



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

L'Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique

Domaine Sciences de la Matière

Département de Physique

Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du Master en Physique

Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux

Présenté par :

NEBAH Hafida

Sujet :

**Étude ab-initio des propriétés électroniques et optiques
des composés des semi-conducteurs binaires de type
II-VI à base de zinc.**

Soutenu 31/05/2016

Devant le jury composé de :

Boukra Aziz	M.C	Université de Mostaganem	Président
Bouattou Miloud	M.A	Université de Mostaganem	Examineur
Benotsmane Ahmed	M.C	Université de Mostaganem	Encadreur

Année universitaire : 2015-2016

Au cours des dernières années, les semi-conducteurs du groupe II-VI ont fait l'objet de plusieurs travaux expérimentaux et théoriques. Les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments II-VI sont caractérisés par une large bande interdite (gap énergétique) et ils se cristallisent dans la phase zinc blende. Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectronique [1,2].

Le séléniure de zinc (ZnSe) et le sulfure de zinc (ZnS) sont parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI importants en raison de leur vaste potentiel d'applications dans différents dispositifs optoélectroniques spécifiquement les diodes laser émettant de la lumière visible et dans la région bleue du spectre. Ils sont aussi largement utilisés pour leur grande efficacité dans les cellules photovoltaïques.

Dans les recherches sur les matériaux électroniques, le progrès scientifiques et technologiques sont intimement liés. Le besoin technologique en matériaux électroniques extrêmement purs nécessite le développement de nouvelles méthodes expérimentales et théoriques.

Pour comprendre les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs II-VI, il est nécessaire de connaître la façon dont sont disposés les atomes et les molécules à l'intérieur du solide dans lequel se déplaçant les électrons. Ainsi, l'étude de la structure énergétique semble être importante dans la compréhension de leur fonctionnement.

Ces matériaux semi-conducteurs ont paru convenables, en raison de la conservation de l'ordre parfait et de la périodicité. Ceci a permis de développer des modèles théoriques pour étudier les propriétés électroniques, optiques et vibrationnelles [3-5].

L'objectif de cette étude est la contribution à la détermination des propriétés électroniques (structure de bande) et optiques (constante diélectrique, indice de réfraction, réflectivité, susceptibilités linéaires) des composés semiconducteurs de sulfure de zinc (ZnS) et de séléniure de zinc (ZnSe) en utilisant des méthodes ab-initio. Ces méthodes ont donné des résultats fiables en le comparant avec les mesures expérimentales. La méthode utilisée dans notre travail est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA).

Le plan de travail que nous présentons dans ce mémoire est organisé comme suit :

Après une introduction générale, le premier chapitre est consacré au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation LDA où nous avons exposé les notions de base et les différentes approximations utilisées dans cette théorie. La méthode de

Introduction générale

calcul utilisée dans cette memoire a été détaillée dans le chapitre II. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus sur les composés ZnS et ZnSe et leurs interprétations. Pour valoriser les résultats obtenus, ceux-ci ont été confrontés à des travaux antérieurs. Finalement, nous avons achevé cette étude par une conclusion générale en montrant les travaux en perspective pour la suite de ce memoire.

1. Introduction :

La plupart des phases solides de substances pures sont cristallines. L'état cristallin parfait est constitué d'un ensemble d'atomes, organisés suivant un ordre défini. Il est engendré par la répétition périodique d'atomes ou de groupements d'atomes (de même nature ou de natures différentes) suivant les trois directions de l'espace, non coplanaires. Ce groupe d'atomes permet, par translation uniquement, de générer la structure cristalline : il est appelé motif du cristal. Les extrémités des vecteurs définissant les translations dans tout l'espace constituent un ensemble de points, appelés du réseau nœuds périodique. Un réseau est un ensemble de points ou « nœuds » en trois dimensions qui présente la propriété suivante : lorsque l'on se translate dans l'espace selon certains vecteurs, on retrouve exactement le même environnement. Il y a donc une périodicité spatiale.

Avant de nous intéresser aux propriétés spécifiques concernant les systèmes à l'état cristallin, il nous paraît important de revenir sur certaines définitions et caractéristiques de ce type de systèmes. Il est important compte tenu de l'approche périodique considérée de bien mettre en évidence de façon claire, les relations générales existant entre le réseau direct et le réseau réciproque.

1.1 Réseau direct et réseau réciproque :

Le cristal étant périodique tous les paramètres internes du cristal, comme la densité d'électrons par exemple, ont la périodicité du réseau

$$\rho(\vec{r} + t) = \rho(\vec{r}) \quad (1.1)$$

Considérons pour simplifier le problème, un réseau à une dimension. La densité d'électrons s'écrit :

$$\rho(x + t) = \rho(x) \quad (1.2)$$

Avec $t = na$, où a est la périodicité.

La fonction $\rho(x)$ étant périodique, on peut la décomposer en série de Fourier

$$\rho(x) = \rho_0 + \sum_{p \neq 0} \left[C_p \cos\left(p \frac{2\pi}{a} x\right) + S_p \sin\left(p \frac{2\pi}{a} x\right) \right] \quad (1.3)$$

Cadre théorique : Calcul des fonctions d'ondes électroniques pour un système cristallin

Le coefficient $2\pi/a$ dans l'argument des fonctions trigonométriques réalise la condition

$\rho(x+na) = \rho(x)$. En effet :

$$\begin{aligned}\rho(x+na) &= \rho_0 + \sum_{p \neq 0} \left[C_p \cos\left(p \frac{2\pi}{a}(x+na)\right) + S_p \sin\left(p \frac{2\pi}{a}(x+na)\right) \right] \\ &= \rho_0 + \sum_{p \neq 0} \left[C_p \cos\left(p \frac{2\pi}{a}x\right) + S_p \sin\left(p \frac{2\pi}{a}x\right) \right] = \rho(x)\end{aligned}\quad (1.4)$$

Le point d'abscisse $p2\pi/a$ est un point de l'espace de Fourier du cristal, que l'on appelle aussi espace réciproque, p étant un nombre entier cet espace est périodique de période $2\pi/a$. Ainsi, au réseau de périodicité a que l'on appellera désormais réseau direct ou réseau de Bravais, correspond un réseau de périodicité $A = 2\pi/a$ que l'on appelle réseau réciproque. La zone comprise entre $-a/2$ et $+a/2$ dans le réseau direct constitue la maille élémentaire du réseau direct, la zone comprise entre $-\pi/a$ et $+\pi/a$ dans le réseau réciproque constitue la maille élémentaire du réseau réciproque, on l'appelle 1ère zone de Brillouin. Au même titre que le réseau direct est parfaitement défini par la maille élémentaire et la périodicité, le réseau réciproque est parfaitement défini par la 1ère zone de Brillouin (figure 1.1) et la périodicité.

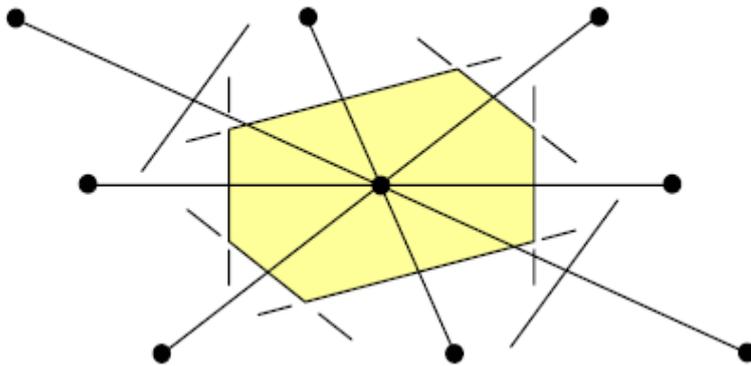


Figure 1.1 : construction de la maille de Wigner-Seitz : a) On trace toutes les directions d'un nœud avec tous ses voisins b) On en déduit les plans médiateurs correspondant à ces directions c) Le plus petit volume enfermé par ces plans est la maille de WIGNER-SEITZ.

Les grandeurs physiques d'un cristal sont périodiques dans l'espace direct de sorte qu'il suffit de les représenter dans la maille élémentaire pour les connaître dans tout le cristal. Il en est de même pour leurs images dans l'espace réciproque, il suffira de les représenter dans la

Cadre théorique : Calcul des fonctions d'ondes électroniques pour un système cristallin

1ère zone de Brillouin. Toutes les propriétés des cristaux seront donc étudiées dans cette zone puis étendues à l'ensemble du cristal.

L'extension à trois dimensions de l'analyse de Fourier précédente, ne présente aucune difficulté.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_k \rho_k e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (1.5)$$

De même qu'à un réseau direct linéaire de périodicité a correspond un réseau réciproque linéaire de périodicité A tel que $A.a = 2\pi$, à un réseau direct à trois dimensions de vecteurs de base a, b, c correspond un réseau réciproque à trois dimensions de vecteurs de base A, B et C tels que

$$A.a = 2\pi \quad B.b = 2\pi \quad C.c = 2\pi$$

Les vecteurs du réseau réciproque sont définis par les relations précédentes et de plus par les conditions :

$$\begin{aligned} A.b = A.c = 0, & \quad B.a = B.c = 0, & \quad C.a = C.b = 0 \\ A = 2\pi \frac{b \times c}{a.b \times c}, & \quad B = 2\pi \frac{c \times a}{a.b \times c}, & \quad C = 2\pi \frac{a \times b}{a.b \times c} \end{aligned} \quad (1.6)$$

1.3. Calcul des fonctions d'ondes électroniques pour un système cristallin

1.3.1. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [6]

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1.7)$$

\hat{H} Est l'opérateur hamiltonien de l'énergie totale du système et Ψ est sa fonction d'onde, qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

Cadre théorique : Calcul des fonctions d'ondes électroniques pour un système cristallin

Pour un système donné, l'hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1.8)$$

avec \hat{T} et \hat{V} les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Pour un système moléculaire, comprenant N noyaux atomiques et n électrons, nous pouvons écrire

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 \quad (1.9)$$

$$\hat{V} = \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{q_i q_A}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{q_A q_B}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad (1.10)$$

où les indices i et j représentent les électrons ; les indices A et B représentent les noyaux ; q est la charge d'une particule, m la masse et r la distance entre deux particules. Les deux termes de \hat{T} sont respectivement les énergies cinétiques des électrons et des noyaux atomiques. Les trois termes de \hat{V} sont respectivement les énergies d'interactions électrons-noyaux, électrons-électrons et noyaux-noyaux. Pour les électrons, la charge est : $q_i = -e$ et pour les noyaux, qui peuvent être différents, la charge est : $q_A = Z_A e$.

L'énergie potentielle peut se réécrire

$$\hat{V} = \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{-Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad (1.11)$$

En utilisant le système des unités atomiques, dans lequel toutes les constantes sont égales à

l'unité : $m_e = 1$, $\hbar = 1$, $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$, nous obtenons le hamiltonien total du système

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (1.12)$$

1.3.2. L'approximation Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [7] est la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [8,9]. Cette approximation revient à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Elle est justifiée par la masse relativement élevée du noyau par rapport à celle de l'électron (masse du proton environ 2000 fois grande que celle de l'électron). Dans ces conditions, le terme cinétique nucléaire s'annule et le terme potentiel nucléaire devient une constante.

Dans le cadre de cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ moyen des noyaux supposés fixes [10].

On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{r}) \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (1.13)$$

L'hamiltonien de l'équation (1.12) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique

$$\hat{H}_e = \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{h}} - \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{g}} = \hat{h} + \hat{g} \quad (1.14)$$

Ce hamiltonien peut être décomposé en deux parties : \hat{h} la partie dite mono-électronique car elle ne dépend des coordonnées que d'un seul électron à la fois ; \hat{g} la partie dite bi-électronique car elle dépend des coordonnées de deux électrons à la fois.

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les transitions électroniques du mouvement des noyaux sont négligées. Il reste donc à résoudre l'hamiltonien électronique dans l'équation, c'est encore un problème à (N_e) électrons insoluble directement par résolution de l'équation de Schrödinger dès qu'on dépasse un certain nombre d'électrons. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires (l'approximation d'Hartree).

1.3.3. L'approximation d'Hartree :

La résolution de l'équation (1.14) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de (N_e) corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique ψ_e comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(r_i)$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (1.15)$$

L'équation (1.15) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left\{ \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right\} \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.16)$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où, $V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux.

$$V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (1.17)$$

Est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

La densité d'électrons $\rho_i(\vec{r})$ dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (1.18)$$

Où la somme est faite sur (N_e) les états monoélectroniques occupés.

Le fait d'écrire une relation telle que (1.18) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui incorrect.

1.3.4. La méthode Hartree-Fock

L'approximation d'Hartree ne tient pas compte des interactions entre les électrons et les états de spins. L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange; en d'autres termes le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin ζ doit être introduite, elle prend la valeur 1/2 ou -1/2 ; pour tenir compte du principe de Pauli, l'approximation de Hartree-Fock [11] a été introduite.

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant dit déterminant de Slater.

$$\Psi(x_1, x_2, x_3 \dots x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1.19)$$

Où $\psi_i(x) = \varphi_j(\vec{r})\chi_j(\zeta_i)$ avec ζ_i la variable de spin $\left(\pm \frac{1}{2}\right)$ et où les fonctions de spin sont orthonormées: $\int \chi_i^*(\zeta_i)\chi_j(\zeta_j)d\tau = \delta(\zeta_i, \zeta_j)$

La fonction ψ_e donnée par l'équation (1.19) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta(\zeta_i, \zeta_j) \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (1.20)$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant ces effets quantiques désignés sous le terme d'échange dernier terme de l'équation (1.20). La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (1.16) et celle déterminée à partir de (1.20) est l'énergie d'échange.

Cadre théorique : Calcul des fonctions d'ondes électroniques pour un système cristallin

Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans ce modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons.

Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (1.20) est l'énergie de corrélation. Un traitement de Slater [12] permet de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme suivante

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (1.21)$$

Où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge.

