R. E Marotti, D. N. Guerra. Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential. *Solar Energy Materials & solar cells*, 82, 85-103, (2004)
- [6] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York 19 (1960)
- [7] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58 938 (2004)
- [8] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau, *Surface Science*, 373 (1997) 409.
- [9] W. Gopel, J. Pollmann, I. Ivanov, B. Reihl, *Physical Review B*, **26** (1982) 3144.
- [10] Srikant V. and Clarke D.R., "On the optical band gap of zinc oxide", *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, N.10 (1998), p. 5447.
- [11] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 5447 (1998)
- [12] E. Baur, J. Tobler, *Zeitschrift für Elektrochemie*, **6** (1933) 169.
- [13] A.J. Skinner, J.P. LaFemina, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 3557.
- [14] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B*, 58 (1998)14102.
- [15] J.E. Jaffe, A.C. Hess, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 7903.
- [16] P. Baud, H. Brusset, J. Jousset-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, ed. *M.e. Cies.*, 5 (1962), Paris. 188
- [17] O. Madelung, "Semiconductors Basic Data" Ed. Springer Verlag, Berlin, (1996)
- [18] J. Jousset- ubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris (1962)
- [19] T. Steiner, *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications* (2004)
- [20] L. Vayssières ; K., Keis ; A., Hagfeldt ; S.E., Lindquist *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4395.
- [21] Design of solution-grown ZnO nanostructures. Chapter book in "Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology" volume 7, "Towards Functional Nanostructures", Z.M. Wang (Ed.), springer books, à paraître en 2008.
- [22] D.P., Norton ; Y.W., Heo ; M.P., Ivill ; K., Ip ; S.J., Pearton ; M.F., Chisholm ; T., Steiner *Mater. Today* 2004, 7, 34.
- [23] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [24] M. abdou, A Mounim, B Idrissi, M Regragui, A Bougrine and A Kachouane, *J. Chim Phys.*, 96, 232, (1999)
- [25] C. X. Qui and I. Shih, *Solar Energy Materials*, 13, 75 (1986)
- [26] EVANS D. R., LEWIS M. F, et PATERSON E., Sputtered ZnO surface-wave transducers, *Electron. Lett.* 7 (1971) 557.
- [27] SATO H., MEGURO T., YAMANOUCHI K. et SHIBAYAMA K., Piezoelectric thin film unidirectional SAW transducer and filter, *Proc. IEEE* 66 (1978) 102.
- [28] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K. L. Chopra, *Applied Physics Letters* 49/7, p.394-396 (1986)
- [29] *Nouveau Traite de Chimie Minerale. Tome VIII. Germanium, Etain, Plomb. Pt. 3.* Publié sous la direction de Paul Pascal, 816 pp., 1963.

- [30] J. Mizusaki, H. Koinuma, Y.I. Shimoyama, K. Kawasaki et K. Fueki, *J. Solid. State Chem*, 88 (1990) 443
- [31] H. Kim, J.S. Horwitz, G.P. Kushto, Z.H. Kafafi and D.B. Chrisey Indium tin oxide thin films grown on flexible plastic substrates by pulsed laser deposition for organic light emitting diodes. *Proceedings of SPIE Vol. 4105* (2000)
- [32] A. Bolzan, C. Fong, B.J. Kennedy, C.J. Howard, *Acta Crystallogr. B* 53 (1997) 373
- [33] L.Y. Tsou Reactive ion etching of indium tin oxide with hydrogen bromide *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2095-27
- [34] J. Maier et W. Gopel, *J. Solid. State Chem*, 72 (1988) 293.
- [35] J. Mizusaki, *Sensors and Actuators B* 23, (1995) 173.
- [36] S.C. Chang, *J. Vac. Sci. Techn*, 17 (1980), 1.
- [37] O.G. Fonstad et R.H. Rediker, *J. Appl. Phys*, 42 (1971), 2911.
- [38] W. Hagen, R.E. Lambrich et J. Lagois, *Adv. Solid State Phys*, 23 (1984), 259.
- [39] Kohnke E.E., Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, *Phys. Chem. Solids*, 23 (1962) 1557-1562.
- [40] Reimann K. and Steube M., Experimental determination of the electronic band structure of SnO<sub>2</sub>, *Solid State Commun.*, 105 (1998) 649-652.
- [41] G. Heiland, *Sensors and Actuators*, 2 (1982), 343.
- [42] K. Takahata, "In chemical sensors technology", edited by T. Sci (Kodansha, Tokyo), 1(1988), 39.
- [43] Tagushi N., Gas-detecting device, US Patent N° 3631436, 1970.
- [44] Jaffrezic-Renault N., Pijolat C., Pauly A., Brunet J., Varenne C., Bouvet M., and Fabry P., *Materials for chemical sensors, Actualite Chimique*, (Mars 2002) 157-172.
- [45] Chiorino A., Ghiotti G., Prinetto F., Carotta M.C., Martinelli G., and Merli M., Characterization of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors. A spectroscopic and electrical study of thick films from commercial and laboratory-prepared samples, *Sensors and Actuators B*, 44 (1997) 474-482.
- [46] Tournier G., Pijolat C., Lalauze R., and Patissier B., Selective detection of CO and CH<sub>4</sub> with gas sensors using SnO<sub>2</sub> doped with palladium, *Sensors and Actuators B*, 26 (1995) 24-28.
- [47] Cirera A., Cabot A., Cornet A., and Morante J.R., CO-CH<sub>4</sub> selectivity enhancement by in situ Pd catalysed microwave SnO<sub>2</sub> nanoparticles for gas detectors using active filter, *Sensors and Actuators B*, 78 (2001) 151-160.
- [48] Ghiotti G., Chiorino A., Pan W., and Marchese L., A comparative study of tin dioxide and chromium oxide/tin dioxide powders: their microstructures and their different response to carbon monoxide, nitrogen monoxide, hydrogen and methane atmospheres, *Sens. Actuators, B*, B7 (1992) 691-699.
- [49] N. Yamazoe et N. Niura, *Chemical Sensor Technology*, vol 4, Kodansha LTD, Elsevier. 4 (1992), 19

***CHAPITRE. IV***  
***RESULTATS ET***  
***DISCUSSIONS***

## Introduction

Dans ce mémoire, nous avons effectué des calculs relativistes en utilisant la méthode **FP-LAPW**. Une application réussie de cette méthode est représentée par le programme **Wien-2K**, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [1]. Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est divisée en deux régions figure (II.1)

- i. Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon **RMT** (**RMT**: le rayon de la sphère Muffin-tin le plus petit).
- ii. la région interstitielle (la région qui reste).

Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes :

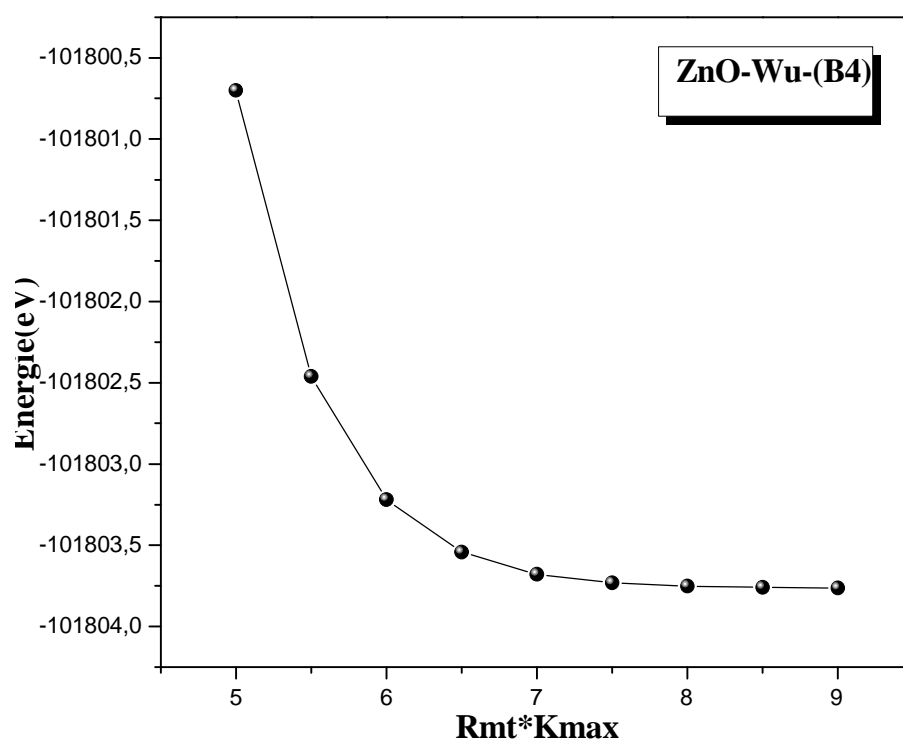
1. L'approximation de la densité locale (**LDA** ; Local Density Approximation), paramétrisée par Ceperley et Alder [2].
2. L'approximation du gradient généralisé (**GGA** ; Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehof [3].

Un calcul self-consiste des solutions des équations de Kohn et Sham est réalisé. Les fonctions de base sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères muffin -tin) et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Dans la région muffin- tin le développement radial en  $l$  du potentiel non – sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu'à la valeur  $l_{\max} = 10$ .

Nous avons pris comme oxydes métalliques des semi conducteurs, Le ZnO et SnO<sub>2</sub> présentent des caractéristiques physiques importantes, telle que la largeur de leurs bandes interdites qui leurs réservent une grande application dans le domaine de l'optoélectronique et les photovoltaïques. L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés physiques des deux composés.

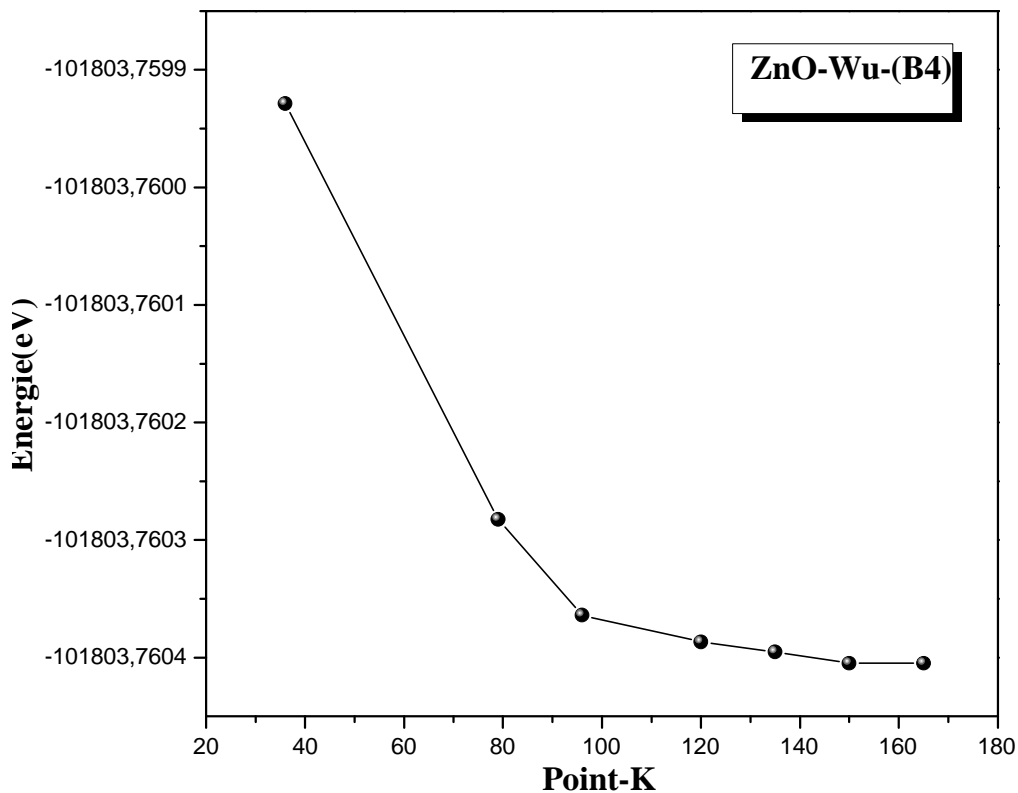
### IV-1. Test de convergence

Nous avons effectué les tests de convergence pour les cinq structures ZnO « Wurtzite(B4)- ZnO, zinc blende(B3)- ZnO, NaCl(B1)- ZnO, CsCl(B2)- ZnO » et Rutile-(C4)SnO<sub>2</sub>. L'énergie totale a été calculée à 36, 76, 96, 135, 150,165, points spéciaux pour la structure Wurtzite-ZnO, 20, 46, 56, 72, 84, 104, 120, pour la structure zinc blende-ZnO, 20, 34, 47, 56, 72, 84, pour la structure NaCl-ZnO, et 20, 34, 56, 84, 104, pour la structure CsCl-ZnO, 20, 46, 56, 80, pour la structure Rutile-SnO<sub>2</sub> en utilisant les deux approximations LDA et GGA. La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux  $R_{mt} * K_{max}$  sont donnée dans les figures [(IV-1a) ; (IV-1b) ; (IV-2a) ; (IV-2b) ; (IV-3a) ; (IV-3b) ; (IV-4a) ; (IV-4b) ; (IV-5)], respectivement, pour WZ- ZnO, ZB- ZnO, NaCl- ZnO, CsCl- ZnO et Rutile-SnO<sub>2</sub>. On a déduit que 150, 104, 72, 84 points spéciaux respectivement, 8.25, 8.25, 8.75, 8.3 et 7.0  $R_{mt} * K_{max}$  pour le WZ-ZnO, zinc blende-ZnO, NaCl-ZnO, CsCl – ZnO, Rutile-SnO<sub>2</sub> respectivement suffisent pour avoir une bonne convergence.

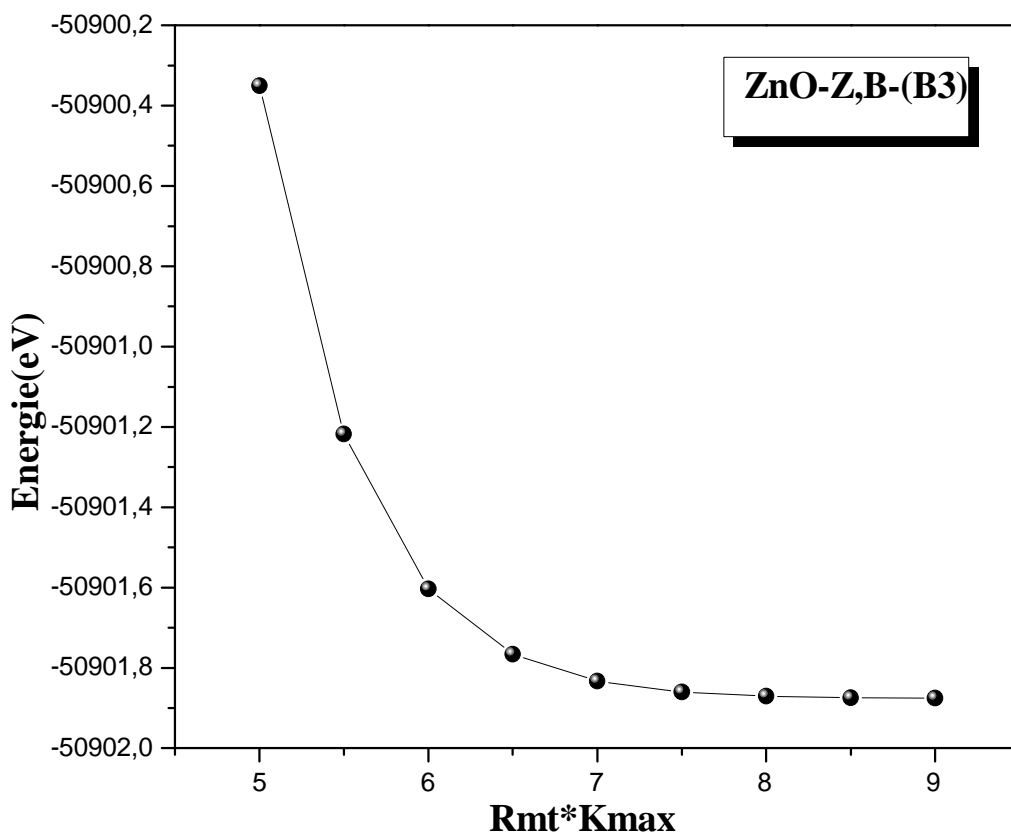


**Figure (IV-1a) :** La variation de l'énergie totale en fonction du  $R_{mt} * K_{max}$  pour ZnO dans la structure Wurtzite.





**Figure (IV-1b) :** La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux  $k$  pour ZnO dans la structure Wurtzite.



**Figure (IV-2a) :** La variation de l'énergie totale en fonction du  $Rmt \cdot K_{max}$  et pour ZnO dans la structure zinc blende.

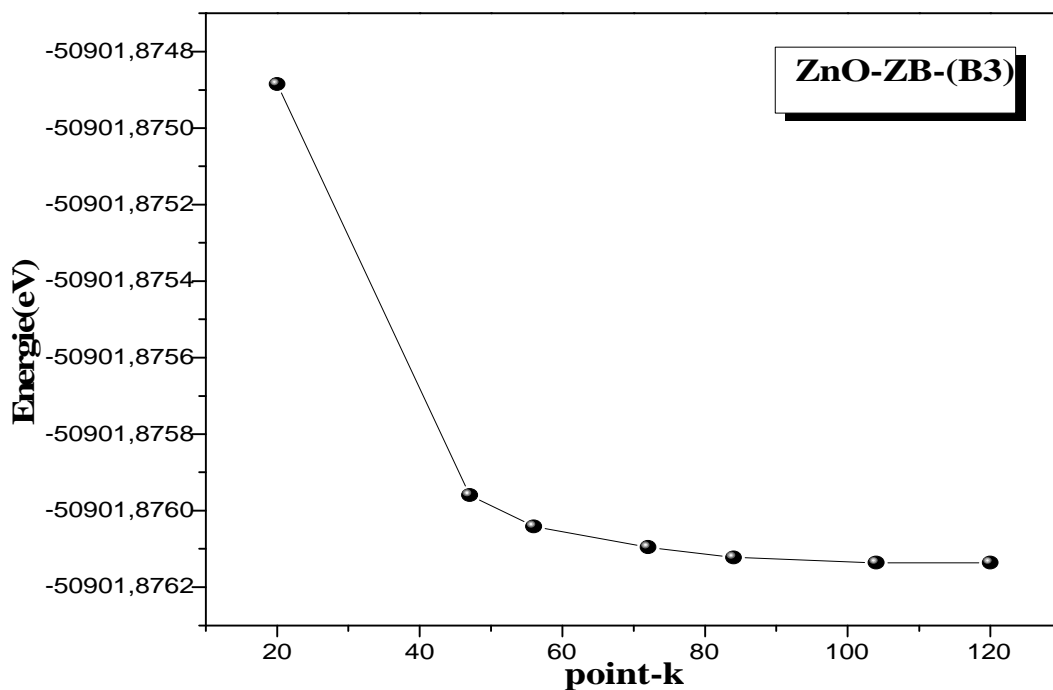


Figure (IV-2b) : La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux  $k$  pour ZnO dans la structure zinc blende.

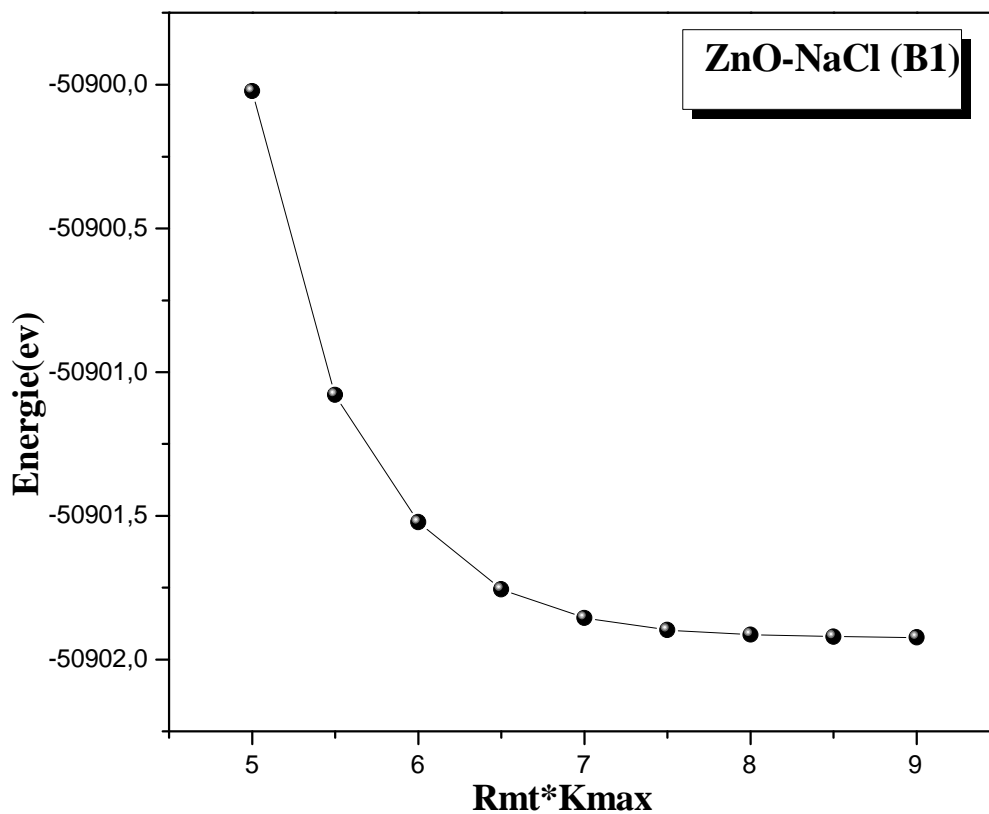
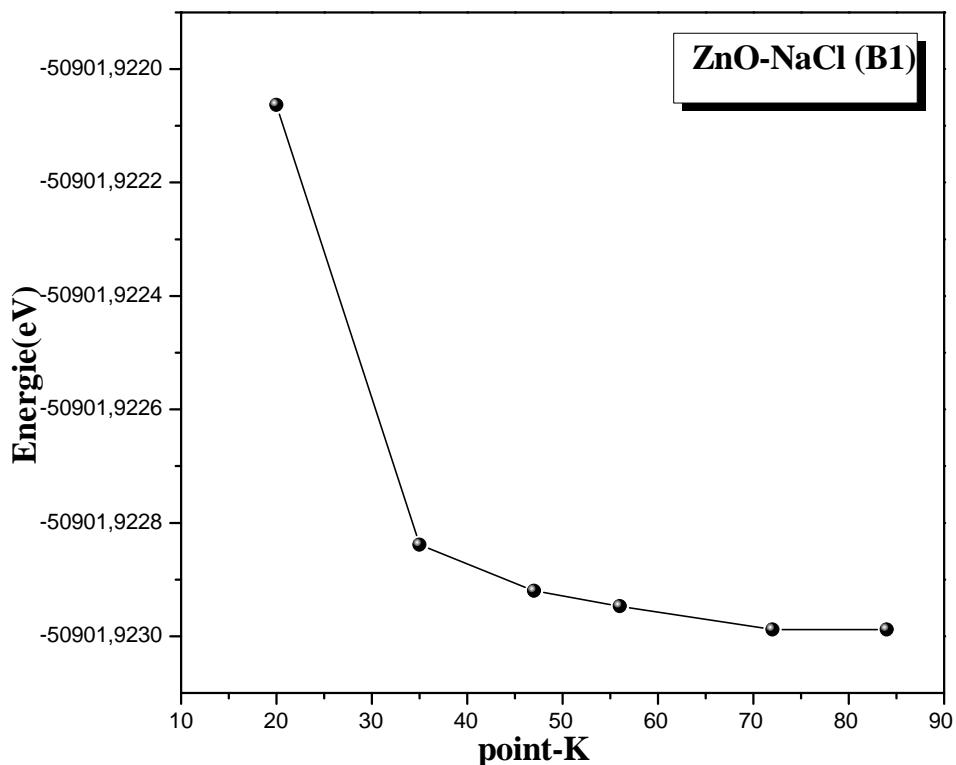
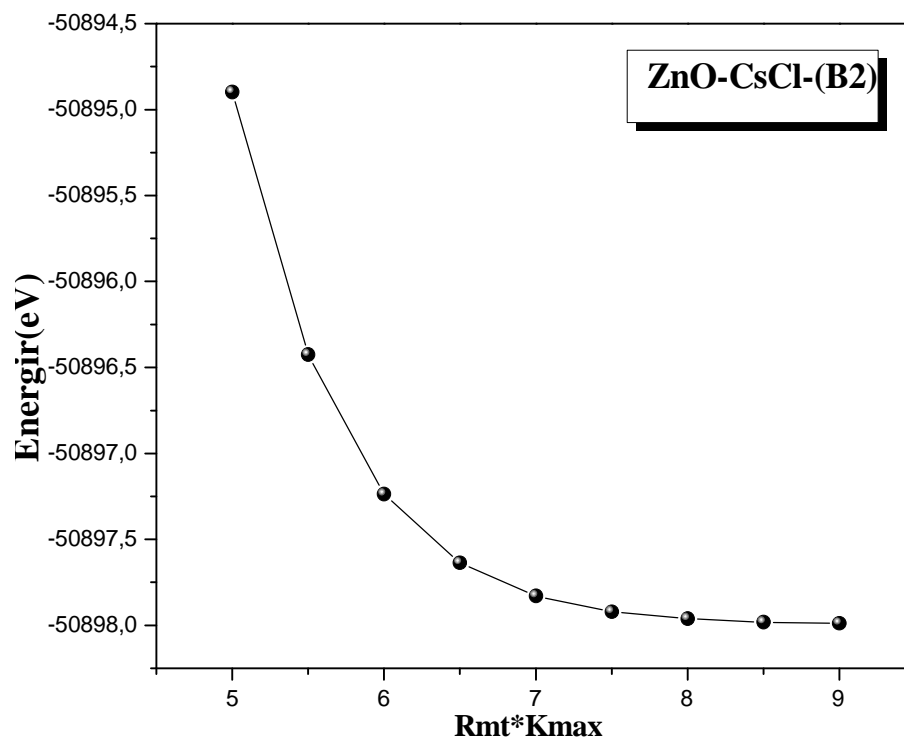


Figure (IV-3a) : La variation de l'énergie totale en fonction du  $Rmt \cdot K_{max}$  et du pour ZnO dans la structure NaCl.



