

PREDICTIONS DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES ATOMES, MOLECULES, ET SEMI-CONDUCTEURS

Diola Bagayoko, Ph.D.

(Bagayoko@aol.com)

Professeur Distingué de Physique et
Directeur de l'Académie de Tombouctou
Département de Physique
Southern University and A&M College
Baton Rouge (SUBR), Louisiane, USA

Abstract

Nous rapportons des résultats inédits, sur les bandes d'énergies de certains matériaux, obtenus avec la méthode de Bagayoko, Zhao, et Williams (BZW). Les actes du premier Symposium Malien des Sciences Appliquées, en 2000, contiennent une description détaillée de la méthode BZW, en français. Des références citées ci-dessous décrivent la méthode en anglais. La méthode a résolu un problème qui date du début du 20^{ème} siècle. Une motivation pour cet article consiste à encourager des collègues africains à utiliser la méthode pour se placer à la frontière de la description quantique des propriétés électroniques des atomes, molécules, et solides, avec une capacité de prédire les dites propriétés, à commencer par les fossés d'énergie ou de bandes.

We report new results, on energies bands of some materials, obtained with the Bagayoko, Zhao, and Williams (BZW) method. The Proceedings of the first Malian Symposium of Applied Sciences (MSAS), in 2000, contain a detailed description of the BZW method in French. References cited below (1-11) describe the method in English. The method has resolved a problem dating from the beginning of the 20th Century. One motivation for this article consists of encouraging some African colleagues to utilize the method in order to place themselves at the forefront of the quantum mechanical description of electronic properties of atoms, molecules, and solids, with a capacity of predicting these properties, beginning with energy gaps and band gaps.

Introduction

Les Actes du Symposium Malien des Sciences Appliquées de 2000 donnent une description détaillée de la méthode de Bagayoko, Zhao, et Williams. Le problème résolu par la méthode consistait, durant la plupart du 20^{ème} siècle, d'un désaccord flagrant entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées de la hauteur ou de l'épaisseur des bandes interdites des semi-conducteurs. Cette hauteur, pour un système donné, consiste en la différence entre le niveau vide le plus bas et le niveau occupé le plus élevé ; nous l'appelons le fossé d'énergie (pour les atomes, molécules, et autres systèmes finis) ou fossé de bande pour les semi-conducteurs et les isolants. Ce problème, pendant un siècle, a empêché la théorie (i.e., les calculs quantiques) de bien informer et de guider la conception et la fabrication d'instruments et d'appareils électroniques de tout genre. En effet, pour toute application d'un atome, d'une molécule, ou d'un semi-conducteur, le fossé d'énergie ou de bande est très souvent incontournable. Par exemple, l'absorption d'une radiation électromagnétique par un semi-conducteur demande que l'énergie de la radiation soit égale ou plus grande que le fossé de

bande. Ceci explique pourquoi plusieurs semi-conducteurs sont transparents pour les longueurs d'onde de la partie visible du spectre électromagnétique.

L'importance des résultats de la méthode BZW est soulignée par la multitude de techniques, méthodes, et théories qui ont été introduites en vain, particulièrement de 1960 à 2000, pour résoudre le problème précité, c. à d. que les résultats théoriques étaient de 30 à 50% plus petits que les valeurs mesurées pour les semi-conducteurs et les isolants. Naturellement, le même problème existait pour les fossés d'énergies des atomes et molécules. En 1998, l'un des inventeurs de la théorie de la fonctionnelle de la densité, Dr. Walter Kohn, et celui qui a développé le logiciel Gaussian ont reçu le Prix Nobel de Chimie. Dans son discours à la cérémonie du prix Nobel, Dr Kohn n'a pas manqué de souligner le problème épineux qu'est la sous-estimation grossière, par la théorie, des valeurs mesurées des fossés d'énergie. A l'exception de l'étude théorique de matériaux qui sont clairement des métaux, la méthode BZW s'avère incontournable pour tout calcul qui emploie la procédure variationnelle du type de Rayleigh-Ritz et la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA ou LCAO en anglais). La méthode, naturellement, s'applique aux calculs des niveaux d'énergie nucléaire dans le modèle des couches. D'ailleurs, la méthode pourvoit le mécanisme théorique pour explorer les possibilités pour un *graser* (l'équivalent du laser pour la radiation gamma).

Dans ce qui suit, nous présentons de nouveaux résultats obtenus par la méthode BZW, après avoir noté des exemples de désaccord entre la théorie et l'expérience – pour les calculs qui n'ont pas utilisé la méthode BZW.

Illustrations du Problème

Table 1. Exemples de désaccord entre les résultats (a) théoriques et (b) expérimentaux.