En pratique, les équations HF (Hartree-Fock) sont résolues de façon auto-cohérente en réalisant une estimation initiale raisonnable de l'ensemble de $\psi_\lambda(\vec{r})$ et en calculant les potentiels d'Hartree et d'échange. Les étapes du calcul SCF (*Self Consistent Field*, champ auto-cohérent) sont alors les suivantes :

- à partir d'un ensemble d'orbitales moléculaires d'essai $\{\psi^k\}^0$, obtenues souvent par la méthode de Hückel généralisée, on bâtit la fonction totale Φ (déterminant de Slater) avec laquelle on calcule l'énergie moyenne E_0 du système dans l'état décrit par les fonctions $\{\psi^k\}^0$. Ceci implique le calcul d'intégrales mono et bi-électroniques appelées intégrales de Coulomb (fonctions de spin différentes) et intégrales d'échange (fonctions de spin identiques) auxquelles sont associées respectivement une énergie coulombienne et une énergie d'échange.
- Ensuite, on utilise une méthode variationnelle c'est-à-dire que l'on cherche un nouvel ensemble d'OM $\{\psi^k\}^1$ qui minimise l'énergie du système. Ce calcul se traduit par la diagonalisation d'un opérateur \vec{F} appelé opérateur de Fock qui s'exprime en fonction des $\{\psi^k\}^0$. On résout donc l'équation de Fock aux valeurs propres.

$$\hat{F}^0 \psi = \varepsilon^0 \psi \quad (1.22)$$

Le fait que le calcul des solutions qui minimisent l'énergie nécessite la connaissance d'une solution (même approximative) rend nécessaire l'emploi d'une procédure itérative auto-cohérente, d'où le nom de la méthode. Les solutions de cette équation constituent un nouvel

ensemble de fonctions $\{\psi^k\}^l$ correspondant à l'énergie moyenne E_1 , le processus est alors répété jusqu'à ce que deux ensembles d'OM successifs $\{\psi^k\}^{n-1}$ et $\{\psi^k\}^n$ et/ou deux énergies successives E_{n-1} et E_n diffèrent d'une quantité inférieure à un seuil donné (souvent entre 10^{-6} et 10^{-8} Hartree pour les énergies). Le processus de minimisation est strictement équivalent à résoudre un ensemble couplé d'équations de Schrödinger à un seul corps.

A chaque orbitale moléculaire ψ^k de la solution est associée une énergie ε_k qui représente approximativement l'énergie d'ionisation de l'électron décrit par cette fonction.

En utilisant les méthodes HF, on arrive à un bon accord pour les structures et les modes vibrationnels pour de petites molécules. Cependant un certain nombre d'intégrales à « quatre centres » sont nécessaires pour l'énergie d'échange. Cela conduit à un effort calculatoire important pour des systèmes cristallins.

1.3.5. Méthode HF dans les systèmes périodiques

La méthode *ab initio* HF utilisée dans ce mémoire est basée sur une approche périodique extension de la méthode Hartree-Fock moléculaire de systèmes périodiques à translation infinie, et construite à partir de fonction de base localisée sur l'atome. Nous allons brièvement décrire les particularités de cette approche périodique par rapport au cas moléculaire. Dans le cas moléculaire, la méthode Hartree-Fock consiste à construire une base constituée d'un nombre fini de fonctions. La matrice F, représentant l'opérateur de Fock $F(\vec{r})$ est construite dans cette base, ainsi que la matrice de recouvrement S. L'équation aux valeurs propres de Roothaan-Hartree-Fock est alors:

$$FA = SAE \quad (1.23)$$

où A est la matrice des vecteurs propres et E la matrice diagonale des valeurs propres. Les colonnes de la matrice A contiennent les coefficients qui définissent les OM comme des combinaisons linéaires des fonctions de base. La fonction d'onde multi-électronique dans l'approximation mono-déterminantale étant construite à partir de $n/2$ OM de plus basse énergie, n représentant le nombre d'électrons de la molécule.

Dans le cas du cristal périodique tridimensionnel infini, la symétrie de translation multiplie à l'infini les fonctions de base de la cellule élémentaire, donnant lieu à une base globale étendue à tout le cristal et constituée d'un nombre infini de fonctions. Dans ce cas,

Cadre théorique : Calcul des fonctions d'ondes électroniques pour un système cristallin

l'équation (1.23) n'est plus applicable de manière pratique, la matrice résultante serait de dimension infinie. Pour s'affranchir de la dimension infinie de la matrice résultante on procède comme indiqué ci-après.

L'ensemble fini de fonctions de base localisées sur les atomes de la cellule élémentaire est noté $\{\phi_i^0(\vec{r})\}$ où \vec{r} est le vecteur de position et l'exposant 0 indique la cellule élémentaire. Soit \vec{g} le vecteur de translation général du réseau direct, si l'on désigne par $\{\phi_i^g(\vec{r})\}$ l'ensemble des fonctions obtenues par translation des fonctions de la cellule élémentaire, on obtient :

$$\phi_i^g(\vec{r}) = \phi_i^0(\vec{r} - \vec{g}) \quad (1.24)$$

On construit alors une fonction de Bloch (BF), notée $\{\phi_i(\vec{r}, \vec{k})\}$ à partir de chaque fonction de la cellule élémentaire et de toutes ses traduites, selon la relation :

$$\Phi_i(\vec{r}, \vec{K}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_g \phi_i^g(\vec{r}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{g}) \quad (1.25)$$

Où \vec{K} représente le vecteur général du réseau réciproque et la sommation est étendue à toutes les cellules du cristal, dont le nombre est N. Le problème de la résolution de l'équation de Roothaan-Hartree-Fock pour un système infini avec une symétrie translationnelle se traduit ainsi, lorsqu'on utilise une base de fonctions de Bloch :

$$F(\vec{K})A(\vec{K}) = S(\vec{K})A(\vec{K})E(\vec{K}) \quad (1.26)$$

$F(\vec{K})$ Est la matrice de Fock, dont chaque élément est défini par :

$$F_{m,n}(\vec{k}) = \sum_g F_{m,n}^g \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \quad (1.27)$$

Et $F_{m,n}^g$ est donnée par :

$$F_{m,n}^g = \iint_{-\infty}^{+\infty} dt \phi_m^0(\vec{r}) \hat{F}(\vec{r}) \phi_n^g(\vec{r}) \quad (1.28)$$

$S(\vec{k})$ Est la matrice de recouvrement, dans laquelle chaque élément s'écrit :

$$S_{m,n}(\vec{k}) = \sum_g S_{m,n}^{\vec{g}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \quad (1.29)$$

Et $S_{m,n}^{\vec{g}}$ étant donné par :

$$S_{m,n}^{\vec{g}}(\vec{k}) = \iint_{-\infty}^{+\infty} dr \varphi_m^0(\vec{r}) \rho_n^{\vec{g}}(\vec{r}) \quad (1.30)$$

$E(\vec{K})$ Étant la matrice diagonale des valeurs propres, notées $\varepsilon_i(\vec{K})$

$A(\vec{K})$ Est la matrice des vecteurs propres, l'élément général étant noté $\alpha_{m,n}(\vec{K})$. Les colonnes de la matrice $A(\vec{K})$ contenant les coefficients définissent l'orbitale cristalline CO $\{\psi_i(\vec{r}, \vec{k})\}$ suivant la relation :

$$\Psi_i(\vec{r}, \vec{K}) = \sum_m \alpha_{m,i}(\vec{K}) \Phi_m(\vec{r}, \vec{K}) \quad (1.31)$$

A partir des vecteurs propres, on construit aussi la matrice densité $\rho(\vec{K})$ dans l'espace réciproque \vec{K}

$$\rho_{m,n}(\vec{K}) = 2 \sum_i [\alpha_{m,i}(\vec{K})]^* \alpha_{n,i}(\vec{K}) \theta[\varepsilon_F - \varepsilon_i(\vec{K})] \quad (1.32)$$

Où la sommation se fait sur toutes les colonnes de la matrice $A(\vec{K})$

θ est la fonction de pondération (Heaviside), ε_F l'énergie de Fermi et $\varepsilon_i(\vec{K})$ est la $i^{\text{ème}}$ valeur propre de la matrice $E(\vec{K})$. Ainsi, la matrice densité $\rho(\vec{K})$ dans l'espace direct, notée $\rho_{m,n}^K$

Est donnée par:

$$\rho_{m,n}^K = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} d\vec{K} \rho_{m,n}(\vec{K}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{g}) \quad (1.33)$$

Où l'intégrale s'étend sur toute la zone de Brillouin de volume V_{BZ} .

L'équation (1.26) se résout par la méthode SCF pour chaque point \vec{K} de la première zone de Brillouin. Ainsi, on réduit le problème de la résolution d'une équation du type de

l'équation (1.23) dans laquelle apparaît des matrices de dimensions infinies avec un nombre infini de pas, à la résolution d'une équation telle que la (1.26) dans laquelle la matrice est de dimension égale au nombre de fonctions de base de la cellule élémentaire. Une technique de calcul appropriée permet alors de limiter l'exploration de la première zone de Brillouin à un nombre limité de points k judicieusement choisis. On déduit alors une propriété de symétrie importante utile par la suite, indiquant que la symétrie du vecteur propre de l'équation (1.26), on a dans le cas d'une fonction de base réelle l'expression suivante : on déduit alors une propriété de symétrie importante utile par la suite, indiquant que la symétrie du vecteur propre de l'équation (1.26) $\vec{K} \rightarrow -\vec{K}$, on a dans le cas d'une fonction de base réelle l'expression suivante :

$$\alpha_{m,n}(-\vec{K}) = [\alpha_{m,n}(\vec{K})]^* \quad (1.34)$$

Alors que les valeurs propres des points \vec{K} et $-\vec{K}$ sont égales. Une autre propriété des vecteurs propres est qu'ils sont invariants par translation dans l'espace réciproque. Soit \vec{K} un vecteur translateur du réseau réciproque

$$\alpha_{m,n}(\vec{K} + \vec{K}) = \alpha_{m,n}(\vec{K}) \quad (1.35)$$

Cette propriété découle directement de l'invariance de translation des matrices $F(\vec{K})$ et $S(\vec{K})$. L'approximation de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock-Slater. Ils seront repris dans la théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory (DFT)), numériquement moins coûteuse que nous développerons ci-dessous.

1.3.6. Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT)

En d'autres termes, le but de la DFT n'est pas d'obtenir une bonne approximation sur la fonction d'onde de l'état fondamental du système, mais plutôt de chercher l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité, sans se préoccuper de la fonction d'onde. Le fait de démontrer que toutes les observables d'un système à plusieurs électrons sont

fonctionnelles unique de la densité électronique est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.3.6.1. Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn (HK)

Toute quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la seule densité électronique de l'état fondamental.

Le premier postulat de théorème de Hohenberg et Kohn [13] consiste à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.), est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Dans le théorème de Hohenberg-Kohn, la relation entre la densité électronique ρ :

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{\vec{s}_1=\uparrow\downarrow} N \int |\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)|^2 dX_2 dX_N \quad (1.36)$$

Où les variables $X_i = (\vec{r}_i, \vec{s}_i)$ et le potentiel externe V_{e-N}

$$\hat{V}_{e-N} \rightarrow \Psi \rightarrow \rho \quad (1.37)$$

Est démontrée. Chaque \hat{V}_{e-N} est relié à une fonction d'onde Ψ par l'équation de Schrödinger et la densité ρ correspondante peut être déterminée en intégrant le carré de la fonction d'onde.

1.3.6.2. Second théorème de Hohenberg-Kohn

La densité électronique exacte de l'état fondamental d'un système dans un potentiel externe donné peut être obtenue par la minimisation de la fonctionnelle énergie

La conséquence directe de l'équation (1.36) est que la relation $\rho \rightarrow V_{e \rightarrow N}$ implique que ρ détermine le potentiel externe et ainsi le hamiltonien total.

De plus, le premier théorème de Hohenberg-Kohn indique que pour la fonctionnelle énergie d'un système dans un potentiel externe donné $\hat{V}_0(\vec{r})$:

$$E_{V_0}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_0 | \Psi[\rho] \rangle \quad (1.38)$$

La densité exacte de l'état fondamental peut être obtenue par minimisation de $E_{V_0}[\rho]$:

$$E_0 = \min E_{V_0}[\rho] \quad (1.39)$$

La partie de la fonctionnelle énergie qui n'est pas liée au potentiel externe, $F_{HK}[\rho]$ est une fonctionnelle densité universelle

$$\begin{aligned} E_{HK}[\rho] &= E_{V_0}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} \\ F_{HK}[\rho] &= \langle \psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + |\psi[\rho] \rangle \end{aligned} \quad (1.39)$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental (le minimum de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ correspond à la densité $\rho_0(\vec{r})$ à l'équilibre). Ce deuxième postulat assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental.

Le théorème de HK ne comporte pas de schéma pratique permettant une modélisation. Il ne dit pas comment relier $\rho \rightarrow \psi$ en pratique, il définit de façon formelle ce qu'est F_{HK} . Ce n'est qu'en 1965 que Kohn et Sham [14] ont fourni une formulation modélisable différente de ce théorème.

1.3.6.3. Equations de Kohn et Sham (KS)

Kohn et Sham ont envisagé le problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion du système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(r)$ que le système d'électrons en interaction.

Ce potentiel effectif (V_{eff}) contient le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel comme suit :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.40)$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif d'électrons (N_e) sans interaction implique la résolution des équations de Schrödinger « mono-électroniques ».

Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn –Sham :

1- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.41)$$

2- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les (N_e)équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les $\varphi_i(r_i)$:

$$V_{eff}(\vec{r}) \rightarrow \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (1.42)$$

3- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des (N_e) fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\varphi_i(\vec{r}_i) \rightarrow \rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (1.43)$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto cohérente.

En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N_e électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N_e électrons ψ à N_e fonctions d'ondes à un électron φ .

- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de φ_i sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par \vec{r} ;
- L'énergie cinétique T_e et l'énergie potentielle V_{ee} des N_e électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non classique. L'énergie cinétique classique T_e^{ind} provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique V_{ee}^{cla} n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste des énergies cinétiques et potentielles non classiques a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [15-19]. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{xc} = (T_e - T_e^{ind}) + (V_{ee} - V_{ee}^{cla}) = T_e^{dép} + T_{ee}^{dép} \quad (1.44)$$

1.3.6.4. L'échange et corrélation

Ce terme d'échange-corrélation se trouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle (universelle veut dire ici que la fonctionnelle est indépendante de $V_{ext}(\vec{r})$ pour tous les systèmes) de Hohenberg et Kohn F_{HK} . Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_e[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_e^{ind}[\rho]$ et $V_{ee}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c.-à-d. l'énergie d'échange et corrélation à travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{xc} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur de petites contributions à l'énergie totale du système.

1.3.6.5. Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation)

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que donc, localement, l'énergie d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ d'un électron à une position \vec{r} dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point \vec{r} . Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement; proposée originellement par Kohn et Sham dans leur article en 1965 [20], est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r}$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c.-à-d. un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité $\rho(\vec{r})$

L'approximation LDA ignore complètement les corrections d'échange-corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène. Cependant, la LDA est notamment efficace et son application aux atomes et molécules se justifie par le succès de ces applications numériques.

