

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPOULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Djilali LIABES

FACULTE DES SCIENSES EXACTES

SIDI BEL-ABBES

MEMOIRE DE MAGISTER

Présentée par

AYAD MOHAMED

Spécialité : physique

Option : Physique et chimie des matériaux

Etude par la méthode du premier principe des propriétés physiques des matériaux III-V.

Soutenu le : 2016

Devant le jury composé de :

Prof	BOUHAFS BACHIR	U .D.L - SBA -	Président
Prof	AMERI MOHAMMED	U .D.L - SBA	Encadreur
Dr	MOULAY NOUREDINE	U .D.L - SBA	Examineur

Année Universitaire : 2016/2017

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ma chère femme.

A mon adorable fils Akram Abdelillah.

A L'hommage de ma mère.

A mon père, beaux parents.

A mes frères, sœurs.

A ma famille, mes amis, mes confrères.

A tous ce qui me sont chers.

A tous ceux qui m'ont soutenue.

A toute la promotion de l'école d'doctorat physique et chimie des matériaux et les promotions de toutes les options du magistère que je remercie du fond de cœur.

Remerciements

Les travaux qui font l'objet de cette thèse sont le fruit d'une collaboration entre moi et mon encadreur Mr M.AMERI, je tiens à lui exprimer Particulièrement ma gratitude, il ma guidé mes travaux avec beaucoup de patience tout le long de la préparation de cette thèse.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude pour la clarté de son enseignement, les conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

Je remercie vivement,

Monsieur B.Bouhafs, professeur à l'Université de SIDI BELABBES, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

Je remercie vivement,

Monsieur N.Moulay, MCA à l'Université de SIDI BELABBES,

Pour l'honneur qu'il me fait d'examiner ces travaux.

A tous ceux qui m'ont aidé, par une grande collaboration ou par une tendre parole.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés physique, notamment des propriétés structurales et électroniques des matériaux III-V, on a choisis des binaires GaAs et BA et leur alliage. Pour ceci nous avons utilisé la méthode FP-LMTO (full potentiel linear muffin-tin orbital) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité locale (LDA) en employant la paramétrisation de Perdew-wang. Nous avons étudié l'effet de la composition sur les propriétés structurales tel que le paramètre d'équilibre, le module de compressibilités et les énergies des structures de bande. Nous rapportons les résultats concernant la variation des structures de la bande directe et indirecte aussi que le paramètre de courbure (bowing). En épuisant l'approche de Zunger et ces collègues, les origines microscopiques de la structure de bande du paramètre de courbure ont été détaillées et expliquées. En outre, la méthode (FP-LMTO), la dépendance de composition de l'indice de réfraction a été étudié par le modèle de Reedy et Nazeer.

Abstract

The aim of this work is to study the structural, electronic, properties of GaAs and BA and their alloy. For this, we use the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method in the framework of density-functional theory (DFT). The exchange and correlation energy is described in the local density approximation (LDA) using Perdew-wang parameterization. We have investigated the effect of composition on structural properties such as lattice constants, bulk modulus and band gap, we report the results concerning the variation of the gaps and crossover of the direct, indirect band gap and bowing. Using the approach of Zunger and coworkers, the microscopic origins of band gap bowing have been detailed and explained. In addition, to (FP-LMTO) method, the composition dependence of the refractive index was studied by Reedy and Nazeer model.

Keywords: GaAs, BA, Alloy, DFT, FP-LMTO

ملخص :

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص البنيوية، و الالكترونية، ل GaAs و BA و خلانظهم، لهذا استعملنا طريقة FP-LMTO في إطار نظرية DFT ، استعملنا تقريب كثافة الموضوع LDA بغية حساب كمون التبادل و الارتباط لقد درسنا تأثير العناصر على الخواص البنيوية مثل عناصر التوازن، كذلك حساب عامل الانضغاطة، و طاقات الفرق في البنية أعطينا نتائج الاختلاف في الفرق في البنية المباشرة و غير المباشرة و أيضا عامل الانحناء باستعمال مقارنة و زملائه المبادئ المهجرية لبنية معامل الانحناء شرحت بطريقة مفصلة و بالإضافة إلى ذلك في طريقة درسنا معامل الانكسار حسب نموذج Reedy و Nazeer.

كلمات افتتاحية : GaAs, BA , خليط , FP-LMTO, DFT.

NOMENCLATURE

Pour une meilleure compréhension du manuscrit, les notations utilisées dans ce mémoire sont listées ci-dessous :

H	Hamiltonien d'un système.
T_E	Energie cinétique des électrons.
T_n	Energie cinétique des noyaux.
V	Energie potentiel Muffin-tin.
V_{nn}	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.
V_{ee}	Energie potentielle de répulsion entre les électrons.
V_{ne}	Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
V_{eff}	Potentiel extérieur effectif.
$V_{Hartree}$	Potentiel de Hartree
V_{XC}	Potentiel d'échange et corrélation.
V_{Xa}	Potentiel local.
W	Interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal.
U_i	Répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$.
F_{H-K}	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.
Ψ	Fonction d'onde exacte d'un système à N particules.
ψ	Fonction d'onde indépendante du temps d'un système à N particules.
φ_j	Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule j (orbitale de Kohn-Scham).
ρ_{fond}	Densité électronique de l'état fondamental.
∇	Opérateur gradient $\frac{\delta}{\delta x} \vec{i} + \frac{\delta}{\delta y} \vec{j} + \frac{\delta}{\delta z} \vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).
Δ	Opérateur Laplacien $\frac{\delta^2}{\delta x^2} \vec{i} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} \vec{j} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).
θ_D	Température de Debye
N_A	Le nombre d'Avogadro.

M La masse molaire

ρ La densité

v_m La vitesse de son moyenne

Quelques constantes

h Constante de Planck : $6,626\ 18(4) \cdot 10^{-34}$ J.s $\hbar = h/2\pi$

m_e Masse d'électron : $9,109\ 53(5) \cdot 10^{-31}$ kg

e Charge élémentaire : $1,602\ 189\ (5) \cdot 10^{-19}$ Coulomb

a_0 Rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1(5) \cdot 10^{-10}$ m

c Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58(1)$ m.s⁻¹

K_b Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)

Indices et exposants

fond Relatif à l'état fondamental.

MT Muffin-Tin.

F Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.

H.K Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.

K.S Relatif à la théorie de Kohn et Sham.

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité.

LDA Approximation de la densité local.

GGA Approximation du gradient généralisé.

EQ Equilibre.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
<u>Figure I.1</u>	Structure Zinc-Blende (ZB).	06
<u>Figure I.2</u>	Première zone de Brillouin de la structure zinc blende.	06
<u>Figure I.3</u>	Structure Wurtzite (w).	06
<u>Figure I.4</u>	Structure Rocksalt(NaCl).	07
<u>Figure I.5</u>	Energie de la bande interdite de plusieurs familles de semi-conducteurs en fonction de la constante de maille.	07
<u>Figure I.6</u>	Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct.	08
<u>Figure I.7</u>	Bandes d'énergies pour les matériaux (a, b), semi-conducteur(c), isolateur(d).	09
<u>Figure I.8</u>	Les transitions optiques directes et indirectes.	09
<u>Figure I.9</u>	Evolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V.	13
<u>Figure I.10</u>	Mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc Blende.	14
<u>Figure I.11</u>	a) première zone de Brillouin d'un cristal Zinc-Blende, b) plans et directions cristallographiques d'un substrat de GaAs (norme américaine).	15
<u>Figure I.12</u>	Structure de bandes du phosphore d'indium au centre de la zone de Brillouin.	16
<u>Figure I.13</u>	Phénomène d'ionisation par choc (e_i^- : électron à l'état initial, e_f^- : électron à l'état final, e_s^- : électron secondaire créé, e_s^+ : trou créé).	18
<u>Figure II.1</u>	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	27
<u>Figure II.2</u>	Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.	31
<u>Figure III.1</u>	Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l = 0$ (lignes continues), $l = 1$ (tiret) et $l = 2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon = -1$ et le rayon lisse $R_{sm} = 1.0$.	41
<u>Figure III.2</u>	Figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 ,	43

<u>Figure III.3</u>	Une représentation qualitative des fonctions de base (LMTO) et (LAPW). Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse.	50
<u>Figure IV.1</u>	Variation de l'énergie totale de BAs en fonction du volume en utilisant la LDA.	57
<u>Figure IV.2</u>	Variation de l'énergie totale de GaAs en fonction du volume en utilisant la LDA.	58
<u>Figure IV.3</u>	Structure de bande de GaAs et Bas (zinc blende) par l'approximation LDA.	60
<u>Figure V.1</u>	Variation de l'énergie totale de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ pour $x=0.25, 0.50, 0.75$ (zinc blend) en fonction du volume en utilisant la LDA.	66
<u>Figure V.2</u>	Variation du paramètre du maile en fonction de la concentration x	67
<u>Figure V.3</u>	Variation du module de compressibilité calculée par rapport à la concentration x de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ (trait plein).	67
<u>Figure V.4</u>	Structure de bande du l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ (zinc blende) : (a) paramètre du réseau moyen $a=q(x)$, (b) a l'équilibre par LDA.	68
<u>Figure V.5</u>	Structure de bande du l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ (zinc blende) : (a) paramètre du réseau moyen $a=q(x)$, (b) par la méthode VCA.	70
<u>Figure V.6</u>	Paramètre de courbure en fonction de la concentration « x » de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ dans la LDA.	71

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
<u>Tableau I.1</u>	Extrait de la classification périodique des éléments	10
<u>Tableau I.2</u>	Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K. Eg énergie de bande interdite; λ_g longueur d'onde du seuil d'absorption ; m^* masse effective des d'électrons; a_0 paramètre de maille du cristal.	12
<u>Tableau IV.1</u>	Paramètres constitutifs d'BA _s et GaAs utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FPLMTO (1 u.a. = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV).	57
<u>Tableau IV.2</u>	Propriété statiques de BA _s et GaAs en phase B1: paramètre de réseau a_0 module de compressibilité B, et sa dérivée B'.0.	58
<u>Tableau IV.3</u>	Propriétés électroniques des composés binaires BA _s , GaAs.	59
<u>Tableau V.1</u>	Paramètres constitutifs de l'alliage B _x Ga _{1-x} AS utilises dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.	64
<u>Tableau V.2</u>	Propriétés statistiques du B _x Ga _{1-x} AS : paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B0 et sa derive premiere B0'.	65
<u>Tableau V.3</u>	Décomposition du bowing optique des gaps de l'alliage ternaire B _x Ga _{1-x} As pour $x = 0.25, 0.50, 0.75$.	71

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	01
-----------------------	----

CHAPITRE I: Généralité sur les matériaux semi-conducteurs binaires

I-1 Introduction	05
I-2 Définition les matériaux semi conducteur binaire	05
I-3 les propriétés Physique des semi conducteurs binaires	05
I -3-1 Propretés structural	05
I-3-1-a- Structure Zinc Blind	05
I-3-1-b- Structure Wurtzite	06
I-3-1-c- Structure de Rocksalt	06
I-3-2 Paramètres de maille et la bande interdite	07
I-3-3 Propriétés électronique	07
I-4 Propretés optique	09
I-5 Propriétés des matériaux III-V	10
I .5-1Les groupes semi-conducteurs binaires	11
I-6 Structure cristalline	14
I-7 Structure des bandes d'énergie	16
I-8 La saturation de vitesse	17
I-9 Le phénomène d'ionisation par impact	17
Références de chapitre I	19