**Figure (IV-3b) :** La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux  $k$  pour ZnO dans la structure NaCl .



**Figure (IV-4a) :** La variation de l'énergie totale en fonction du  $Rmt \cdot K_{max}$  et pour ZnO dans la structure CsCl.

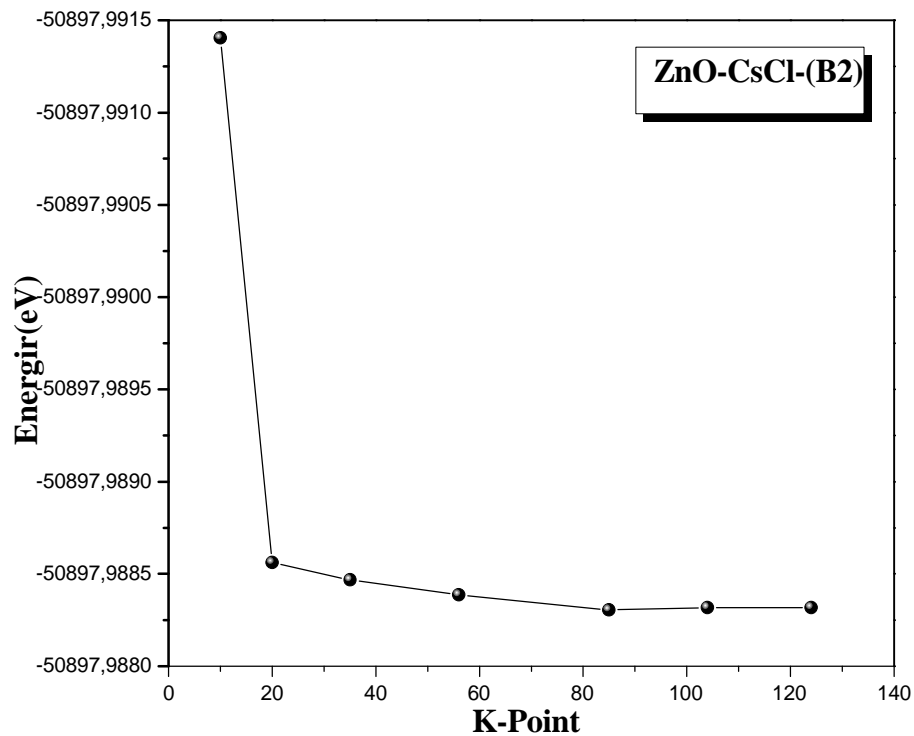


Figure (IV-4b) : La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux  $k$  pour ZnO dans la structure CsCl.

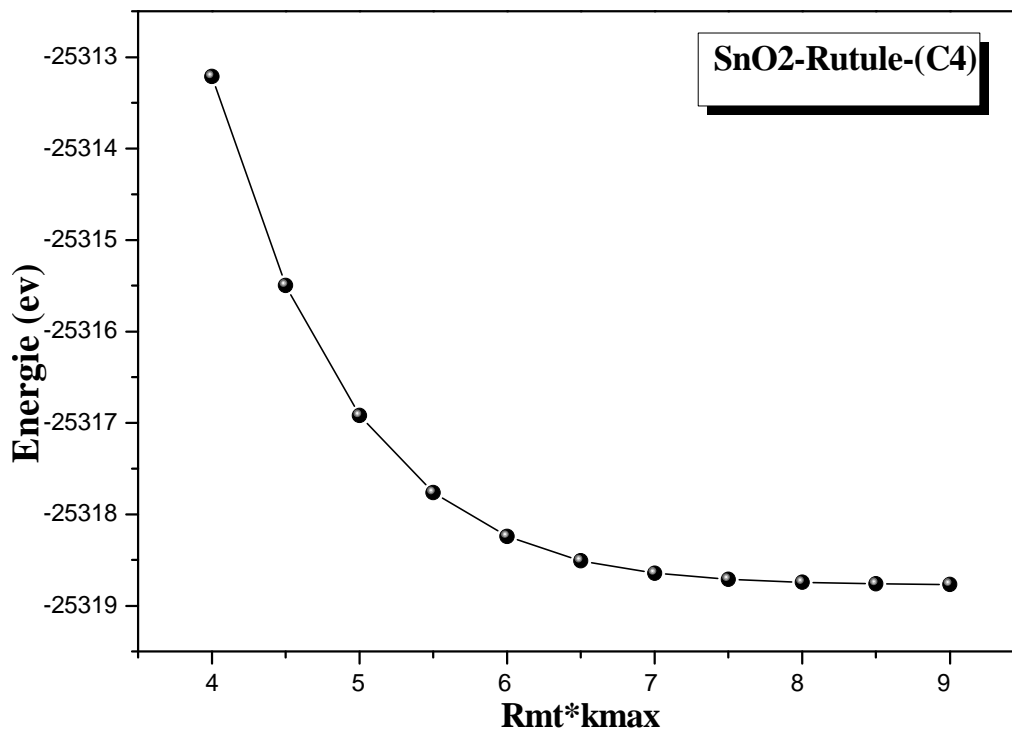


Figure (IV-5) : La variation de l'énergie totale en fonction du  $Rmt \cdot K_{max}$  pour SnO2 dans la structure Rutile.

Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, pour les différentes phases considérées, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure à  $K_{\max} = 8.25/R_{\text{mt}}$  pour l'oxyde du Zinc et  $K_{\max} = 7/R_{\text{mt}}$  pour l'oxyde d'étain, où (où RMT est le rayon moyen des sphères muffin-tin et  $K_{\max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres (vecteur d'onde maximum dans le réseau réciproque)). Dans ces calculs, nous avons utilisé des rayons muffin-tin RMT, les valeurs des rayons muffin-tin RMT et le nombre des points K spéciaux de la zone irréductible de Brillouin pour les différentes structures (B1, B2, B3 et B4) du ZnO et le SnO<sub>2</sub> sont représentés dans le **Tableau IV-1**.

**Tableau IV-1** : les rayons muffin-tin RMT;  $R_{\text{mt}}*K_{\max}$  et le nombre des points k spéciaux utilisées pour les différentes phases B1, B2, B3, B4 du ZnO et la phase (C4) rutile du SnO<sub>2</sub>.

	Les phases de structures	Nombre des point-K	$R_{\text{mt}}*K_{\max}$	RMT (Bohr)	
				Zn	O
<i>L'oxyde du Zinc</i>	NaCl (B1)	72	8.75	2.15	1.75
	CsCl (B2)	84	8.3	2.1	1.95
	Zinc-Blende (B3)	104	8.25	2.1	1.55
	Wurtzite (B4)	150	8.25	2.2	1.55
	Les phases de structures	Nombre des point-K	$R_{\text{mt}}*K_{\max}$	RMT (Bohr)	
				Zn	O
<i>L'oxyde d'étain</i>	Rutile (C4)	150	7	2.3	1.45

## IV-2. Propriétés structurales

Les paramètres du réseau à l'équilibre, le module de compressibilité B et sa dérivée B', sont calculés en ajustant  $E_{\text{tot}}(a)$  par l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par la formule suivante :

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

$V_0$  est le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(a)$ , par l'équation :

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

Le module de compressibilité B est déterminé par :

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

Et la dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par:

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

L'optimisation structurale du ZnO dans les trois structures « B3, B1, B2 » se fait en calculant l'énergie totale en fonction du volume. Pour la phase Wurtzite (B4) du ZnO et la phase Rutile du SnO<sub>2</sub>, l'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables u, c/a, et V. On a procédé de la manière suivante :

### 1ère étape :

- 1) Calculer le volume à des valeurs idéales du rapport c/a et du paramètre interne u tel que  $u_{\text{idéal}}=3/8$  et  $(c/a)_{\text{idéal}}=(3/8)^{1/2}$  pour ZnO.
- 2) Optimiser le rapport (c/a) à  $V_{\text{op}}$  et  $U_{\text{idéal}}$ .
- 3) Déterminer le paramètre u en utilisant le rapport  $(c/a)_{\text{op}}$  et  $V_{\text{op}}$ .

### 2ème étape pour la précision :

En utilisant les valeurs optimisées c'est-à-dire le volume, le paramètre u et le rapport (c/a), on recalcule  $u_{\text{eq}}$ , puis le rapport  $(c/a)_{\text{eq}}$  puis le volume d'équilibre.

Nous avons traité les états Zn ( $1S^2 2S^2 2p^6$ ) ; Sn ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$ ) et O ( $1S^2$ ) comme étant des états du cœur et le reste c'est-à-dire Zn ( $3d^{10} 4S^2$ ) ; Sn( $5s^2 5p^2$ ) et O ( $2S^2 2p^4$ ) comme étant des états de valence.

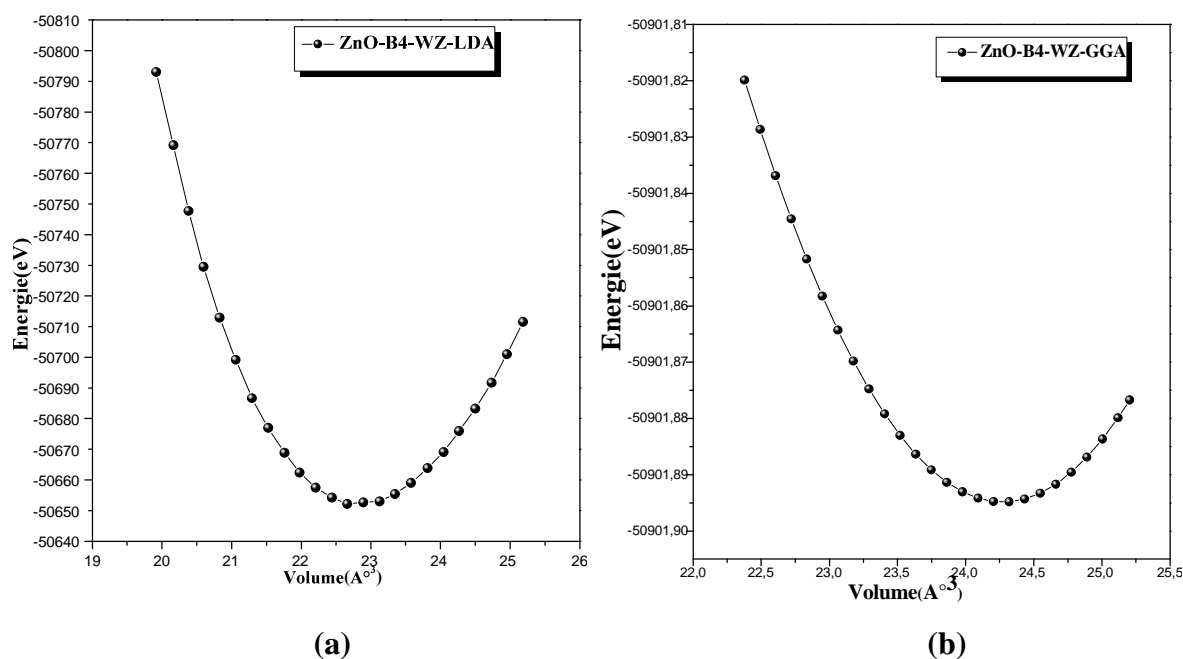
## IV-2.1. Recherche de la stabilité structurale du ZnO et SnO<sub>2</sub> (FP-LAPW)

Les propriétés structurales a été effectué en utilisant la LDA et la GGA sont obtenues par une minimisation de toute l'énergie selon le volume pour, Nous calculons Les

paramètres du réseau à l'équilibre, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  en adaptant toute l'énergie contre le volume selon l'équation d'état du Murnaghan [4].

#### IV-2.1.a. La stabilité structurale du ZnO

Le composé ZnO cristallise dans quatre phases différentes : la phase NaCl (B1), la phase CsCl (B2), la phase zinc-blende (B3) et la phase wurtzite (B4). L'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables  $u$ ,  $c/a$  et  $V$ . La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour WZ- ZnO, ZB -ZnO, NaCl -ZnO, CsCl -ZnO, est donnée, respectivement, dans les figures ((IV-6) à (IV-09)). Les résultats sont regroupés dans les **tableaux** ((IV-2) ;(IV-3)) pour le ZnO Wurtzite et ZnO autre phases. Pour la structure Wurtzite, nous avons estimé le paramètre  $a$  à 3.194 Å et le rapport  $c/a$  à 1.618 en utilisant la LDA, et avec la GGA nous avons rapporté des valeurs de  $a=3.25$ ;  $c=$ et un rapport  $c/a=1.630$ .



**Figure (IV-6) :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure Wurtzite, en utilisant : (a)- LDA et (b)- GGA.

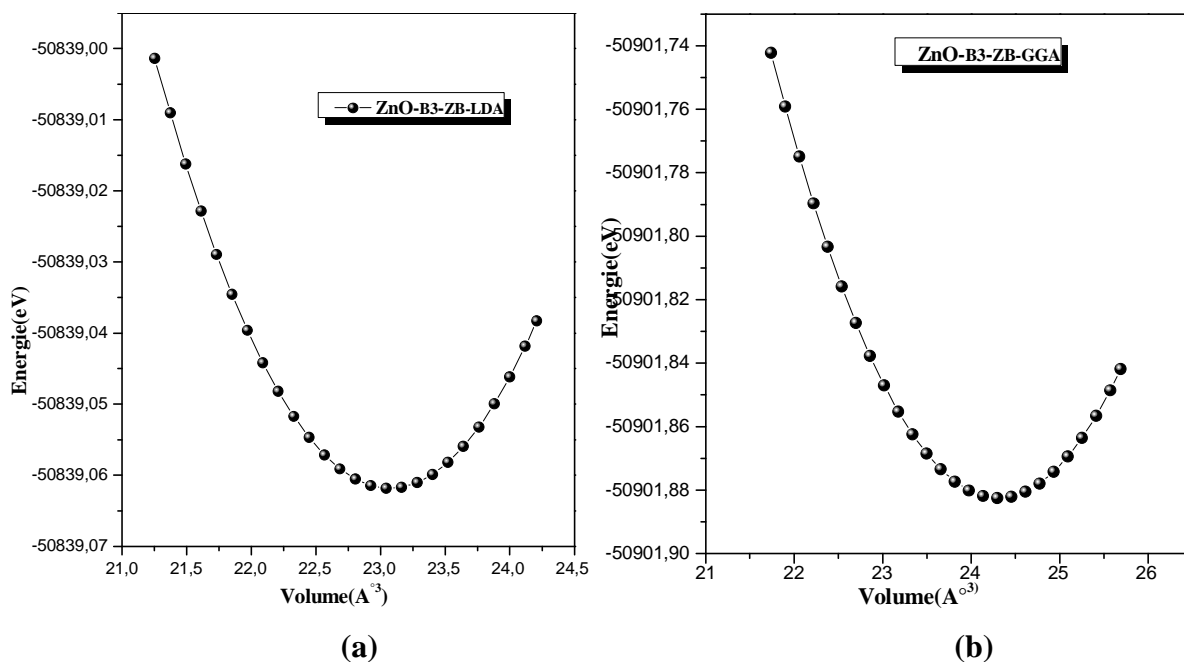


Figure (IV-7) : La variation de l'énergie totale en fonction volume pour le ZnO dans la structure zinc blende, en utilisant : (a)- LDA et (b)- GGA.

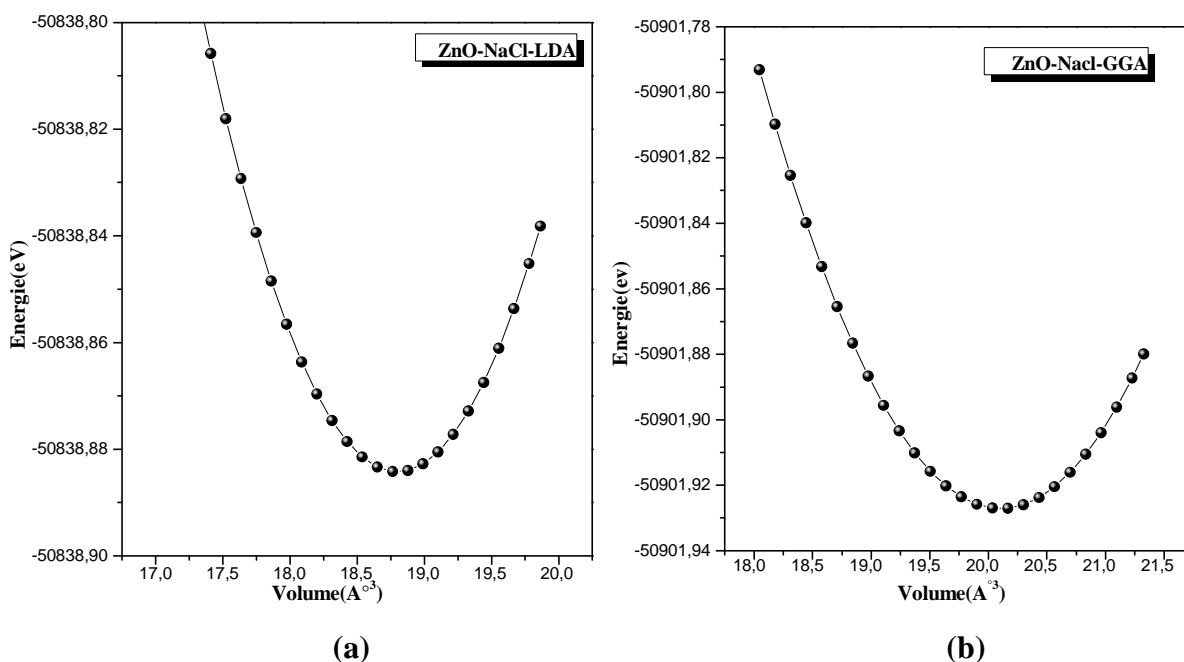
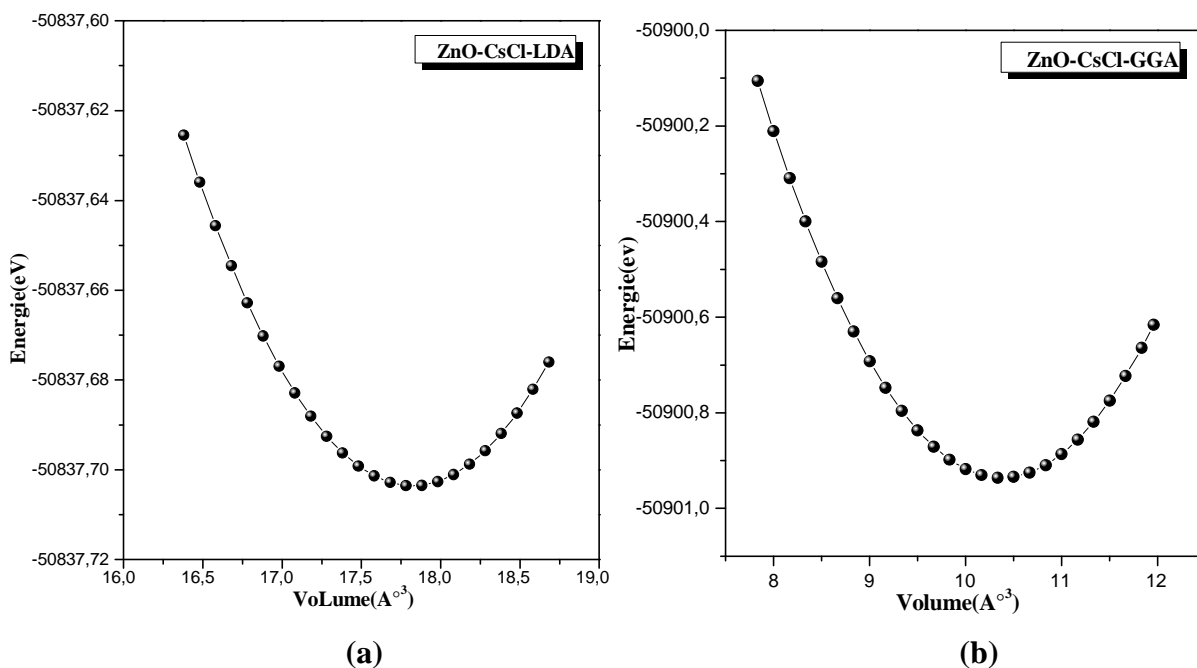


Figure (IV-8) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure NaCl (B1), en utilisant : (a)- LDA et (b)- GGA.





**Figure (IV-9) :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ZnO dans la structure CsC(B2)l, en utilisant : (a)- LDA et (b)- GGA.

Pour déterminer les constantes structurales telles que le module de compressibilité, sa dérivée et le paramètre du réseau à l'équilibre, on calcule l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre de réseau  $a_0$ . nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction de volume. Dans le cas de la structure Wurtzite on calcule l'énergie totale en fonction du rapport  $c/a$  et du paramètre interne  $u$ . En utilisant l'équation de Murnaghan, Les paramètres structuraux de maille  $a_0$ , le module de compression  $B_0$  ainsi que sa dérivée  $B'$  et le volume minimal  $V_0$  est calculé par les deux approches (LDA et GGA) et comparés avec des résultats expérimentaux et autres calculs sont regroupés dans les tableaux suivants.

**Tableau (IV-2) :** Les paramètres du réseau  $a$  et  $c$ , le paramètre interne  $u$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , du ZnO dans la structure Wurtzite.

<i>Référence</i>	<i>Méthodes</i>	$V_0(\text{Å}^3)$	$a(\text{Å})$	$c/a$	$u$	$B_0(\text{GPa})$	$B'$
<b>Notre.cal</b>	LDA	23.003	3.203	1.6162	0.3765	166.293	4.9903
	GGA	24.741	3.2519	1.630	0.2801	132.812	3.9437
<b>Réf. [a]</b>	LCAO DFT.LDA	22.874	3.193	1.614	0.3790	162.3	4.05
	LCAO DFT.GGA	24.834	3.292	1.608	0.3802	133.7	3.83
<b>Réf. [b]</b>	Empirique	23.839	3.275	1.566	0.3895	131.5	-
<b>Réf. [c]</b>	Pseudo-potentiel LDA	22.882	3.198	1.615	0.379	159.5	4.5
<b>Réf.[d]</b>	DFT-LDA	24.137	3.261	1.607	0.380	151.9	4.681
<b>Réf. [e]</b>	Expérience	23.810	3.2498	1.6021	0.3832	142.6	3.6
<b>Réf. [f]</b>	Expérience	23.796	3.2496	1.6018	0.3819	183	4
	LAPW-LDA	-	-	1.604	0.381	160	4.4

**Tableau (IV-3) :** Le paramètre du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , du ZnO dans les structures zinc blende(B3), NaCl (B1), et CsCl(B2).