1.3.6.6. Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation)

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange –corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Grâce à cette modification la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans le formalisme de la GGA, La contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme.

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (1.45)$$

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

L'utilisation de la fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules.

1.3.7. Les fonctions de base

D'un point de vue purement mathématique, l'expression analytique de la fonction de base, non seulement conditionne la justesse du résultat, mais est aussi importante.

On choisit comme fonctions de base $\{\phi_i^0(\vec{r})\}$ les orbitales atomiques (OA) des atomes appartenant à la cellule élémentaire, telle que les orbitales atomiques sont notées $\chi_l^m(\vec{r})$ fonctions des coordonnées de position \vec{r} et centrées sur l'origine.

Où l'indice l représente le nombre quantique angulaire orbitale et m représente le nombre quantique angulaire magnétique.

Les orbitales atomiques sont constituées de combinaisons linéaires contractées de fonctions orbitales de type gaussiennes (Gaussian Type Orbitals, GTO), notées γ_{nlm} :

$$\chi_l^m(\vec{r}) = \sum_n c_{nl} \gamma_{nlm}(\vec{r}) \quad (1.46)$$

Les coefficients $\{C_{nl}\}$ de la contraction ne dépendent pas du nombre quantique m , sont déterminés de façon à ce chaque OA soit normalisée à 1.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dr [\chi_L^m(\vec{r})]^* \chi_L^m(\vec{r}) = 1 \quad (1.47)$$

Les GTO sont données par :

$$\gamma_{nlm} = N_l^m(\alpha_{nl}) \chi_l^m(\vec{r}) \exp(-\alpha_{nl} r^2) \quad (1.48)$$

Il est à noter que les termes α_{nl} , comme les coefficients c_{nl} , ne dépendent pas de m .

Cadre théorique : Calcul des fonctions d'ondes électroniques pour un système cristallin

Les coefficients de normalisation $N_l^m(\alpha_{nl})$ garantissant la normalisation à 1 de chaque gaussienne :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} [\gamma_{nlm}(\vec{r})]^* \gamma_{nlm}(\vec{r}) = 1$$

Et sont données par l'expression :

$$N_l^m(\alpha_{nl}) = \left(\frac{(2 - \delta_{m0})(1 - |m|)!}{(1 + |m|)!} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{(\alpha_{nl})^l 2^{2l} (2l + 1)!}{(2l + 1)!} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\alpha_{nl}}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (1.49)$$

En développant, on obtient la définition, suivante :

$$\chi_l^m(\vec{r}) = \sum_{t,u,v}^{(t+u+v=l)} D_l^m(t,u,v) x^t y^u z^v \quad (1.50)$$

Les orbitales atomiques peuvent être exprimées selon la relation :

$$\chi_l^m(\vec{r}) = \sum_n c_{nl} N_l^m(\alpha_{nl}) \sum_{t,u,v}^{(t+u+v=l)} D_l^m(t,u,v) x^t y^u z^v \exp(-\alpha_{nl} k^2) \quad (1.51)$$

L'orbitale atomique μ de la cellule \vec{g} en position \vec{s}_μ est donnée par :

$$\chi_\mu^g(\vec{r}) \equiv \chi_l^m(\vec{r} - \vec{s}_\mu - \vec{g}) \quad (1.52)$$

Introduisons maintenant la notion de fonctions (ou sommes) de Bloch, chaque orbitale atomique peut être associée une fonction de Bloch (BF) correspondante. Les BF sont données par :

$$\Phi_\mu(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_g \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \chi_\mu(\vec{r} - \vec{s}_\mu - \vec{g}) \quad (1.53)$$

Si on translate une BF par un vecteur du réseau quelconque \vec{g}' on obtient :

$$\Phi_\mu(\vec{r} + \vec{g}', \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_g \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}') \Phi_\mu(\vec{r}, \vec{k}) \quad (1.54)$$

Cadre théorique : Calcul des fonctions d'ondes électroniques pour un système cristallin

Elle reste identique à un facteur près, on démontre alors à l'aide de l'équation (1.52), en remplaçant $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{g}'$:

$$\Phi_{\mu}(\vec{r} + \vec{g}', \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_g \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}) \chi_{\mu}(\vec{r} + \vec{g}' - \vec{s}_{\mu} - \vec{g}) \quad (1.55)$$

On remplace $\vec{g} - \vec{g}'$ par \vec{g}'' . La sommation sur \vec{g} est étendue à toutes les cellules et s'exprime également comme une sommation sur \vec{g}'' :

$$\begin{aligned} \Phi_{\mu}(\vec{r} + \vec{g}', \vec{k}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_g \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{g}' + \vec{g}'')) \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{s}_{\mu} - \vec{g}'') \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}') \sum_g \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}'') \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{s}_{\mu} - \vec{g}'') \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{g}') \Phi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k}) \end{aligned} \quad (1.56)$$

Une autre propriété des fonctions de Bloch est la symétrie $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$ exprimée dans l'égalité suivante :

$$\Phi_{\mu}(\vec{r}, -\vec{k}) = [\Phi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k})]^* \quad (1.57)$$

Les orbitales canoniques dans un point donné \vec{k} sont notées $\psi_{\nu}(\vec{r}, \vec{k})$ sont construites comme des combinaisons linéaires de BF en ce point :

$$\psi_{\nu}(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{\mu} \alpha_{\mu, \nu}(\vec{k}) \Phi_{\mu}(\vec{r}, \vec{k}) \quad (1.58)$$

Les coefficients de la combinaison linéaire sont tirés des colonnes de la matrice $A(\vec{K})$ des vecteurs propres du point \vec{K} étudié. Par analogie avec la modélisation des systèmes moléculaires, pour lesquels nous décrivons chaque OM ψ_i comme une combinaison linéaire d'OA $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$, nous adoptons le même schéma (LCAO) ici en écrivant les OC ψ_i^K comme une combinaison linéaire de fonctions de Bloch, notées ϕ_{ν}^K . Ces fonctions sont elles-mêmes exprimées comme la somme sur toutes les cellules g du cristal des OA χ_{ν}^g d'un même type ν à un facteur de phase et un facteur de normalisation près :

$$|\phi_v^K\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_g e^{i\vec{K}\cdot\vec{g}} |\chi_v^g\rangle \quad (1.58)$$

L'exposant g est utilisé ici pour identifier la cellule obtenue par translation de la cellule d'origine ($g = 0$) par le vecteur \vec{g} . Les OA de la cellule d'origine sont alors notées χ_v^0 :

$$\chi_v^g(\vec{r}) = \chi_v^0(\vec{r} - \vec{g}) \quad (1.59)$$

On peut noter que les fonctions de Bloch vérifient la relation :

$$\phi_v^{\vec{K}}(\vec{r} + \vec{g}) = e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r} + \vec{g})} \phi_v^{\vec{K}}(\vec{r}) \quad (1.60)$$

Finalement, au lieu d'exprimer une OC directement par une combinaison linéaire d'OA, nous passons par l'intermédiaire des sommes de Bloch :

$$|\psi_i^K\rangle = \sum_{v=1}^m C_{vi}^K |\phi_v^K\rangle \quad (1.61)$$

Cet intermédiaire rappelle fortement les orbitales adaptées à la symétrie (OAS) utilisées pour le traitement moléculaire par la théorie des groupes. Les OAS sont construites sur les OA en fonction du groupe ponctuel de symétrie. Les coefficients C_{vi}^K sont obtenus par la même méthode décrite dans le traitement moléculaire, à la différence près que le système est résolu indépendamment pour chaque valeur permise de K . Ceci est possible grâce au fait que les orbitales de point K différents sont orthogonales.

Ce programme à été développé par le Theoretical Chemistry Group de l'Université de Turin (Italie) et le Daresbury Laboratory (Royaumes Unis), le logiciel CRYSTAL est parfaitement adapté à la modélisation et au calcul de propriétés pour les systèmes périodiques [21].

2.1. Méthode SCF-LCAO

L'architecture du logiciel est basée sur le développement du chapitre précédent, les espaces direct et réciproque sont utilisés à tour de rôle pour optimiser au mieux les temps de calcul.

Tout d'abord, les intégrales d'interaction (mono-électroniques et bi-électroniques) sont calculées en fonction de la géométrie, de la base et des tolérances fixées par l'utilisateur puis sont stockées sur fichier.

Vient ensuite le calcul de la fonction d'onde par un processus d'auto-cohérence (SCF pour Self-Consistent Field). Le fait de travailler dans l'espace réciproque (ou espace des phases), en introduisant les vecteurs \vec{k} , simplifie considérablement la résolution du problème. Si $N_{\vec{k}}$ est le nombre de vecteurs \vec{k} de la zone irréductible de Brillouin, la matrice de Fock de dimensions $mN_{\vec{k}} \times mN_{\vec{k}}$ devient diagonale par bloc dans l'espace réciproque et sa diagonalisation se réduit à $N_{\vec{k}}$ diagonalisations de matrices carrées $m \times m$, présentant un intérêt économique énorme en termes de temps processeur. Le retour à l'espace direct s'effectue par transformée de Fourier inverse : les vecteurs propres $C_{\vec{k}}$ (les coefficients $C_{v_i}^{\vec{k}}$ et les valeurs propres $E^{\vec{k}}$ (les énergies $\varepsilon_i^{\vec{k}}$) obtenus servent à construire la matrice densité $R^{\vec{k}}$ (les termes $P_{\lambda\sigma}^{\vec{k}}$) puis un nouvel opérateur de Fock. Un nouveau cycle de calcul à partir de cet opérateur commence, et ainsi de suite jusqu'à la vérification d'au moins un des critères de convergence choisis (stabilité de l'énergie totale ou des valeurs propres en deçà d'un faible seuil). Lors du tout premier cycle SCF, c'est la superposition des résolutions atomiques qui initie le processus. Le principe est résumé selon la figure (2.1).

L'autre originalité de ce programme est d'utiliser des bases atomiques construites sur des gaussiennes, de la même manière que les logiciels courants de chimie moléculaire (Gaussian, HONDO, etc). Chaque atome comporte plusieurs couches (shell) d'une symétrie donnée et chaque couche est construite sur une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes (Gaussian Type Function ou GTF). C'est à l'utilisateur de construire les bases atomiques en fonction des besoins calculatoires et des propriétés recherchées.

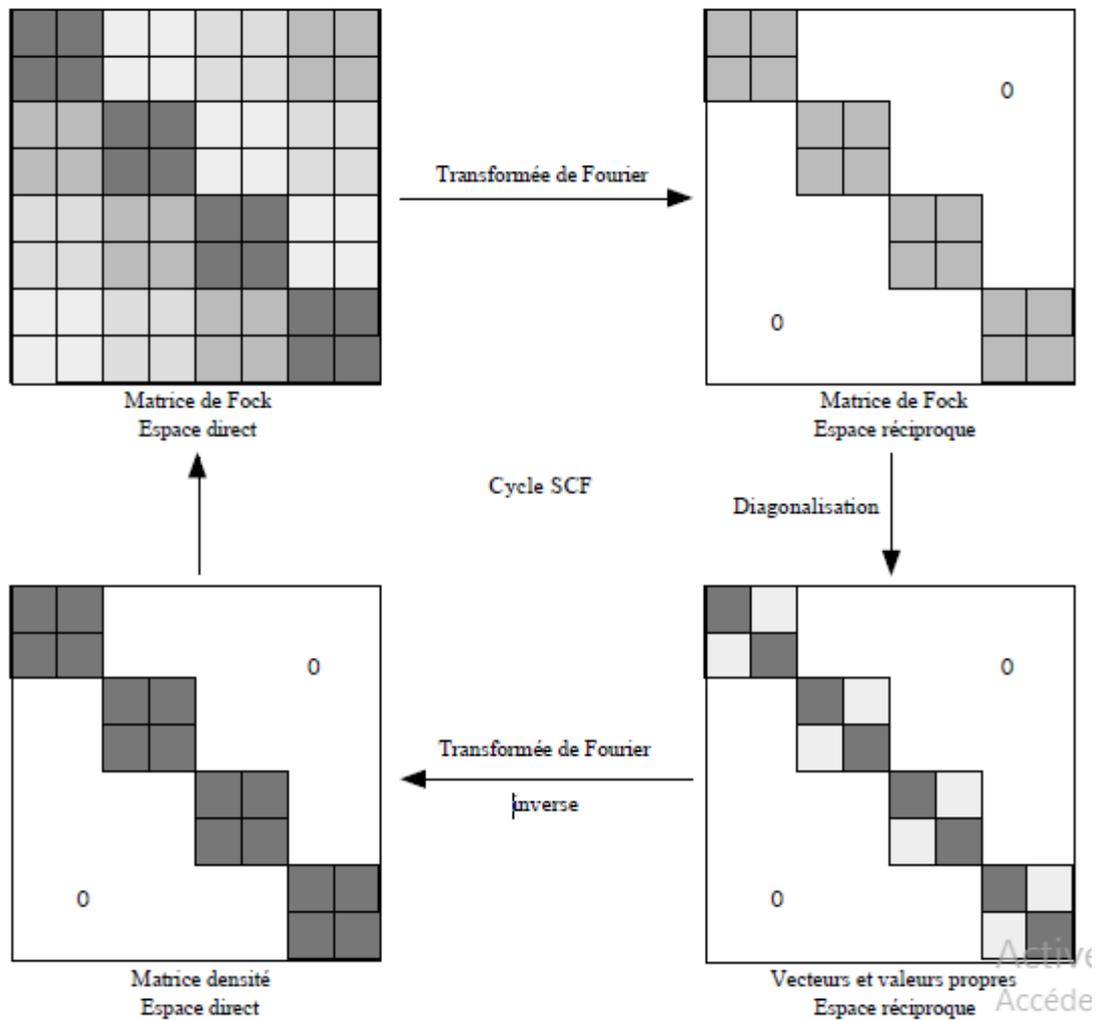


Figure 2.1. Détail d'un cycle SCF dans le programme CRYSTAL.

Des bases atomiques pour les composés courants peuvent se trouver dans des publications ou des banques de données, elles sont optimisées pour un environnement chimique précis et une symétrie donnée mais peuvent être adaptées au nouveau problème et optimisées. L'avantage est que les orbitales localisées sont bien décrites par ce type de base. L'inconvénient majeur est l'impossibilité de décrire correctement des matériaux conducteurs. En effet, les GTF possèdent toujours un caractère localisé dans l'espace, chose qui ne peut pas bien décrire une délocalisation électronique dans tout l'espace. Les exposants des gaussiennes peuvent bien sûr être modifiés pour rendre compte d'un caractère plus diffus, mais alors les recouvrements entre atomes interviennent à très longue distance, accroissant exponentiellement les temps de

calculs d'intégrales. De plus, le fait d'obtenir un état conducteur durant les cycles SCF empêche la convergence vers un état d'énergie minimale.