CHAPITRE II : Théorie de la fonctionnelle de densité

II.1 Introduction	20
II.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité	20
II.2.1 Equation de Schrödinger	21
II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	22
II.2.3 Approximation Hartree (des électrons libres)	22
II.2.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	23
II.2.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	24
II.2.4.2 Les équations de Kohn-Sham	25
II.2.4.3 Traitement de terme d'échange et corrélation	27
II.2.4.3.a Approximation de la densité locale (LDA)	27
Référence	32

CHAPITRE III:

La méthode de la FPLMTO

III.1 Introduction.....	34
III.2 Instruction de base.....	36
III.3 Fonctions de base.....	36
III.3.1 Sphères muffin-tin	37
III.4 Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions).....	39
III.4.1 Propriétés de base.....	40
III.4.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	41
III.4.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....	42
III.5 Augmentation dans la méthode.....	44
III.6 Matrices du chevauchement et Hamiltonien.....	45
III.7 La contribution d'échange et de corrélation.....	46
III.8 Les fonctions d'onde.....	47
III.9 Calcul de la densité de charge.....	47
III.10 Harmoniques sphériques.....	48
III.11 Augmentation LAPW et LMTO.....	49
III.12 Avantages et inconvénients de la méthode (LMTO).....	50
Référence.....	53

CHAPITRE IV:

Propriétés structurales et électronique de BAs et GAs

IV .1 Introduction	55
IV.2 détail de calcul.....	55
IV.3 Propriété des composés binaire de BAs et GaAs.....	57
IV.3.1 Propriétés structurales de BAs et GaAs	57
IV.3.2 Propriétés électroniques de BAs et GaAs.....	59
Référence.....	61

CHAPITRE V:

Etude des propriétés structurales et électroniques de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$

V.1 Méthode de calcul	63
V.2 Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$	64

V.2.1 Propriétés structurales de l'alliage $BxGa_{1-x}AS$	64
V.2.2 Propriétés électroniques de l'alliage $BxGa_{1-x}AS$	67
Conclusion générale	72
Référence.....	73

Introduction générale

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la 3e colonne et d'un élément de la 5e colonne de la classification périodique. Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants, et a structure de bande indirecte. Les composés incluant du bore, de l'aluminium, ou de l'azote, et le phosphore de gallium GaP entrent dans cette catégorie ; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [1], qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs, ou pour l'optoélectronique une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions opaques soient efficaces [2]. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth donnent des composés à caractère métallique. On considérera donc essentiellement les composés à base de gallium (GaAs, GaSb), ou d'indium (InP, InAs, InSb), dont les propriétés sont les plus intéressantes. L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires du type $Ga_xAl_{1-x}As$, $B_xGa_{1-x}As$, ou quaternaires comme $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$. La figure I-9 [3] représente les variations de la largeur de bande interdite de l'alliage en fonction du paramètre cristallin, qui varie lui même avec la composition.

Ce diagramme (figure I-9) montre qu'il est possible d'obtenir des matériaux dont la largeur de bande interdite, et donc les propriétés optiques, varient dans une large gamme. Il existe cependant une contrainte importante pour la fabrication de ces matériaux, qui sont réalisés en couches minces par croissance épitaxiale sur un substrat binaire : le paramètre cristallin doit être très proche de celui du substrat. Le diagramme de le tableau I-2 [4] permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être épitaxie" en couche mince sur les substrats binaires GaAs ou InP.

L'importante croissance de ces semi-conducteurs au niveau mondial est liée au fait que ces matériaux forment la base de la révolution technologique de ces quarante dernières années dans le domaine de l'électronique qui, au sens large représente le marché mondial le plus important à l'heure actuelle en même temps que celui qui bénéficie de la croissance la plus rapide. Les matériaux semi-conducteurs interviennent principalement en microélectronique (dominée par le Silicium), dans les domaines radiofréquences et hyperfréquences; applications militaires et spatiales ainsi qu'en optoélectronique. L'activité de recherche concernant la microélectronique, est importante et porte sur la recherche de nouveaux matériaux, de nouveaux procédés, de nouvelles architectures de transistors pour répondre à des besoins différents (calcul logique, mémoires, analogique,...).

Cependant dans la caractérisation, la connaissance des propriétés électroniques et optiques est d'une importance majeure pour résoudre les problèmes posés par les matériaux micro optoélectroniques, et semi-conducteurs qui sont requis à l'industrie électronique.

Dans ces calculs les données obtenues expérimentalement ou à partir des calculs du premier principe (largeur de la bande interdite pour un semi-conducteur, surface de Fermi pour un métal), sont utilisées comme paramètres d'ajustement dans un schéma d'interpolation aussi simple que possible.

Une des rapproches, consiste dans sa formulation simple à rapprocher des atomes isolés où les électrons sont fortement liés aux noyaux. Quand leurs séparations deviennent comparables aux constantes de réseau dans les solides, leurs fonctions d'ondes se recouvrent.

Notre étude se base essentiellement sur deux composés binaires du groupe III-V à base d'arsenic « As », à savoir l'arsenic de bore « BAs » et l'arsenic de gallium « GaAs ». En raison de leurs diverses propriétés électroniques avantageuses, les semi-conducteurs III-V à base d'arsenic sont introduits dans la plupart des dispositifs optoélectroniques, dans le domaine de l'électronique rapide, et ils sont beaucoup utilisés comme substrats pour concevoir des alliages ternaires et quaternaires.

Dans notre travail, nous étudierons les propriétés structurales, électroniques, des deux semis conducteurs par la méthode FP-LMTO [5] couplées à la LDA [6].nos résultats seront confrontées aux données expérimentales, et théoriques.

Le plan suivi au cours de cette thèse est le suivant :

- Nous commencerons par exposer dans **le chapitre I** des généralités de la structure cristalline des composés binaires III-V suivit par les effets de la taille nanométrique des semi-conducteurs sur les propriétés électronique et optique.
- Le second **chapitre II** est destiné aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [7].
- Dans le **chapitre III** nous avons abordé le principe de la méthode linéaire des orbitales muffin-tin avec potentiel total (FP-LMTO).
- Ensuite on va entamer dans le **chapitre IV** le calcul et déterminé les propriétés structurales et électronique des deux binaire (BAs et GAs)
- En fin dans ce dernier **chapitre V** on lance un autre calcul, mais cette fois ci par le couplement des deux binaire pour obtenir des alliages ternaires $B_xGa_{1-x}As$ dont les concentrations x varie entre 0,25 ; 0,50 et 0,75.
- Et nous terminerons par une conclusion générale.

Références

- [1]. <http://www.journaldunet.com/solutions/dossiers/pratique/semiconducteurs.shtml>.
- [2]. Marius Grundman: Graduate texts in physics. The physique of semiconductor. An Introduction Including Nanophysics .second édition .springer
- [3]. file:///C:/Documents%20and%20Settings/MSI/Bureau/MAGIS2/Propri%C3%A9t%C3%A9s%20des%20mat%C3%A9riaux%20III-V_files/diag_eg_a.gif
- [4]. file:///C:/Documents%20and%20Settings/MSI/Bureau/MAGIS2/Propri%C3%A9t%C3%A9s%20des%20mat%C3%A9riaux%20III-V_files/diag_eg_a.gif
- [5] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).
- [6]. R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [7]. J. P. Perdew & A. Zunger, Phys.Rev.B23, 5048 (1981).

Chapitre I

Généralités sur les propriétés des semi-conducteurs binaires

« La vie est vraiment simple, mais nous insistons à la rendre compliquées. »

I- 1 -Introduction

Les semi-conducteurs désignent les matériaux capables de relayer du courant électrique en ayant des propriétés physiques à mi-chemin entre le métal et l'isolant. Ce sont des éléments essentiels de l'électronique et de l'informatique modernes puisqu'ils permettent de contrôler à la fois la direction du courant et son intensité [1].

La famille des semi-conducteurs est très vaste puisqu'elle va des éléments de la colonne du tableau périodique IV, Si et Ge aux composés de plusieurs colonnes tels que : binaires, ternaires, et quaternaires.

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les quelques propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs binaires.

I-2- Définition des semi-conducteurs binaires

Les semi-conducteurs binaires sont composés de deux atomes dont la somme d'électrons de valence des deux atomes égale à huit.

Les semi-conducteurs binaires les plus courants sont les semi-conducteurs composés d'éléments des colonnes III-V et II-VI du tableau périodique.

I- 3 - Les propriétés Physiques des semi-conducteurs binaires

I-3-1- Propriétés structurales : Structure cristalline [2]

Les semi-conducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines.

I-3-1-a- Structure Zinc Blend

La plupart des matériaux semi-conducteurs binaire III-V et quelques matériaux II-VI ont une structure Zinc-Blende (ZB) (Figure I-1) [3]. Cette structure est constituée de deux sous réseaux cubique faces centrée (CFC).

La première zone de Brillouin pour la structure zinc-blende à la forme d'un octaèdre tronqué (Figure I -2) [4].

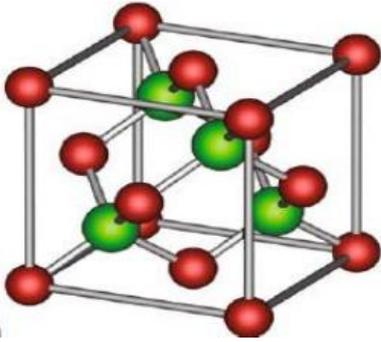


Figure I- 1 : structure Zinc-Blende (ZB). [3]

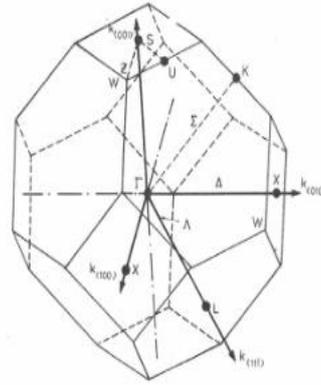


Figure I- 2: Première zone de Brillouin de la structure zinc blende [4].

I-3-1-b-Structure Wurtzite:

La structure cristalline wurtzite, nommée d'après le minéral wurtzite, est la structure cristalline de nombreux composés binaires. Elle fait partie du système cristallin hexagonal. Le prototype chimique adopté par convention est le sulfure de zinc ZnS, bien que le minéral wurtzite soit un composé poly-atomique (à cause des impuretés) (Figure I -3) [5].

Parmi les composés qui peuvent adopter la structure wurtzite, en dehors de la wurtzite elle-même, on peut citer : AgI, ZnO, CdS, CdSe, α -SiC, GaN, AlN, BN et d'autres semi conducteurs . Dans la plupart de ces composés, la wurtzite n'est pas la forme préférentielle du cristal ordinaire, mais cette structure peut être favorisée dans les formes nanocristallines du matériau.