Références	Méthodes	Zinc-Blende (B3)				NaCl (B1)				CsCl (B2)			
		V	a(A)	B	B'	V	a(A)	B	B'	V	a(A)	B	B'
Notre cal	LDA	22.806	4.504	163.4	4.45	18.74	4.22	207.9	4.37	17.83	3.291	194.5	5.1
	GGA	24.703	4.623	130.9	4.51	20.30	4.33	162.8	4.83	19.46	3.39	159.8	4.05
Réf. [a]	(LCAO) DFT-LDA	22.914	4.508	161.7	3.95	18.90	4.228	205.7	3.9	18.07	3.306	194.3	3.99
	( LCAO) DFT-GGA	24.854	4.632	135.3	3.72	20.50	4.345	172.7	3.68	19.78	3.407	156.9	3.77
Réf. [b]	Empirique	24.848	4.57	131	-	20.118	4.317	171.99	-	18.558	3.335	190.8	-
Réf. [c]	Pseudo-potentiel-LDA	22.841	4.504	160.8	5.73	18.856	4.225	209.1	2.7	-	-	-	-
Réf. [d]	DFT-LDA	24.096	4.585	152.9	4.984	19.8	4.294	197.7	4.434	-	-	-	-
Réf. [e]	Expérience	-	-	-	-	19.6	4.283	202.5	3.54	-	-	-	-
Réf. [f]	Expérience	-	-	-	-	19.484	4.271	228	4	-	-	-	-
	LAPW-LDA	-	-	-	-	-	-	205	4.88	-	-	-	-

a -Réf. [5]

b- Réf. [6]

c- Réf. [7]

d- Réf. [8]

e- Réf. [9]

f- Réf. [10]

Sous la normale conditionne L'oxyde du Zinc se cristallisent dans la Wurtzite. Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été faites sur ZnO dans les phases : Wurtzite, NaCl et Zinc-blende en utilisant différentes méthodes : La méthode Hartree Fock [11], la méthode **FP-LMTO** [12], et la méthode **LAPW** [10]. Ce n'est que récemment que certaines études ont été effectuées pour la structure CsCl tel que Jaffe et ses collaborateurs [5] en utilisant la LDA et la GGA, ainsi que Zaoui et Sekkal en utilisant une méthode empirique [6].

Nos résultats obtenus pour les deux structures WZ et NaCl sont comparés aux valeurs expérimentales [9 ; 13]. Pour nos calculs LDA, le paramètre du réseau a des deux structures WZ et NaCl est sous- estimé de 1.44% et 1.47%, respectivement, par rapport à celui de l'expérimental de Desgreniers et ses collaborateurs [9], et il est en accord avec celui des autres calculs du premier principe, particulièrement ceux effectués par Jaffe et ses collaborateurs [5], en utilisant la LDA. En utilisant la GGA, on a une surestimation du paramètre réseau pour les deux structures WZ et NaCl par rapport aux valeurs expérimentales [9 ; 13], mais nos résultats sont en bon accord avec les autres calculs GGA de Jaffe et al. [14], et avec le calcul pseudo- potentiel du premier principe de Serrano et al. [7].

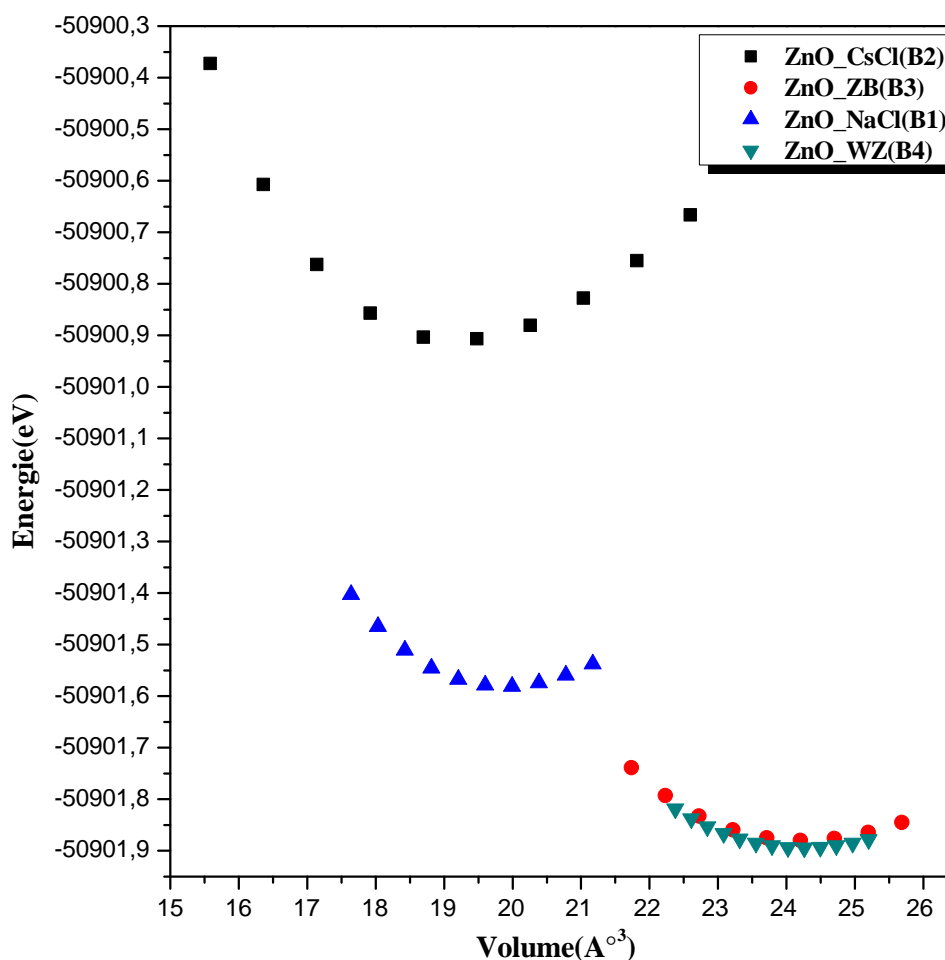
Pour les structures ZB et CsCl, nos résultats obtenus par le LDA et GGA sont en bon accord avec ceux de Jaffe et ses collaborateurs [5] en utilisant les deux approximations.

Pour le module de compressibilité B, nos valeurs pour le ZnO dans les quatre structures sont en générales en bon accord avec les autres calculs **ab-initio**, en utilisant les deux approximations LDA et GGA. En comparant avec les données expérimentales, on remarque que les valeurs obtenues en utilisant la LDA et la GGA sont sous-estimées. Cependant, celles obtenues avec la LDA y sont plus proches.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant la LDA pour les quatre structures est donnée dans la **figure (IV-11)**. On remarque que la structure la plus stable est la structure Wurtzite.

Les études expérimentales ont données une pression de transition de 9 GPa à la structure NaCl, et 260 GPa à la structure CsCl. L'étude théorique de Jaffe et al. [5], a donné les mêmes résultats que nous.

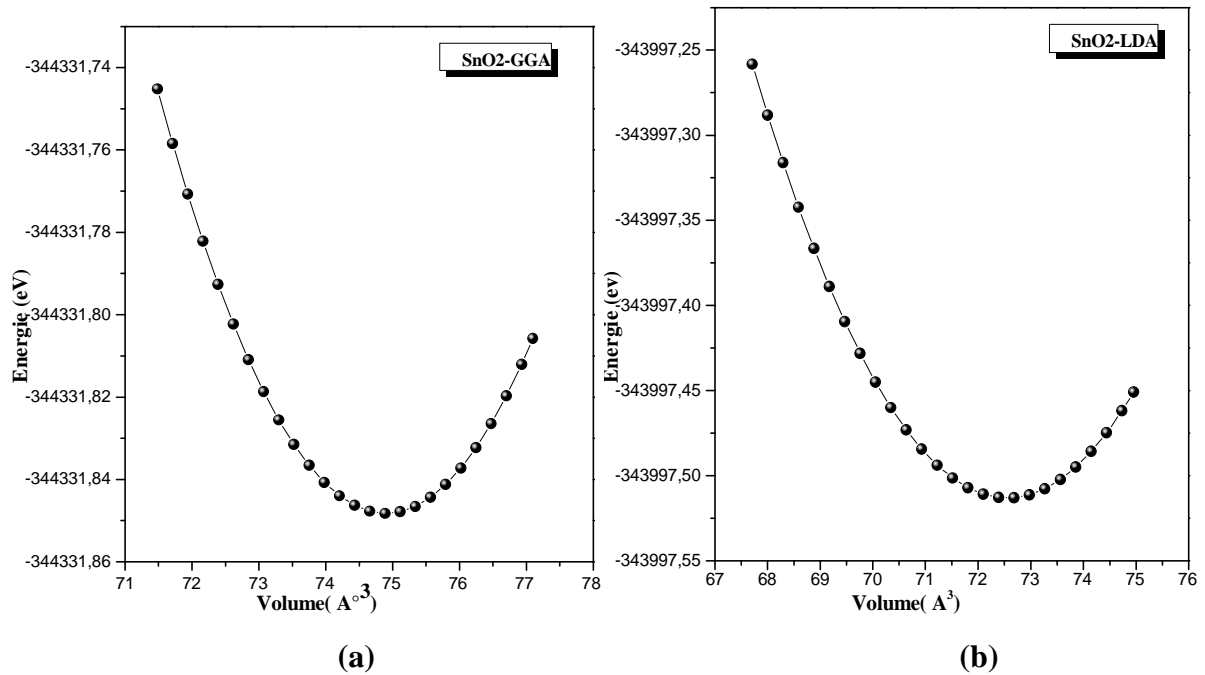
Dans ce qui suit, nous allons étudier les propriétés du ZnO dans la structure Wurtzite.



**Figure (IV-10) :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les quatre structures, en utilisant la LDA.

#### IV-2.1.b. La stabilité structurale du SnO<sub>2</sub>

Le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi que son dérivé de l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> cristallise dans le système tétragonal rutile. Les calculs sont effectués en utilisant les deux approximations LDA et GGA. L'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables  $u$ ,  $c/a$  et  $V$ . La **figure (IV-11)** montre la variation de l'énergie totale calculée en fonction du volume utilisant les deux approches pour le terme de l'énergie d'échange-corrélation à savoir la LDA et GGA. Les résultats sont exposés dans le **tableau (IV-4)**. La valeur du paramètre interne  $u$  est égale à 0.3063 par LDA et elle est égale à celui trouvé par GGA.



**Figure (IV-11) :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour SnO2 dans la structure Rutile, en utilisant (a) -la LDA et (b) -la GGA.

**Tableau (IV-4) :** Les paramètres du réseau a et c, le paramètre interne u, le module de compressibilité B et sa dérivée B', du SnO2 dans la structure Rutile.

Référence	Méthodes	$V_0(\text{Å}^3)$	a(Å)	c(Å)	c/a	u	$B_0(\text{GPa})$	B'
Notre.cal	LDA	72.4974	4.7511	3.2116	0.6759	0.3063	225.206	5.346
	GGA	74.8290	4.801	3.244	0.6758	0.3064	201.802	4.590
Réf. [a]	FP-LAPW	-	4.761	3.183	0.306	-	181	-
Réf. [b]	PW.GGA	-	4.750	3.195	0.306	-	-	-
	H-F	-	4.689	3.154	0.306	-	-	-
Réf.[3]	Expériences	71.496	4.737	3.186	3.186	0.306	218	7

a- Réf. [15]

b- Réf. [16]

c- Réf.[17]

L'étude de la stabilité structurale de SnO2 pour la phases, Rutile, a été effectuée par la méthode de **FP-LAPW** en calculant les énergies totales en fonction des paramètres structurales, on utilise le potentiel d'échange et de corrélation LDA et GGA. La structure rutile est caractérisée par plusieurs paramètres structurales : le paramètre de la maille a, le rapport de c/a, et le paramètre interne u qui désigne la position relative de l'anion O<sup>-</sup> et le cation Sn<sup>+</sup> dans l'axe c. Les pas de réseaux et d'autres paramètres structurales tels que le rapport c/a et u calculés par LDA et GGA sont dans l'accord raisonnable avec l'expérimental

R.M Hazen[17], et une forte similitude avec celle de E.L Peltzer y Blanca[15]. Vu la tendance générale de GGA qui surestime habituellement les paramètres de réseau, alors que le LDA est prévu à les nous estimer en joignant les résultats précédents, En ajoutant qu'il y a une forte ressemblance du module de compressibilité calculé, d'une valeur de 225.206 qui légèrement surestimé par une valeur de 3% pour la LDA comparé l'expérimental avec une valeur de 218 GPa. On prend également en considération les résultats des paramètres structurales calculée par Monica Calatayud et al [16] qui utilisé la méthode PW l'approche GGA et E.L Peltzer y Blanca [15], alors on observe qu'il y a une légère différence entre nos résultats et ceux de ce dernier auteur du aux différents codes utilisés ( la méthode, le potentiel d'échange et de corrélation) et l'erreur commise dans le choix des paramètres injectés comme le RMT qui définis le nombre des orbitales comptés et non comptés.

### IV-3. Les propriétés électroniques

#### IV-3.1.Introduction

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

Le teste de l'efficacité de la simulation et les modèles se fait en comparants les résultats obtenus par cette dernière avec les résultats expérimentaux, parmi les propriétés qui difficile à les simulés, les propriétés électroniques des matériaux jusqu'à ce jour.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes **ab\_initio** qui sont devenues aujourd'hui, un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer, des expériences très couteuses ou même irréalisables au laboratoire. Parmi les méthodes **ab\_initio**, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, la méthode des ondes planes augmentées alinéatisées (FP\_LAPW) [18] qui est fiable, en les comparants avec les mesures expérimentales. La relation de dispersion  $E(\vec{k})$

présente une propriété très importantes dans le cas des semi-conducteurs et les isolants, grâce à cette équation on peut déterminer la nature du gap.

Cette partie à pour but de contribuer à la détermination des propriétés électroniques (la structure de bande et la densité d'états) a partir des propriétés structurales des trois matériaux ZnO et SnO<sub>2</sub> dans les phases Wurtzite et Rutile respectivement, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linarisées (**FP\_LAPW**) en l'absence de l'effet relativiste avec le potentiel d'échange et de corrélation LDA et GGA[19].

### **IV-3.2. Les structures de bandes**

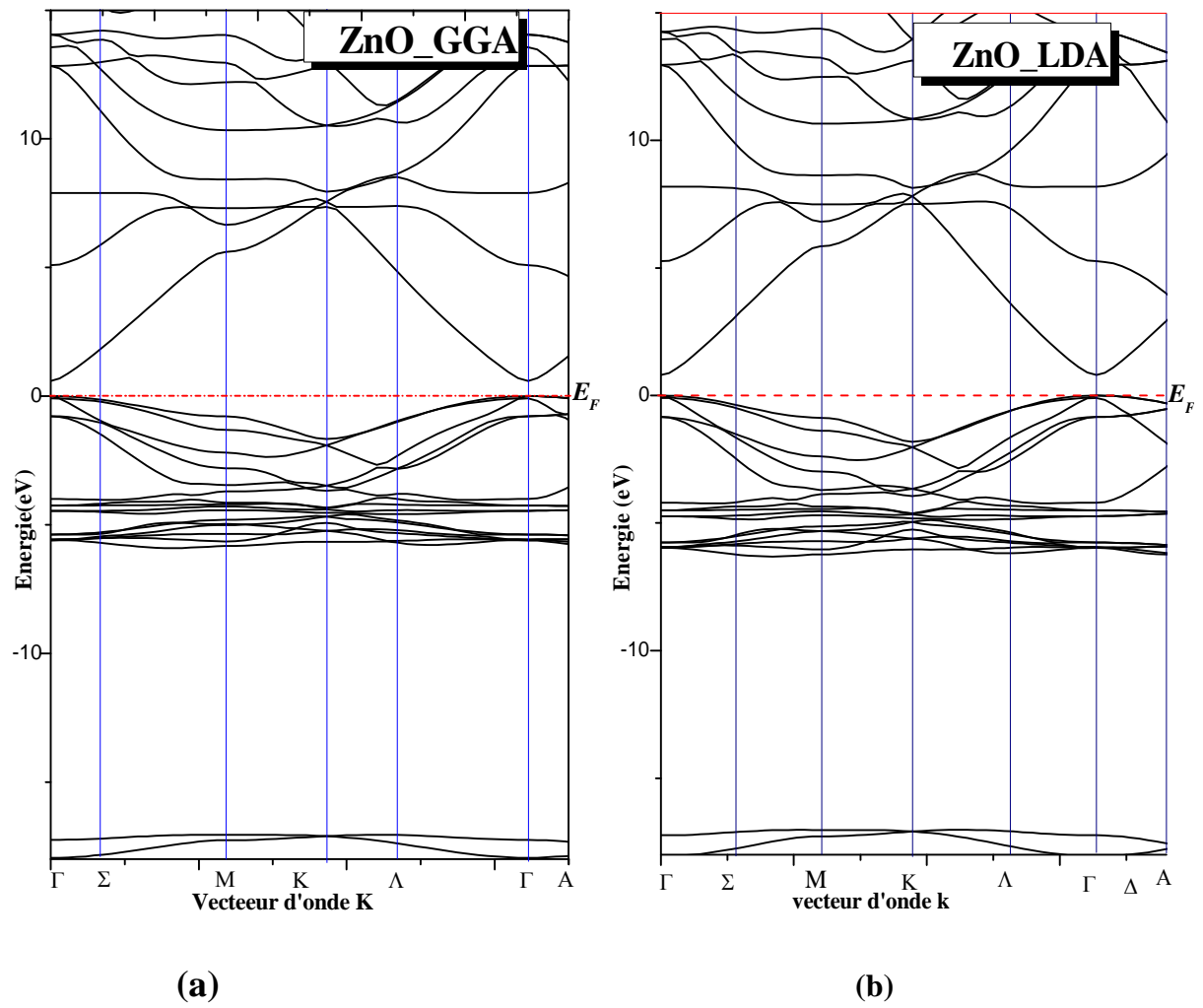
#### **IV-3.2.a. Les structures de bandes pour ZnO Wurtzite**

Les figures ((**IV-12**) ; (**IV-13**)) montrent les structures de bandes électroniques calculées le long de différentes lignes de symétrie par l'utilisation respective de la LDA et la GGA. Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) sont listées dans le **tableau (IV-5)**. D'après les figures, nous remarquons que l'oxyde de zinc dans la phase Wurtzite est un semi-conducteur à gap direct au point  $\Gamma$ .

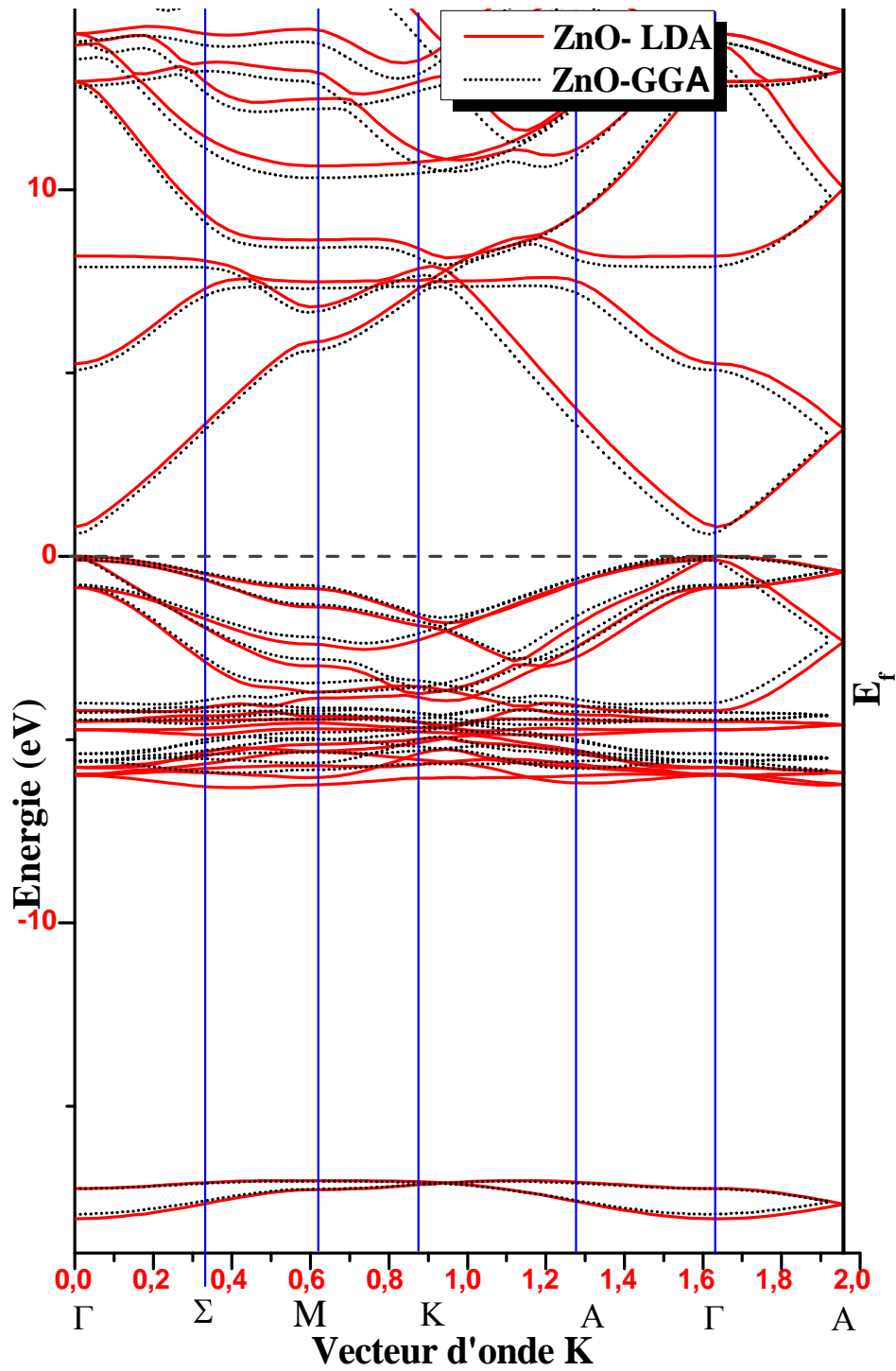
Plusieurs calculs non relativistes [**20** ; **5** ; **21**], on été effectués pour étudier la structure de bande électronique du ZnO dans la structure Wurtzite. Ces calculs ont donné presque les mêmes résultats avec des gaps sous- estimés à cause de l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA). Vogel et al. [21], en effectuant un calcul pseudo- potentiel du premier principe ont trouvé un gap de 0.23 eV. Manabu et Hamada [20] ont rapporté une valeur de 0.77 eV en utilisant la méthode LAPW, et 0.78 eV avec LMTO. Ils ont aussi utilisé la méthode GWA, et le gap a été estimé à 2.4 eV, valeur qui reste sous-estimée par rapport à celle de l'expérimental, 3.44 eV [**22**]. D'autres calculs ont été effectués en utilisant la méthode GW, et ont donné une énergie de gap de 4.23 eV [**23**] et 4.28 eV [22].

Les valeurs du gap trouvées par notre calcul pour les deux approximations (LDA et GGA) sont en accord avec d'autres calculs semblables d'Usuda et al. [24], Oshikiri and Aryasetiawan [22]. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.





**Figure (IV-12):** La structure de bande du ZnO dans la structure Wurtzite, sans couplage spin-orbite, calculés par (a) -la LDA et (b) -la GGA.