Inversement, les programmes utilisant des bases construites sur des ondes planes (Wien, Abinit, etc) possédant naturellement ce caractère délocalisé, ne pourront pas bien décrire les composés où les densités électroniques sont fortement localisées. À la manière d'une transformée de Fourier, l'ajout d'ondes planes de plus en plus énergétiques peut affiner le caractère localisé d'une base, cependant le nombre d'intégrales augmente considérablement.

Le choix d'une base, de bonne qualité sinon pertinente, reste décisif pour l'obtention de résultats sensés. Par exemple, l'étude des propriétés de polarisabilité ne peut être envisagée qu'à partir de bases dans lesquelles des orbitales de polarisation ont été ajoutées.

2.2. Densité électronique non-perturbée

La fonction d'onde multi-électronique \vec{k} d'un système n'est qu'une description mathématique dénuée de sens physique en elle-même. Seuls les résultats obtenus par l'application d'opérateurs hermitiques sont des observables physiques du système. La densité électronique, carré de la fonction d'onde électronique, possède également un sens physique en terme de probabilité de présence des électrons. Elle renferme toute la description d'un système électronique. Connaître la densité en chaque point revient à connaître la totalité du système.

Pour un système dans son état fondamental, sans force extérieure ni champ perturbateur, la densité électronique est dite non-perturbée et nous la notons ρ_0 .

2.2.1. Calcul

La densité électronique non-perturbée s'obtient par le carré de la fonction d'onde électronique totale.

$$\rho_0(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \Psi \rangle \langle \Psi | \vec{r} \rangle \quad (2.1)$$

D'abord obtenue dans l'espace des phases sous forme d'une matrice carrée, la matrice densité s'écrit

$$R^{\vec{k}} = C^{\vec{k}} N (C^{\vec{k}})^T \quad (2.2)$$

Où N est la matrice de remplissage qui, dans le cas d'un système à couches fermées (RHF), est une matrice diagonale telle que

$$N_{ii} = 2\theta(\varepsilon_F - \varepsilon_i^{\vec{k}}) \quad (2.3)$$

La fonction d'Heaviside θ dépendante avec avec l'énergie du niveau de Fermi, $(\varepsilon_F - \varepsilon_i^{\vec{k}})$ vaut 1 si $\varepsilon_i^{\vec{k}} \leq \varepsilon_F$ et 0 sinon, avec ε_F l'énergie du niveau de Fermi.

La matrice densité $R^{\vec{k}}$, définie pour chaque \vec{k} , permet de construire l'opérateur densité $\hat{\rho}$ sur la base des fonctions de Bloch, par un produit dual :

$$\hat{\rho} = \sum_{\vec{k}} R^{\vec{k}} |\phi\rangle\langle\phi| \quad (2.4)$$

Par suite, la densité électronique en un point de l'espace s'écrit

$$\rho_0(r) = \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r} \rangle \quad (2.5)$$

Nombreuses sont les informations que nous pouvons extraire de cette densité.

2.2.2. Applications

Le premier traitement que l'on peut faire subir à la densité électronique est une transformée de Fourier. La répartition spatiale des électrons est transformée en fréquences spatiales et cela nous donne des informations sur les coordonnées des atomes donc la structure géométrique du cristal, ce sont les facteurs de diffusion $f(\vec{S})$. Pour les valeurs du vecteur de diffusion \vec{S} correspondant aux réflexions de Bragg indicées par (h, k, l) nous parlons de facteurs de structure $F_{h,k,l}$.

$$\begin{aligned} f(\vec{S}) &= \langle \Psi | e^{-i\vec{S}\cdot\vec{r}} | \Psi \rangle \\ &= TF[\rho_0(\vec{r})] \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$f(\vec{S}(h, k, l)) = F_{h,k,l} \Rightarrow \begin{cases} a_1, a_2, a_3, \alpha, \beta, \gamma \\ A_i(x_i, y_i, z_i) \text{ atome } i \\ \text{groupe d'espace} \end{cases} \quad (2.7)$$

Les cristallographes peuvent connaître ces facteurs de structure grâce à la diffraction des rayons X et comparer les paramètres de maille avec les résultats théoriques. Ils peuvent aussi, par transformée de Fourier inverse, reconstruire la densité électronique.

$$\rho_0(\vec{r}) = TF^{-1}[f(\vec{S})] \quad (2.8)$$

C'est ainsi que les facteurs de structure, les cartes de densité électronique et la géométrie de la maille sont les premiers éléments de comparaison entre expérimentation et théorie. Les facteurs de structure sont utiles pour construire les cartes de densité électronique en présence d'une perturbation.

Une autre information que l'on peut extraire de la densité électronique, cette fois-ci dans l'espace des impulsions, est la distribution de moment électronique (EMD pour Electron Momentum Distribution) dont l'intégration sur la partie angulaire fournit le profil Compton (c'est-à-dire la répartition énergétique des électrons) [22]. Expérimentalement, ces profils peuvent être déterminés par diffusion inélastique d'ondes électromagnétiques.

2.3. Densité électronique perturbée

Lorsqu'une force modifie la géométrie ou qu'un champ extérieur perturbe le système, le nuage électronique à l'intérieur du cristal peut en être modifié et, par conséquent, la densité électronique. Cette dernière est dite perturbée et nous la notons ρ_a où a représente la perturbation.

2.3.1. Calcul

La perturbation est effective au sein même du processus SCF sous forme d'un terme dans le hamiltonien. Plus précisément, les termes de couplage sont introduits dans la matrice représentative de l'opérateur de Fock qui s'en retrouve altérée. De cycle en cycle, le système se relaxe sous l'effet de la perturbation extérieure. Cette méthode de variation-perturbation est souvent appelée méthode couplée, par opposition aux méthodes non-couplées que nous détaillerons par la suite. La densité électronique perturbée peut être ainsi calculée.

2.3.2. Applications

Cette modification de densité électronique entraîne une modification des propriétés physiques du matériau et l'étude de cette modification en fonction de la perturbation appliquée permet de dégager des caractéristiques intrinsèques, des constantes, des susceptibilités.

3.1. Introduction

Les chalcogénides à base de zinc ZnS et ZnSe sont des prototypes des semi-conducteurs II-VI se cristallisant dans la phase zinc blende et sont caractérisés par une bande interdite suffisamment élevée [22,23]. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière.

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés générales de ces matériaux en particulier leurs propriétés électroniques et optiques.

3.2. Rappels sur les propriétés structurales des composés semi-conducteurs

Les semi-conducteurs II-VI ont généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (type zinc blende), soit hexagonale (type wurtzite).

Bien que le II-VI à base de zinc se cristallise dans les deux structures, la plus stable est la structure Zinc Blende (sphalérite). Celle-ci se transforme en structure hexagonale dès que la température atteint 1020°C [24] figure 3.1.

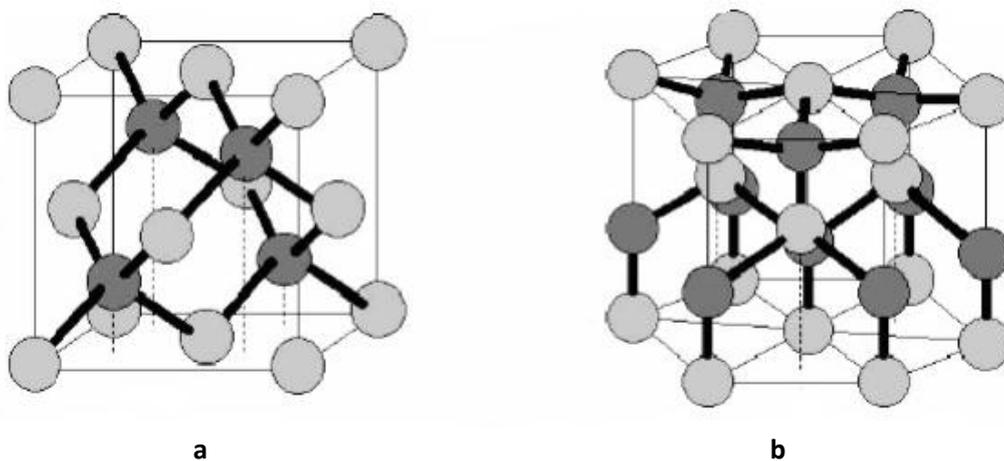


Figure 3.1 : Structures cristallographiques des semi-conducteurs II-VI

(a) Zinc blende à gauche, (b) wurtzite [25]

Dans ce travail, nous nous intéressons à la structure Zinc blende. Cette structure qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées, l'un d'éléments II, l'autre d'éléments VI, décalé l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale principale du cube élémentaire. La maille élémentaire comporte quatre atomes

répartir selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F43m$. Les paramètres de mailles de ZnS et ZnSe à l'état massif sont $a = 5.414 \text{ \AA}$ et $a = 5.668 \text{ \AA}$ [23,26] respectivement.

L'étude des propriétés des composés se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure Zinc blende. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué figure 3.2. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie.

3.2.1. Première zone de Brillouin

En physique de solide, la notion «Zone de Brillouin» est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important [27]. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de Weigner Seitz qui représente la première zone de Brillouin [28]. Cette maille élémentaire du réseau réciproque qui est le plus petit volume. Pour la structure de type zinc blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (Figure 3-2), et elle présente un centre de symétrie à l'origine noté : Γ , et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont : Δ , Λ , Σ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeure dans la théorie de structure de bande [29].

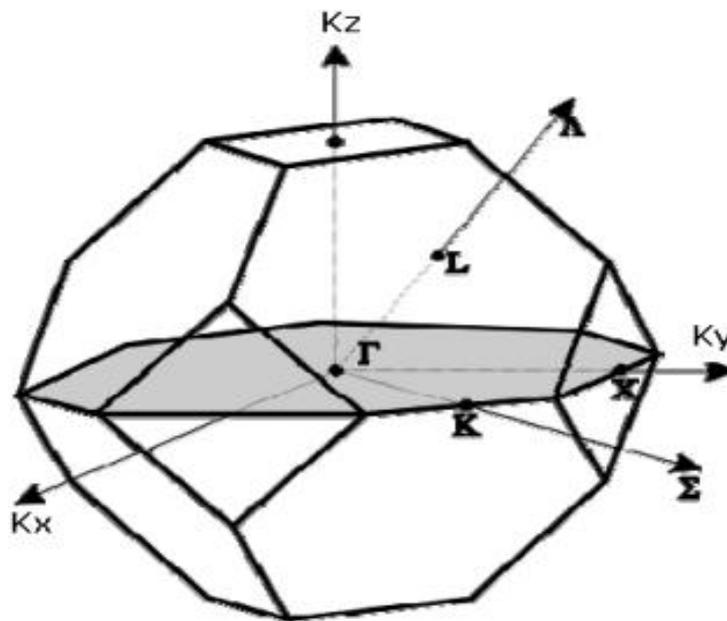


Figure 3.2 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées [23].

3.2.3. Les points de haute symétrie

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $K_{\Gamma} = (0, 0, 0)$

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes K_x , K_y ou K_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$K_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0, 0), K_y = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1, 0) \text{ et } K_z = \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 1).$$

L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont

$$K_l = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1).$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées. Les coordonnées sont

$$K_w = \frac{2\pi}{a}(0, \frac{1}{2}, 1).$$

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre

avec les coordonnées $K_z = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 1)$.

3.2.4. Les lignes de haute symétrie

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X .

Σ : C'est un point appartenant au plan de symétrie $K_x = K_y$ ou $K_y = K_z$ ou $K_x = K_z$.

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 111 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

Pour mener les calculs, le premier point à réaliser concerne le paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux valeurs: celle donnée par l'expérience ou celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite valeur théorique. Nous avons choisi, dans le cadre de ce mémoire de retenir la valeur expérimentale pour la suite des travaux. Les paramètres de maille expérimentaux des structures ZnS et ZnSe sont $a = 5.414 \text{ \AA}$ et $a = 5.668 \text{ \AA}$ [23,26] respectivement.

3.3. Propriétés électroniques des composés binaires ZnS et ZnSe

3.3.1. Structures de bandes

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, la description la plus significative des états d'énergie offerte aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde \vec{k} . On représente l'évolution de l'énergie de l'électron par la courbe $E(k)$ en forçant le vecteur d'onde \vec{k} à

Chapitre3 : Étude des composés semiconducteurs binaires ZnS et ZnSe

demeurer dans une direction remarquable de l'espace des k , c'est à dire une direction cristallographique du réseau réciproque. On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie $E(k)$ selon les directions de plus haute symétrie de l'espace réciproque. La structure de bande est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde \vec{k} .

La connaissance de la structure de bandes d'un semi-conducteur est essentielle pour l'étude des transitions optiques et les photoémissions ainsi la réalisation des dispositifs en optoélectronique. Les composés ZnS et ZnSe possèdent donc un gap direct, et sont donc très adaptés pour les applications optoélectroniques. Sur la figure3.3 les énergies de bande interdite de quelques semi-conducteurs sont reportées en fonction de leur paramètre de maille. Les composés ZnS et ZnSe permettent de couvrir une large gamme en énergie proche de l'ultraviolet et du visible. Un des points important de la structure de bandes est la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction dite « gap du matériau ». Lorsque les deux extrema sont situés en centre de zone de Brillouin Γ , on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Le type des composés ZnS et ZnSe présente, comme la plupart des matériaux II-VI, une bande interdite directe au point k , centre de la première zone de Brillouin ($k=0$).