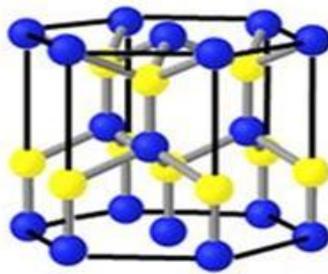


Figure I-3: structure Wurtzite (w) [5].

I-3-1-c-Structure de Rocksalt

Le Rocksalt (rs) ou structure NaCl a une base diatomique, l'atome de Cl et l'atome de Na consiste un treillis de FCC. (Figure I-4) [6].

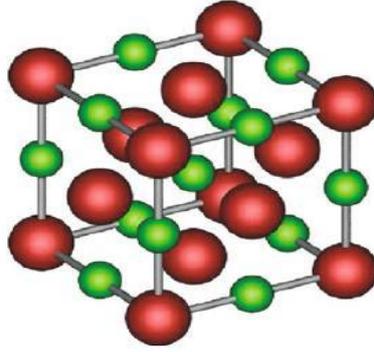


Figure I-4: structure Rocksalt(NaCl) [6].

I -3-2- Paramètres de maille et le bande interdite

La constante de maille est définie comme étant la distance séparant deux mailles consécutives, notée a sur la (figure I-5) [7]. Les bandes interdites et les constantes de maille des principaux semi-conducteurs sont représentées dans la (figure I.5.) Les points indiquent les valeurs pour les binaires et les lignes uniquement l'évolution de ces paramètres en fonction matériau [8].4

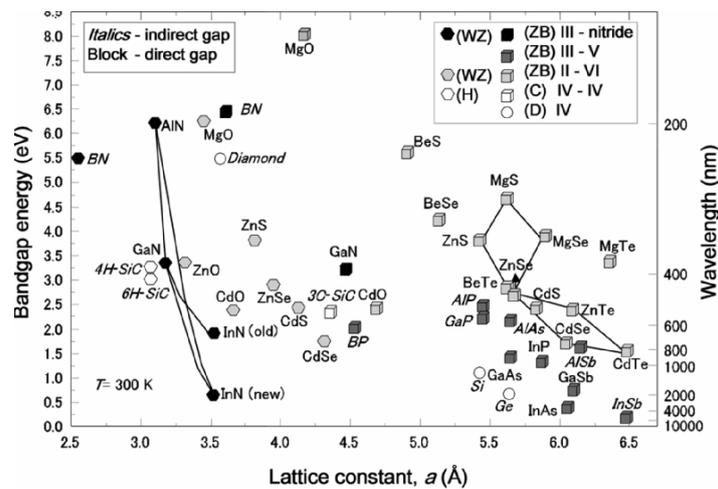


Figure I-5 : Energie de la bande interdite de plusieurs familles de semi-conducteurs en fonction de la constante de maille [7].

I -3-3 - Propriétés électroniques

La structure de bande est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde k dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bande de conduction. La bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est la plus haute et la bande interdite ou le gap [8].Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de

valence à la bande de conduction. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Les semi-conducteurs à gap indirect, leur bande de conduction correspond à de grande masse électrons effective, donc ayant une faible mobilité (Figure I-6) [9].

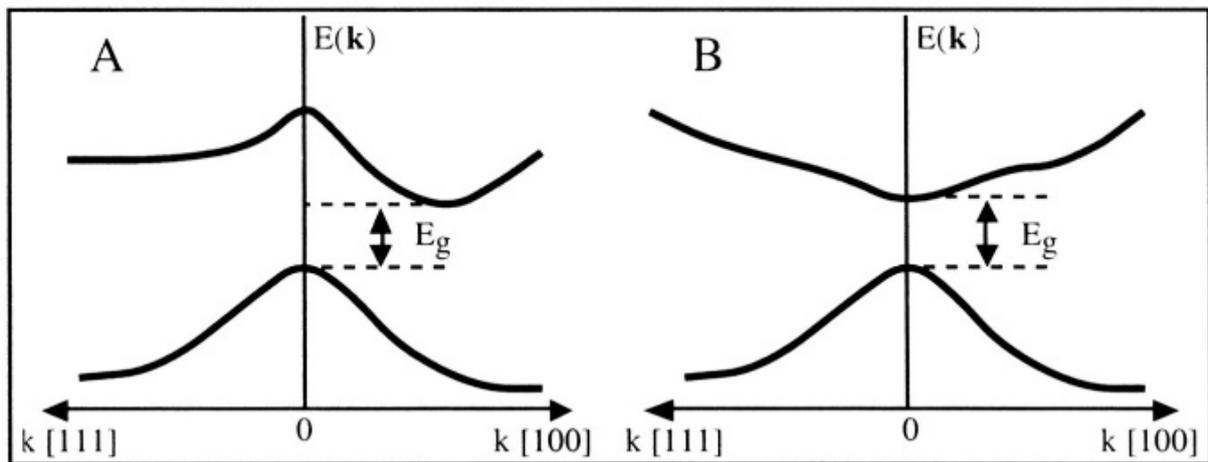


Figure I-6 : Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct [9].

La plupart des matériaux binaires possèdent un gap direct. Dans ce cas le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont pour un même point k de la zone de Brillouin. La largeur du gap varie en fonction de la température, généralement, cette variation est donnée par l'équation de Varshni [10] :

Où $E_g(0)$ est l'énergie de bande interdite pour $T=0$ K, α et β sont des paramètres servant à décrire la variation de la bande interdite en fonction de la température.

En générale, les semi conducteurs ont une bande énergétique entre zéro et 4 eV. Le diamant, par exemple, possède un gap de 5.5 eV, mais encore considéré comme un semi-conducteur. Les matériaux qui ont $E_g=0$ s'appellent les semimetals comme HgS, HgTe. Les semi-conducteurs qui ont $0 < E_g \leq 0.5$ eV s'appellent les semi-conducteurs étroits d'espace comme PbS, PbSe. Dans la gamme $0,5 \text{ eV} < E_g \leq 2 \text{ eV}$, on trouve les semi-conducteurs les plus importants pour le domaine optoélectronique comme GaAs, Ge, Si (Figure I-7) [11].

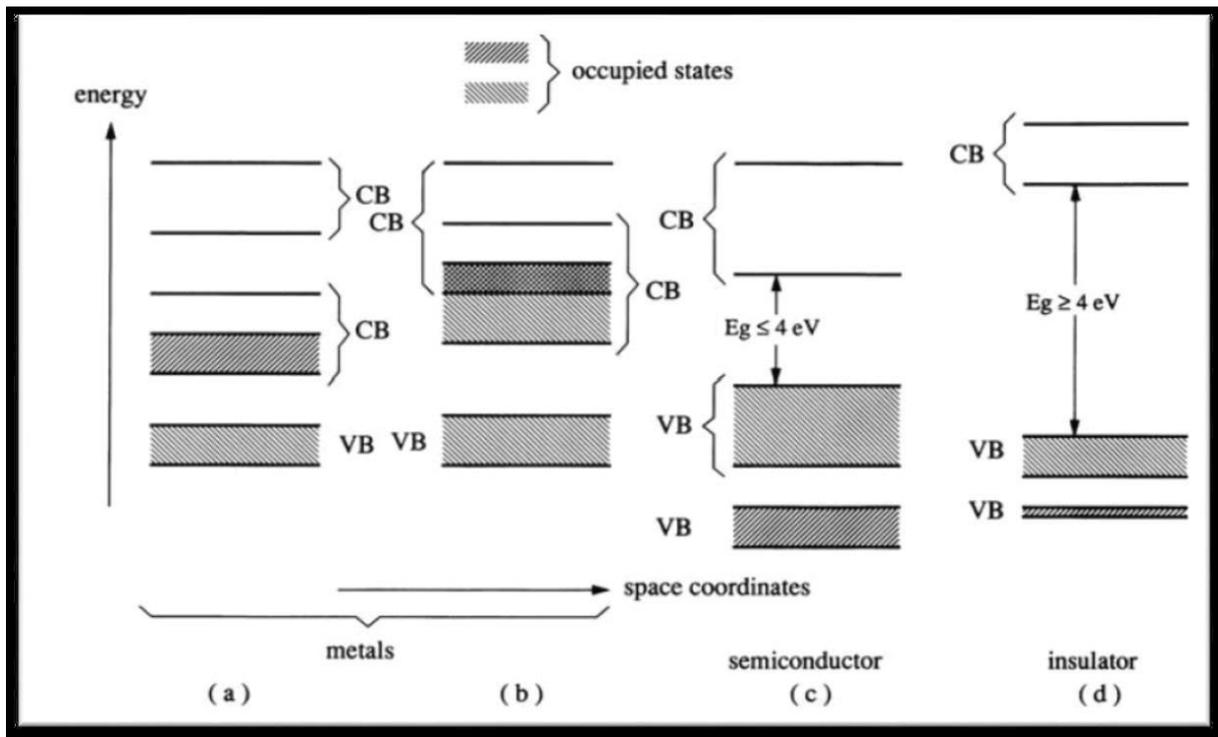


Figure I-7 : Bandes d'énergies pour les matériaux (a, b), semi-conducteur(c), isolateur(d) [11]

I -4 - Propriétés optiques

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Les transitions optiques directes entre les extrêmes des bandes de valence et de conduction apparaissent verticales radiatives dans le diagramme de bande des électrons. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire : transitions obliques (non radiatives). (Figure I-8) [12]

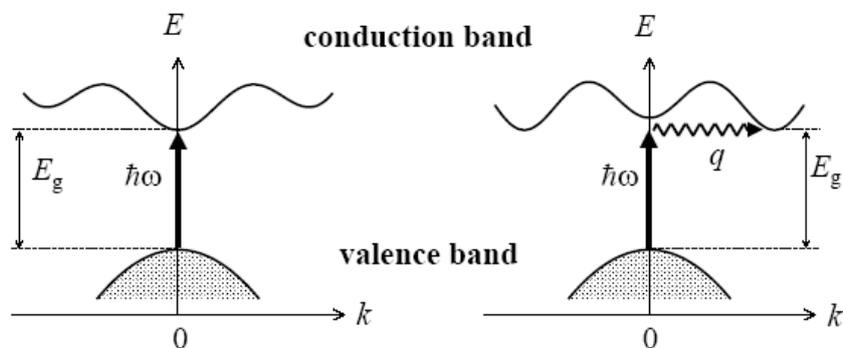


Figure I-8 : les transitions optiques directes et indirectes [12].

- Les caractéristiques optiques des matériaux sont :

Le coefficient de réflexion R :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + X^2}{(n + 1)^2 + X^2}$$

Où χ est le coefficient d'extinction

et le coefficient de transmission T :

$$T = \frac{4n}{(n+1)^2 + X^2}$$

Où n est : l'indice de réfraction

En générale, l'indice de réfraction est lié à la constante diélectrique par la relation : $(n \approx \sqrt{\epsilon_r})$.