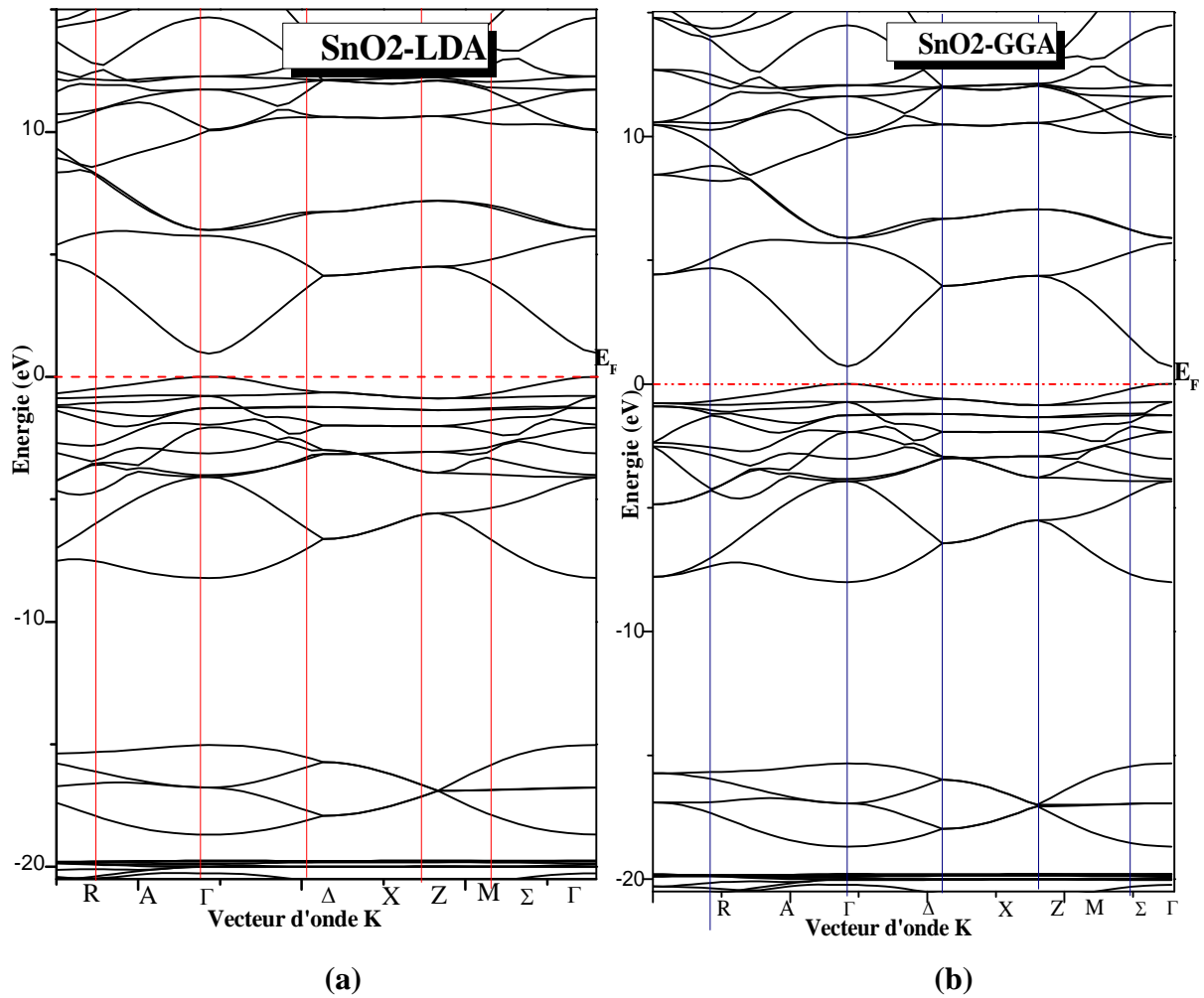
**Figure (IV-13):** présente les structures de bandes du ZnO en utilisant les deux approximations *LDA* et *GGA*.

### IV-3.2.b. Les structures de bandes pour SnO<sub>2</sub> Rutile

Sur les figures ((IV-15) ; (IV-16)) la structure de bande du SnO<sub>2</sub> en phase Rutile et représentés le long des points de la première zone de Brillouin, cette phase montre que la structure de bande est très complexes avec un grand nombre de bande chevauchées ainsi que la topologie de cette bandes qui est bon accord avec les résultats théoriques de D.Frohlich [25] et expérimental de M.Nagasawa.[26] cependant, la seule anomalie principale existe dans la bande interdite à notre calcul qui est basé sur la LDA, qui sous-estime trop le gap par une différence 2.68 eV et ceci typiquement pour la théorie de DFT, mais l'utilisation de l'opérateur dans [27] qui décale rigidement (1.57 eV) les bandes de conduction, pour obtenir une bande interdite 3.6 eV V.T.Agekyan [28].

Cette complexité des bande nous a menés à se basé sur l'étude de la densité d'état, comme référence, pour l'interprétation précise des propriétés électroniques, car nous remarquons que cette phase possède un maximum de la bande de conduction en même point  $\Gamma$ , donc on a un gap direct de 0.932 eV voir tableau (IV-5).

Nos calculs effectués incluent le niveau 3d du Sn qui a moins d'influence sur le gap électronique et la topographie des bandes, vu sa position en -20 eV cela n'agit pas directement sur le type des interactions, en pensant à la grande différence d'énergie entre les orbitales (d)Sn et les autres orbitales d'oxygène.



**Figure (IV-14):** La structure de bande du SnO2 dans la structure Rutile, sans couplage spin-orbite, et relative au sommet de la bande de valence calculés par :  
(a) -la LDA et (b) -la GGA.

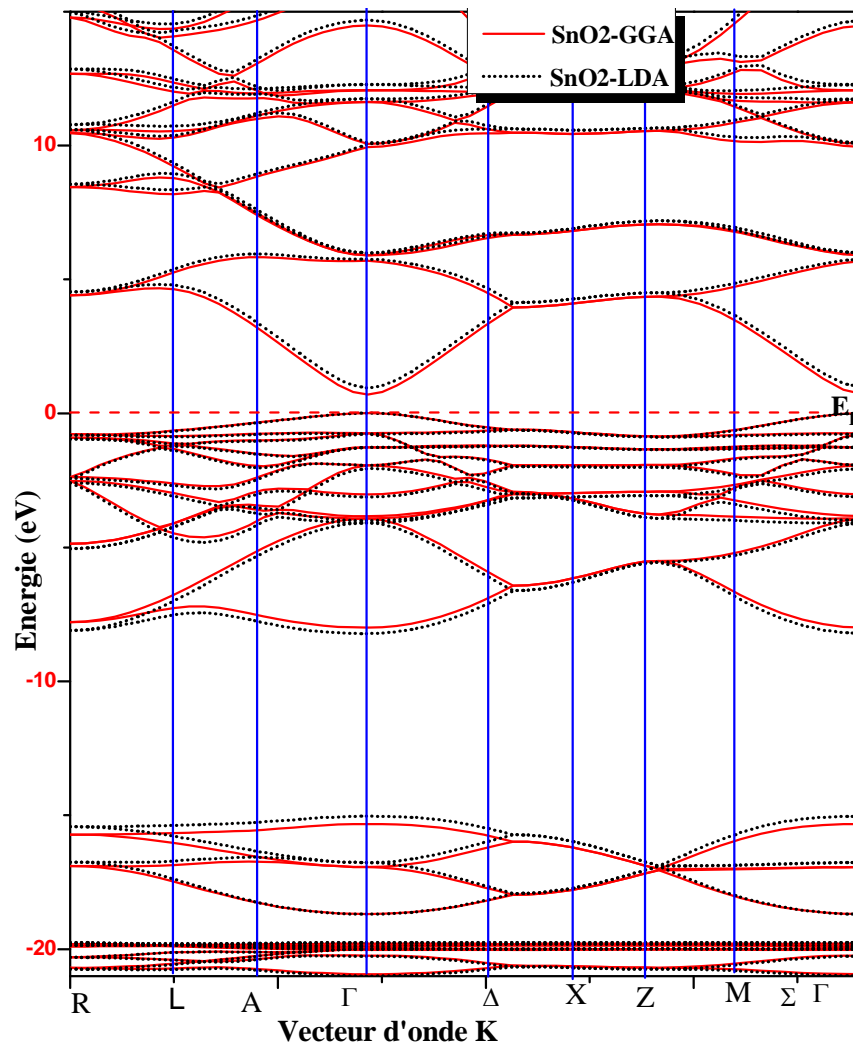


Figure (IV-15): présente les structures de bandes du SnO2 en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Tableau (IV-5) : Valeurs des énergies des gap du ZnO de la phase wurtzite et SnO2 de phase Rutile calculées avec la LDA et la GGA aux points spéciaux.

		Gap (eV)	LDA	GGA	Autres calculs	Expt
ZnO	Wurt	$E_g(\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	0.804	0.680	0.97 <sup>a</sup> ; 0.77 <sup>b</sup> ; 0.93 <sup>c</sup> ; 0.98 <sup>d</sup> ;	3.44 <sup>e</sup> ; 3.30 <sup>f</sup> ;
SnO2	Rutile	$E_g(\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	0.962	0.7369	1.08 <sup>g</sup> ; 0.77 <sup>h</sup> ;	3.6 <sup>i</sup>

a -Réf [22].

b -Réf [24].

c - Réf [23].

d - Réf [29].

e - Réf [30].

f -Réf [22]

g- Réf FP-LAPW [17]

h - Réf -GGA [31]

i – Réf [27]

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les autres calculs théoriques, mais la valeur calculée du gap est inférieure à la valeur expérimentale. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.

### IV-3.3. Les densités d'états totales et partielles (DOS)

Dans la méthode LAPW la densité peut être décomposée en densité d'état totale et partielle local donnée par :

$$g(E) = g^{\text{out}}(E) + \sum_{l,t} g_l^t(E) \quad (\text{IV. 5})$$

Ou  $g_l^t(E)$  est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la sphère t, caractérisé par les harmoniques sphérique avec le nombre quantique azimutal. De la même façon,  $g^{\text{out}}(E)$  est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la région interstitielle.

#### IV-3.3.a. Les densités d'états totales et partielles (DOS) du ZnO

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) projetées, entre -38 et 20 eV par la LDA et La GGA , sont illustrées respectivement sur **les figures ( (IV-16) ; (IV-17) )**, le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

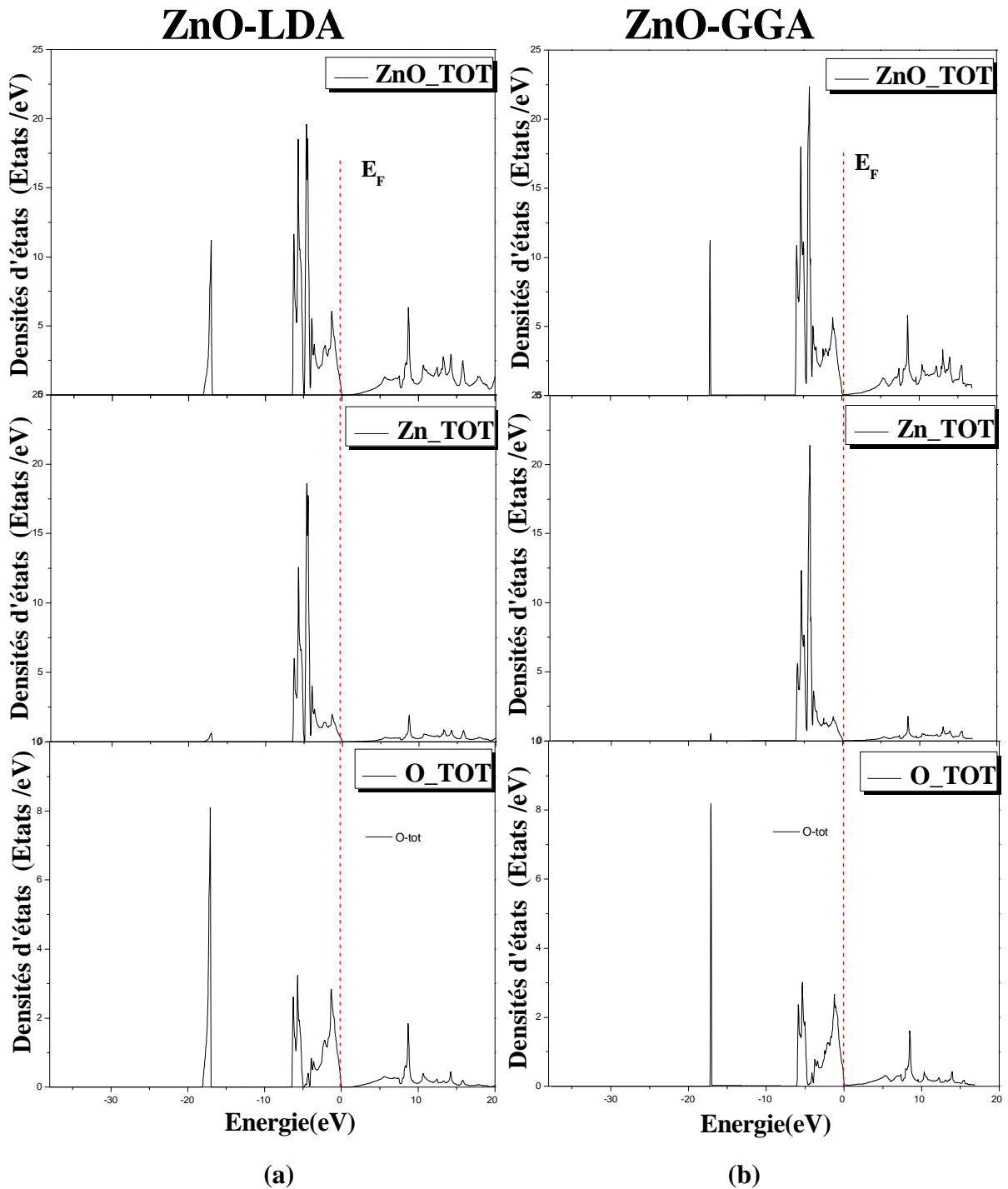
De manière générale, pour les deux approximations, on remarque que la densité d'état totale présente trois régions dans la bande de valence :

- Une région profonde, comprise entre -17.84 et -16.62 eV LDA -17.48 et -16.99 eV GGA est dominée principalement par la contribution des états 2s de l'anion O<sup>-</sup>.
- La seconde région comprise entre -6.40 eV et -4.21 eV LDA -5.95 eV -3.83 eV GGA etest dominée par les états 3d des cations Zn<sup>+</sup>.
- Le haut de la bande de valence, qui est au dessus de -4.21 et -3.83 eV, est constitué par les états 2p des anions O<sup>-</sup>.

On remarque une forte hybridation entre les états  $3d$  du Zn et les états  $2s$  du O. Le minimum de la bande de conduction est constitué principalement par des états  $4s$  du cation Zn. Les densités d'états totales de l'atome d'oxygène et de zinc montrent que le bas de la bande de valence dérive de l'atome d'oxygène, et que les autres bandes dérivent essentiellement de l'atome de zinc et d'une contribution moyenne de l'atome d'oxygène. Les densités d'états partielles (**figure (IV-18)**), montrent que le bas de la bande de valence (de -18.03 eV à -16.98 eV), est constitué essentiellement des états  $s$  O. La deuxième région (de -6.45 eV à -4.14 eV), dérive principalement des orbitales  $3d$  Zn mais cette région montre l'existence de deux pics :

1. le premier pic entre -6.45 eV et -5.98 eV montre une forte hybridation  $p-d$ .
2. le deuxième pic entre -5.98 eV et -5 eV montre aussi une forte contribution des états  $d$  Zn avec une contribution faible des états  $p$  O.

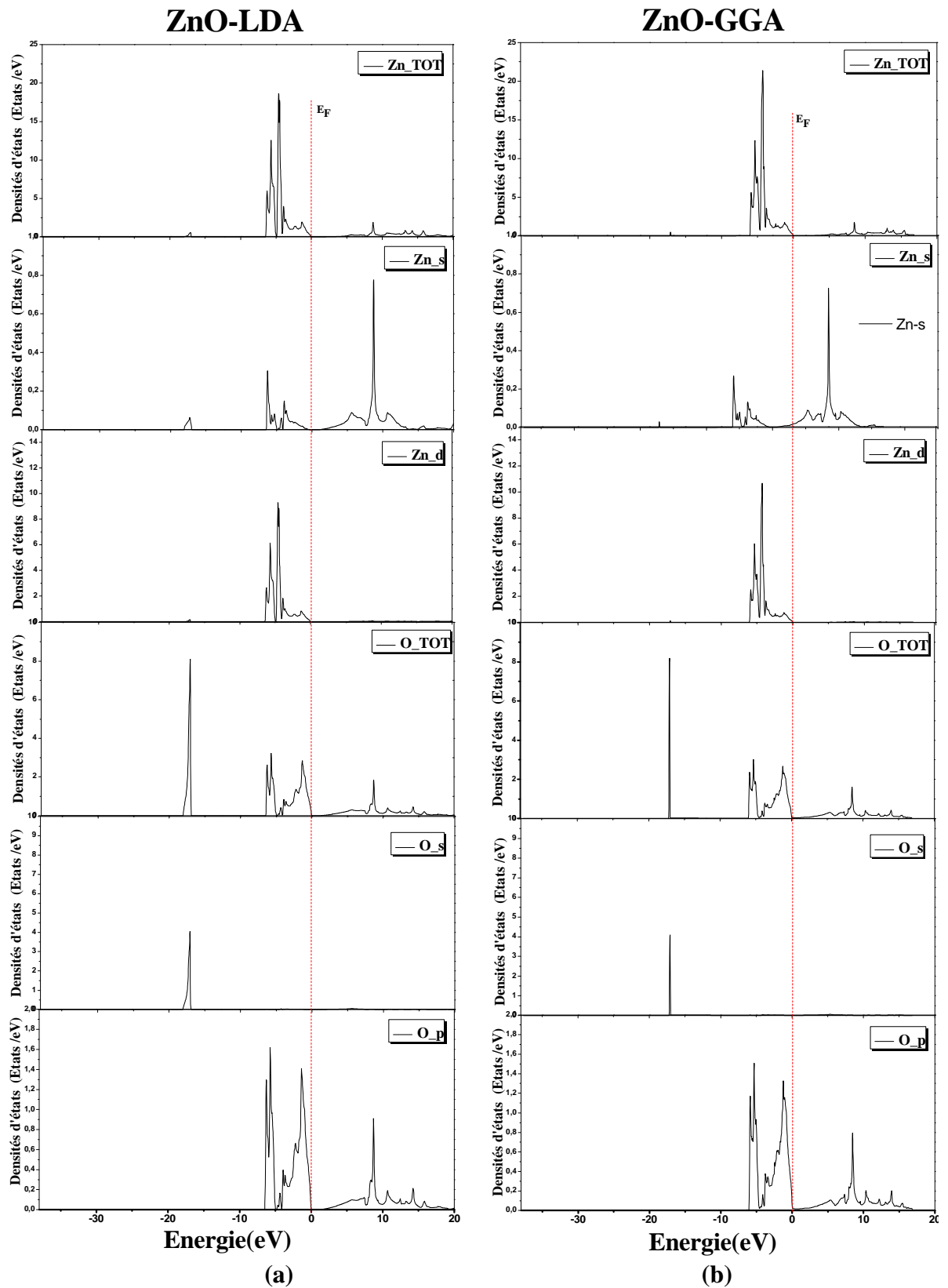
Le sommet de la bande de valence (de -4.07 à 0 eV), est constitué essentiellement des orbitales  $p$  O et d'une contribution moins forte des états  $d$  Zn. D'autres calculs **ab\_initio** ont rapporté les mêmes résultats [20], mais en absence d'interaction spin - orbite.



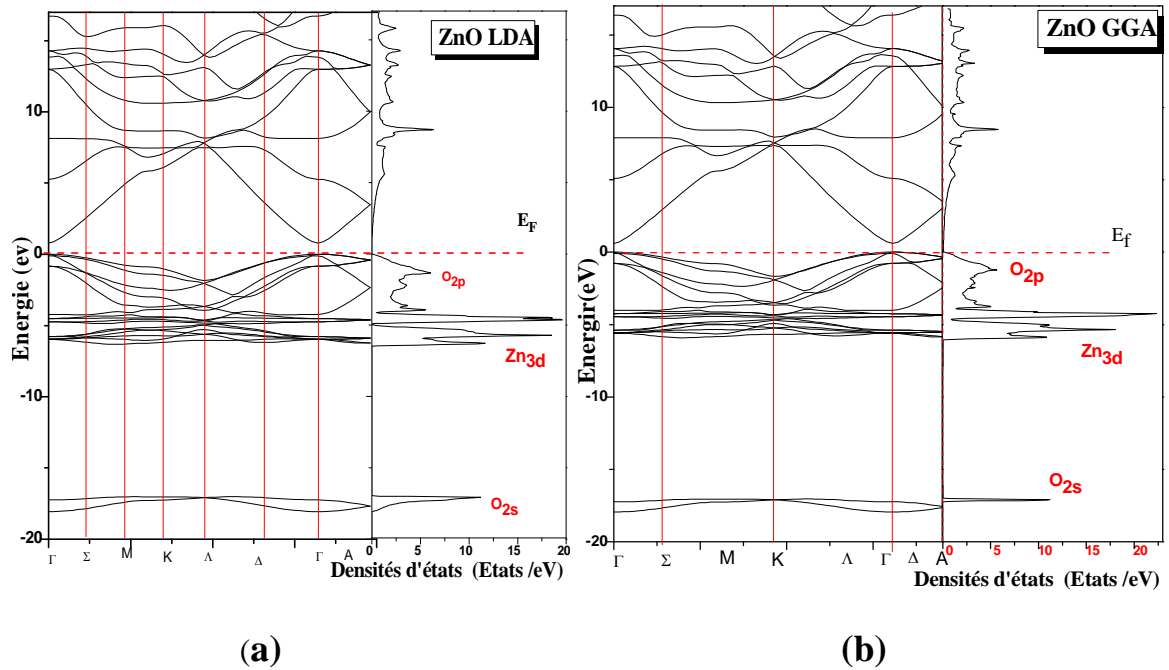
**Figure (IV-16):** La densité d'état (total et partiel) du ZnO et des atomes d'oxygène et du Zinc. Les énergies sont relatives au sommet de la bande de valence

(a) -la LDA et (b) -la GGA





**Figure (IV-17):** La densité d'états (total et partielles) atomes du Zinc et l'oxygène. Les énergies sont relatives au sommet de la bande de valence. (a) -la LDA et (b) -la GGA.



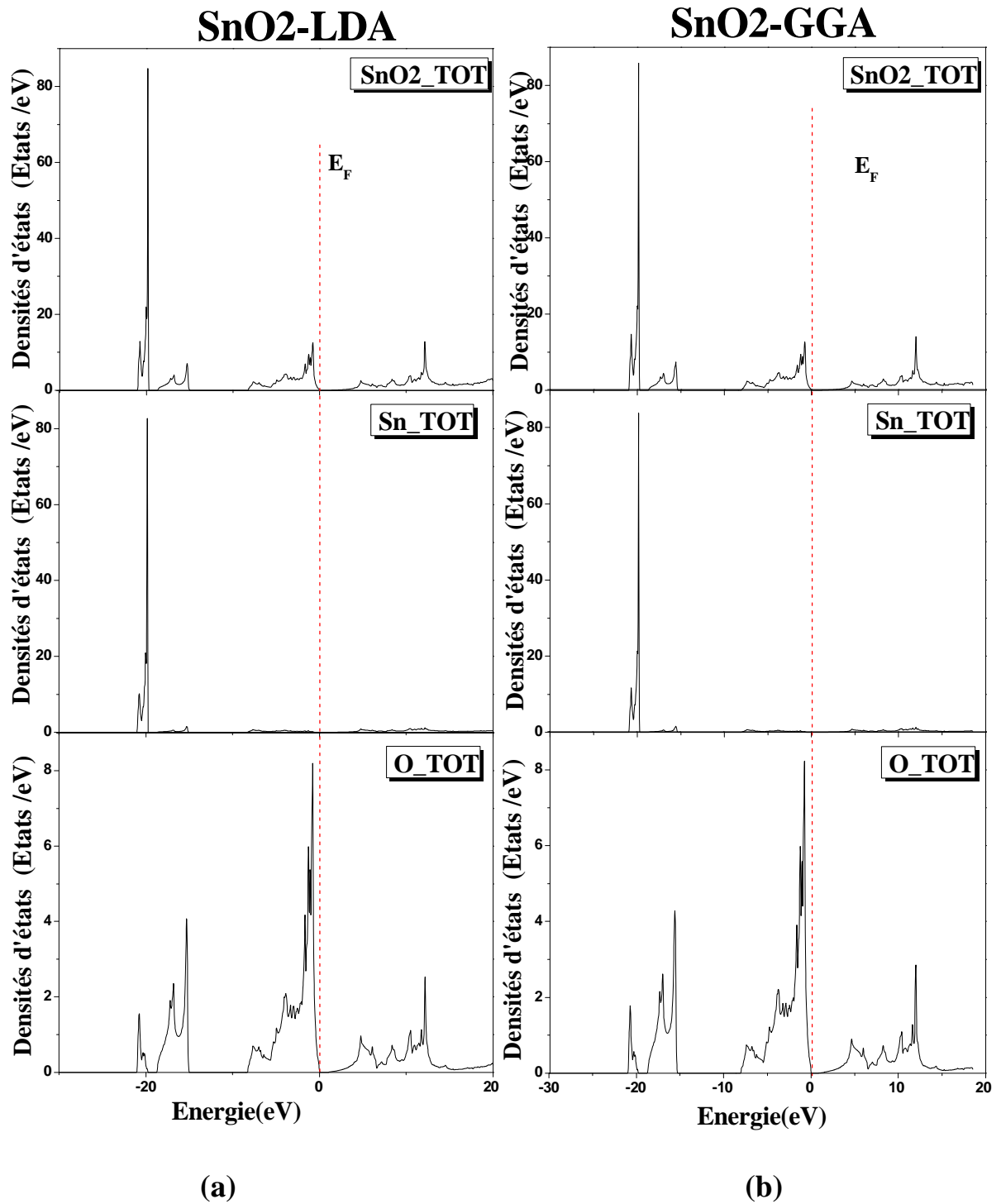
**Figure (IV-18):** Structure de bandes et Densités d'états du ZnO (totale et partielles) en phase Wurtzite avec (a) -la LDA et (b) -la GGA.