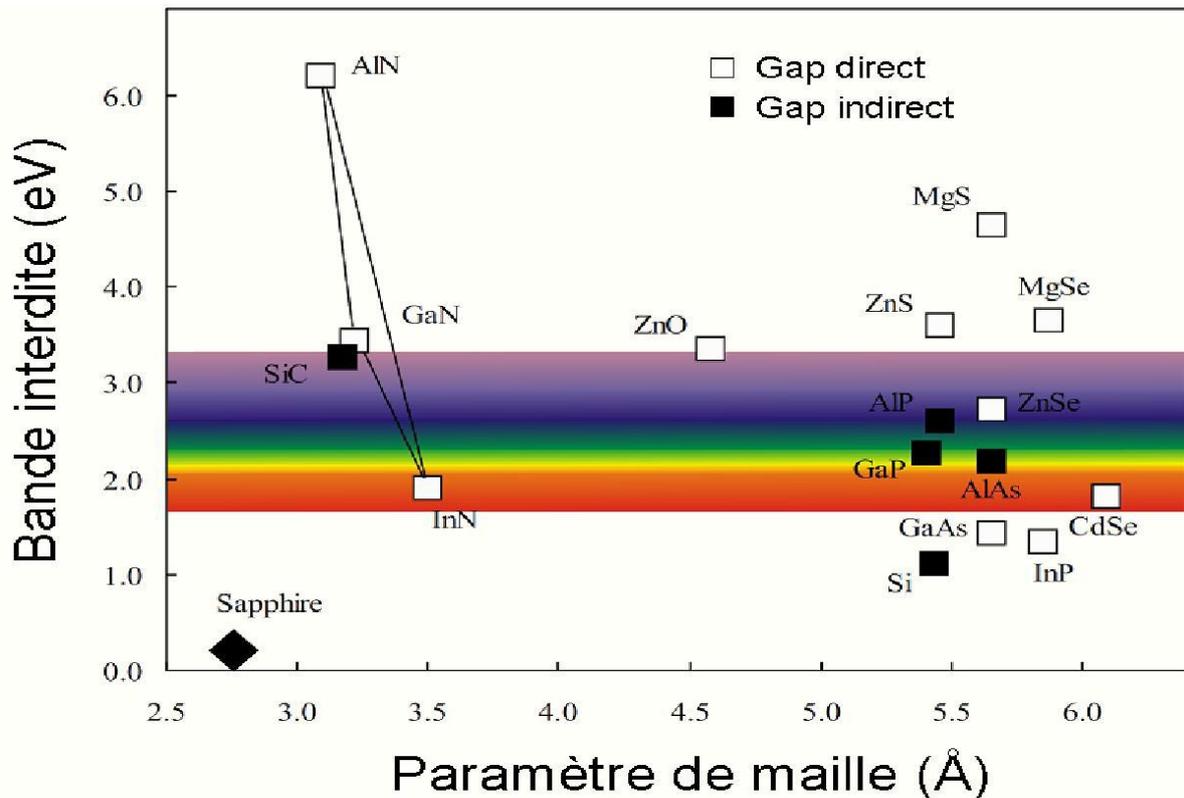


Figure 3.3 : Energie de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre de maille à 300°K de différents semiconducteurs.

3.3.2. Géométrie, base et précisions calculatoires

Le groupe d'espace est $F43m$, Les paramètres de maille expérimentaux des structures ZnS et ZnSe sont $a = 5.414 \text{ \AA}$ et $a = 5.668 \text{ \AA}$ respectivement et leurs bases atomiques sont données en annexe. Les calculs sont effectués au niveau DFT avec des fonctionnelles d'échange et de corrélation de type LDA utilisant le code Crystal 14.

Tous nos calculs ont été effectués en prenant des tolérances pour les calculs d'intégrales plus estreintes que d'habitude, par le mot-clef TOLINTEG du programme CRYSTAL. Nous avons fixé ces tolérances en choisissant TOLINTEG = 7 7 7 7 14 c'est-à-dire des seuils de 10^{-7} pour les intégrales et 10^{-14} pour certaines intégrales de recouvrement. De même, les critères de convergence du processus SCF ont été affinés par le mot-clef TOLSCF et fixés à TOLSCF = 7 7, soit une convergence lorsque la différence entre deux cycles consécutifs passe en deçà de 10^{-7} sur l'énergie totale ou bien sur les valeurs propres.

Le résultat de nos calculs sur les structures de bandes de ZnS et ZnSe est donné dans le tableau 1 et représenté dans les figures 3.4 et 3.5. D'après ces figures, nous remarquons que les composés ZnS et ZnSe possèdent un gap direct, ou le maximum de la bande de valence et

Chapitre3 : Étude des composés semiconducteurs binaires ZnS et ZnSe

le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ (ou C). Les gaps énergétiques directs obtenus par la LDA sont respectivement $E_{cc} = 0.1$ au (Hartree) = 2.721 eV pour ZnS, $E_{cc} = 0.2$ au (Hartree) = 2.176 eV pour ZnSe.

On remarque une grande ressemblance topologique entre les structures de bande des composés.

Le tableau1 contient les différents gaps énergétiques des composés étudiés calculés par l'approximation LDA et comparés à d'autres résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentales utilisant le code Wien2k. On constate que nos valeurs des gaps énergétiques sont en accord avec les valeurs expérimentales [30,31]. En comparant les résultats obtenues par rapport a celle de l'expérience nous pouvons remarquer que la méthode de la LDA s'approche le plus des résultats expérimentaux.

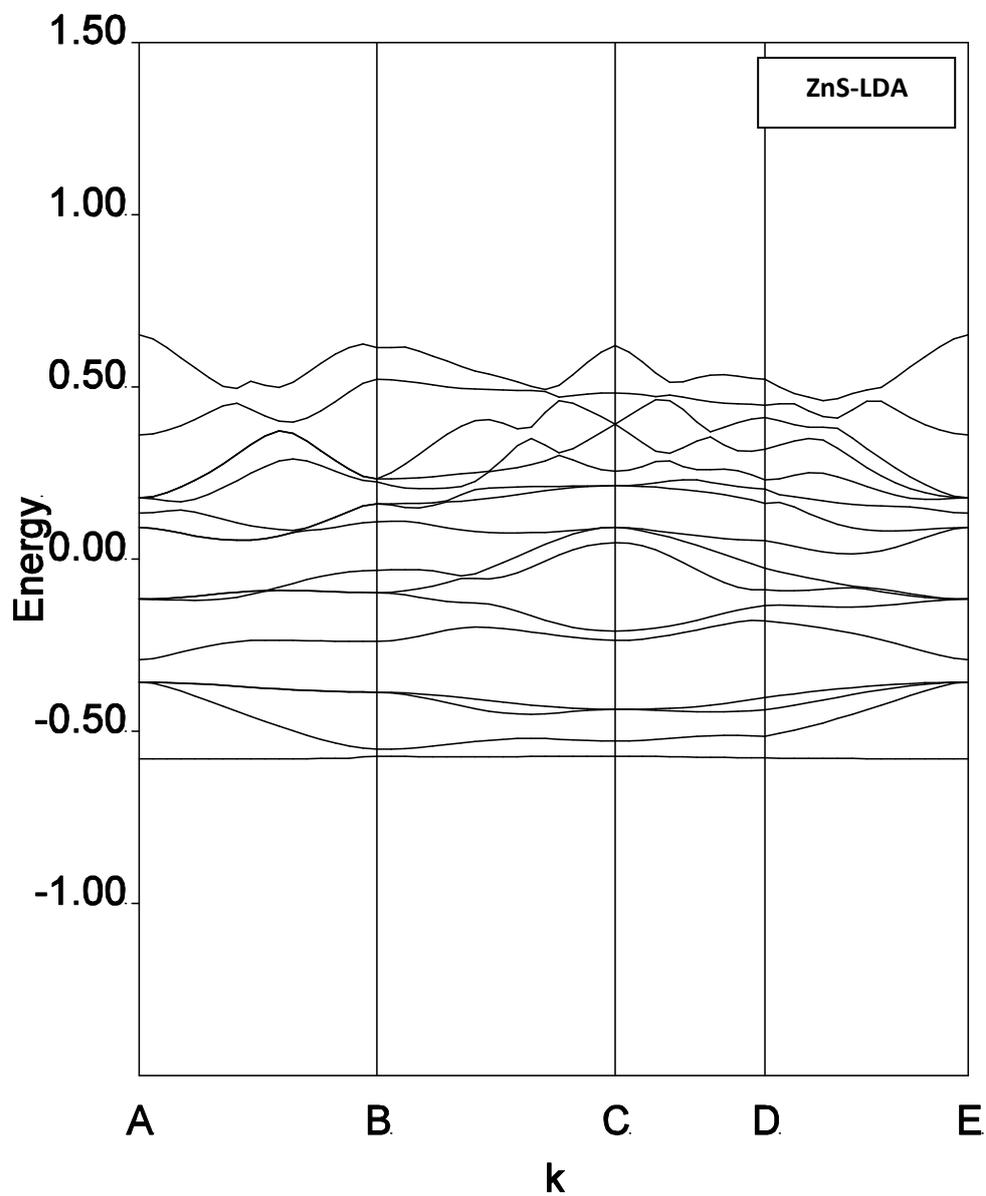


Figure 3.4 : Structures de bandes de ZnS calculées par la LDA

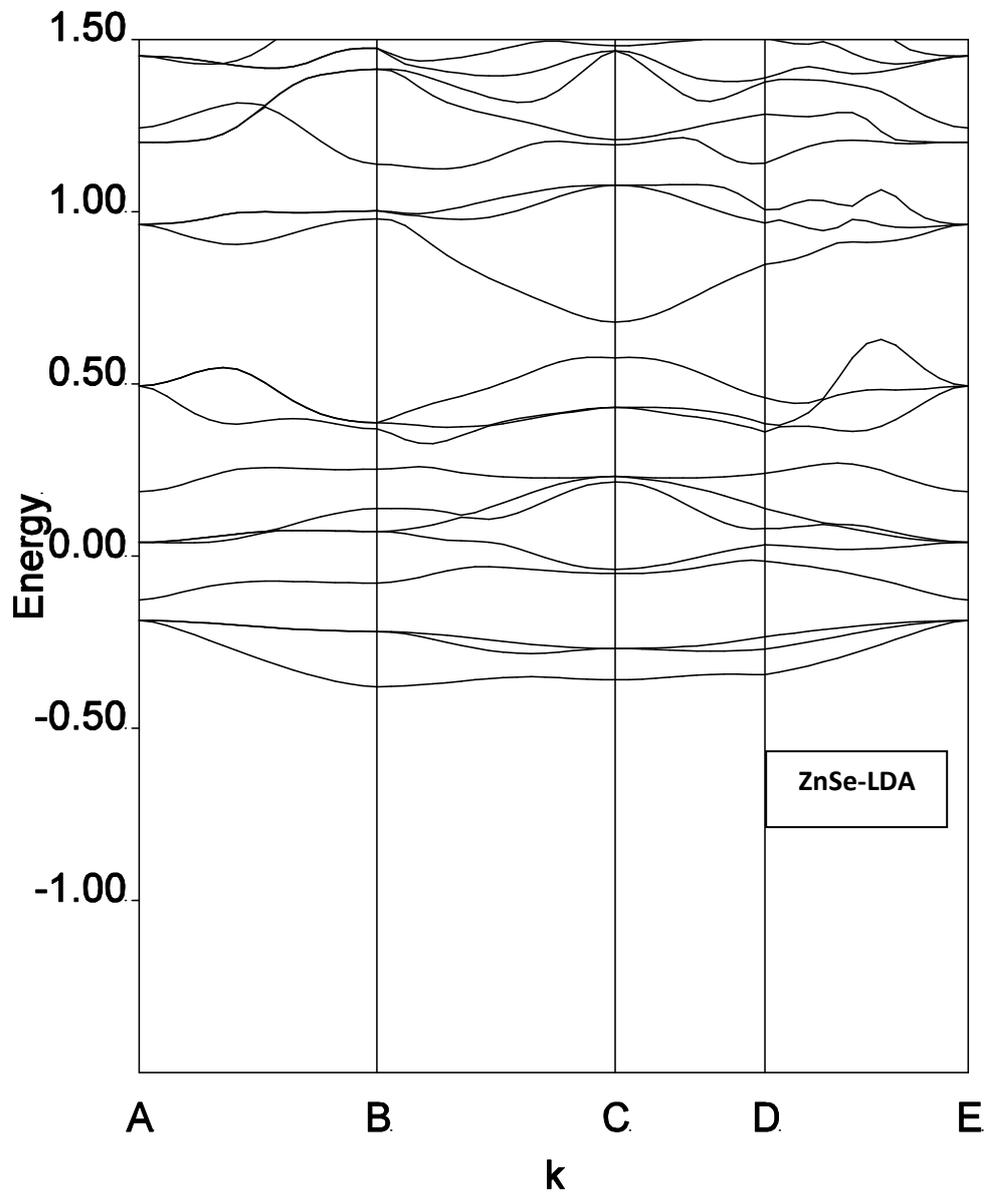


Figure 3.5 : Structures de bandes de ZnSe calculées par la LDA

Composés semiconducteurs		ZnS	ZnSe
Notre calcul E_g (eV)		2.721	2.176
Autres calculs	[32]	2.37	1.79
	[33]	1.855	1.048
Expérience	[30]	3.82	2.87
	[31]	3.68	2.68

Tableau 1 : Gaps direct pour dans la phase zinc blende, en comparaison avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales disponibles.

3.4. Propriétés optiques

Pour illustrer les techniques développées en chapitre 2, nous avons choisi un système cristallin simple et bien connu afin de pouvoir comparer nos résultats à d'autres méthodes et aux données expérimentales. Dans l'état actuel de nos travaux, l'important n'est pas tant d'obtenir les meilleurs résultats en utilisant les meilleures bases atomiques mais plutôt de montrer la bonne convergence des résultats, l'influence du hamiltonien (HF ou DFT), et de certains paramètres calculatoires. L'objectif de ces applications est surtout de montrer que nos modèles reproduisent assez bien différentes données expérimentales : constantes diélectriques, réflectivité, susceptibilités linéaires.

3.4.1. Fonction diélectrique

La réponse des électrons d'un solide peut être décrite macroscopiquement, par la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega, k)$, qui relie le vecteur champ électrique externe \vec{E} à l'induction électrique (ou vecteur déplacement) dans le solide \vec{D} . Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides.

Pour savoir si un composé sera un bon isolant électrique, on doit donc pouvoir connaître sa permittivité diélectrique c'est-à-dire le tenseur ε de rang deux reliant le champ électrique \vec{E} appliqué et le déplacement électrique \vec{D} créé par ce champ [34-41].

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (3.1)$$

Or, le déplacement électrique peut s'écrire en faisant apparaître la polarisation \vec{P} par la relation

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.2)$$

Où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, où la polarisation \vec{P} dépend lui-même du champ électrique et peut alors s'écrire comme une série de termes en fonction du champ électrique [42]

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots + \varepsilon_0 \chi^{(n)} \cdot \vec{E}^{(n)} + \dots \quad (3.3)$$

Où les tenseurs $\chi^{(n)}$ de rang n sont les susceptibilités électriques d'ordre n . $\chi^{(1)}$ est le tenseur de susceptibilité électrique linéaire qui nous intéresse dans ce travail, les tenseurs d'ordre supérieur sont les susceptibilités non-linéaires.