I-5 Propriétés des matériaux III-V

Les matériaux III-V sont constitués des éléments des colonnes IIIB et VB de la classification périodique des éléments. Le [tableau I-1](#) [13] regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et en bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi, de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

<i>IIIb</i>	<i>IVb</i>	<i>Vb</i>
5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01
13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97
31 Ga 69,74	32 Ge 72,59	33 As 74,92
49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75

Tableau I-1 : extrait de la classification périodique des éléments [13].

L'étude de leur structure de bandes montre toutefois, que les éléments les plus légers donnent des composés dont la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée. Des matériaux, comme les composés contenant du bore, ou de l'aluminium, sont ainsi moins intéressants pour l'électronique rapide.

I -5-1 Les groupes semi-conducteurs binaires

Le tableau I-2 résume quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III-V. L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires du type $Ga_x Ali_{1-x} As$, $Ga_x In_{1-x} As$, ou quaternaires comme $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$. La figure 1 représente les variations de la largeur de bande interdite de l'alliage en fonction du paramètre cristallin, qui varie lui même avec la composition. Ce diagramme montre qu'il est possible d'obtenir des matériaux dont la largeur de bande interdite, et donc les propriétés optiques, varient dans une large gamme. Il existe cependant une contrainte importante pour la fabrication de ces matériaux, qui sont réalisés en couches minces par croissance épitaxiale sur un substrat binaire : le paramètre cristallin doit être très proche de celui du substrat. Le diagramme de la figure 1-9[14] permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être épitaxié en couche mince sur les substrats binaires GaAs ou InP.

Composé III-V	E_g (eV)	m^*/m_0	μ ($cm^2/V.s$)	a (Å)
B N	7,5	-	-	3,6150
Al P	2,45	-	-	5,4510
Al As	2,16	-	-	5,6605
Al Sb	1,58	0,12	200	6,1355
B As	1,25[22]	-	-	4,777[15]
Ga N	3,36	0,19	380	a=3,189 c=5,185
Ga P	2,26	0,82	110	5,4512
Ga As	1,42	0,067	8500	5,6533
Ga Sb	0,72	0,042	5000	6,0959
In P	1,35	0,077	4600	5,8686
In As	0,36	0,023	33000	6,0584
In Sb	0,17	0,0145	80000	6,4794

Tableau I-2: propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K. E_g énergie de bande interdite; λ_g longueur d'onde du seuil d'absorption ; m^* masse effective des d'électrons; a_0 paramètre de maille du cristal. [15]

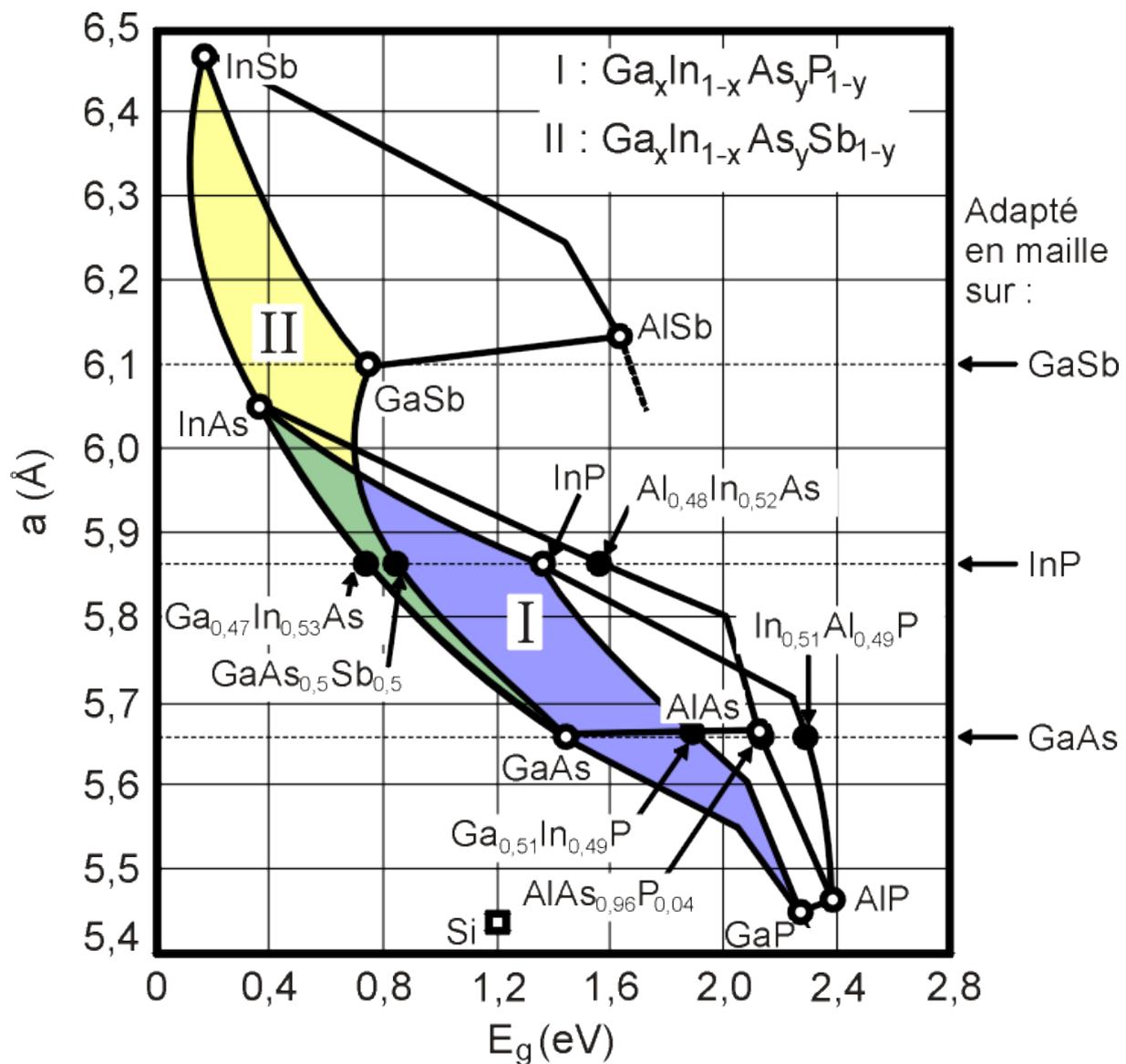


Figure I-9 : évolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V. [14]

Le diagramme de la figure I-9 représente les variations de l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre cristallin à qui varie lui même avec la composition. Les points du graphe figurent la position des composés binaires stœchiométriques, et les lignes représentent l'évolution du gap E_g et du paramètre cristallin a , en fonction de la composition des alliages ternaires. Certaines lignes présentent un point anguleux qui dénote une transition entre un gap direct et un gap indirect. Ce diagramme est donc très important parce qu'il permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être déposé en couche mince, par épitaxie, sur un substrat binaire comme GaAs ou InP. Les matériaux III-V offrent donc une grande variété de compositions permettant de modifier leurs propriétés électroniques.

Nous allons maintenant résumer quelques propriétés importantes de ces matériaux, comme la structure cristalline, la structure de bande ou les hétérojonctions formées à l'interface de deux matériaux différents. L'étude détaillée de ces matériaux a fait l'objet de plusieurs thèses [16] et ouvrages [17] auxquels on pourra se référer.

I-6 Structure cristalline

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la [figure I-10](#)[18]. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (CFC), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de $a\sqrt{3}/4$ [111], où a représente le paramètre de maille du matériau.

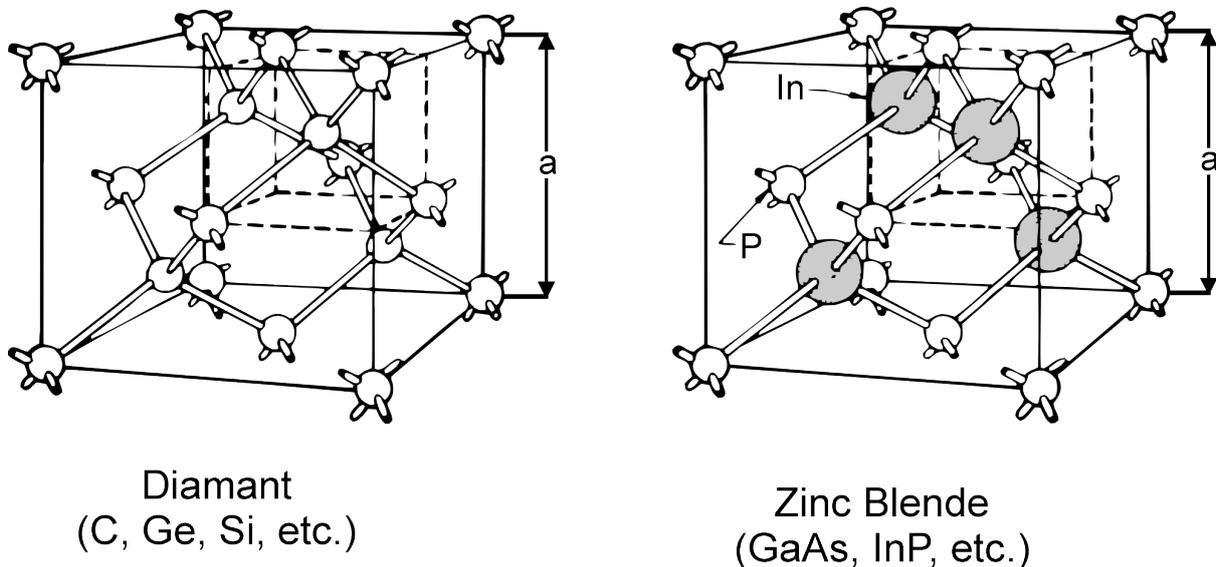


Figure I-10 : mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc Blende. [18]

De ce fait, dans les matériaux III-V, les liaisons atomiques ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Dans le cas du phosphore d'indium, le phosphore possède cinq électrons périphériques et l'indium trois. Dans le cristal, chaque atome de phosphore est entouré de quatre atomes d'indium, et chaque atome d'indium est entouré de quatre atomes de phosphore. Il se produit alors un échange d'électrons, et le cristal se construit avec les ions P^+ et In^- , qui ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires), qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier.

Rappelons que la zone de Brillouin des réseaux CFC a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube [19] comme cela est illustré sur la [figure I-11-a](#) [20]. Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté Γ) et des axes de symétrie :

- les axes $\langle 100 \rangle$ à symétrie d'ordre 4 (Δ),
- les axes $\langle 111 \rangle$ à symétrie d'ordre 6 (Λ),
- les axes $\langle 011 \rangle$ à symétrie d'ordre 2 (Σ).