### IV-3.3.b. Les densités d'états totales et partielles (DOS) du SnO<sub>2</sub>

Dans l'étude les propriétés électroniques du SnO<sub>2</sub>, la densité d'état est très utile par rapport aux autres matériaux étudiés, cette dernière étude nous donne des informations importantes sur l'orbitale dominante, le type des hybridations, et la complexité des bandes énergétiques qui sont dues au grand nombre des électrons du Sn, et la présence des électrons du semi-cœur dans le cœur qui influe beaucoup sur les paramètres électroniques.

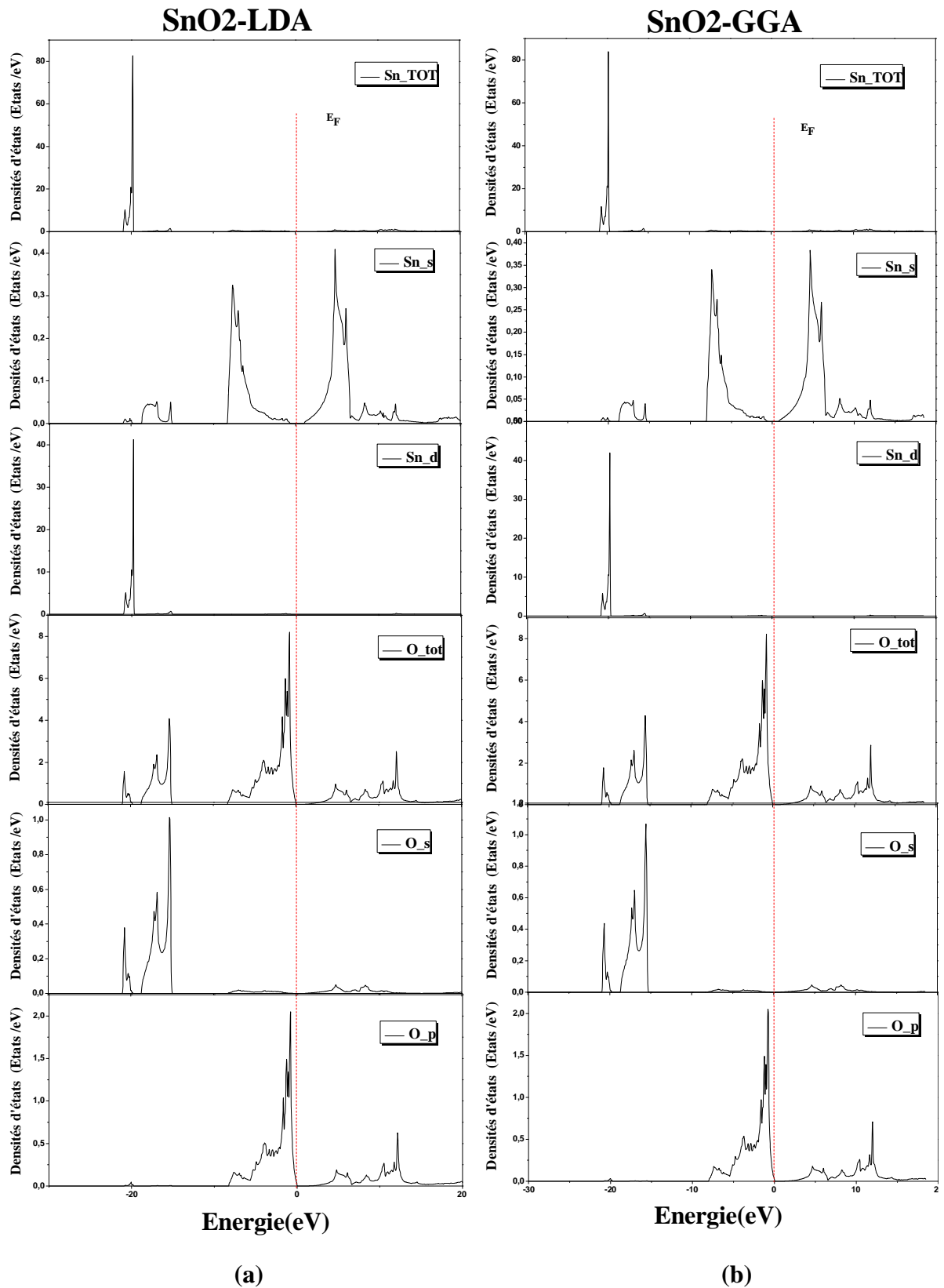
Les densités d'états du cation Sn<sup>+</sup> (5s et 5p) sont plus importantes que les états 2s et 2p de l'atome non métallique anion O<sup>-</sup>. L'interaction de toutes les orbitales du Sn avec celles de l'atome d'oxygène résulte en une structure de bande de SnO<sub>2</sub> complexe, ceci est dû à la petite distance interatomique voir les figures ( (IV-19) ; (IV-20) ; (IV-21) ). Il existe un pic à basse énergie qui est dû à l'orbitale 2s de l'anion O<sup>-</sup> et plusieurs pics en grande énergie, ces derniers pics sont similaires avec les pics trouvés par D.Frohlich et al [25].

La densité d'états partielle de -16.30 eV jusqu'à -15.16 eV montre un pic qui est dérivé de l'orbitale 2s de l'oxygène et l'orbitale 5s du Sn. Ainsi que les états électroniques s, p du Sn hybridés avec des états de O 2p, provoquent l'élargissement de la bande de valence et le chevauchement des bandes dans la région en énergie égale à -8.17 eV.



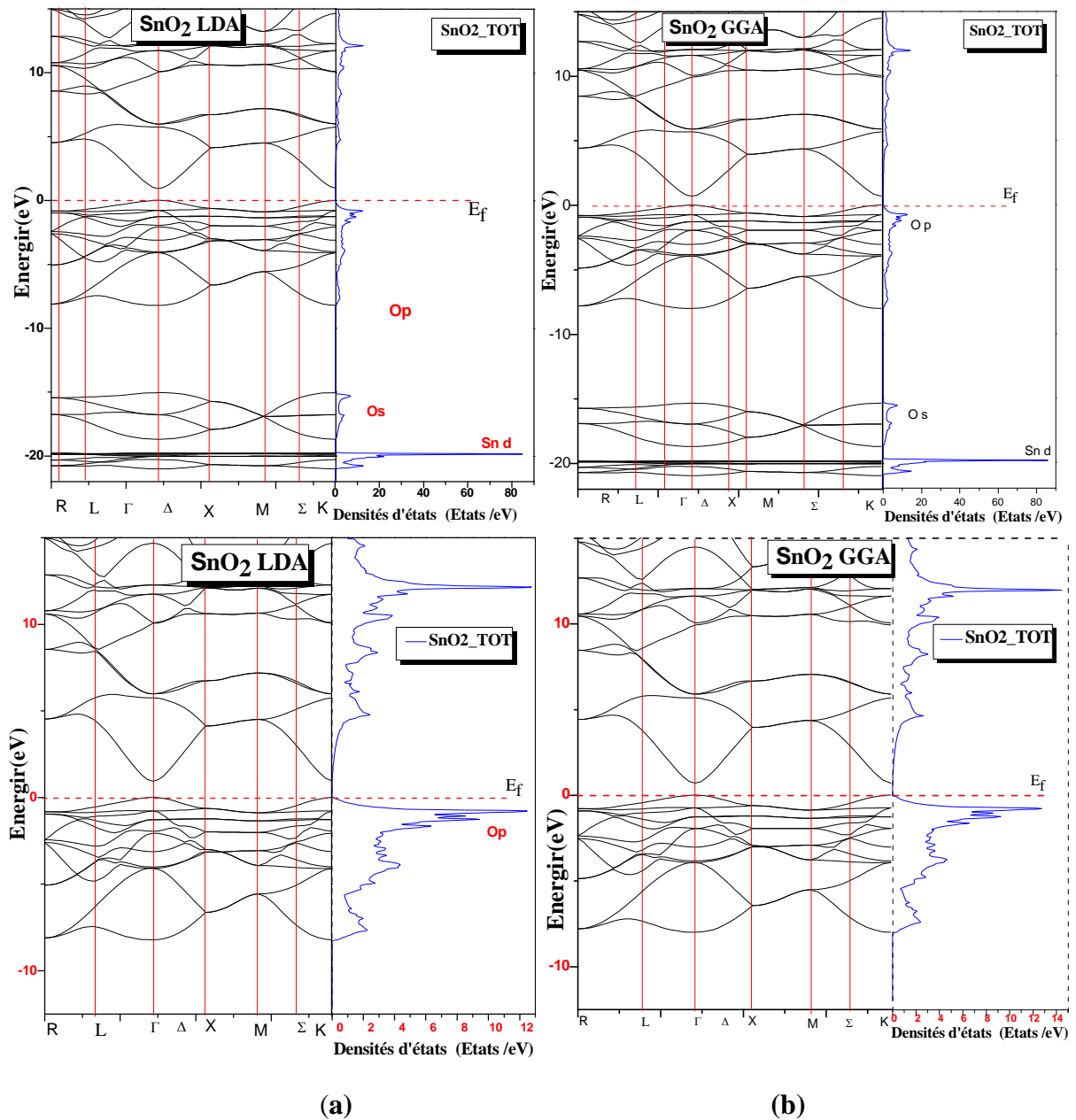
**Figure (IV-19):** La densité d'état (total et partiel) du SnO2 et des atomes d'oxygène et d'étain. Les énergies sont relatives au sommet de la bande de valence.

Avec (a) -la LDA et (b) -la GGA.



**Figure (IV-20):** La densité d'état (total et partiel) des atomes d'oxyde d'étain. Les énergies sont relatives au sommet de la bande de valence.

Avec (a) -la LDA et (b) -la GGA.



**Figure (IV-21):** Structure de bandes et Densités d'états du SnO<sub>2</sub> (totale et partielles) en phase Rutile. Avec (a) -la LDA et (b) -la GGA.

## IV.4. Les propriétés optiques

### IV.4.1 Fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un matériau soumis à l'effet d'une excitation extérieure (rayonnement) sont décrites par la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ .

La détermination des deux parties réel et imaginaire de la fonction diélectrique nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques importantes, tel que l'absorption optique l'indice de réfraction et la réflectivité.

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left( \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \right) \int d^3k \sum_{n,n'} |\langle nK | p | cK \rangle|^2 f_v \times (1 - f_c) \delta(E_v - E_c - \hbar\omega) \quad (\text{IV.6})$$

Où  $e$  est la charge de l'électron,  $m$  sa masse,  $\omega$  est le volume de cristal et  $E_v, E_c$  sont respectivement les énergies propres de conduction et de valence,  $f_v = 1$  et  $f_c = 0$  sont les nombres d'occupations à la température ambiante. Pour la structure Wurtzite, il y a deux composantes, une pour  $E_{\perp c}$  et une pour  $E_{\parallel c}$ .

La sommation au dessus de la zone de Brillouin dans l'équation (III.22) est calculée en utilisant l'interpolation tétraédrique [32]. Les éléments de la matrice (valeurs propres et vecteurs propres) sont calculés dans la partie irréductible de la zone de Brillouin.

La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique, est obtenue à partir  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant la transformation de Kramers-Kroning [12].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV.7})$$

La fonction  $\varepsilon(\omega)$  a été calculer jusqu'à 14 eV pour deux matériaux. L'indice de réfraction complexe est donnée par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV.8})$$

$$N^2(\omega) = \varepsilon(\omega) \quad (\text{IV.9})$$

$$\text{Avec} \quad \varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) \quad (\text{IV.10})$$

$$\text{Et} \quad \varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad (\text{IV.11})$$

Dans le cas général, la fonction est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.12})$$

La fonction diélectriques  $\varepsilon(\omega)$  et la conductivité optique  $\sigma(\omega)$  sont des tenseur  $\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)$  et  $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$ . Pour la structure cubique on :

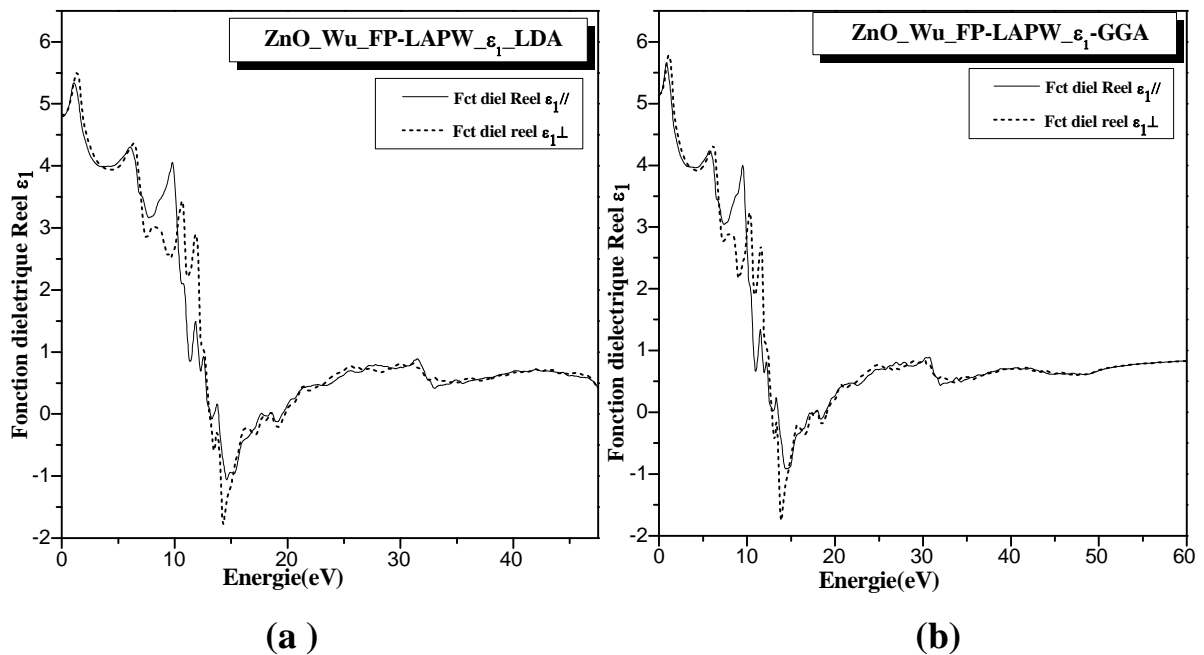
$$\varepsilon_{xx}(\omega) = \varepsilon_{yy}(\omega) = \varepsilon_{zz}(\omega) \quad (\text{IV.13})$$

Mais pour la structure Wurtzite on a :

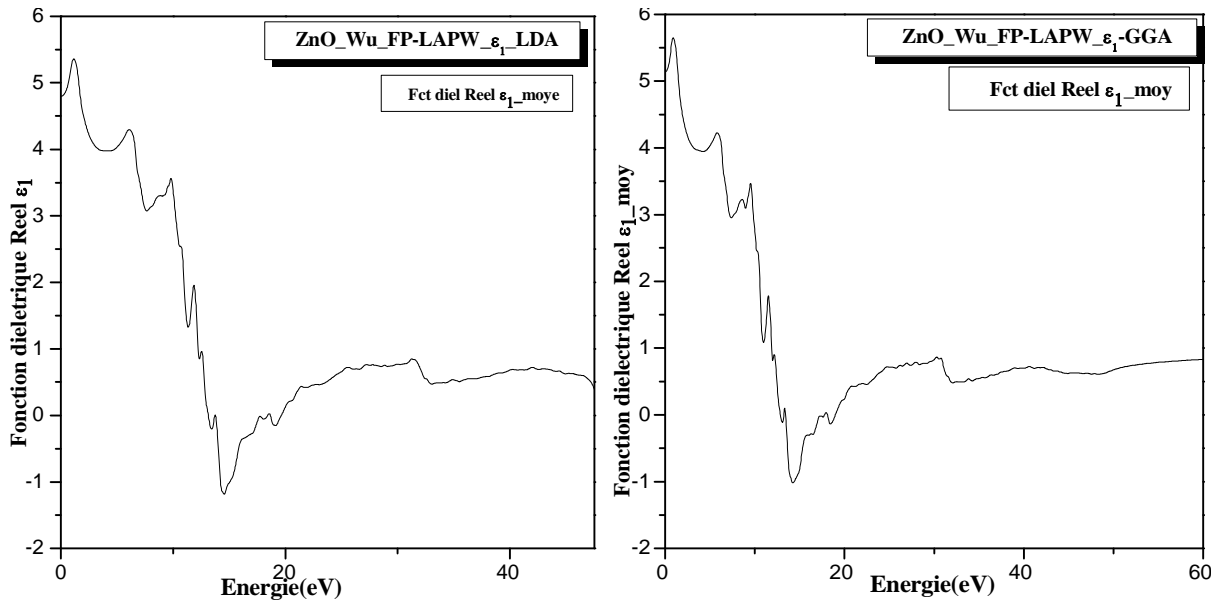
$$\varepsilon_{xx}(\omega) = \varepsilon_{yy}(\omega) \neq \varepsilon_{zz}(\omega) \quad (\text{IV.14})$$

Les calculs sont effectués pour la méthode FP-LAPW en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

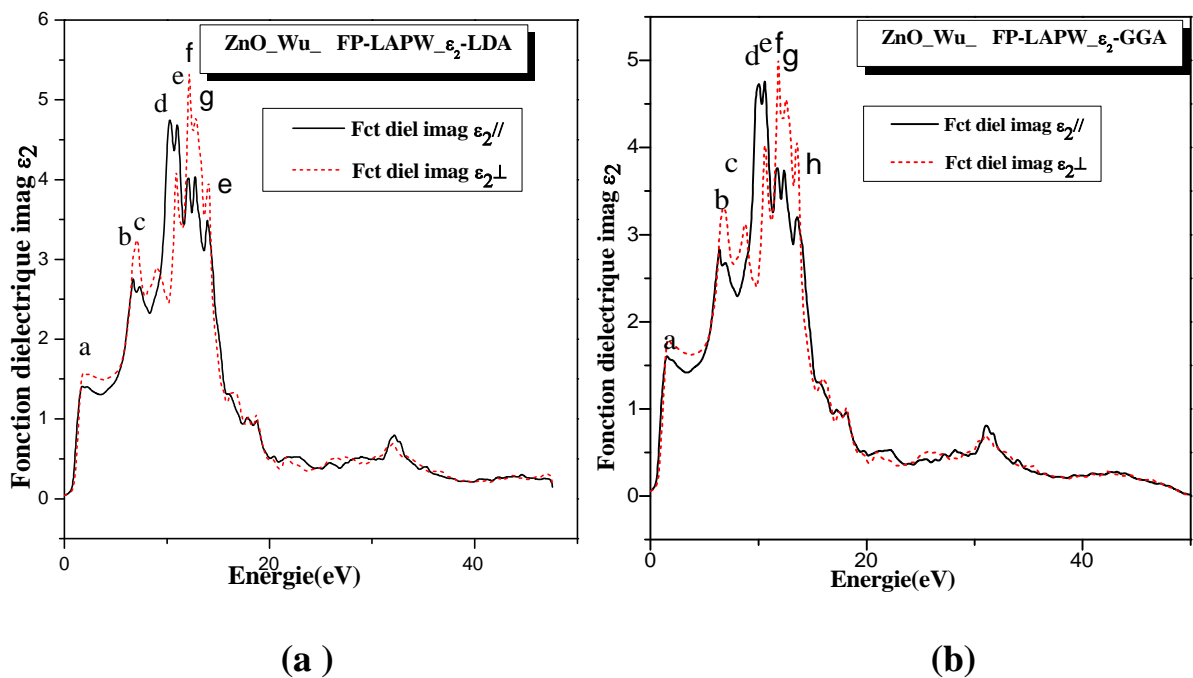
Les figures [ (IV-22) ; (IV-23) ; (IV-24) ; (IV-25) ; (IV-26) ; (IV-27) ; (IV-28) ; (IV-29) ] présentent, respectivement,  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  pour les polarisations  $E \parallel a$  et  $E \parallel c$ .



**Figure (IV-22):** La partie réel  $\varepsilon_1$  moyennes de la fonction diélectrique du ZnO dans la structure Wurtzite pour les deux polarisations (a) -la LDA et (b) -la GGA.

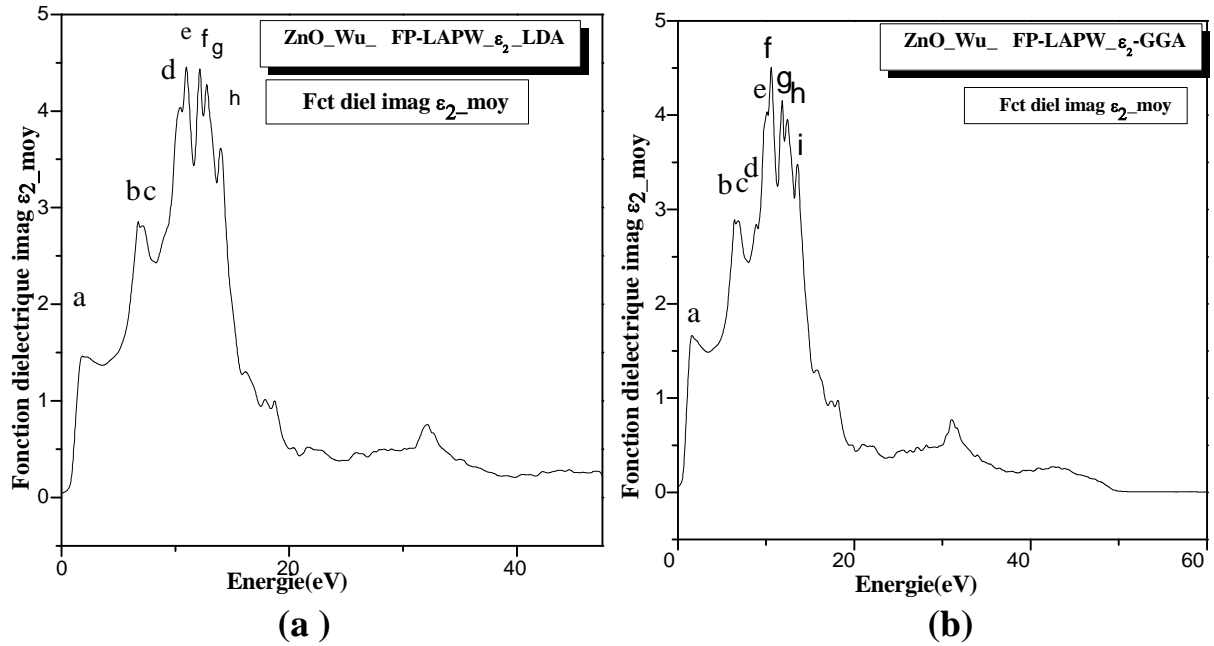


(a) (b)  
**Figure (IV-23):** La partie réel  $\epsilon_1$  moyennes de la fonction diélectrique du ZnO dans la structure Wurtzite pour les deux polarisations (a) -la LDA et (b) -la GGA.