A l'ordre 1 la polarisation s'exprime alors sous la forme

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (3.4)$$

Soit

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} = \vec{D} = \varepsilon_0 (1 + \chi^{(1)}) \vec{E} \quad (3.5)$$

Par identification avec l'équation (3. 1), nous trouvons alors

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi^{(1)}) \quad (3.6)$$

Afin de manipuler des grandeurs plus parlantes et de s'affranchir des unités, c'est le rapport sans dimension

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi^{(1)} \quad (3.7)$$

Qui est largement utilisé par les physico-chimistes et qui est défini comme la constante diélectrique du matériau par rapport au vide. Les composantes diagonales ne sont pas toujours égales lorsque le matériau est anisotrope, nous distinguons dans ce cas les différentes composantes par ε_{\perp} et $\varepsilon_{//}$. Pour les matériaux isotropes, les composantes diagonales du tenseur sont égales, la constante diélectrique est alors la valeur d'une composante diagonale.

Le spectre de la constante diélectrique, qui dépend donc de la fréquence par l'intermédiaire de $\chi^{(1)}(-\omega, \omega)$ renseigne sur le pouvoir isolant d'un matériau en présence d'un champ oscillant. Les applications en électronique sont évidentes pour la conception des condensateurs et donc en micro-électronique pour l'amélioration des circuits, en électrotechnique pour la conception d'isolants et de câbles électriques adaptés aux besoins.

Les autres propriétés électriques macroscopiques auxquelles les physiciens s'attachent sont nombreuses. Ils sont capables de déterminer les comportements des matériaux sous l'effet d'un champ statique ou dynamique, y compris d'ondes électromagnétiques ou d'un faisceau d'électrons. En voici quelques-unes :

- L'indice de réfraction, défini par la relation

$$n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} + ik(\omega) \quad (3.8)$$

Comporte une partie réelle qui est l'indice de réfraction classique et une partie imaginaire appelée coefficient d'extinction. L'indice de réfraction, pour une longueur d'onde donnée, est aussi le rapport entre la vitesse de phase de la lumière dans le milieu et la vitesse de phase de la lumière dans le vide, pour cette longueur d'onde. Sa dérivée par rapport à ω indique le pouvoir dispersif d'un matériau dans une plage de longueurs d'onde. Par exemple dans le domaine du visible, il peut servir à apprécier les effets d'aberration chromatique, son contrôle aide à concevoir des optiques (lunettes, lentilles, télescopes) toujours plus performantes tout en étant plus légères. Lorsque plusieurs constantes diélectriques existent pour un même matériau selon la direction, le matériau possède plusieurs indices de réfraction, on parle alors de biréfringence. Ce phénomène s'observe par exemple dans des cristaux non-centrosymétriques, comme la variété α du quartz, qui présentent deux indices :

$$\begin{aligned} n_1(\omega) &= \sqrt{\varepsilon_1(\omega)} \\ n_2(\omega) &= \sqrt{\varepsilon_2(\omega)} \end{aligned} \quad (3.9)$$

- La réflectivité, dépend de la constante diélectrique

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right| \quad (3.10)$$

Qui indique la quantité de rayonnement réfléchi et dont le contrôle permet de concevoir des films protecteurs ou des matériaux à basse réflexion électromagnétique, très convoités pour les enjeux de furtivité, ou au contraire fabriquer des surfaces plus réfléchissantes afin de concentrer ou diriger les ondes (paraboles des radio-télescopes, panneaux solaires, miroirs pour des utilisations spécifiques, etc).

3.4.2. Modélisation

Dans ce paragraphe, nous rappellerons tout d'abord les méthodes les plus courantes de la mécanique quantique permettant de traiter les systèmes moléculaires et cristallins. Nous détaillerons ensuite les méthodes développées qui constituent le fond de nos travaux de recherche.

3.4.2.1. Les différentes méthodes

Pour le traitement des systèmes moléculaires cristallins, nous distinguons deux grandes familles de méthodes :

- les méthodes couplées (CP pour Coupled-Perturbed), dans lesquelles la perturbation est prise en compte au coeur de la modélisation (couplage des équations) et pour lesquelles la fonction d'onde de l'état fondamental du système est relaxée sous la contrainte, donc modifiée in fine ;
- les méthodes non-couplées (UC pour UnCoupled), où la perturbation est traitée a posteriori du calcul de la fonction d'onde de l'état fondamental du système. Les états excités sont alors construits à partir de l'état fondamental en utilisant certaines approximations.

3.4.2.2. Rappels pour les molécules

L'étude quantique de molécules non perturbées, par la méthode LCAO-SCF, peut être effectuée à différents niveaux, parmi lesquels :

- Hartree-Fock (HF), il s'agit d'un calcul ab initio dans lequel les intégrales mono et bi-électroniques sont calculées, mais où la corrélation électronique n'est pas bien traduite.
- Kohn-Sham (KS), où la corrélation électronique est améliorée par rapport au niveau précédent et dépend de la densité électronique (fonctionnelle de la densité, DFT) au travers de paramètres et de certaines approximations selon les fonctionnelles utilisées [43].
- Interaction de Configurations (CI pour Configurations Interaction), dans laquelle l'état fondamental et les états excités sont combinés linéairement pour obtenir des états fondamentaux et excités plus proches de la réalité, en terme de caractère de liaison et

d'énergie. Cette étape post-HF, assez lourde à mettre en oeuvre donc réservée à de petits systèmes électroniques, implique le choix d'un espace actif d'états (aussi appelés déterminants en référence au déterminant de Slater) sur lesquels la nouvelle fonction d'onde se développe. Des contraintes de spin (multiplicité) et d'excitation (mono-, di-...) peuvent être choisies. La fonction d'onde obtenue est dite multi-déterminantale, par opposition aux fonctions d'onde mono-déterminantales obtenues par HF ou KS.

- Coupled Clusters (CC), différent de l'IC par le mode de sélection des déterminants donnant ainsi des espaces actifs d'une autre nature [44]. Cette méthode aussi reste limitée à de petites molécules.

Pour l'étude des molécules perturbées par un champ électrique, les niveaux de calcul précédents peuvent être mis en oeuvre par l'ajout d'un terme perturbatif \hat{H}_1 dans le hamiltonien \hat{H} du système

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (3.11)$$

Conduisant alors à des méthodes CP. Parmi celles-ci, la méthode du champ fini (FF pour Finite Field) où la perturbation \hat{H}_1 intègre le champ électrique fini (statique). On distingue les niveaux HF et KS par CPHF et CPKS respectivement. Pour le traitement de champs électriques oscillants, il est nécessaire de prendre en compte la dépendance de la perturbation par rapport au temps aux travers de méthodes TD (Time Dependent) [36,45] : TDHF, TDKS.

3.4.2.3. Rappels pour les solides cristallins

Lorsque le système étudié présente au moins une dimension infinie (polymères 1D, surfaces 2D, cristaux 3D), le passage par l'espace réciproque reste la meilleure des solutions. Par la méthode LCAO-SCF, il est possible d'obtenir des fonctions d'onde mono-déterminantales aux niveaux HF et KS. Chez les physiciens, le niveau KS reste majoritairement utilisé, avec des fonctions d'onde construites sur des bases d'ondes planes (PW pour Plane Waves) mieux adaptées à la description d'électrons délocalisés que les bases d'orbitales atomiques employées par les chimistes. Les systèmes conducteurs, dont les métaux, sont alors mieux modélisés par ces méthodes.

La prise en considération d'une perturbation électrique dans les solides cristallins suit les mêmes chemins qu'en traitement moléculaire. La méthode couplée Finite Field est tout à fait réalisable, comme nous la développerons dans la suite, ouvrant ainsi des voies de recherches

nouvelles et variées. Les propriétés électriques, linéaires et non-linéaires, peuvent être atteintes par ce biais.

La méthode non-couplée SOS (Sum Over States), dans laquelle les fonctions propres de \hat{H}_0 sont utilisés dans la perturbation, est largement utilisée en état solide pour les propriétés dynamiques comme nous allons le détailler ci-dessous.

3.4.2.4. Méthode UCHF(KS)

Il s'agit de la méthode Sum Over States (SOS) qui dérive de la théorie de perturbation dépendante du temps dans laquelle les interactions entre les champs dynamiques (de fréquence ω_i) et le système (possédant des énergies d'excitation $\omega_{mg} = \omega_m - \omega_g$) se traduisent par une somme de tous les états excités $|m\rangle$ de termes résonant dépendant des combinaisons ω_i et ω_{mg} et des moments de transition entre les états $|g\rangle$ (fondamental) et $|m\rangle$.

L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité de prise en compte des fréquences des champs appliqués, (sans pour autant leur définir une amplitude particulière). Chaque composante d'un tenseur peut être calculée indépendamment des autres, simplement en choisissant convenablement les opérateurs des moments de transitions du numérateur. L'obtention de spectres est donc réalisable par cette méthode.

3.4.2.5. Calcul des susceptibilités linéaire

Nous pouvons alors considérer la susceptibilité macroscopique comme une somme pondérée de la susceptibilité microscopique [41],

$$\chi^{(1)}(-\omega, \omega) = \frac{1}{V_m} \sum_{k \in \text{BZ}} \Omega(\vec{k}) a^k(-\omega, \omega) \quad (3.12)$$

Où a^k est la polarisabilité électronique ou polarisabilité optique ayant pour composante générique

$$\alpha_{ij}^k(-\omega, \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{m \neq g} \left\{ \frac{\langle g|i|m\rangle \langle m|j|g\rangle}{(\Omega_{mg} - \omega)} + \frac{\langle g|j|m\rangle \langle m|i|g\rangle}{(\Omega_{mg}^* - \omega)} \right\} \quad (3.13)$$

Où i et j peuvent être x, y ou z.

La partie irréductible de la première zone de Brillouin (IBZ) qui est considérée, ce qui implique que chaque k sera associé à un certain poids géométrique fractionnaire $\Omega(\vec{k})$ selon son emplacement dans la zone irréductible, avec :

$$\sum_{k \in IBZ} \Omega(\vec{k}) = 1 \quad (3.14)$$

Et V_m est le volume d'une maille élémentaire.

3.4.2.6. Le traitement des résonances

Nous avons dit que la méthode SOS consistait à calculer une somme de termes résonants. Ces termes comprennent des dénominateurs qui dépendent des différences entre énergies de transition et énergies des champs appliqués. Ceux-ci peuvent tendre vers zéro lorsque la fréquence d'un champ ω s'accorde à une fréquence d'excitation ω_{mg} . Un phénomène de résonance apparaît pour chaque pôle de ce type et la susceptibilité en question "explose" (tend vers l'infini). Afin de nous préserver de ce désagrément mathématique, on utilise une astuce mathématique en introduisant un paramètre imaginaire dans les énergies des états excités

$$\Omega_m = \omega_m - i \frac{\gamma_m}{2} \quad (3.15)$$

Le paramètre γ_m est toujours choisi petit devant les énergies d'excitation, si bien que l'effet induit se résume à une atténuation de la résonance et à l'apparition d'une partie imaginaire ayant la forme d'une fonction lorentzienne centrée sur la fréquence de résonance et de largeur à mi-hauteur égale à γ_m . Cette pratique, qui consiste à contourner le pôle par un chemin imaginaire, est plus connue sous le nom d'intégration de Cauchy dans le plan complexe. Si, à l'origine, cet artifice mathématique semble dénué de sens physique réel, il est tout de même possible d'en donner une représentation : γ_m ayant la dimension d'une fréquence, et $\tau = \frac{1}{\gamma_m}$ ayant la dimension d'un temps, nous pouvons associer τ au temps de vie radiatif de l'état excité $|m\rangle$, non-infini. Le paramètre γ_m provient donc de l'intégration sur le temps de la perturbation dépendante du temps, interaction entre photon et système électronique. Seul l'état fondamental g est infiniment stable, soit

$$\tau_g = +\infty \Leftrightarrow \gamma_g = 0 \quad (3.16)$$

Ainsi, l'énergie de transition entre $|g\rangle$ et $|m\rangle$ s'écrit

$$\Omega_m - \Omega_g = \left(\omega_m - i \frac{\gamma_m}{2} \right) - \omega_g \quad (3.17)$$

Ou encore :

$$\Omega_{mg} = \omega_{mg} - i \frac{\gamma_m}{2} \quad (3.18)$$

Pour simplifier, nous considérerons un γ identique pour tous les états excités.

Comme nous le verrons par la suite, il sera utile de distinguer la partie réelle de la partie imaginaire. Pour ce faire, nous utiliserons les notations suivantes :

$$\chi^{(n)} = \chi'^{(n)} + i\chi''^{(n)} \Leftrightarrow \begin{cases} \chi'^{(n)} = \text{Re}(\chi^{(n)}) \\ \chi''^{(n)} = \text{Im}(\chi^{(n)}) \end{cases} \quad (3.19)$$

L'introduction de Γ par un terme imaginaire ayant pour effet d'atténuer les résonances dues aux pôles réels, nous pouvons aussi comparer son action à la viscosité introduite dans des équations de mécanique des fluides. Les phénomènes de résonances électriques, mécaniques et même d'autres domaines, se ressemblent beaucoup du point de vue de la formulation mathématique. Nous y retrouvons les parties réelles et imaginaires, les comportements linéaires et non-linéaires, etc. La partie imaginaire est souvent qualifiée de terme de perte, puisque son existence a pour effet d'atténuer les résonances en dissipant une partie de l'énergie dans le matériau, qui n'est pas restituée intégralement. La partie réelle correspond quant à elle à la partie d'énergie restituée. Nous avons l'occasion de visualiser les spectres des parties réelle $\chi'^{(n)}$ et imaginaire $\chi''^{(n)}$ pour en tirer des informations. Nous pouvons, par exemple, considérer la propriété complexe $\chi^{(n)}$ sous son écriture polaire

$$\chi^{(n)} = \chi^{R(n)} \exp(i\chi^{\theta(n)}) \Leftrightarrow \begin{cases} \chi^{R(n)} = \sqrt{(\chi'^{(n)})^2 + (\chi''^{(n)})^2} = |\chi^{(n)}| \\ \chi^{\theta(n)} = \arctan\left(\frac{\chi'^{(n)}}{\chi''^{(n)}}\right) \end{cases} \quad (3.20)$$

Et ainsi tirer des informations des spectres de sa norme $\chi^{R(n)}$ et sa phase $\chi^{\theta(n)}$. Par exemple, lors d'une résonance, nous savons que le déphasage qui apparaît entre la perturbation et la réaction du système est de 4π (quadrature de phase).