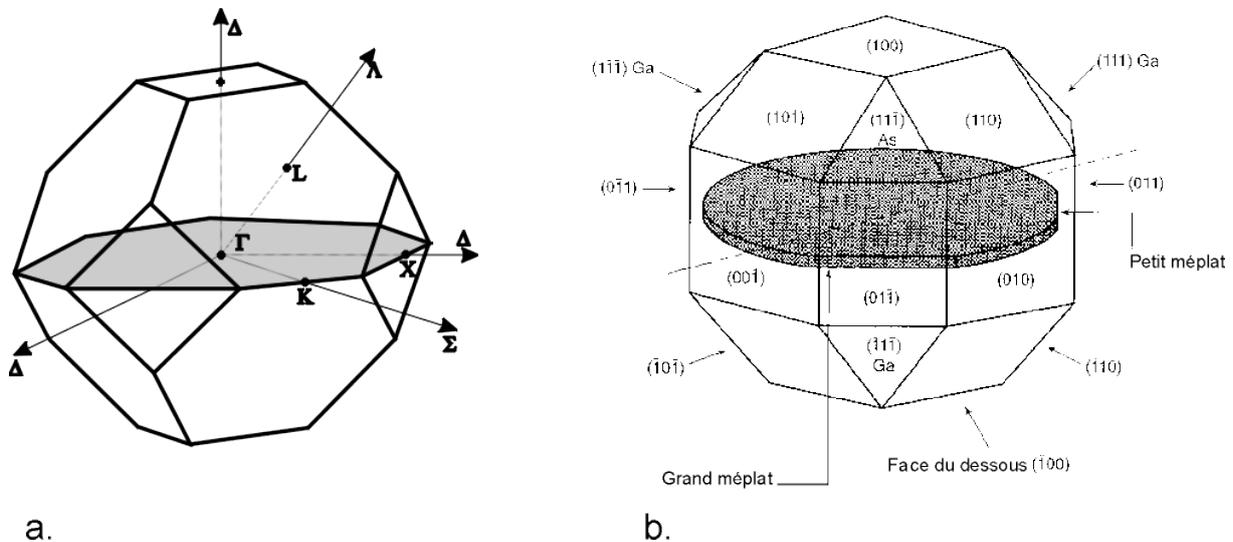


Figure I-11 : a) première zone de Brillouin d'un cristal Zinc-Blende, b) plans et directions cristallographiques d'un substrat de GaAs (norme américaine). [20]

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :

- points X de coordonnées $(2\pi/a, 0, 0)$ sur les axes $\langle 100 \rangle$,
- points L de coordonnées $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ sur les axes $\langle 111 \rangle$,
- points K de coordonnées $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$ sur les axes $\langle 011 \rangle$.

Il est à noter que les deux sous-réseaux CFC de la structure Zinc Blende, du fait de leur décalage $a/4$ [111], ne sont pas centrosymétriques. Il en découle des propriétés physiques différentes suivant les directions cristallographiques considérées. On peut notamment citer l'anisotropie d'attaque chimique et l'anisotropie des caractéristiques mécaniques. Ainsi,

comme l'illustre la [figure I-11-b](#), [20] les substrats sont repérés par des méplats (un petit et un grand) qui permettent le repérage des directions cristallographiques.

I-7 Structure des bandes d'énergie

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde k [14] On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie E en fonction de k selon les directions de plus haute symétrie de cet espace. Dans ces directions, et en se limitant à la première zone de Brillouin, la structure des bandes dans les composés III-V, qui nous intéressent, présente l'allure typique de la [figure I-12](#)[21] représentant la structure de bandes du phosphore d'indium.

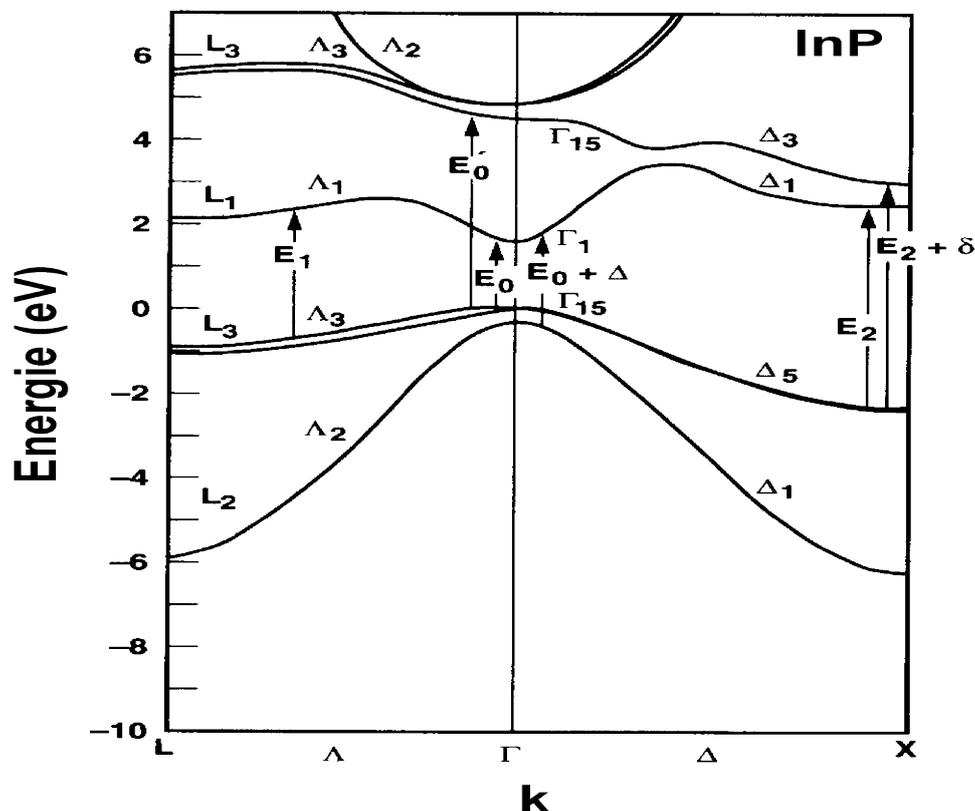


Figure I-12 : structure de bandes du phosphore d'indium au centre de la zone de Brillouin [21]

Les bandes de conduction et de valence sont multiples, mais les propriétés de transport électronique dépendent principalement de la structure de la bande de conduction la plus basse (BC) et de celle de la bande de valence la plus élevée (BV). Les semi-conducteurs III-V que nous utiliserons sont à "transitions directes". Cela signifie que l'énergie minimale Γ_1 de la bande de conduction et l'énergie maximale Γ_{15} de la bande de valence sont localisées au

centre de la zone de Brillouin. Ceci a des conséquences importantes du point de vue des propriétés électroniques et optiques. La bande de conduction présente par ailleurs une courbure généralement très accentuée au voisinage de son minimum Γ . La masse effective des électrons étant inversement proportionnelle à cette courbure, ceci explique pourquoi, dans les semi-conducteurs III-V à bande interdite directe comme GaAs, InP, GaInAs, etc., la masse effective des électrons en Γ est très faible et, par conséquent, la mobilité électronique élevée.

On note également la présence de deux vallées latérales sur la bande de conduction, en bordure de la zone de Brillouin : vallée L dans la direction $\langle 111 \rangle$ et vallée X dans la direction $\langle 100 \rangle$. Réparties dans l'espace, il existe quatre vallées de type L équivalentes et trois de type X . Ces vallées sont caractérisées par une courbure faible et, par conséquent, par des électrons ayant une masse effective élevée et une faible mobilité. La structure de bandes permet de mieux comprendre certains mécanismes que nous allons maintenant décrire.

I-8 La saturation de vitesse

Dans certains matériaux comme GaAs et InP, les minima de ces vallées satellites et le minimum Γ sont séparés par une énergie de l'ordre de quelques dixièmes d'électronvolt. Ils sont donc accessibles à des électrons ayant gagné de l'énergie par un quelconque mécanisme.

Considérons par exemple un ensemble d'électrons dont l'énergie E se situe au voisinage du minimum Γ . Leur masse effective est faible et leur mobilité élevée. S'ils gagnent de l'énergie en s'échauffant dans un champ électrique intense, ils vont monter dans la vallée Γ et pouvoir être portés à un niveau énergétique égal ou supérieur au minimum de L ou X . Une collision avec un phonon leur communiquant le complément d'impulsion nécessaire peut alors les "transférer" dans l'une des vallées satellites. Les électrons transférés voient leur énergie cinétique diminuer de l'énergie de transfert ΔE et ont une masse effective très accrue. Ils sont alors brusquement ralentis. Cette situation est à l'origine de la saturation de vitesse de transport v des électrons, observée dans les matériaux III-V, lorsque le champ électrique E augmente (courbe $v(E)$ présentant une décroissance en champs forts) [22].

I-9 Le phénomène d'ionisation par impact

L'ionisation par impact ou par choc apparaît dans un matériau pour des champs électriques intenses. En effet, un électron qui dérive dans un solide sous l'effet d'un champ électrique, gagne de l'énergie sous forme cinétique et la transmet progressivement au cristal par le biais

des nombreux chocs qu'il effectue avec les phonons du réseau. Ce processus assure la dissipation thermique de l'énergie potentielle perdue par les électrons. Cependant, si le champ électrique est suffisamment intense, certains électrons peuvent, au cours d'un vol libre, acquérir une énergie telle que leur impact sur un atome du réseau cristallin, aboutit à la rupture d'une liaison et à la création d'une paire électron-trou. Ce processus, illustré sur la figure I-13[23], peut devenir cumulatif et conduire au phénomène d'avalanche. Cet effet étant d'autant plus important que le gap du matériau est petit (l'énergie de seuil de l'ionisation par choc est approximativement de $3/2 E_g$) [24].

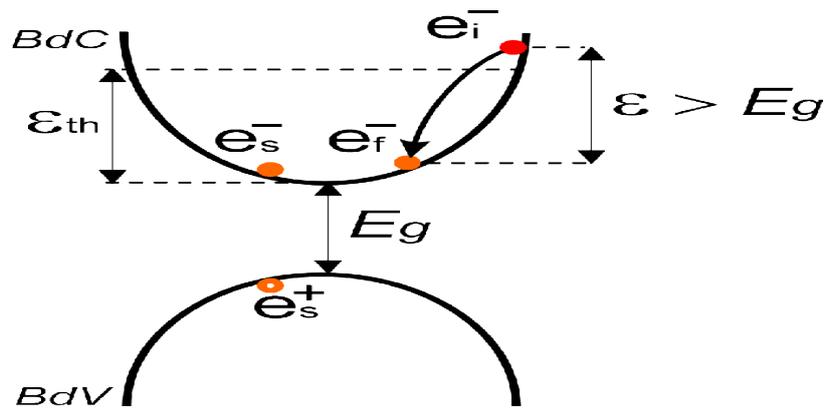


Figure I-13 : phénomène d'ionisation par choc (e_i^- : électron à l'état initial, e_f^- : électron à l'état final, e_s^- : électron secondaire créé, e_s^+ : trou créé). [23]