(a) (b)  
**Figure (IV-24) :** La partie imaginaire  $\epsilon_2$  de la fonction diélectrique du ZnO dans la structure Wurtzite pour les deux polarisations (a) -la LDA et (b) -la GGA.





**Figure (IV-25) :** La partie imaginaire moyenne  $\epsilon_2$  de la fonction diélectrique du ZnO dans la structure Wurtzite pour les deux polarisations (a) -la LDA et (b) -la GGA.

La figure ( (IV-25) ) montre la partie imaginaire de la fonction diélectrique[33 ;34] pour les deux phases ZnO-Wurtzite et SnO<sub>2</sub>-Rutile tel que :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{1}{3}(\epsilon_{\perp} + 2\epsilon_{\parallel}) \quad (\text{IV.15})$$

On remarque qu'il y a une série de pics qui se divisent en trois régions. La position de ces pics dans le Tableau ( IV-6 ) .

Ces valeurs sont proches des valeurs de transitions électronique qui sont calculés précédemment et qui sont sous estimés par rapport aux résultats expérimentaux.

Ces points sont représentent la transition optique entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Cela est connu sous le nom le seuil d'absorption fondamental.

La constante diélectrique  $\epsilon_1(0)$  est inversement proportionnelle à  $E_g$ , suivant le modèle de Penn [35] donné par l'expression

La fonction diélectrique statique est donnée par :

$$\epsilon(0) = \frac{1}{3}(\epsilon_{\perp}(0) + 2\epsilon_{\parallel}(0)) \quad (\text{IV.16})$$

Et l'anisotropie statique :

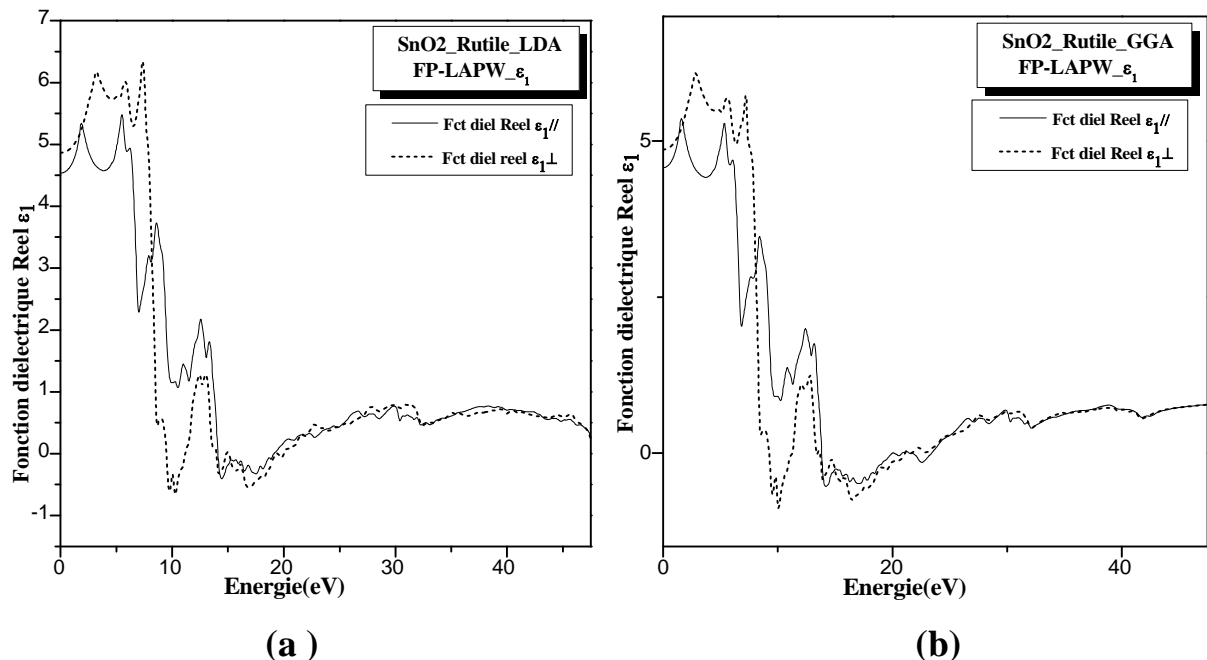
$$\Delta\varepsilon(0) = \varepsilon_{\perp}(0) - \varepsilon_{\parallel}(0) \quad (\text{IV.17})$$

Nos résultats sont représentés dans le Tableau ( IV-7 ) avec d'autres valeurs théoriques [38 ;39 ]

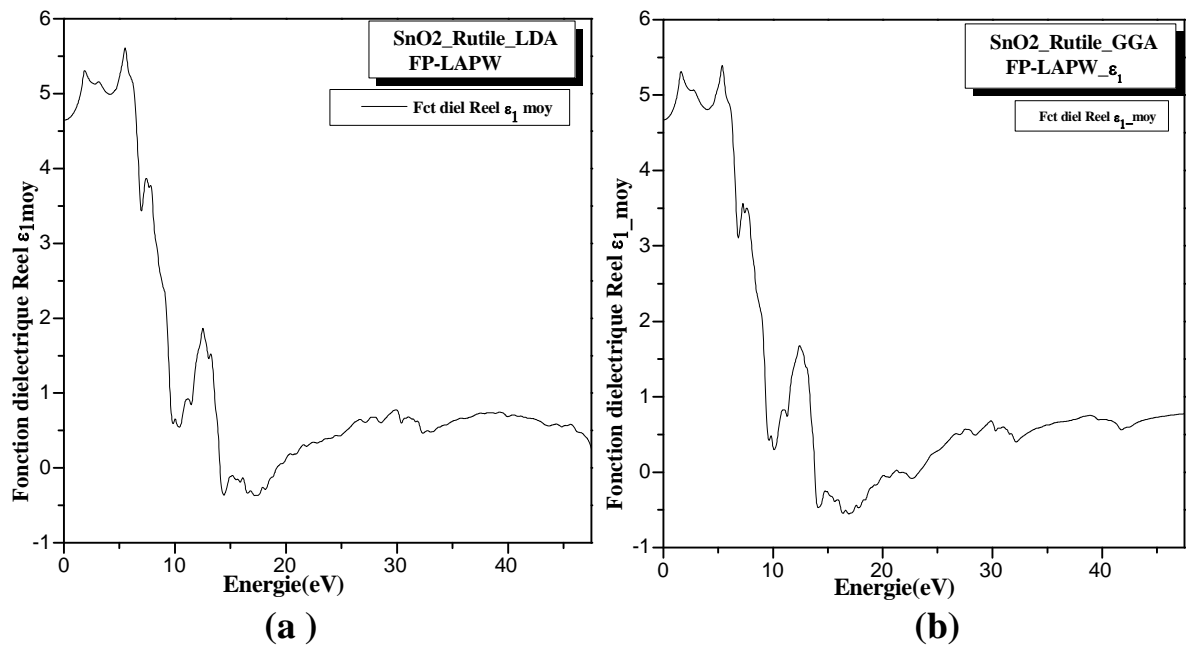
$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left( \frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{IV.18})$$

Par conséquent, un gap petit produit une grande valeur de  $\varepsilon_1(0)$ . On peut déterminer dans ce cas le gap  $E_g$  à partir de cette expression en utilisant les valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  et l'énergie de plasma  $\hbar\omega_p$  [36].

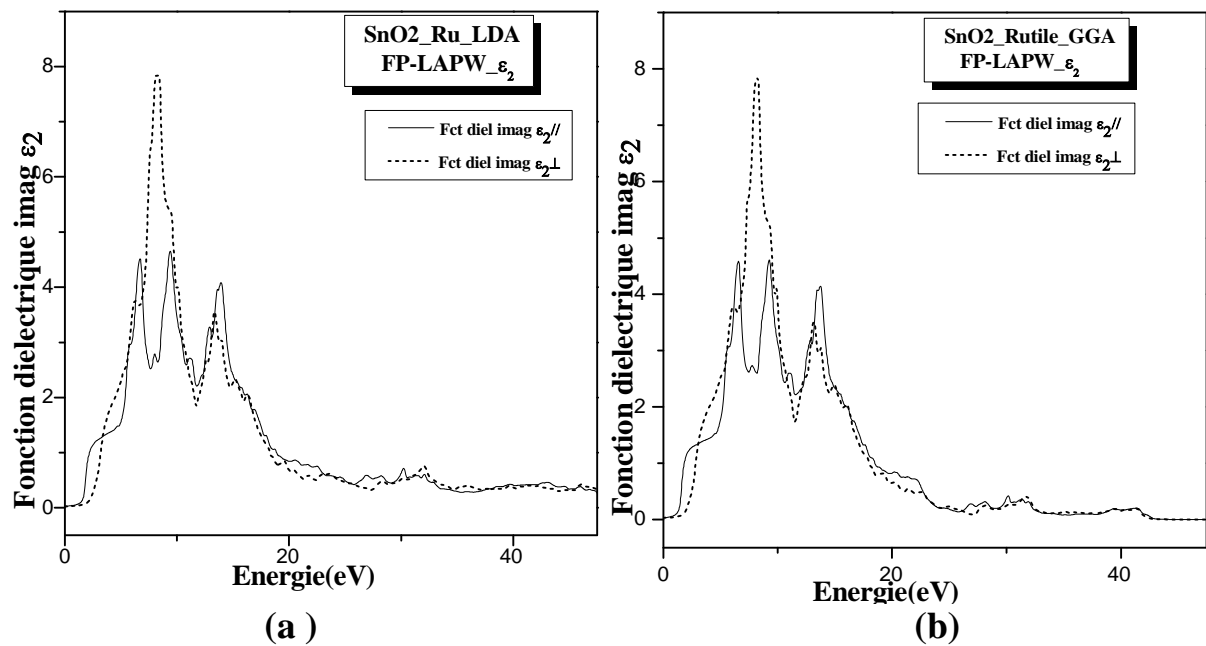
Les valeurs des énergies correspondant aux positions des pics identifier les transitions qui sont responsables des structures de  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant notre structure de bande calculée. Les emplacements des pics de  $\varepsilon_2(\omega)$  est  $\varepsilon_1(0)$  est donnée dans le **tableau (IV.6)**.



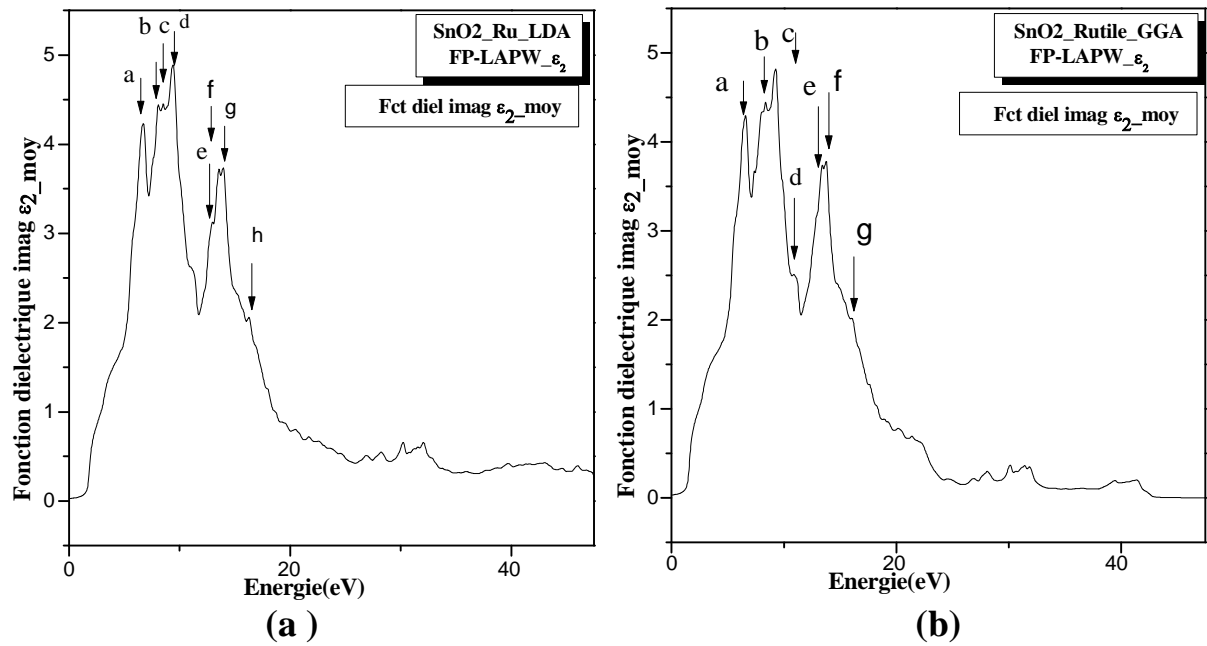
**Figure (IV-26):** La partie réel  $\varepsilon_1$  de la fonction diélectrique du SnO2 dans la structure Rutile pour les deux polarisations (a) -la LDA et (b) -la GGA.



**Figure (IV-27):** La partie réel moyenne  $\epsilon_1$  de la fonction diélectrique du SnO<sub>2</sub> dans la structure Rutile pour les deux polarisations (a) -la LDA et (b) -la GGA.



**Figure (IV-28) :** La partie imaginaire  $\epsilon_2$  de la fonction diélectrique du SnO<sub>2</sub> dans la structure Rutile pour les deux polarisations (a) -la LDA et (b) -la GGA.



**Figure (IV-29) :** La partie imaginaire moyenne  $\epsilon_2$  de la fonction diélectrique du SnO2 dans la structure Rutile pour les deux polarisations (a) -la LDA et (b) -la GGA.

**Tableau (IV-6) :** Les principales transitions optiques en (eV) du ZnO-Wurtzite et du SnO2-Rutile .

Symbole	ZnO-Wurtzite		SnO2-Rutile	
	Energie de pic <b>LDA</b>	Energie de pic <b>GGA</b>	Energie de pic <b>LDA</b>	Energie de pic <b>GGA</b>
<b>E(a)</b>	1.1704	1.5968	6.6522	6.5774
<b>E(b)</b>	6.7329	6.4347	8.0537	8.3339
<b>E(c)</b>	7.1073	6.8774	8.5021	9.1748
<b>E(d)</b>	10.4165	8.8379	9.3058	10.9687
<b>E(e)</b>	10.9591	10.1027	12.9307	13.3979
<b>E(f)</b>	12.1818	10.5691	13.5847	13.6968
<b>E(g)</b>	12.7703	11.8260	13.8837	16.1634
<b>E(h)</b>	13.9931	12.3873	16.3129	
<b>E(i)</b>	16.1406	13.5652		

### III.4.2 Autres grandeurs optiques ( $R$ , $n$ , $K$ et $\alpha$ )

La détermination des deux composantes réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer la réflectivité  $R(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $K(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha$ :

L'indice de réfraction réel  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  sont donnés par :

$$n(\omega) = \left[ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.19})$$

$$k(\omega) = \left[ \frac{[\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2]^{1/2} - \varepsilon_2(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.20})$$

Nous avons calculé aussi la réflectivité en utilisant la relation de Fresnel :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} = \left| \frac{\mu-1}{\mu+1} \right|^2 = |r|^2 \quad (\text{IV.21})$$

Où  $n$  est la partie réelle,  $k$  est la partie imaginaire de la réflectivité,  $r$  est le coefficient de réflexion complexe :

$$r = |r|(\cos \theta + i \sin \theta) \quad (\text{IV.22})$$

ce qui donne :

$$n = \frac{1 - |r|^2}{1 - 2|r| \cos \theta + |r|^2} \quad (\text{IV.23})$$

$$k = \frac{2r \sin \theta}{1 - 2|r| \cos \theta + |r|^2} \quad (\text{IV.24})$$

$$\tan \theta = \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1} \quad (\text{IV.25})$$

$\theta$  : étant le déphasage entre l'onde incidente et l'onde réfléchie .

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  est lié à l'indice d'absorption et à la partie imaginaire de la constante diélectrique par la relation suivante :

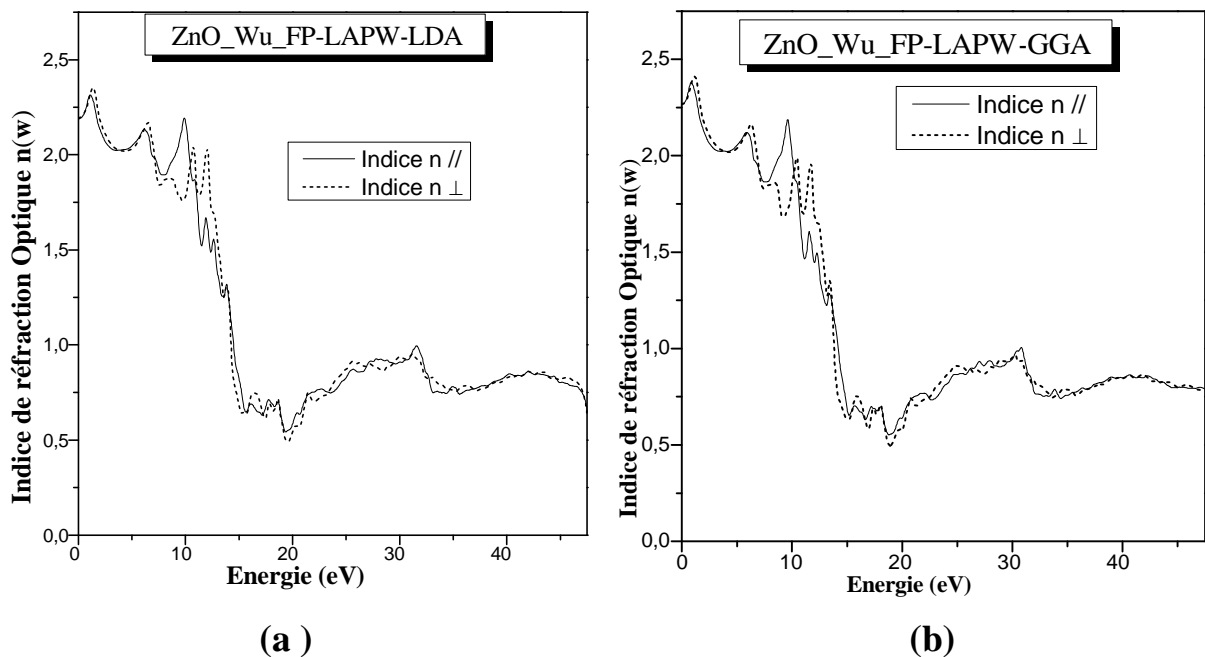
$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \varepsilon_2}{nc} \quad (\text{IV.26})$$

Il peut être mesuré expérimentalement en se basant sur la relation :

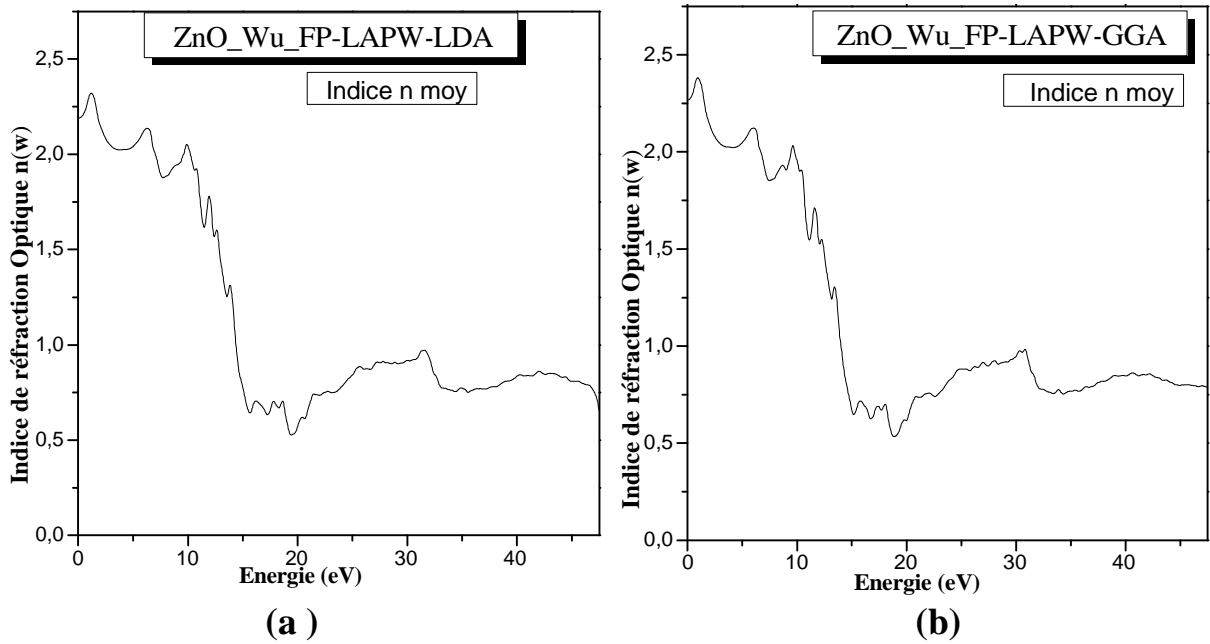
$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (\text{IV.27})$$

$I_0$  est l'intensité de faisceau incident de la lumière,  $I$  est l'intensité de faisceau transmise et  $x$  l'épaisseur de l'échantillon.

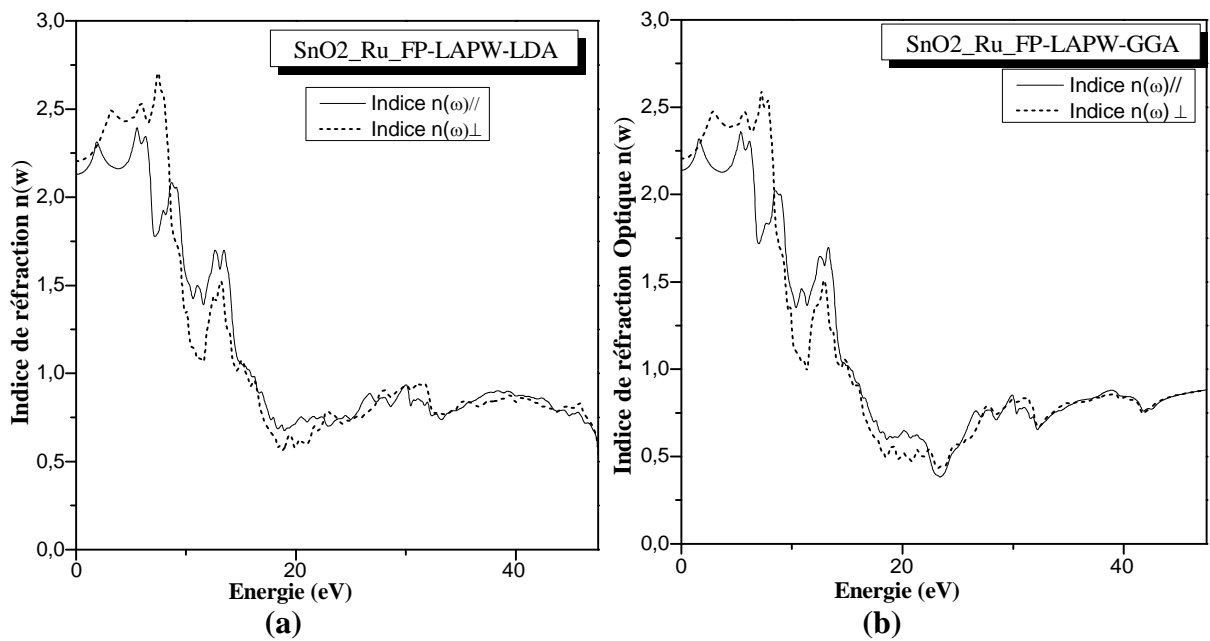
L'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $K(\omega)$  et la réflectivité  $R(\omega)$ , et le coefficient d'absorption sont donnés, respectivement, dans les figures ((IV-30) ...a...(IV-45))



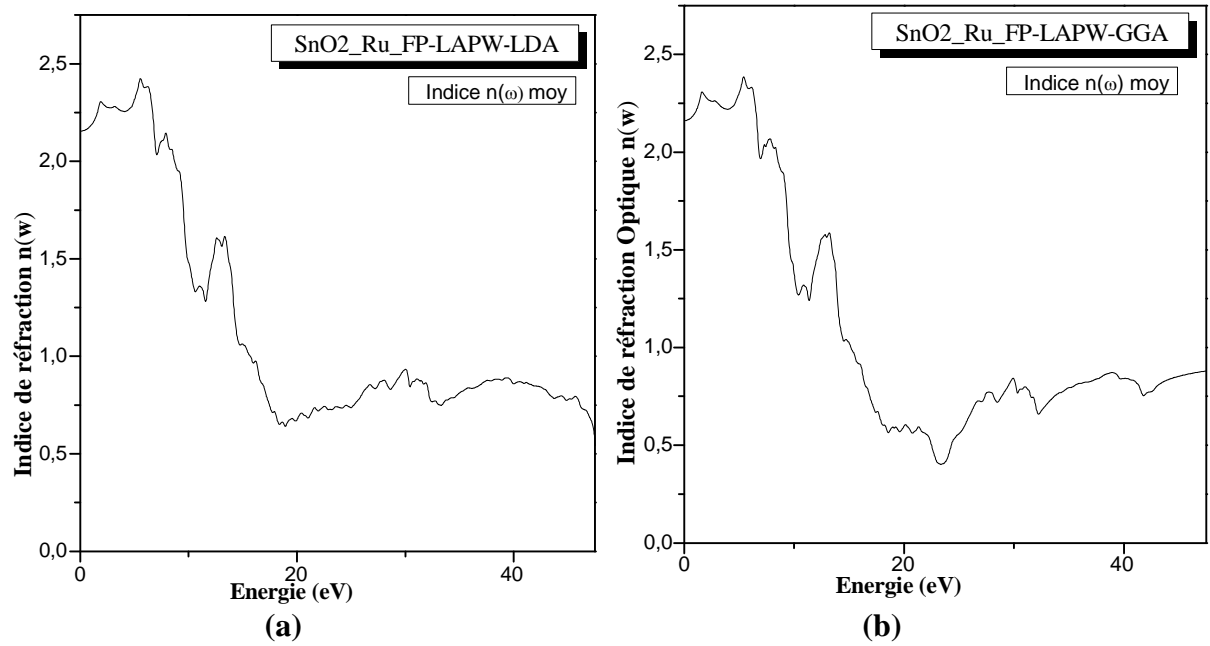
**Figure (IV-30) :** L'indice de Réfraction Optique  $n(\omega)$  du ZnO dans la structure Wurtzite pour les deux polarisations. (a) -la LDA et (b) -la GGA.