Un autre mode de représentation souvent rencontré dans la littérature de physique expérimentale consiste à tracer la partie imaginaire en fonction de la partie réelle

$$\chi''^{(n)} = f(\chi'^{(n)}) \quad (3.21)$$

Où la dépendance en fonction de la fréquence n'est plus explicite, pouvant apporter des difficultés d'interprétation de prime abord. Ce mode de représentation porte le nom de diagramme de Cole-Cole [46]. Des informations complémentaires à propos des résonances peuvent être extraites par ce biais de manière plus visuelle que par les représentations spectrales habituelles.

3.4.2.7. Détermination de la fonction diélectrique par le code Crystal

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. A cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », SCF), le calcul des valeurs propres des énergies et des fonctions propres correspondantes est effectué pour un très grand nombre de points k.

Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans le code Crystal pour le calcul de la fonction diélectrique en nous aidant de la Figure 3.6.

La partie principale du programme réalise les calculs d'intégrales, des moments et énergies de transition à l'aide des informations issues du logiciel CRYSTAL. Ces calculs préliminaires sont réalisés en fonction de quelques options au choix de l'utilisateur : sélection des orbitales occupées, virtuelles, correction du gap si nécessaire seuil de tolérance des intégrales... Les données nécessaires pour la suite (moments et énergies de transition) sont stockées dans un même fichier principal.

Viennent ensuite les différentes routines de calcul des susceptibilités qui utilisent ce fichier. L'utilisateur choisit les propriétés à calculer, de manière indépendante. Pour chacune de ces propriétés, un mode de chargement particulier est associé, définissant les plages de fréquences, les effets souhaités, les unités préférées, etc. Une option restart permet de calculer les propriétés à partir d'un fichier principal déjà créé, économisant ainsi le temps des calculs préliminaires.

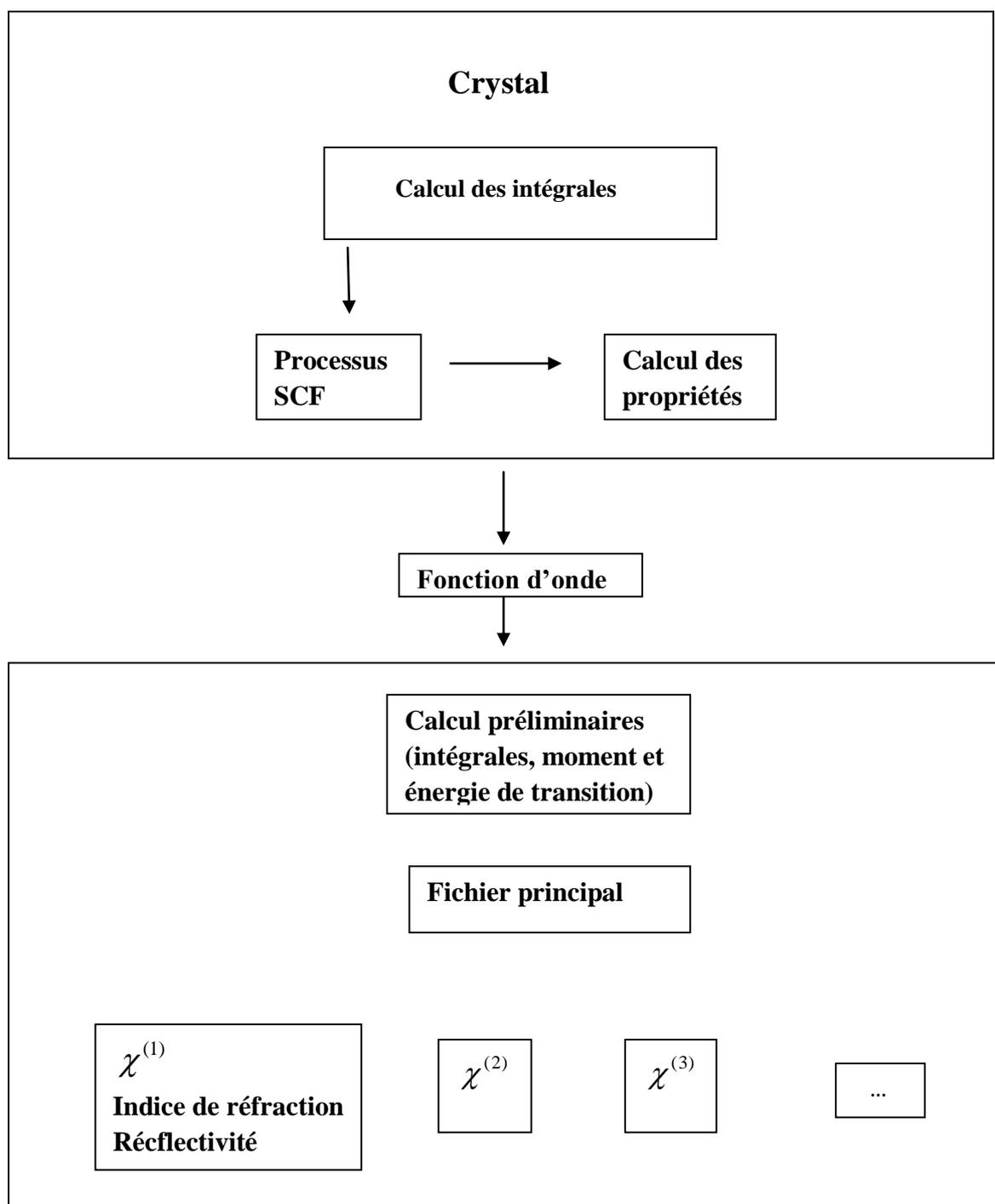


Figure 3.6 : Synoptique de la chaîne de calcul CRYSTAL

3.4.2.8. Calcul de la fonction diélectrique par la méthode couplée

Deux composés ont été étudiés pour le calcul de la fonction diélectrique par la méthode CPHF(KS) programmée dans le logiciel CRYSTAL : ZnS et ZnSe. Ce système du type cubique faces centrées, la géométrie utilisée est la géométrie expérimentale. De plus, nous avons réalisé nos calculs aux niveaux HF et DFT. Pour la DFT, nous avons choisi un hamiltonien de type LDA qui semble bien adapté à l'étude de ce système cristallin.

Pour décrire le comportement de ce système sous excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ afin de caractériser toutes ces propriétés optiques. Pour déceler toutes les transitions optiques possibles. Nous avons utilisé une gamme d'énergie allant de 0 à 25 eV et le paramètre d'amortissement $\gamma = 5.10^{-7}$ eV identique pour tous les états excités.

3.4.2.8.1. Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et indice de réfraction

La variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés ZnS et ZnSe est représentée sur les figures 3.7 et 3.8. La structure montre un pic d'intensité élevé autour de 2.72 eV pour ZnS et 2.17 pour ZnSe. La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule pour des énergies de 3.4 eV pour ZnS et 3 eV pour ZnSe. Les pics principaux sont suivis par une structure oscillante autour de zéro puis le spectre devient négatif, un minimum suivi par une lente progression vers zéro au environ de 16 eV. Le pic ayant l'intensité la plus élevée représente le gap de 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. La partie imaginaire de la fonction diélectrique reflète l'absorption du matériau. Le tableau 2 contient les valeurs statiques de l'indice de réfraction n , de la constante diélectrique ϵ et de la susceptibilité linéaire χ comparées à d'autres travaux théoriques et expérimentaux. Pour notre calcul, nous avons tenu compte des contributions vibrationnelles au constant diélectrique statique. On constate que nos résultats de calculs s'approchent des résultats d'autres études théoriques et expérimentales représentés dans le tableau 2.

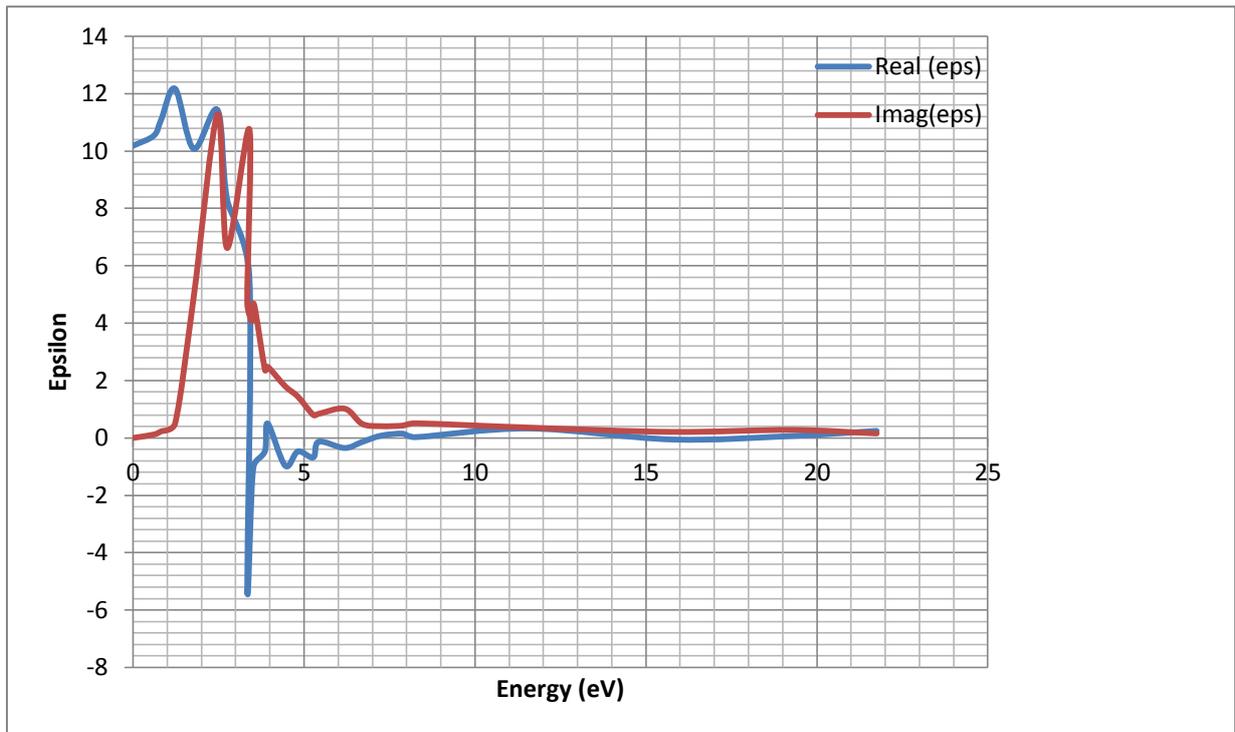


Figure3.7. Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie pour le composé ZnS.

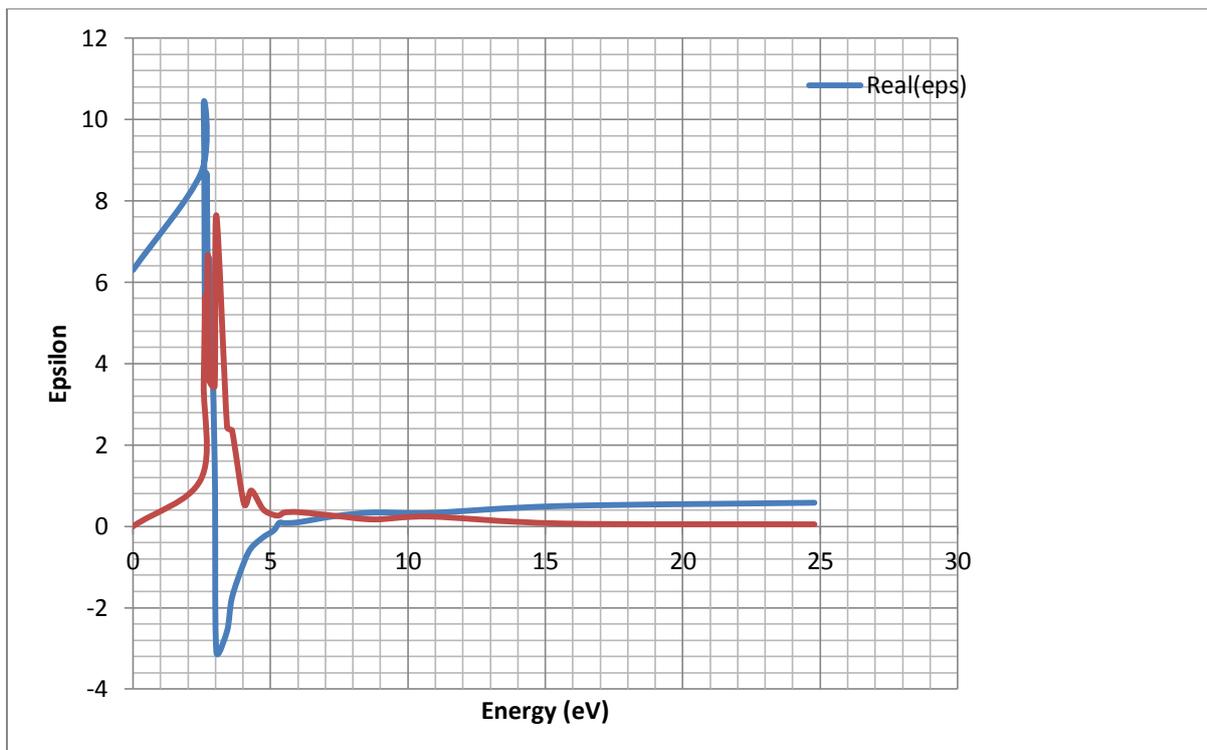


Figure3.8. Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie pour le composé ZnSe.

Zns	paramètres	ϵ	n	χ
	Notre travail	10,18	3,19	11,18
	Expérience [48,49]	8,9	2,98	10,1
	Autres travaux [47]	7,9	2,82	8,9
Znse	paramètres	ϵ	n	χ
	Notre travail	6,3	2,5	7,3
	Expérience [48,49]	7,9	2.81	8,9
	Autres travaux [47]	6,49	2,54	7,49

Tableau 2 : Valeurs statiques de la constante diélectrique, de l'indice de réfraction n et de la susceptibilité linéaire χ , des composés ZnS et ZnSe comparées à d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

3.2.3.8.2. Spectre de réflectivité

Les spectres de réflectivité sont représentés sur la figure 3.10 et 3.11. Ces matériaux sont réfléchissants dans la gamme d'énergie 0 -20 eV. A partir de cette énergie, on remarque que la réflectivité devient presque nulle. Les valeurs maximales de la réflectivité obtenue pour ces composés sont approximativement égales à 80 %, cette valeur concorde bien avec celle [49]. Ces matériaux sont moins réfléchissants aux basses énergies, par contre ils sont plus réfléchissants dans la région de l'ultra violet.