Expérience (Experiment): **Exp**; Théorie (Theory): **LDA**: Local Density Approximation, **GW**: Green Function and Screened Coulomb Approximation; **HF**: Hartree Fock Method. Notez bien que les valeurs mesurées du fossé de bande de l'oxide de zinc (3,44 eV à basses températures) sont beaucoup plus grandes que les résultats théoriques obtenus sans utiliser la méthode BZW. Source: Actes de 2005 de la Société Nationale des Physiciens Noirs (www.nsbp.org, USA).

EXP1	EXP2	LDA1	LDA2	LDA3	LDA4	GW1
3,44 eV	3,30 eV	0,78 eV	1,15eV	2,26 eV	0,77 eV	2,44 eV
Low T	Room T	0 T	0 T	0 T	0 T	0 T

Table 2. Exemples de désaccord entre les résultats (a) théoriques et (b) expérimentaux.

Valeurs mesurées (voir groupes 1 et 2) et valeurs calculées du fossé de bande du nitrure d'indium (InN) dans le réseau hexagonal (i.e., wurtzite). Prière de noter que LDA-PP et GGA-PP (sans la méthode BZW), avec les fossés négatifs, prédisent un métal au lieu d'un semi-conducteur! Prière de noter également le désaccord entre les deux groupes expérimentaux. Source: “*Density Functional Band Gap of Wurtzite InN.*” Diola Bagayoko and Lashounda Franklin, Journal of Applied Physics, 97, 123708, 2005.

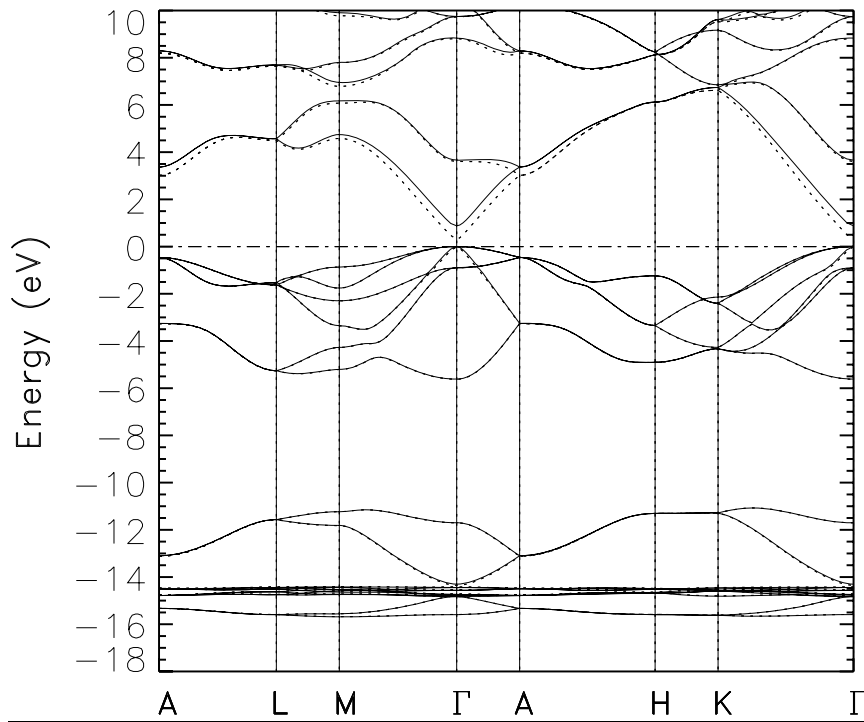
EXP - 1	EXP - 2	LDA - PP	LDA-FLMTO	GGA-PP	GWA
1,9 à 2,0 eV	0,7 à 1,0 eV	-0,4 à -0,2 eV	0,2 à 0,43 eV	-0,37 eV	0,74 & 0,5 eV
Low T	Low T	0 T	0 T	0 T	0 T

Des Nouveaux Résultats de la Méthode BZW

Les nouveaux résultats de la méthode BZW comprennent les solutions des problèmes illustrés dans les tables ci-dessus. En effet, dans les sources indiquées pour les données dans ces tables, Bagayoko et collaborateurs ont rapporté des fossés d'énergies pour l'oxide de zinc (ZnO) et pour InN qui sont en accord avec l'expérience. Dans le cas de InN, notre résultat de 0.88 eV est en accord avec le group 2 d'expérience. Nous avons trouvé une valeur de 3.28 eV pour ZnO, bien en accord avec l'expérience et plus du double de la plupart des autres valeurs théoriques obtenues sans la méthode BZW. La table suivante montre d'autres résultats de la méthode BZW pour InN, dans les réseaux wurtzite et cubique.