Références

- [1] <http://www.journaldunet.com/solutions/dossiers/pratique/semiconducteurs.shtml>.
- [2] Marius Grundman: Graduate texts in physics. The physics of semiconductor. An Introduction Including Nanophysics .second édition .springer
- [3,4,5,6] BAHOUACH OUAFA. Les semi-conducteurs binaires utilisés dans les composants optoélectronique. Mémoire master académique. Université kasdi merbah Ouargla/2013
- [7] Noudjoud LEBGA. Propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Tex$, le β -SiC thèse doctora.2011
- [8] Nawel. BAGHDADLI étude des propriétés optoélectronique des semi-conducteur III-V a base de Galium. Thèse magister. Tlemcen. 2009
- [9] BAHOUACH OUAFA. Les semi-conducteurs binaires utilisés dans les composants optoélectronique. Mémoire master académique. Université kasdi merbah Ouargla/2013 [8] Alain
- [10] Fabien GUILLOT. Développement de nanostructures à base de semiconducteurs III-Nitrides pour l'optoélectronique infrarouge. Thèse doctorat .l'Université Joseph Fourier – Grenoble I.2007
- [11 12] BAHOUACH OUAFA. Les semi-conducteurs binaires utilisés dans les composants optoélectronique. Mémoire master académique. Université kasdi merbah Ouargla/2013
- [13,14,15,16,17]file:///C:/Documents%20and%20Settings/MSI/Bureau/MAGIS2/Propri%C3%A9t%C3%A9s%20des%20mat%C3%A9riaux%20III-V.htm
- [18] Nawel. BAGHDADLI. Évolution Du paramètre exciton de BOHR EN FONCTION DES Propriétés Optoélectroniques des semi-conducteurs III-V. thèse doctorat.
- [19 20] <http://www.polytech-lille.fr/cours-transistor-effet-champ/hemt/Hemtc1b1.htm>
- [21 22] <http://dSPACE.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/1047/7/Chapitre1.pdf>
- [23,24] <http://www.polytech-lille.fr/cours-transistor-effet-champ/hemt/Hemtc1b2.htm>

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de densité

*« Nous aurons le destin que
nous aurons mérité. »*

ALBERT Einstein

Théorie de la fonctionnelle de densité

II.1 Introduction

Afin de mieux comprendre les propriétés structurales, électroniques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mise à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

Ces méthodes de calcul peuvent être divisées en trois catégories :

- Les méthodes empiriques [1] qui exigent les données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques [2] qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour la détermination des structures de bandes.
- Les méthodes ab initio (de premiers principes) [3], dont les paramètres sont libres et basées seulement sur les interactions fondamentales entre les électrons eux même et entre électrons et noyaux

Or, il existe d'autres méthodes basées sur les Hamiltoniens modèles (comme Hamiltonien d'Hubbard [4] ou Hamiltonien d'impureté d'Anderson [5]), utilisées pour étudier les corrélés. Ces paramétrées d'entrés aux Hamiltonien modèles sont introduits comme point de départ des calculs compliqués dans les systèmes à N corps . Les méthodes de premiers principes visent à résoudre les problèmes compliqué des électrons qui se déplacent dans un champ électrostatique du noyau .Comme une première approximation, les noyaux sont considérer fixes et le problème devient seulement celui des électrons dont le mouvement est régit par l'équation de Schrödinger. Premier principe signifie que la seule information d'entrée exigée est les nombres atomiques des constituants du système.

II.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :Density Functional Theory) [6] fournit une méthodologie quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importantes, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock [7] qui requiert –notamment dans le cas des oxydes de métaux de transitions – un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme cet

aspect revêt un caractère relativement important. Le développement de pseudo potentiels [8] et de bases appropriées au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

II.2.1 Equation de Schrödinger

L'Hamiltonien d'un système isolé de particules chargées correspond à la somme des énergies cinétiques de chaque particule, soit M noyaux et N électrons et des énergies potentielles d'interaction coulombienne entre toutes les particules. Ce système est décrit par une fonction d'onde Ψ , solution de l'équation stationnaire de Schrödinger [9] :

$$\hat{H} = \hat{V}_{nn} + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad \text{II.1}$$

Avec :

- \hat{V}_{nn} : terme d'interaction noyaux- noyaux.
- \hat{T}_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- \hat{V}_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.
- \hat{V}_{ee} : terme d'interaction électron-électron.
- \hat{T}_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

En détail, le développement de l'Hamiltonien H du système s'écrit

$$\mathbf{H} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} + \sum_i -\frac{\hbar^2}{m_i} \frac{\Delta_i}{2} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{-Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i -\frac{\hbar^2}{m_i} \frac{\Delta_i}{2} \quad \text{II.2}$$

Les termes contenant Δ_i représentent l'énergie cinétique respectivement de l'électron et du noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons- électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électron. En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux, l'équation de Schrödinger peut s'exprimer pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre l'Hamiltonien électronique suivant :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{II.3}$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause de l'existence du terme d'interaction électron-électron (dernier terme de l'équation). Cette difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème, comme l'approximation de Hartree [10] et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) que nous utilisons dans ce travail et que nous exposons ci-dessous.

II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Suivant Born et Oppenheimer [11], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique \hat{T}_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux \hat{V}_{nn} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien total [II.1] peut alors être remplacé par l'Hamiltonien électronique suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{II.3}$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$\hat{H}\psi_e = E \psi_e \quad \text{II.4}$$

Avec ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

E_{TOTALE} L'énergie totale du système est alors donnée par

$$E_{TOTALE} = E_e + E_{noy} \quad \text{II.5}$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (II.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

II.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)

L'approximation de *Hartree* consiste à chercher les fonctions propres de l'Hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\psi_{approchée} = \psi_1(\mathbf{r}_1) + \psi_2(\mathbf{r}_2) + \dots + \psi_n(\mathbf{r}_n) \quad \text{II.6}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes : La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée. Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «*Hartree-Fock*» a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de

l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode variationnelle [12]:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

II.7

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$ être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)\psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad \text{II.8}$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ d'équation (II.8) est issu directement du Hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel $U_i(r)$ de l'équation (II.8) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad \text{II.9}$$

Où:

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad \text{II.10}$$

Pour chaque densité électronique au point r' , il existe N équations de la forme (II.8), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

II.2.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Parmi les méthodes ab initio, La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT), [13,14] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique $n(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à

N corps $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W.Kohn [15] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [16] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde

II.2.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [17]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ et le potentiel externe $V_{ext}(r)$ et donc entre $\rho_{fond}(r)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_{fond} .

$$E = E\rho_{fond} = F_{HK}\rho_{fond} + \int V_{en}(r) \rho(r) dr \quad \text{II.11}$$

Avec

$$F_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho] \quad \text{II.12}$$

Où : $F_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$

$$E\rho_{fond}(r) = \text{Min } E\rho \quad \text{II.13}$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre Hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnelle dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | \mathbf{H} | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | \mathbf{H} | \psi_{fond} \rangle \quad \text{II.14}$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} 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.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant ?

II.2.4.2 Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [18] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{fond}(\mathbf{r})$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham* (K.S) $V_{eff}[\rho(\mathbf{r})]$:

$$V_{eff}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = V_{en}(\vec{\mathbf{r}}) + V_{Hartree}(\vec{\mathbf{r}}) + V_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad \text{II.15}$$

Avec $V_{Hartree}(\vec{\mathbf{r}})$ le potentiel de Hartree qui définie par :

$$V_{Hartree}(\vec{\mathbf{r}}) = \int \frac{\rho(\vec{\mathbf{r}}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad \text{II.16}$$

Et $V_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{\mathbf{r}})} \quad \text{II.17}$$

Dans cette expression (II.18) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\vec{\mathbf{r}}')\rho(\vec{\mathbf{r}})}{|\vec{\mathbf{r}}' - \vec{\mathbf{r}}|} - T_{fond}[\rho] \quad \text{II.18}$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de *Kohn-Sham* et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$\mathbf{E} \begin{cases} H\psi_j = E\psi_j \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3 r_2 \dots \dots \dots d^3 r_N |\psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \dots \dots \vec{r}_N)|^2 \end{cases} \quad \text{II.19}$$

Par le problème plus simple.

$$\mathbf{E}' \begin{cases} H_{KS}\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_{eff}\right)\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N [\varphi_j(\vec{r})]^2 \end{cases} \quad \text{II.20}$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

- On résoud une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à Ne états φ_j .
- On donne l'expression de la densité électronique en fonction des N_e fonctions d'onde φ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure II-1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

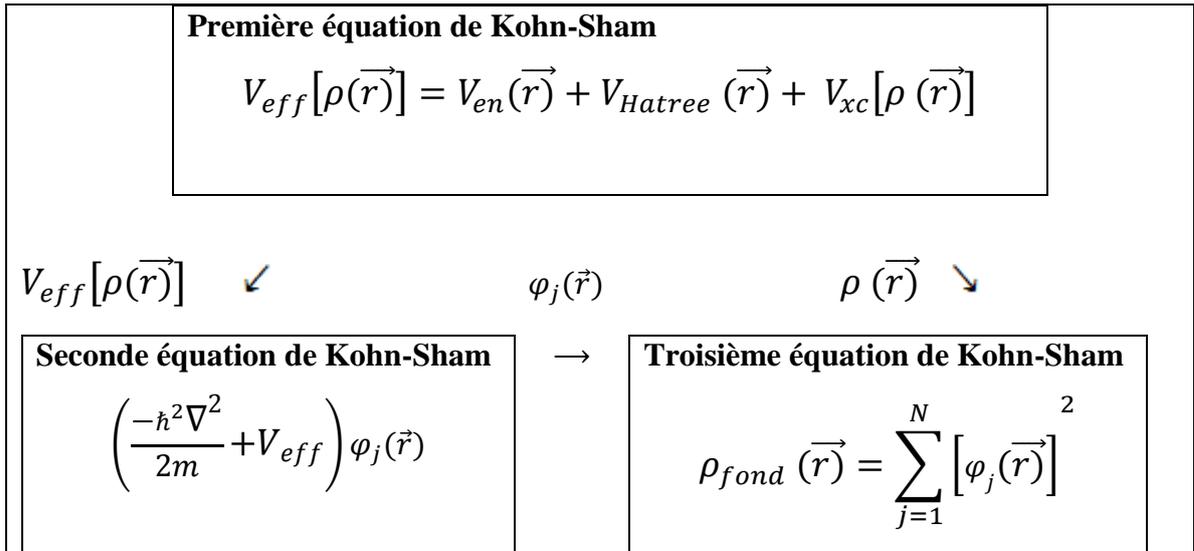


Figure II.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham [19].

II.2.4.3 Traitement de terme d'échange et corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations :

II.2.4.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA [20] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \mathbf{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r [10, 11]. Ainsi, en un point \mathbf{r} auquel correspond une densité $\rho(\mathbf{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}(\rho)$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\vec{r} \quad \text{II.21}$$

Où : ε_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad \text{II.22}$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x(\rho)$, appelé échange de Dirac [12], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad \text{II.23}$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [21]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [22] ou Perdew et al [23].

En utilisant la LDA (I.22) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}\rho(\vec{r}) d\vec{r}$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [24,25], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [26].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [27] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m_i} \nabla_j^2 + V_{en} + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{x\alpha}^{LDA}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad \text{II.24}$$

Avec le potentiel local $V_{X\alpha}$:

$$V_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.25}$$

Dans l'équation (II.26), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [28]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par ;

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha \left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} d\mathbf{r} \quad \text{II.26}$$

II.2.4.3.b Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même.