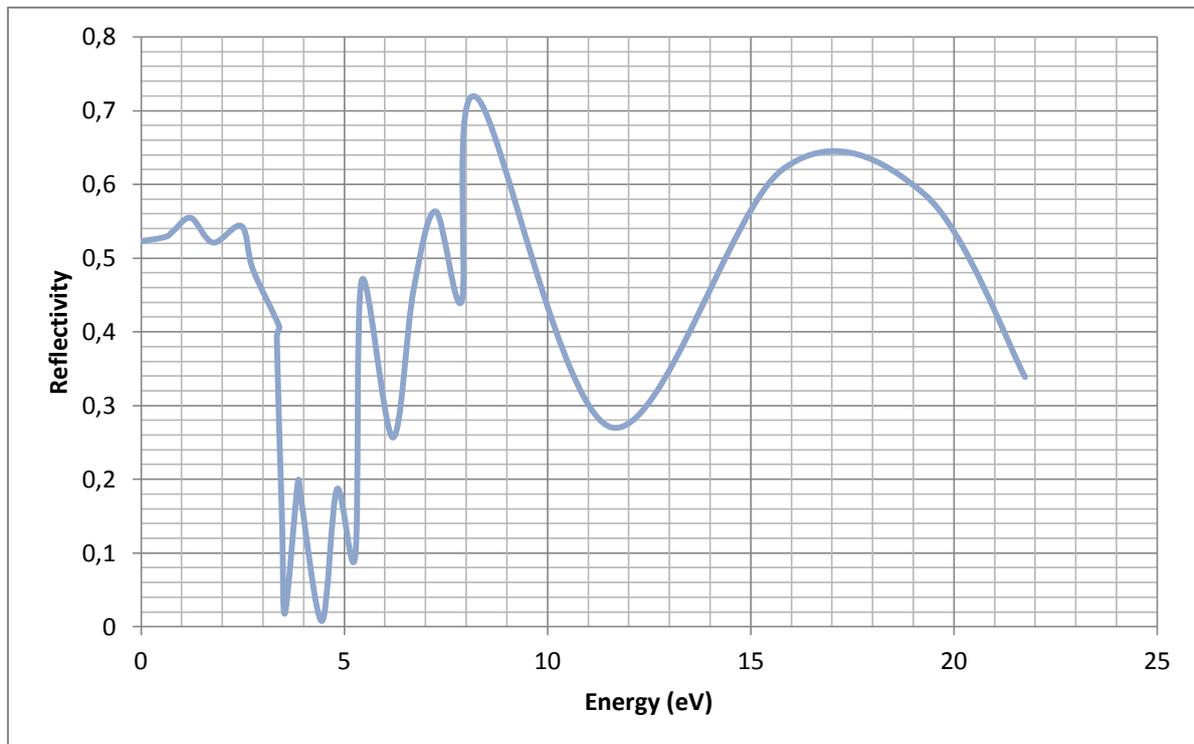


Figure3.9.Spectre de réflectivité en fonction de l'énergie pour le composé ZnS

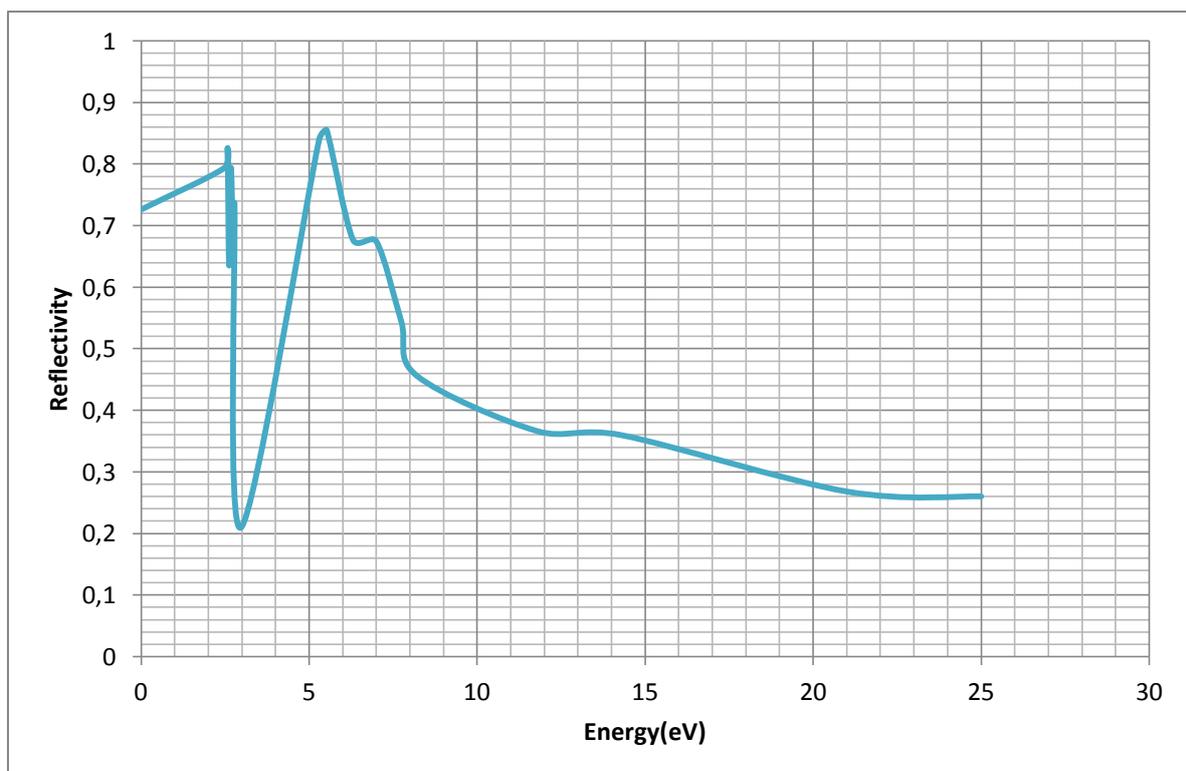


Figure 3.10: Spectre de réflectivité en fonction de l'énergie pour le composé ZnSe.

Table des Figures

Figure 1.1 : Construction de la maille de Wigner-Seitz : a) On trace toutes les directions d'un nœud avec tous ses voisins b) On en déduit les plans médiateurs correspondant à ces directions c) Le plus petit volume enfermé par ces plans est la maille de WIGNER-SEITZ.

Figure 2.1. Détail d'un cycle SCF dans le programme CRYSTAL.

Figure 3.1 : Structures cristallographiques des semi-conducteurs II-VI (a) Zinc blende à gauche, (b) wurtzite.

Figure 3.2 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrée.

Figure 3.3 : Energie de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre de maille à 300°K de différents semi-conducteurs.

Figure 3.4 : Structures de bandes de ZnS calculées par la LDA.

Figure 3.5 : Structures de bandes de ZnSe calculées par la LDA.

Figure 3.6 : Synoptique de la chaîne de calcul CRYSTAL

Figure 3.7: Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique ϵ en fonction de l'énergie des composées binaire ZnS.

Figure 3.8: Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique ϵ en fonction de l'énergie des composées binaire ZnSe.

Figure 3.9 : Spectre de réflectivité en fonction de l'énergie pour le composé ZnS

Figure 3.10: Spectre de réflectivité en fonction de l'énergie pour le composé ZnSe.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Gaps direct pour dans la phase zinc blende, en comparaison avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales disponibles.

Tableau 2 : Valeurs statiques du constant diélectrique, de l'indice de réfraction n et de la susceptibilité linéaire χ , comparées à d'autres travaux théoriques et expérimentaux de composé ZnS.

Tableau 3: Valeurs statiques du constant diélectrique, de l'indice de réfraction n et de la susceptibilité linéaire χ , comparées à d'autres travaux théoriques et expérimentaux de compos ZnSe.

Conclusion générale

Durant ce travail, nous avons développé différentes méthodes en vue d'obtenir des informations toujours plus utiles sur les structures cristallines. La méthode couplée, d'une part, tenant compte de la perturbation électrique au sein même du hamiltonien, nous ouvre des voies exceptionnelles et très variées. La relaxation des orbitales cristallines serait une étape importante pour l'amélioration des résultats. Cette relaxation sous la contrainte d'un champ électrique est désormais réalisable et facilement utilisable. Nous avons prouvé la validité du modèle théorique mis en jeu et sa transcription en code informatique dans le logiciel CRYSTAL. Les résultats convergent exactement vers les mêmes valeurs et indiquent une très bonne prédiction des données expérimentales dans les cas étudiés, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA).

Cette méthode couplée, alliée à la puissance du logiciel CRYSTAL par sa description localisée des atomes et son traitement de la symétrie translationnelle, a été utilisée pour étudier les propriétés d'optiques linéaires et non-linéaires induites par un champ statique.

La méthode non-couplée Sum Over States, d'autre part, nous offre tous les phénomènes dynamiques de susceptibilités électriques. Sous l'approximation des orbitales gelées, cette méthode nous renseigne sur l'évolution en fréquence des propriétés linéaires que nous avons étudié à savoir, la polarisabilité, la constante diélectrique complexe, l'indice de réfraction complexe, la réflectance (ou réflectivité) d'une surface.

Finalement, grâce à ces méthodes de calcul, nous avons pu déterminer un ensemble de propriétés intéressantes concernant les matériaux binaires ZnS et ZnSe de la famille semi-conducteur II-VI. Les résultats obtenus nous paraissent très satisfaisant et nous stimulent à étendre notre champ d'investigation vers des alliages plus complexes tels que les composés ternaires, et quaternaires à base de zinc.

ANNEXE : Bases atomiques

ZnX (X=Se,S) (www .Crystal .unito .it)

Zn	S	Se
30 14	16 10	34 15
0 0 8 2.0 1.0	0 0 7 2.0 1.0	0 0 8 2.0 1.0
405924.31028 0.00022442017483	60700.928104 0.00054695944225	531071.66696 0.00024108973168
60846.955735 0.00174020866260	9102.6106854 0.00422972245570	79603.044117 0.00186964314410
13847.343092 0.00905133395650	2071.4166009 0.02174782415900	18115.844240 0.00972716165360
3919.6158551 0.03681734144500	586.02476821 0.08510005358900	5127.8923194 0.03960479303100
1276.3594167 0.12004850256000	190.55395021 0.24799128459000	1669.9130839 0.12948855136000
458.67254435 0.28576057621000	67.630384260 0.46703640406000	600.57534527 0.30959437289000
178.28725246 0.41087462062000	25.127306905 0.36434587550000	233.70021247 0.45115769216000
70.612192837 0.21816962456000	0 0 3 2.0 1.0	92.672443932 0.24579189033000
0 0 4 2.0 1.0	112.57463010 0.02167004024000	0 0 4 2.0 1.0
443.88077950 -0.02493427498400	34.795554217 0.09360230176000	571.57513675 -0.02689570788100
137.55875267 -0.11817955766000	6.5115556215 -0.26068001422000	177.63686375 -0.12670989353000
22.268083479 0.55367318468000	0 0 2 2.0 1.0	29.517767052 0.57699001719000
9.5217310606 0.52628934936000	3.2399032261 1.28420894350000	12.824399795 0.56369075408000
0 0 2 2.0 1.0	1.5477160881 0.66036416584000	0 0 2 2.0 1.0
14.874114065 -0.22929955254000	0 0 1 0.0 1.0	19.848235841 -0.25132415534000
2.4647517612 0.71135484742000	0.2887335200 1.00000000000000	3.4744018486 0.72905416980000
0 0 1 2.0 1.0	0 0 1 0.0 1.0	0 0 1 2.0 1.0
1.0113272200 1.00000000000000	0.1153457200 1.00000000000000	1.1988909800 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	0 2 5 6.0 1.0	0 0 1 0.0 1.0
0.322980200 1.00000000000000	564.36716027 0.00247967963170	0.2102537200 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0	133.42624379 0.01967793025000	0 0 1 0.0 1.0
0.1016731100 1.00000000000000	42.468271189 0.08998000825800	0.1000000000 1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0	15.616527580 0.25705880575000	0 2 6 6.0 1.0
2205.3508534 0.00233562404480	6.1093988469 0.43515167292000	2815.3500566 0.00255690268540
522.35300699 0.01903102263400	0 2 1 4.0 1.0	666.92558298 0.02087402690100
167.73055542 0.08995575867500	2.0359436000 1.00000000000000	214.34213188 0.09877209625000
62.670045373 0.26113248631000	0 2 1 0.0 1.0	80.246687942 0.28471821221000
25.109749456 0.42348448173000	0.3337928300 1.00000000000000	32.251081288 0.45003584934000
10.225142681 0.24618926885000	0 2 1 0.0 1.0	13.106432562 0.24416091055000
0 2 3 6.0 1.0	0.1155009100 1.00000000000000	0 2 4 6.0 1.0
40.713442521 -0.03002966759200	0 3 1 0.0 1.0	53.366108516 -0.02155845627300
5.6247090696 0.55575254864000	0.5207010100 1.00000000000000	8.1827777195 0.32662310638000
2.2279949116 0.95581013442000		3.6239945672 0.57740499319000
0 2 1 0.0 1.0		1.6341591401 0.34301320826000
1.1601141800 1.00000000000000		0 2 1 4.0 1.0
0 2 1 0.0 1.0		0.9841832000 1.00000000000000
0.2624550000 1.00000000000000		0 2 1 0.0 1.0
0 3 4 10.0 1.0		0.4396626900 1.00000000000000
88.554315311 0.01272817001500		0 2 1 0.0 1.0
25.721525557 0.07939449984300		0.1000000000 1.00000000000000
9.1278367624 0.24491506805000		0 3 5 10.0 1.0
3.4312364064 0.40390526479000		151.82910279 0.00939702769880
0 3 1 0.0 1.0		44.839992523 0.06408650399100
1.1861283200 1.00000000000000		16.328999510 0.21834238004000
0 3 1 0.0 1.0		6.4305057612 0.40314789649000
0.4308920600 1.00000000000000		2.5048025169 0.41966491490000
0 4 1 0.0 1.0		0 3 1 0.0 1.0
2.6140000000 1.00000000000000		1.1031689800 1.00000000000000
		0 3 1 0.0 1.0
		0.4307032000 1.00000000000000
		0 3 1 0.0 1.0
		0.21535160000 1.00000000000000