**Figure (IV-31) :** L'indice de réfraction optique  $n(w)$  moyennes du ZnO dans la structure Wurtzite pour les deux polarisations. (a) -la LDA et (b) -la GGA.



**Figure (IV-32) :** L'indice de réfraction réel  $n(w)$  du SnO2 dans la structure Rutile pour les deux polarisations. (a) -la LDA et (b) -la GGA.



**Figure (IV-33) :** L'indice de réfraction Optique  $n(w)$  moyennes du SnO2 dans la structure Rutile pour les deux polarisations. (a) -la LDA et (b) -la GGA.

**Tableau (IV-7) :** Résumé des différents paramètres optique la fonction diélectrique statique et l'anisotropie ( en eV )et indice n du ZnO-Wurtzite et du SnO2-Rutile.

	ZnO_ Wurtzite			SnO2_ Rutile		
	Nos calculs		Autre calculs	Nos calculs		Autre calculs
	LDA	GGA		LDA	GGA	
$\epsilon_{  }$	4.8063	5.1362	3.70d ; 3.68 c	4.5355	4.5359	4.175 e ;
$\epsilon_{\perp}$	4.8175	5.1393	3.78d ;3.72c	4.8632	4.8636	3.785 e ;
$\epsilon(0)$	4.8027	5.1403	4.26[a] 8.62[b]	4.6449	4.6720	4.4 f
$\Delta\epsilon(0)$	-0.0112	-0.0031	-0.03[a] 0.86[b]	-0.3277	-0.3277	-
$n_{  }$	2.1882	2.2660	2.008	2.1294	2.1378	
$n_{\perp}$	2.1941	2.2668	2.029	2.2052	2.2044	
$n(0)$	2.1907	2.2669		2.1544	2.1624	1.97 ,2.10h

[a] 38 TD-DFT(FP -LCAO )

d=[40]

g[44]

[b] 39 OLCAO

e=[42 ]

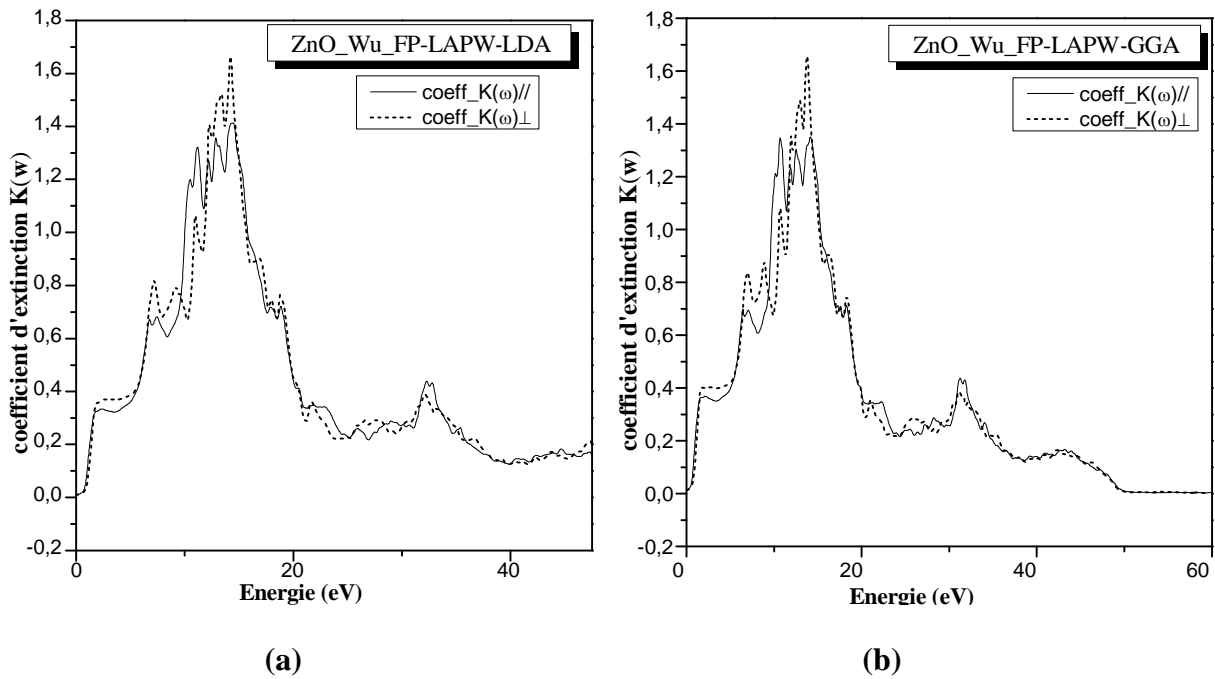
h[45]

c=[41]

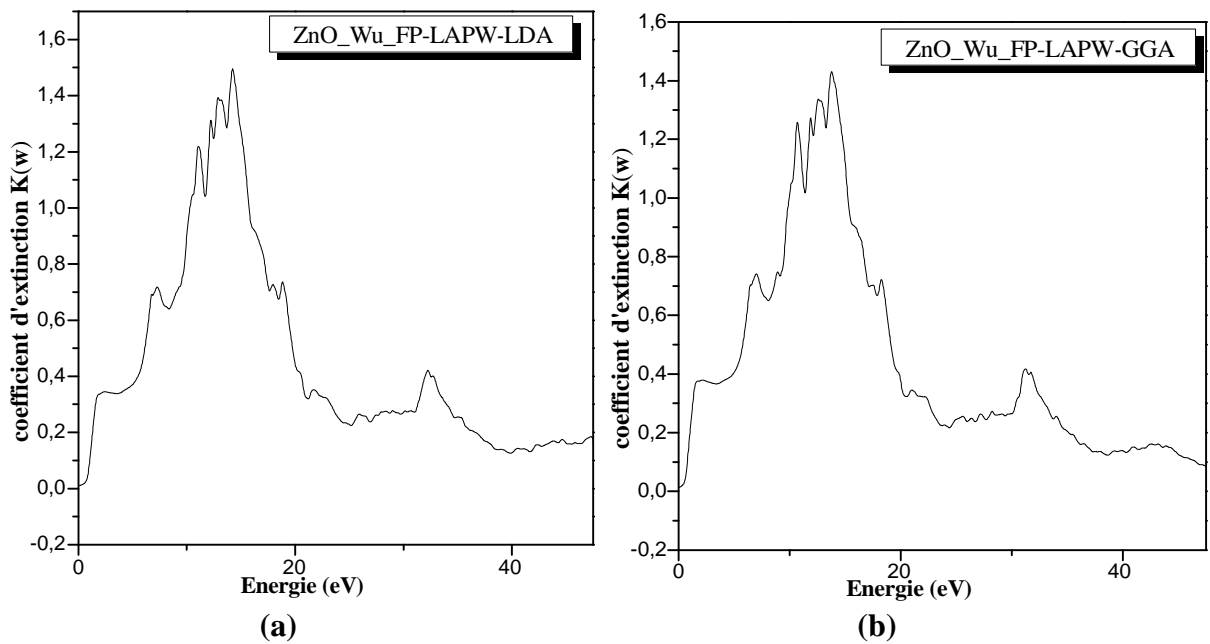
f=[43]



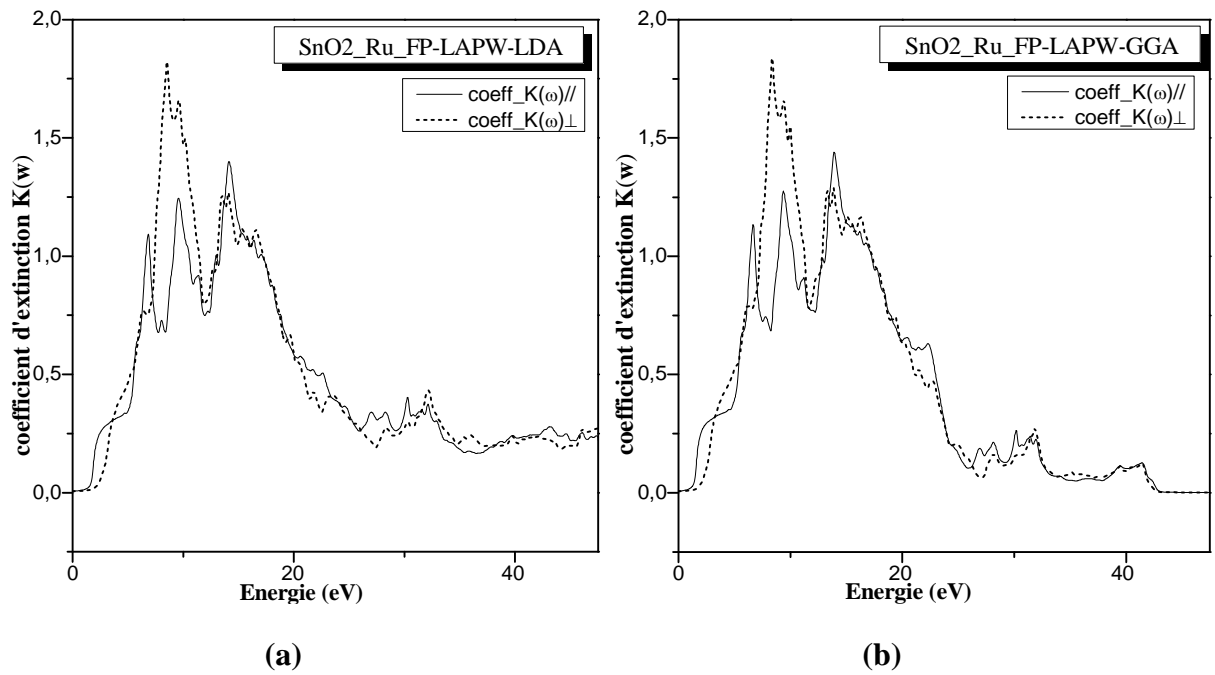
On Remarque du tableau (( IV-7 )) que nos resultats sont en bon accord avec celle faite par Kootstra et al en utilisant la methode FP-LCAO



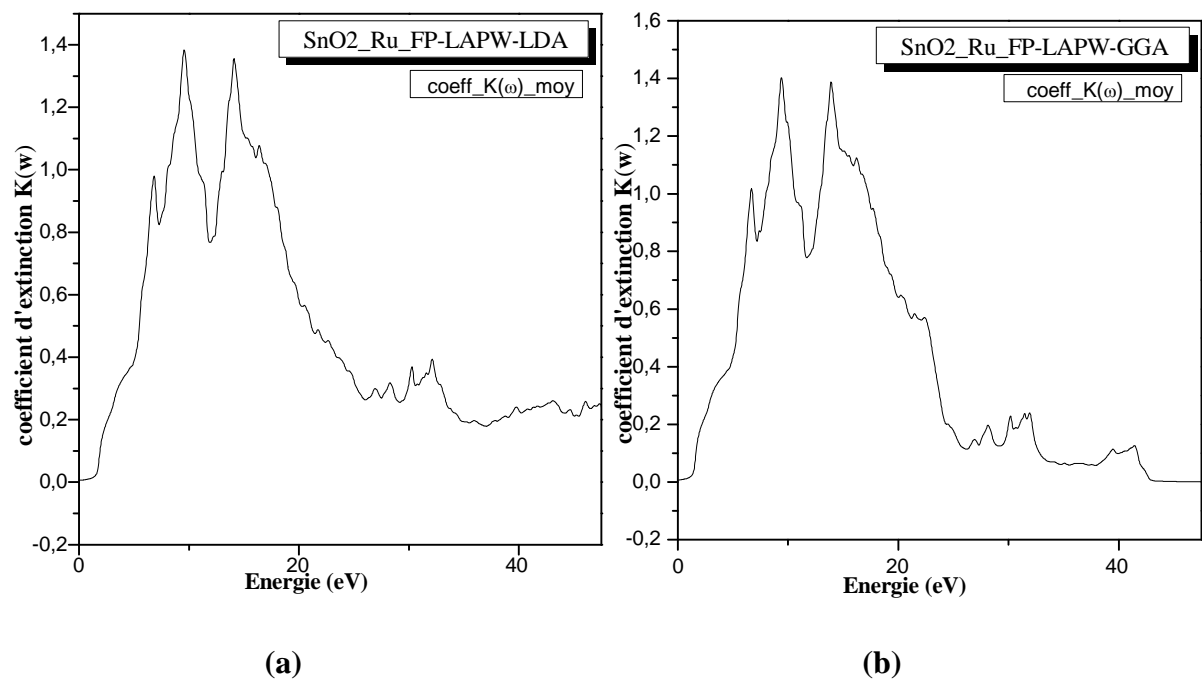
**Figure (IV-34) :**Le coefficient d'extinction  $K(w)$  du ZnO dans la structure Rutile pour les deux polarisations. (a) -la LDA et (b) -la GGA.



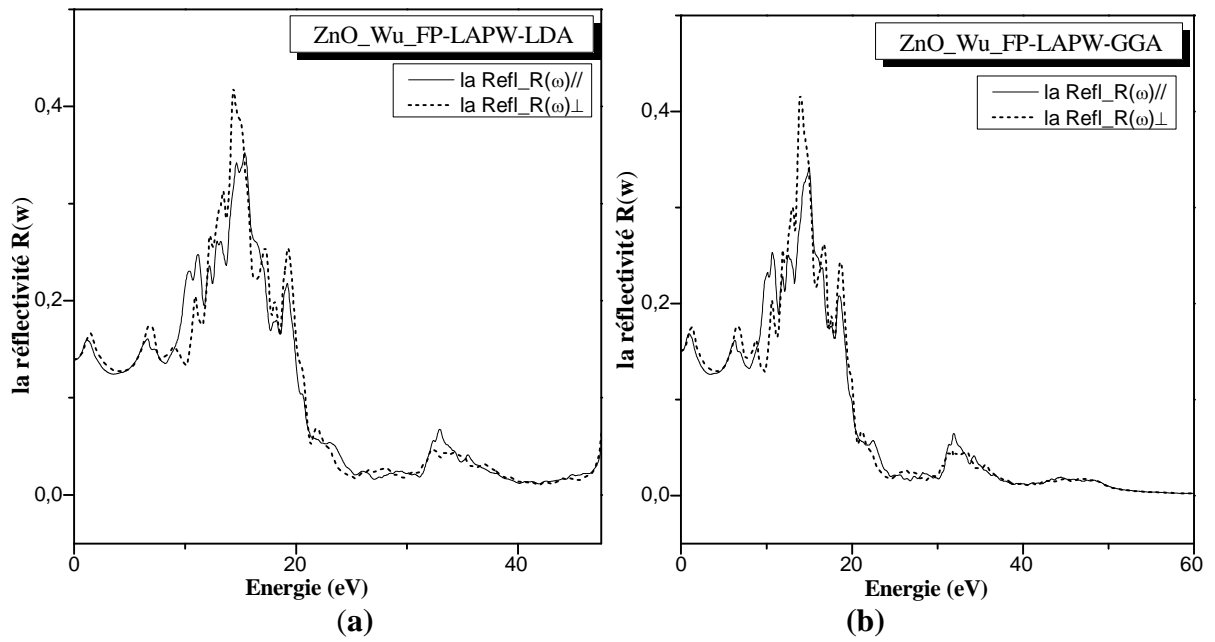
**Figure (IV-35) :**Le coefficient d'extinction  $K(w)$  moyenne du ZnO dans la structure Wurtzite (a) -la LDA et (b) -la GGA.



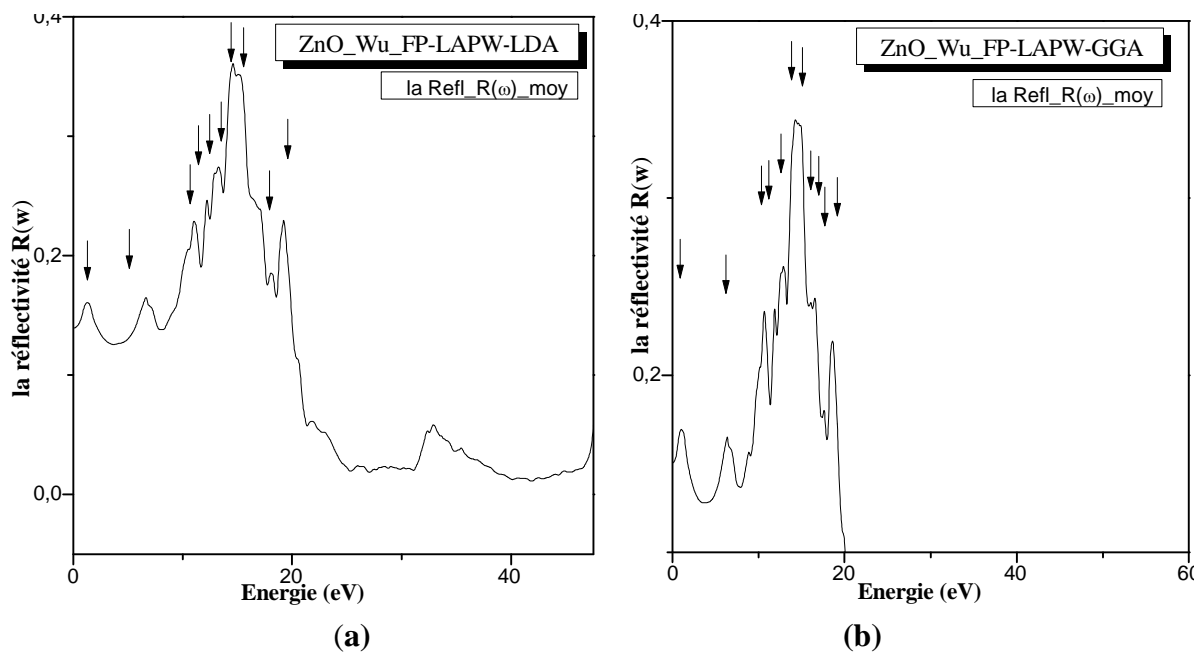
**Figure (IV-36) :** le coefficient d'extinction  $K(\omega)$  du SnO2 dans la structure Rutile pour les deux polarisations (a) -la LDA et (b) -la GGA.



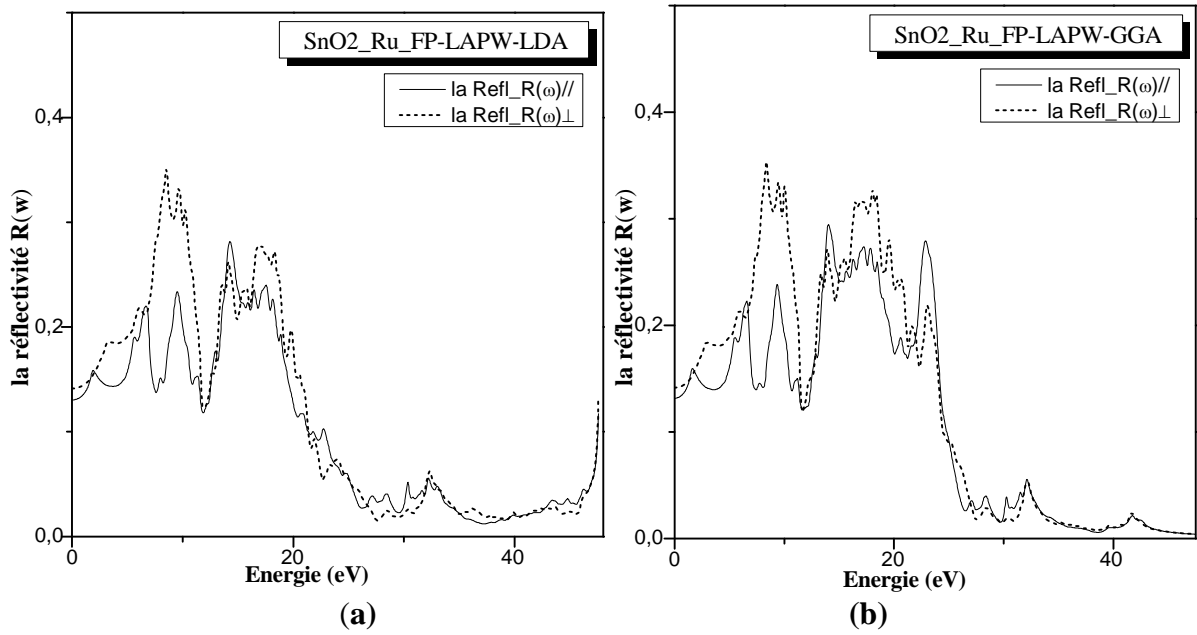
**Figure (IV-37) :** le coefficient d'extinction  $K(\omega)$  moyennes du SnO2 dans la structure Rutile (a) -la LDA et (b) -la GGA.



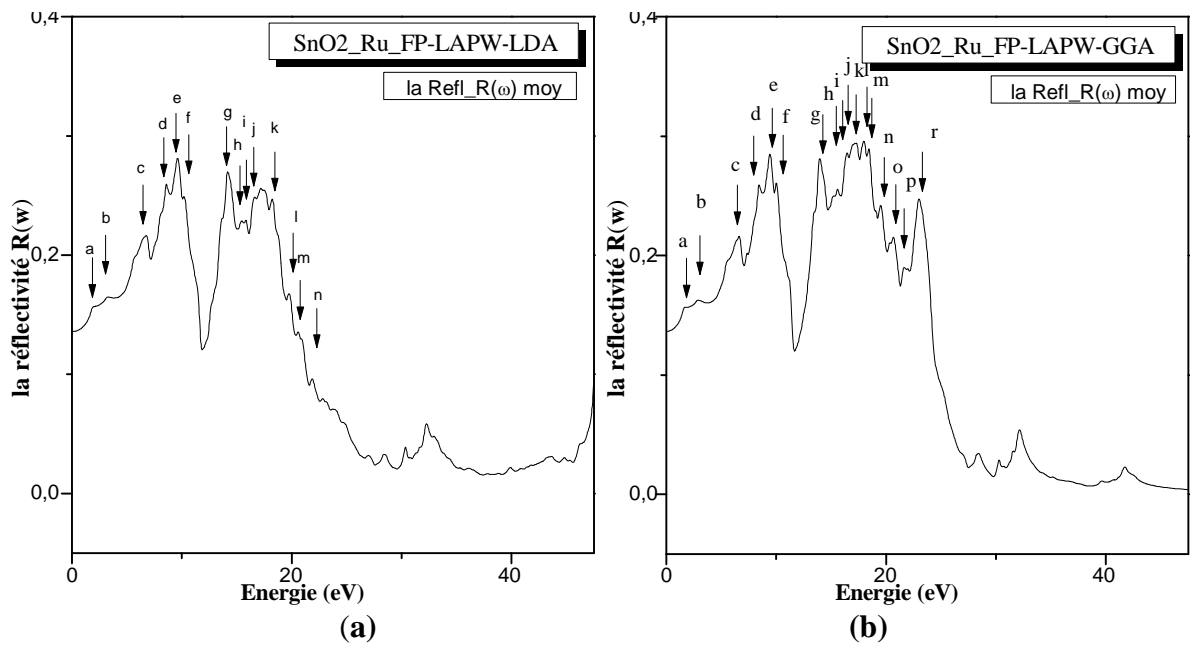
**Figure (IV-38) :** la réflectivité  $R(w)$  du ZnO dans la structure Wurtzite pour les deux polarisations (a) -la LDA et (b) -la GGA.