Band Gaps (Fossés de Bande)		
	Calculated	Experiment
Wurtzite (w-InN), LDA-BZW a = 3,544 Å, c = 5,718 Å, u = 0,3790	0,88 eV	0,7-1,0 eV As per Exp. Group 2
Wurtzite (w-InN), GGA-BZW a = 3,544 Å, c = 5,718 Å, u = 0,3790	0,81 eV	
Zinc Blende (c-InN), LDA-BZW a = 5,017 Å (Equilibrium)	0,65 eV	Not Available
Zinc Blende (c-InN), LDA-BZW a = 4,98 Å (Experimental)	0,74 eV	Not Available
Effective Mass (Masse Effective)		
	Directions	Experiment
Wurtzite (w-InN), LDA-BZW a = 3,544 Å, c = 5,718 Å, u = 0,3790	$\Gamma - M$ 0,088 mo	0,07 estimated with a band gap of 0,7 eV
	$\Gamma - A$ 0,082 mo	
	$\Gamma - K$ 0,088 mo	
Wurtzite (w-InN), GGA-BZW a = 3,544 Å, c = 5,718 Å, u = 0,3790	$\Gamma - M$ 0,081 mo	0,07 estimated with a band gap of 0,7 eV
	$\Gamma - A$ 0,077 mo	
	$\Gamma - K$ 0,082 mo	
Zinc Blende (c-InN), LDA-BZW a = 5,017 Å (Equilibrium)	$\Gamma - L$ 0,065 mo	Not Available
	$\Gamma - X$ 0,066 mo	
	$\Gamma - K$ 0,066 mo	
Zinc Blende (c-InN), LDA-BZW a = 4,98 Å (Experimental)	$\Gamma - L$ 0,076 mo	Not Available
	$\Gamma - X$ 0,073 mo	
	$\Gamma - K$ 0,073 mo	

Figure 1. Les bandes d'énergie de InN dans le réseau wurtzite, obtenues par la méthode BZW. Les courbes pleines sont les résultats de la méthode BZW. Les courbes en points sont les résultats de méthodes autres que BZW. Source : J. Appli. Phys. 97, 123708, 2005.



Conclusion

L'objectif majeur de cet article est non seulement de communiquer ces résultats inédits à nos collègues au Mali et ailleurs, mais aussi pour souligner l'unique opportunité suivante.

Les ressources nécessaires pour faire les calculs du genre décrit plus haut sont à la portée de tout département d'étude et de recherche (DER) dans un pays quelconque. Bien que nos calculs soient faits avec des ordinateurs très coûteux (environ 150 millions de francs CFA), nous avons établi qu'ils peuvent être exécutés avec les ressources minimales suivantes : *Un ordinateur personnel, coûtant approximativement 2.000.000 F CFA, des logiciels et matériels de production d'environ 1.000.000 F CFA, et des logiciels complexes pour les calculs et simulations ou modélisations qui ne coûtent généralement rien du tout. Le Logiciel Gaussian coûte à peu près 1,5 millions de francs CFA.*

Ainsi, avec 5 millions de francs CFA, à la portée de tout pays intéressé, un département peut faire des calculs inédits des propriétés électroniques, optiques, structurales, et autres d'atomes, de molécules, de semi-conducteurs, ainsi que de nouveaux matériaux comme les nanotubes de carbone. En particulier, tout DER de Physique, de Chimie, d'Ingénierie Electrique, ou de Biologie est supposé développer une capacité de calculs quantiques qui

s'avèrent nécessaires dans de nombreux projets de recherche. Inutile d'ajouter que les résultats de ces calculs peuvent être publiés dans les journaux les plus réputés.

Nous estimons que la formation pour l'exécution de ces calculs ne prend que quelques mois. Un seul chercheur formé en la matière peut encadrer plusieurs étudiantes (ou étudiants) de doctorat en même temps! Ajoutons que les diverses applications soulignées ci-dessous ont trait non seulement aux secteurs économiques, industriel, et autres (i.e., pharmaceutiques), mais aussi à ceux de la défense et de la sécurité ou sûreté nationales.

Enfin, nous répétons la conclusion dans les Actes de MSAS 2000 : Après avoir résolu le problème précité (la catastrophe des fossés d'énergie ou de bande), la méthode BZW a ouvert la voie pour

- **La prédiction de nouvelles molécules** (larges ou petites, inorganiques ou organiques) ;
- **La prédiction des fossés d'énergie ou de bande (band gaps) des matériaux** (pour guider la conception et la fabrication d'instruments électroniques divers--des plus simples aux plus complexes) ;
- **Une compréhension approfondie de la structure des noyaux atomiques ;**
- **L'amélioration des simulations** en fournissant des paramètres pour les formes d'énergie potentielle utilisées par les simulations de la dynamique moléculaire (DM or MD) ou de la méthode de Monte Carlo (MC) ; et
- **Un avancement fondamental de notre connaissance de la matière (nucléaire, atomique, moléculaire, et condensée)** et des limitations réelles de la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi que de celles d'autres théories qui sont supposées la corriger ou la remplacer. Avant notre travail en 1998, la théorie de la fonctionnelle de la densité était blâmée par tous pour le flagrant désaccord entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées des fossés d'énergie ou de bande.