Si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{xc}^{GAE}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GAE}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int C_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{\frac{3}{4}}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \dots \quad \text{II. 27}$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad \text{II.28}$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(\mathbf{r})) \rho^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{II.29}$$

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \quad \text{II.30}$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [29, 30]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [31] de la construction est transparente et libre de paramètres.

II.2.4.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham (II-20) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous forme:

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad \text{II.31}$$

Où: les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{j\alpha}$ sont les fonctions de l'expansion.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de KS revient à déterminer les $C_{j\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.2). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_j \mathbf{S}) \mathbf{C}_j = \mathbf{0} \quad \text{II.32}$$

Avec : H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

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

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^j + \alpha \rho_{out}^j \quad \text{II.33}$$

j représente la $j^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

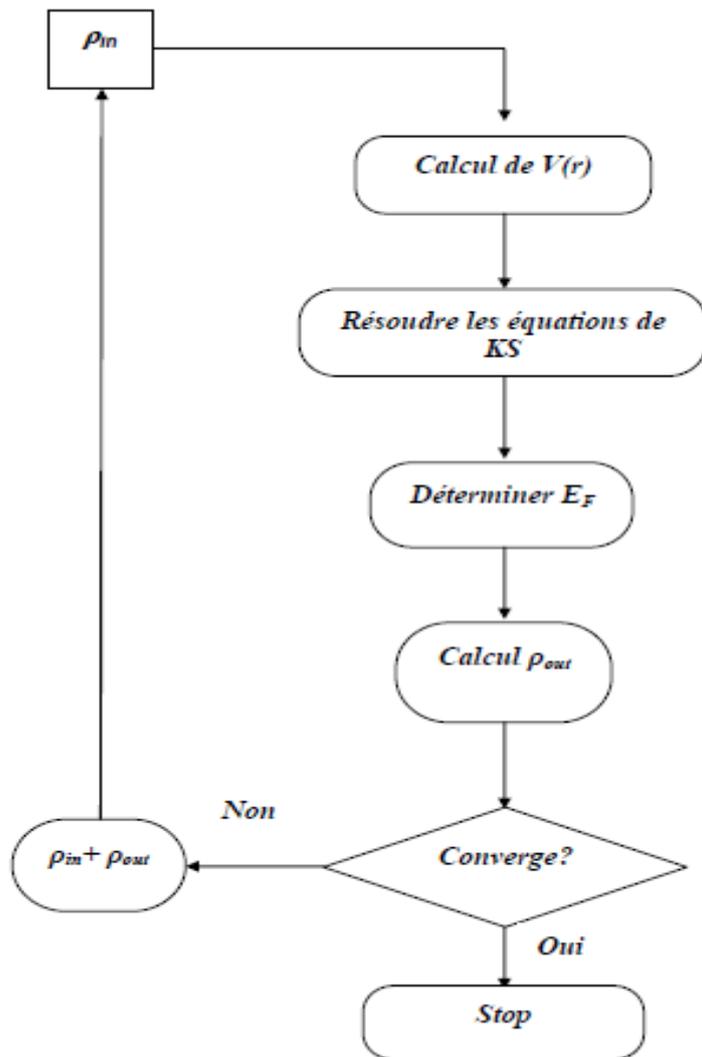


Figure II.2 : Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité [32].

Références

- [1] <http://www.unige.ch/ses/sococ/mess/m1/cours1.pdf>
- [2] <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/fondamentaux-en-chimie-42106210/methodes-de-la-chimie-quantique-af6050/methodes-semi-empiriques-af6050niv10005.html>
- [3] http://www.memoireonline.com/07/09/2255/m_Determination-par-methodes-ab-initio-des-courbes-de-potentiels-du-monoxyde-dazote2.html
- [4] <http://www.phys.ens.fr/~dalibard/CdF/2013/cours3.pdf>
- [5] <http://arxiv.org/pdf/cond-mat/9510145.pdf>

- [6] C. FRAYRET, « Thèse de doctorat », Université de Bordeaux I, Bordeaux, France (2004)
- [7] R. Parr & W. Yang, in Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, New York, (1989).
- [8] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [9] <http://www.tangentex.com/Schrodinger.htm>
- [10] <http://theochemlab.asu.edu/teaching/phy571/supp14.pdf>
- [11] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [12] https://lmb.univ-fcomte.fr/IMG/pdf/jean_jean_memoire.pdf
- [13, 15] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136 (3B) : B864_B871, Nov 1964.11, 15,19
- [14,16] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev., 140(4A):A1133_A1138, Nov 1965 11,16, 20
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [18] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 , (1980).
- [19]http://www.univ-sba.dz/lpcma/images/Th%C3%A9orie%20des%20Equations_de_Hohenberg-Kohn_1.pdf
- [20] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [21] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [22] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, J. Phys. C 4, 2064, (1971).
- [23] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).
- [24 25] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 2901, (1977).
- [26] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metal, Pergamon, New York (1978).
- [27] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, (1951).
- [28] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques. A primer in Density Functional Theory.

- [29] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1665–1668 (1985).
- [30] J. P. Perdew, *Physica B* 1, 172 (1991).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [32] C. G. Broyden, *Math. Comp.* L9, 577 (1965).

Chapitre III

La méthode de la FPLMTO

*« Comme un aveugle n'a aucune idée
des couleurs, de même nous n'avons
aucune idée de la manière dont Dieu
infiniment sage perçoit et comprend
toutes choses .»*

ISAAC NEWTON

III.1 Introduction

Les méthodes *ab initio* [1] visent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique à N corps sans utiliser de variables ajustables. D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique N_n noyaux (situés en R_n) (de charge z_n et de masse m_n), et de Ne électron (situés en r_i) en interaction coulombienne (atomes, molécules ou solides). On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger.

Les progrès récents dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules avec fiabilité et sans calculs excessifs. Parmi les approches importantes qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus on trouve la méthode LMTO (linéaire muffin-tin orbital) qui sera utilisée dans notre travail. Dans cette méthode le potentiel self-consistent utilisé est basé sur l'approximation de la densité locale (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de la fonctionnelle (DFT) [2].

Historiquement, les méthodes MTO (Muffin-tin orbital) ont été utilisées depuis longtemps dans les calculs *ab initio* de la structure électronique de la matière condensée. Au cours des années, plusieurs méthodes (MTO) ont été conçues et développées. Le but final est de trouver qu'une méthode qui soit précise, fiable et efficace pour calculer la structure de bande et les propriétés des cristaux.

En conséquence de l'augmentation rapide des moyens de calculs suivis par le développement des codes informatiques, *ab initio* de la structure électronique peuvent traiter des problèmes de plus en plus compliqués, étroitement liés aux applications, avec une exactitude suffisamment élevée. Au cours des dernières décennies, la méthode LMTO (linéaire muffin-tin orbital) [3-10] a été l'une des plus communément utilisée dans le calcul de la structure électronique. Pour augmenter le nombre de systèmes auxquels la méthode LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec une basse symétrie, un certain nombre de techniques ont été développées [11-16], parmi lesquelles on trouve la méthode FP-LMTO (Full Potential linear muffin-tin orbital).

Cette approche est caractérisée par deux points :

1. L'utilisation des fonctions de base de l'atome centré, qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
2. L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

Globalement, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début.

Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-A.S.A) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse l'approximation (A.S.A). Ceci est dû au changement de l'énergie totale, liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-A.S.A) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Methfessel a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel (Augmented Smooth Hankel functions) qui jouent le rôle des fonctions enveloppe de la méthode (LMTO).

De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO). Nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

III.2 Instruction de base

On suppose que l'espace cristallin soit divisé en sphères d'atome centré et la région restante constitue la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad \text{III.1}$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad \text{III.2}$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnelle :

$$\left(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}\right) \psi_{k\lambda} = 0 \quad \text{III.3}$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad \text{III.4}$$

Et l'équation de la valeur propre est donnée par:

$$\sum_{Lk\tau} \left\langle \chi_{L'k'\tau'} \left| -\nabla^2 + V \right| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle \chi_{L'k'\tau'} \left| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad \text{III.5}$$

III.3 Fonctions de base

L'espace est divisé en sphères nids d'abeilles (muffin-tin) non chevauchées (ou légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multiplié par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v .

Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz :

$$\left(-\nabla^2 - \varepsilon\right) f(r, \varepsilon) = 0 \quad \text{avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne}$$

$\varepsilon_v = k_v^2$. En particulier, dans la méthode (LMTO) standard utilisant l'approximation de la

sphère atomique (A.S.A), la valeur choisie est de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode (LMTO) pour un potentiel de la forme arbitraire (Full Potential), plusieurs ensembles de base (kappa) sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de base tandis que les développements récents d'une nouvelle technique (LMTO) évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total dans le calcul est l'utilisation du principe variationnelle. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode (LMTO). Elles incluent les transformées de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation Tight-Binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (Linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier. Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \quad \mathbf{r}_\tau < \mathbf{S}_\tau \quad \text{III.6}$$

ET

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad \mathbf{r}_\tau > \mathbf{S}_\tau \quad \text{III.7}$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

III.3.1 Sphères muffin-tin

Les fonctions de base de la méthode (LMTO) s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(r-R-\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r-R-\tau) \quad \text{III.8}$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r-R-\tau) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{III.9}$$

Pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau'L\tau}^k(k)$ se stabilisent et la valeur de

$$\gamma_{l'\tau'} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)} \quad \text{III.10}$$

Alors, la relation II-8 devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{III.11}$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère muffin-tin montre que:

$$J_{Lk\tau}(r_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_ν et $\dot{\phi}_\nu$, avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère.

Alors, les fonctions de base dans la sphère muffin-tin sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{III.12}$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = H_{Lk\tau}(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{III.13}$$

Les fonctions radiales numériques sont données par:

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad \text{III.14}$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\}$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\}$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\}$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\}$$

Avec $W_{fg} = S^2 (f'g - fg')$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{lk\tau}$.