**Figure (IV-39) :** la réflectivité  $R(w)$  Moyennes du ZnO dans la structure Wurtzite (a) -la LDA et (b) -la GGA.



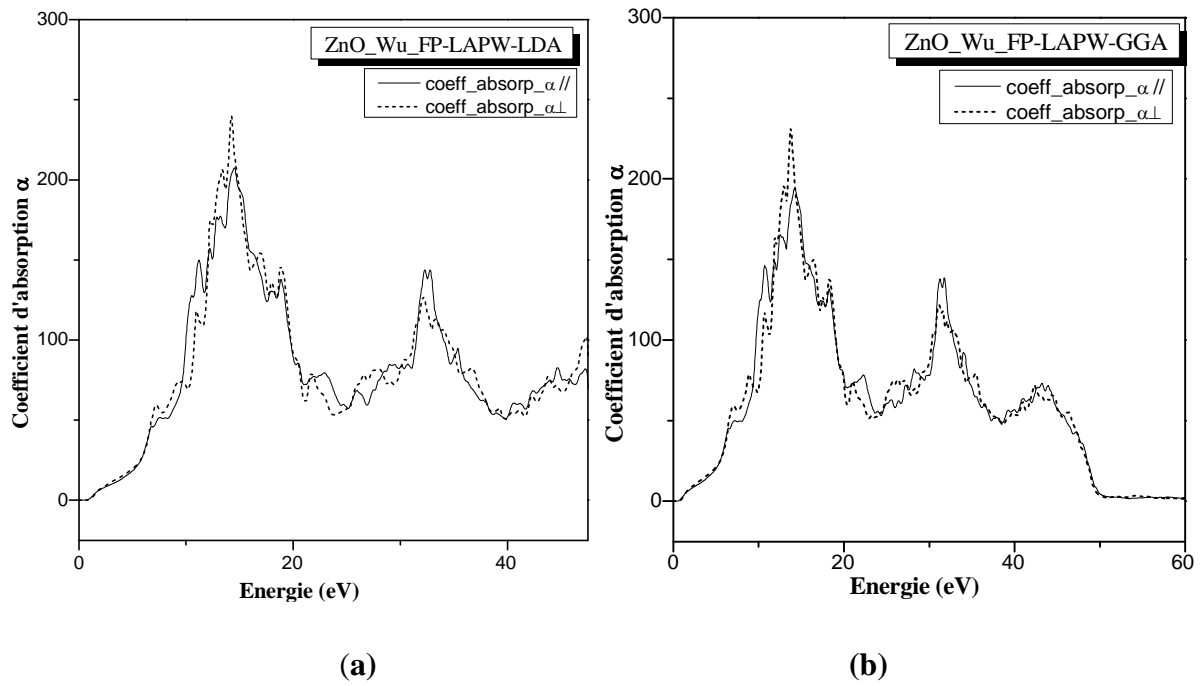
**Figure (IV-40) :** la réflectivité  $R(\omega)$  du SnO2 dans la structure Rutile pour les deux polarisations (a) -la LDA et (b) -la GGA.



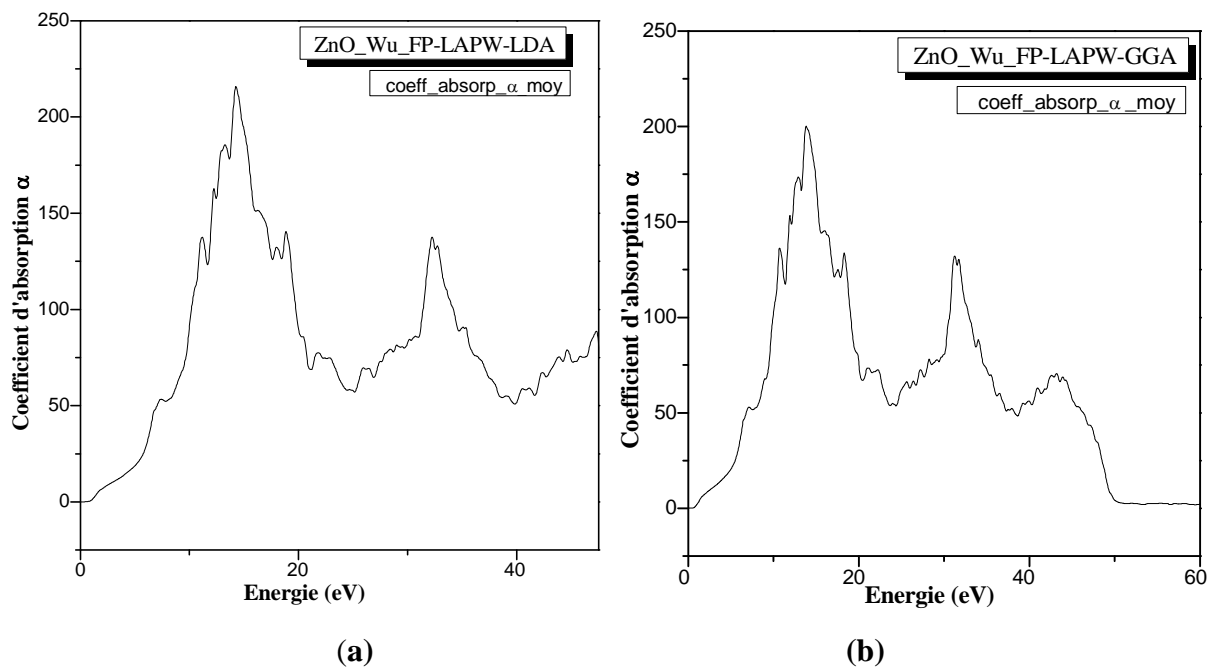
**Figure (IV-41) :** la réflectivité  $R(\omega)$  Moyennes du SnO2 dans la structure Rutile pour les deux polarisations (a) -la LDA et (b) -la GGA.

**Tableau ( IV-8 ) : Les principales transitions optiques en (eV) du ZnO-Wurtzite et du SnO<sub>2</sub>-Rutile .**

Symbole	ZnO-Wurtzite		SnO <sub>2</sub> -Rutile	
	Energie de pic <b>LDA</b>	Energie de pic <b>GGA</b>	Energie de pic <b>LDA</b>	Energie de pic <b>GGA</b>
<b>E(a)</b>	1.2827	1.0585	1.9350	1.5601
<b>E(b)</b>	6.6402	6.3271	3.2330	2.7631
<b>E(c)</b>	11.0544	8.8532	6.7105	6.6165
<b>E(d)</b>	12.1862	10.7538	8.5714	8.3834
<b>E(e)</b>	13.0162	11.9566	9.6052	9.4172
<b>E(f)</b>	13.2992	12.9190	10.1691	10.0751
<b>E(g)</b>	14.5254	14.2421	14.1917	14.0037
<b>E(h)</b>	15.0913	16.0946	15.4135	15.6015
<b>E(i)</b>	18.0907	16.5276	15.8834	16.4473
<b>E(j)</b>	19.3169	17.5862	16.6353	17.1992
<b>E(k)</b>	-	18.5485	17.1052	18.0451
<b>E(l)</b>	-	-	18.2330	18.4210
<b>E(m)</b>	-	-	19.7180	19.4360
<b>E(n)</b>	-	-	20.5639	20.5639
<b>E(o)</b>	-	-	21.8796	21.5977
<b>E(p)</b>	-	-	-	23.0075



**Figure (IV-42) :** le coefficient d'absorption  $\alpha$  de ZnO a la phase Wurtzite  
(a) -la LDA et (b) -la GGA.



**Figure (IV-43) :** le coefficient d'absorption  $\alpha$  moyennes de ZnO a la phase Wurtzite  
(a) -la LDA et (b) -la GGA.

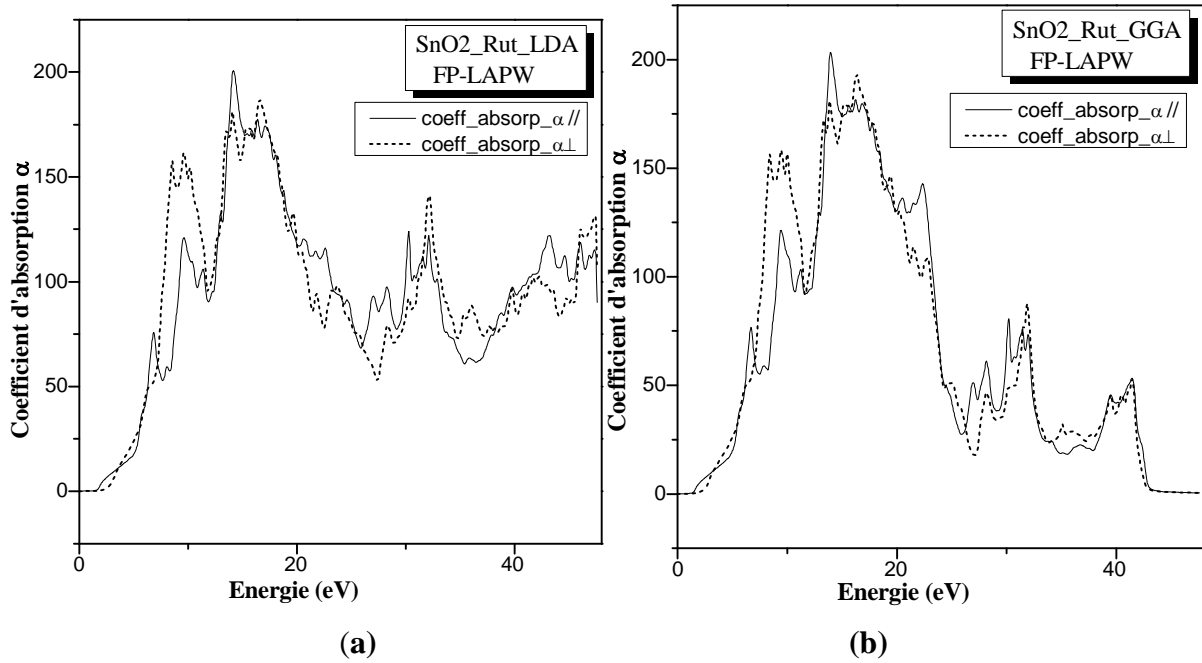


Figure (IV-44) : le coefficient d'absorption  $\alpha$  de SnO2 a la phase Rutile

(a) -la LDA et (b) -la GGA.

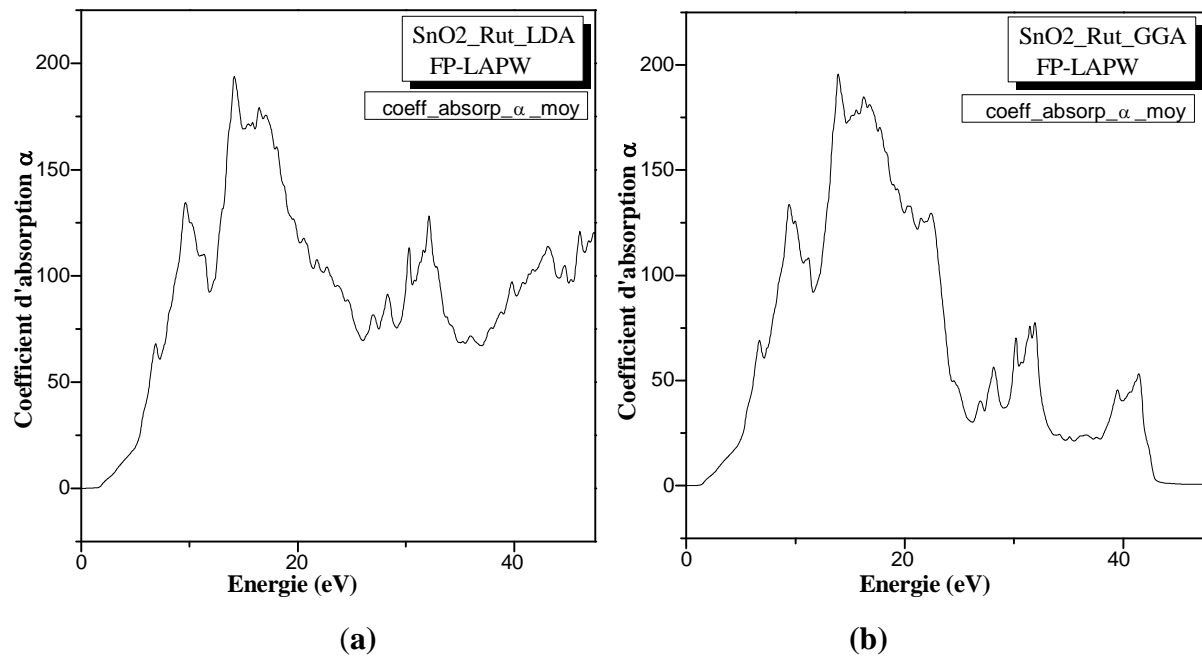


Figure (IV-45) : le coefficient d'absorption  $\alpha$  moyennes de SnO2 a la phase Rutile

(a) -la LDA et (b) -la GGA.

Le coefficient d'absorption a été calculé à partir des équations suivantes :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{IV.28})$$

Ou encore 
$$\alpha(\omega) = (\omega \varepsilon_2(\omega)) / (n(\omega) \cdot c). \quad (\text{IV.29})$$

Il est donné dans les figures ( **(IV-42)** **(IV-43)** **(IV-44)** **(IV-45)** ) .les spectres d'absorption optique calculés dans la gamme de 0 à 25 eV en fonction de l'énergie de photon on remarque que l'absorption est important schématisée aux environs de 15 eV ce qui au bon accord avec le travail de Xu et al [11] qui ont trouvé comme valeur 20 eV , situe dans le domaine du ultraviolet (UV) du rayonnement solaire, s'étend de 10 à 400nm, correspondre à l'énergie (3.1 < E < 124 eV) est arbitrairement divise en quatre fractions : les UVA (400 < λ < 320 nm où 3.10 < E < 3.87 eV), UVB (320 < λ < 280 nm où 3.87 < E < 4.43 eV), les UVC (290 < λ < 100nm où 4.43 < E < 12.40 eV) et les UV du vide (VUV, 100 < λ < 10 nm où 12.4 < E < 124 eV). A partir de la, on conclue que le ZnO est un bon absorbeur des UV.



## IV.5. Conclusion

Le but de ce travail c'est l'étude des propriétés structurales (stabilité de la phase, la constante du réseau, le module de rigidité), électroniques (structure des bandes, densité d'états) et les propriétés optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction) des deux matériaux du groupe II-VI (ZnO et SnO<sub>2</sub>) à pression normale. Dans cette étude, nous avons utilisés la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) basée sur l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour les deux phases Wurtzite pour ZnO et Rutile pour SnO<sub>2</sub>. Les propriétés structurales ont été calculés pour les quatre structures Wurtzite, NaCl, zinc blende et CsCl, en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA). Les résultats obtenus sont en accord avec ceux déterminés par l'expérience et par d'autres méthodes théoriques. Cependant les paramètres du réseau obtenus montrent une sous estimation par rapport aux données expérimentales en utilisant la LDA, et une surestimation en utilisant la GGA. On peut dire que ces deux approximations sont complémentaires et elles forment un intervalle ou ces paramètres doivent être cherchés.

Pour les propriétés électroniques, et en commençant par la structure de bande relativiste, nos calculs ont donné un gap direct au point  $\Gamma$ . Le calcul de la densité d'état donne une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales. Nous avons aussi rapporté une variation importante de l'énergie de gap en fonction du rapport  $c/a$  et du paramètre interne  $u$ .

Les grandeurs optiques. Nos matériaux présentent un fort coefficient d'absorption dans le visible. Ce qui serve positivement à l'utilisation de ces matériaux en tant que couches absorbantes dans les cellules photovoltaïques. Aussi que la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, pour les deux matériaux sont calculés, comme nous l'avons mentionné, les semi-conducteurs à large sont souvent utilisés dans le domaine optoélectronique. Nous avons présenté les composantes des tenseurs diélectriques du ZnO et SnO<sub>2</sub>. La correspondance est établie entre les différents pics de la fonction diélectrique et les transitions optiques a été établie. En conclusion les calculs présentés dans ce mémoire ont l'originalité d'être effectués avec la FP-LAPW.

## Références

- [1] P. Blaha, K. Schwaerz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [2] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [3] D. C. Langreth and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 21, 5469 (1980).
- [4] Murnaghan F. D. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944).
- [5] J. A. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* 62, 1660 (2000).
- [6] A. Zaoui and W. Sekkal, *Phys. Rev. B* 66, 174106 (2002).
- [7] J. Serrano, F.J. Manjón, A. H. Romero, F. Widulle, R. Lauck, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 69, 094306 (2003).
- [8] A. Qteish, *J. Phys. Condens. Matter* 12 5639 (2000)
- [9] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* 58, 14 102 (1998).
- [10] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwartz, and M. P. Pasternack, *Phys. Rev. B* 53, 11 425 (1996).
- [11] J. E. Jaffe and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* 48, 7903 (1993).
- [12] R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, *J. Appl. Phys.* 83, 8065 (1998).
- [13] F. Decremps, F. Datchi, A. M. Saita, and A. Polian, *Phys. Rev. B* 68, 104101 (2003).
- [14] B. Segall, *Phys. Rev.* 163, 769 (1967).
- [15] E.L Peltzer y Blanca, A.Svane, N.E.Christensen, C.O.Rodriguez, and M.Capannini, *Phys.Rev.* B48.15712(1993) .
- [16] Monica Calayud, J.Andrés, A.Beltran, *Ssurf.Sci* 430(1999).213.
- [17] R.M Hazen and L.W.Finger , *J Phys.Chem Solids* 42,143,(1981)
- [18] B.Annaird and M. Alouani, *phys. Rev. B*.62, 4464(2000)
- [19] G.Ortiz. *Phys. Rev. B*45, 11328(1992)
- [20] Manabu Usuda and Noriaki Hamada, *Phys. Rev. B* 66, 125101 (2002)
- [21] D. Vogel, Dissertation, Universität Münster, Germany, 1998.
- [22] M. Oshikiri and F. Aryasetiawan, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, 2123 (2000).
- [23] S. Massidda, R. Resta, M. Posternak, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 52, R16977 (1995).

- [24] M. Usuda, N. Hamada, Phys. Rev. B 66 (2002) 125101.
- [25] D.Frohlich, R.Kenkliès and R.Helbig, Phys Rev.Lett.41, 1750(1978)
- [26] M.Nagasawa and S.Shipnoya, Phys.Lett.22,409.(1966) ;phys.rev.21.1070.(1968)
- [27] F.R.McFeely, S.P.Kowalezyk, L.Ley,R.A.Pollak and D.A.Shirley.Phys.Rev, B7,5228(1973)
- [28] V.T.Agekyan, Phys.Status Solidi A43.11(1975)
- [29] Y.N. Xu, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 48 (1993) 4335.
- [30] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke, Solid State Commun. 94 (1995) 251
- [31] F.El hadj hassan and A.Alaeddine, inter J of Modern Phys B,vol.19, N°27, P4089 , 2005
- [32] P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223.
- [33]W.R.L. Lambrecht, and B.Segall. Phys.Rev.B51, 13516 (1995).
- [34]N.E.Chrestensen. and I.Gorczyca, Phys.Rev.B50, 4397 (1994)
- [35] D.R. Penn, Phys. Rev 128, 2093 (1962).
- [36] KOURICHE Athmane, Thèse de Magister, 2009.
- [37] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, Physica B 344 (2004) 334.
- [38]F. Kootstra, P. L. de Boeij, and J. G. Snijders, Phys. Rev. B. 62, 7071 (1999).
- [39]Y. N. Xu and W. Y. Ching, Phys. Rev. B 48, 4335 (1993).
- [40]Ashkenov N, Mbenkum BN; Bundesmann C, Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films. Journal of Applied Phys, 93 no.1 (2003) 126
- [41]Yoshikawa H, Adachi S. "Optical constants of ZnO." Japanese Journal of Applied Phys Part 1-Regular Papers short Notes Review Papers, 36 no .10 (1997) 6237
- [42] D.M.Roessler, W.A.Alberris, IR reflectance of single crystal tetragonal GeO<sub>2</sub>, J.Phys.Chem.Soc.33, 393 (1972)
- [43] A.Ferreira da Silva and I.Pepe, Physica .S.Vol.T109. P.180-183, (2004)
- [44] Bond WL, « Measurement of the Refractive Indices of Several rystals,», Journal of Applied Physics 36 Issue 5 (1965) 1674
- [45] Kohnke.E.E. Electrical and optical proprieties of natural stannic oxide crystal, J.Phys.Chem.Solids, vol 23, pp 1557-1562.(1962)

### Conclusion Générale

Pour conclure, nous rappelons d'abord les motivations de ce travail. . Du fait de leurs propriétés physico-chimiques remarquables, les oxydes sont utilisés dans de nombreuses applications telles que l'enregistrement magnétique, la conversion et le stockage de l'énergie, la microélectronique, la catalyse... Et plus particulièrement les applications magnétiques qui sont incontournables dans la technologie d'aujourd'hui.

Les simulations numériques antérieures ont été effectuées à l'aide de théorie de la fonctionnelle de la densité basée sur la méthode de pseudopotentiel, et la dynamique moléculaire en combinaison avec des ondes planes afin de comprendre et d'analyser les différentes propriétés des matériaux. Dans notre mémoire nous avons opté pour le code WIEN-2K à cause de sa base compacte peut se montrer plus efficace pour l'étude de certains éléments du tableau périodique.

Dans ce travail on s'est intéressé à l'étude des propriétés physique des oxydes, pour cela, nous avons fait un calcul dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW). Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des deux approximations largement utilisées : L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation généralisée du gradient (GGA).

Dans un premier temps, nous avons déterminés les grandeurs suivantes : paramètre de maille, énergie totale, structure électronique et propriétés optiques du ZnO et SnO<sub>2</sub>. On a alors constaté que les résultats obtenus par la LDA sont en accord avec ceux déterminés par l'expérience comparativement à ceux obtenus par la GGA. Nos calculs de la structure électronique indiquent correctement la présence d'un gap direct au point  $\Gamma$  ce qui en accord avec l'expérience et les résultats de calculs ab initio d'autres auteurs. Cependant, les gaps pour les matériaux étudiés sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ceci est une limitation bien connue de la (DFT) qui n'est strictement parlant correcte que pour les propriétés de l'état fondamental, l'évaluation du gap quant à elle n'étant pas de ces dernières puisqu'elle

fait intervenir les états excités de la bande de conduction. nous avons exploré théoriquement les structures électroniques et les propriétés optiques de deux semi-conducteurs ZnO et SnO<sub>2</sub> en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) avec différentes approximations et par comparaison avec d'autres travaux surtout ceux de nature expérimentale nous avons montré comment on peut prédire de façon *ab initio* des propriétés physiques moins connues telles que celles des super-réseaux par exemple.

Notre travail reste très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement mais a le mérite de pouvoir être un point de départ pour des études plus complexes et plus poussées de systèmes de plus en plus compliqués.

Enfin la théorie de la fonctionnelle de la densité, est un outil de calcul puissant en physique du solide. Elle permet avec une grande facilité et un temps de calculs très court par rapport à d'autre méthode comme Hartree-Fock.