Prière de bien réfléchir sur les implications immédiates et futures de la méthode BZW pour les industries (des semi-conducteurs, du noyau atomique, de la biotechnologie, et surtout de la nanotechnologie naissante). A l'échelle du nanomètre, les effets quantiques sont non seulement omniprésents, mais aussi ils ne sont pas négligeables !

Remerciements

Notre recherche a été financée par le Département Naval des Etats Unis D'Amérique et son Bureau de la Recherche Navale (ONR, Award No. N00014-04-1-0587), la Fondation Nationale de la Science des USA (NSF, Award No. HRD 0000272), et par la NASA (Award No. NCC 2-1344 et No. NNG 05G146G). *Mes collaborateurs sont Dr. G. L. Zhao, Mr. Troy D. Williams, et Ms. Lashonda Franklin (ces deux derniers étaient mes étudiants).*

Références

1. "Structural, Elastic, and Electronic Properties of Deformed Carbon Nanotubes under Uniaxial Strain." A. Pullen, G. L. Zhao, D. Bagayoko, and L. Yang. *Physical Review B* 71, 205410 (2005). (Mr. Pullen is a former Timbuktu Academy Scholar currently pursuing a Ph.D. in Theoretical Physics at Caltech.)
2. "Density Functional Band Gap of Wurtzite InN." Diola Bagayoko and Lashounda Franklin, *Journal of Applied Physics*, 97, 123708, 2005.
3. "Predictions of Electronic, Structural, and Elastic Properties of Cubic InN." Diola Bagayoko, Lashounda Franklin, and G. L. Zhao, *Journal of Applied Physics* 96, 4297-4301, 2004.
4. "Effective Masses of Charge Carriers in Selected Symmorphic and Nonsymmorphic Carbon Nanotubes." G. L. Zhao, D. Bagayoko, and L. Yang, *Phys. Rev. B* 69, 245416, June 2004.
5. "BZW Results for the Band Gaps of Bulk, Nanoscale, and Novel Semiconductors," Diola Bagayoko, G. L. Zhao, Saleem Hasan, Troy D. William*, Yixin Luo*, and Lashounda Torrence*, and Monika Wright** (* & ** indicate graduate and undergraduate students, respectively). *Proceedings Malian Symposium of Applied Sciences (MSAS)*, 2002.
6. "Description et Prédiction des Propriétés Electroniques des Matériaux", D. Bagayoko. *Actes du Symposium Malian des Sciences Appliquées (MSAS)*, ISBN 951-42-6403-7, Pages 131-135, 2000.
7. "Electronic Structure and Charge Transfer in 3C- and 4H-SiC," G. L. Zhao and D. Bagayoko. *The New Journal of Physics (NJP)*, 2000, UK; <http://www.iop.org/EJ/abstract/1367-2630/2/1/316> (available on the web, free of charge)
8. "Local-Density-Functional Prediction of Electronic Properties of GaN, Si, C, and RuO₂," G. L. Zhao, D. Bagayoko, and T. D. Williams. *Physical Review B* 60, 1563, 1999. This paper showed, among other things, that the charge density and the Hamiltonian (i.e., the Physics) do not change for basis sets larger than the optimal basis set. Hence, the extra lowering of some unoccupied energies, when basis sets larger than the optimal one are utilized, is apparently not the manifestation of a physical interaction in a ground state theory.
9. "Ab-initio Calculations of the Electronic Structure and Optical Properties of Ferroelectric Tetragonal BaTiO₃," Bagayoko, G. L. Zhao, J. D. Fan, and J. T. Wang, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 10, No. 25, 5645 (June, 1998). This article did not just report the correct band gap of barium titanate, but also described correctly many measured optical properties. This paper is the first one where the BZW method is described (even though not named).
10. "A Spurious Effect and LDA Prediction of the Correct Band Gap in BaTiO₃." D. Bagayoko, G. L. Zhao, and Troy D. Williams. *Bulletin, APS*, Vol. 43, No. 1, p. 846, (1998). The first announcement and presentation of the BZW method.
11. "Contraction of Gaussian Basis Sets and the Total Energy of FCC Copper," D. Bagayoko, *Inter. Jour. Quant. Chem.* 17, 527 (1983). The Rayleigh theorem is enunciated and applied in this paper in connection with the explanation of the shifts (practically rigid) of the energy bands obtained with 35 contracted Gaussian orbitals as opposed to 75 single orbitals.