Les propriétés d'ortho normalisation sont par les relations suivantes:

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{\nu lk\tau}^2(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} \phi_{\nu lk\tau} \right\} = 1$$

$$\int_0^{S_\tau} \dot{\phi}_{\nu lk\tau}(r_\tau) \phi_{\nu lk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0$$

III.4 Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions) [17]

La fonction enveloppe de la méthode (LMTO) standard est une fonction de Hankel dont le paramètre d'énergie est nul ou négatif, multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme (fonction de Hankel du solide). La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle

fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

1. La base peut être plus petite.
2. L'intégrale numérique peut être faite en utilisant une maille plus brute.

III.4.1 Propriétés de base

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [18,19] peut être prise de la figure III.1. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$ spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\varepsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r = 0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales quand le gaussien [$\exp(-r^2/R_{sm}^2)$] est négligeable, c'est-à-dire pour $r > 3R_{sm}$. Quand R_{sm} est croissant, la dérivation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

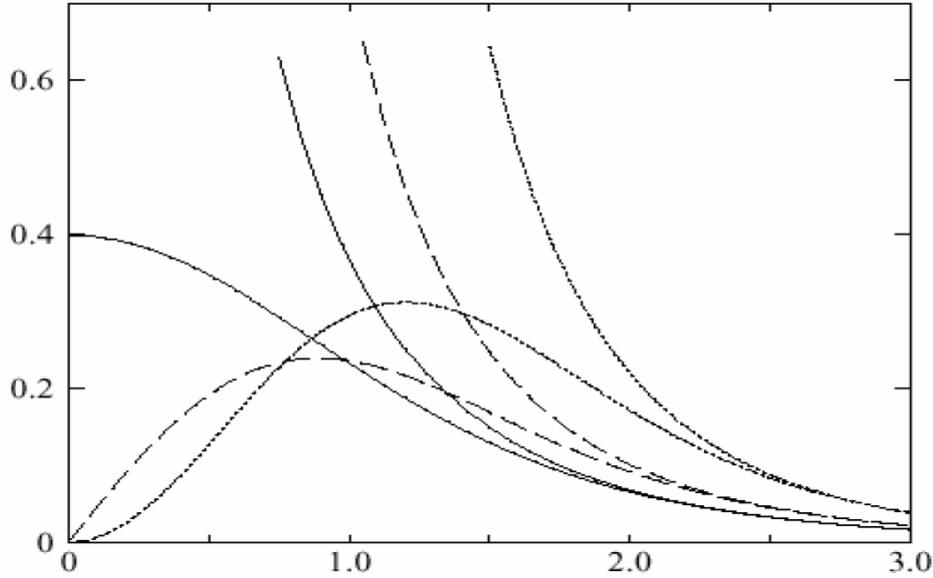


Figure III.1^[20] : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l = 0$ (lignes continues), $l = 1$ (tiret) et $l = 2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon = -1$ et le rayon lisse $R_{sm} = 1.0$. Pour des grands rayons, les fonctions lisses et standard coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

III.4.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées

On définit les fonctions de Hankel lissées comme suite : La fonction de Hankel, habituellement pour le moment angulaire nul, est $h_0(r) = e^{-kr}/r$ où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r = |r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad \text{III.15}$$

Où $\varepsilon = -k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur étant toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $(\Delta + \varepsilon)$ appliquée à h_0 , est partout nulle excepté à $r = 0$, où la fonction Δ résulte d'une singularité $(1/r)$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ est la réponse de l'opérateur $(\Delta + \varepsilon)$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction Δ . Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de Δ est infiniment pointue et prend, en dehors, la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad \text{III.16}$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp^{(r^2/R_{2sm}^2)}$. La fonction de Hankel lissée s'approche alors de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit, elle atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^l pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états : s, p, d et cetera. Ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = r^l Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x , y , et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad \text{III.17}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, telle que l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [19].

III.4.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant ainsi à un gain substantiel dans l'efficacité. Pour montrer ceci, notons que les fonctions de base de (LMTO) standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaires.

Le problème principal est qu'elles sont trop raides dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure III.2. Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant.

En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans le matériau énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère muffin-tin. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base de (LMTO) standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atomes. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états « d » dans un atome « s.p » peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes de (LMTO) standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad \text{III.18}$$

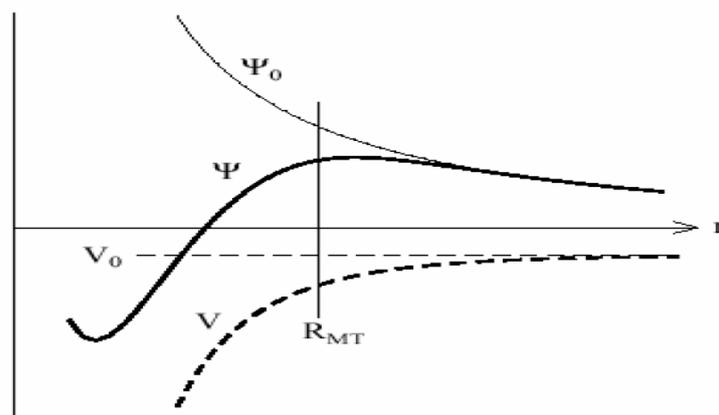


Figure III.2 : Figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. [21]

Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au-dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière ensuite en soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Considérant, par exemple, le silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base de (LMTO) standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère muffin-tin, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr.

En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère (M.T), on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille ainsi que l'effort de calcul seront divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont calculés dans l'espace réciproque.

III.5 Augmentation dans la méthode

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode : D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique

et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [20], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo-potentiel [21] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

III.6 Matrices du chevauchement et Hamiltonien [22]

Les matrices de chevauchement et l'Hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{III.19}$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{III.20}$$

Où le premier terme dans la matrice H représente la contribution de la partie muffin-tin de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace (M.T). Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée également en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie muffin-tin des matrices de chevauchement et l'Hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{III.21}$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\nu}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left\| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{III.22}$$

III.7 La contribution d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation, en utilisant l'approximation (L.D.A), est différent du potentiel coulombien car il n'est pas linéaire. Pour cette raison, il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi})i^l Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad \text{III.23}$$

Alors :

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2$$

III.24

Où :

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau})i^l Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) \quad \text{III.25}$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau})i^l Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) \quad \text{III.26}$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale :

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}; \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}; \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad \text{III.27}$$

III.8 Les fonctions d'onde

La fonction d'onde décrite par l'équation III.24 est donnée comme une expansion pour la méthode (LMTO). Cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) \quad \text{III.28}$$

Et dans la région interstitielle, la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad \text{III.29}$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode (LMTO) et $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad \text{III.30}$$

III.9 Calcul de la densité de charge

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale, à l'intérieur de la sphère (M.T), et la densité de charge à l'extérieur de la sphère (M.T).

La densité de charge à l'intérieur de la sphère (M.T) est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_\tau) i^{l''} Y_{L''} \left(\hat{r}_\tau \right) \quad \text{III.31}$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère (M.T).

Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin

$T_{L'k'Lk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformations des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad \text{III.32}$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin, d'après l'équation suivante :

$$T_{lm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_l}^{l'*}(\gamma) T_{l'm_1 k' l' m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad \text{II.33}$$

III.10 Harmoniques sphériques

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suite :

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad \text{III.34}$$

Qui est ortho-normalisée dans une sphère S.

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad \text{III.35}$$

Et les P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation. L'expansion des deux harmoniques sphériques est donnée par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad \text{III.36}$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad \text{III.37}$$

Sont des coefficients de Gaunt.

III.11 Augmentation LAPW et LMTO

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non-sphériques sont inclus plus tard.

Les méthodes de tout électron, utilisant l'augmentation, sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie. D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes. Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant du système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche de l'orbital muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont des fonctions de Hankel solid.

$H_L(\mathbf{r}) = h_l(kr)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$. Elles se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini

$L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal où existe une singularité.

Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure III.3 :

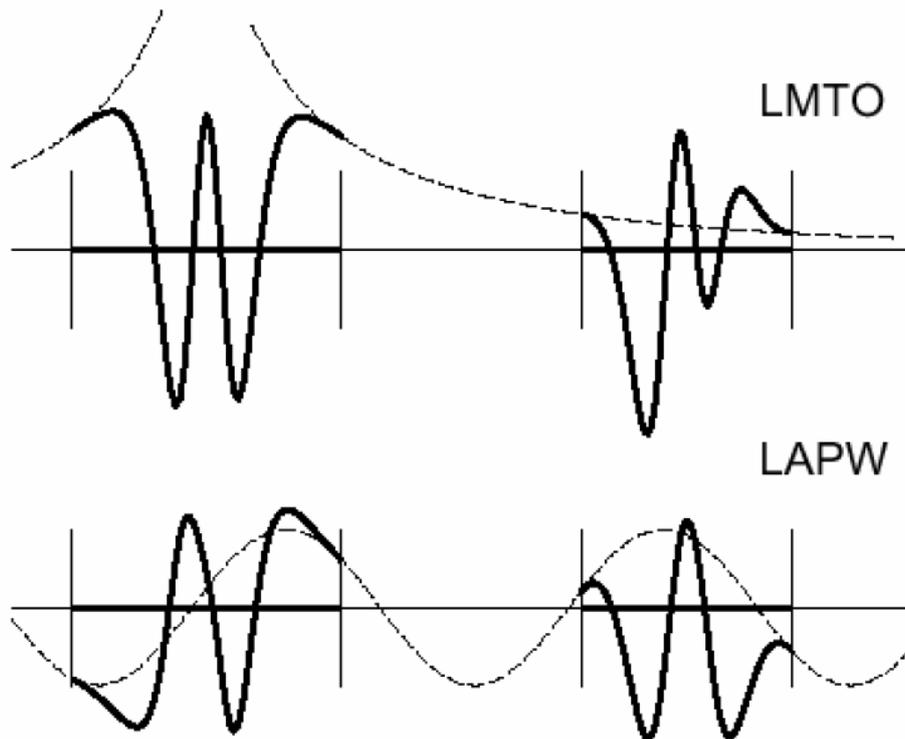


Figure III.3 : Une représentation qualitative des fonctions de base (LMTO) et (LAPW) [23]

Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse. L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans (LMTO) et une onde plane dans (LAPW). A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de sphère.

III.12 Avantages et inconvénients de la méthode (LMTO)

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode (LMTO) comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidents. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode (LMTO).

- Les fonctions (LMTO) sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions (LMTO).
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode (LAPW), nous citons :

1. Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
2. L'ensemble de base de la méthode (LMTO) peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo-potential approprié.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

1. En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode (LMTO), un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le

choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

2. Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient entre deux fonctions d'onde.

Références

- [1] C.Pisani, R.Dovesi, C. Roetti. Hartree-Fockab-initio treatment of crystalline systems, (sprigerVeralg).
- [2] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys.Rev.B 864, 136 (1964).
- [3] <http://institute.loni.org/dft2011/documents/TanusriLec1.pdf>
- [4] <http://dSPACE.univ-usto.dz/bitstream/123456789/63/1/1.pdf>
- [5] http://www.univ-sba.dz/lpcma/images/Th%C3%A9or%C3%A8mes__et_Equations_de_Hohenberg-Kohn_1.pdf
- [6] <http://www.univ-setif.dz/MMAGISTER/images/facultes/sciences/2010/Nourdine%20OUARAB.pdf>
- [7] http://docnum.univ-lorraine.fr/public/UPV-M/Theses/2000/El_Hajhassan.Fouad.SMZ0015.pdf
- [8] http://grenet.drimm.u-bordeaux1.fr/pdf/2005/BETRANHANDY_EMMANUEL_2005.pdf
- [9] http://jphys.journaldephysique.org/articles/jphys/pdf/1981/07/jphys_1981__42_7_1015_0.pdf
- [10] <http://institute.loni.org/dft2011/documents/TanusriLec1.pdf>
- [11] <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/11/35/314/meta;jsessionid=9D065CA218FCC368203CBE2C4A3C39E5.c5.iopscience.cld.iop.org>
- [12] <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/11/35/314/meta;jsessionid=9D065CA218FCC368203CBE2C4A3C39E5.c5.iopscience.cld.iop.org>
- [13] <http://titus.phy.qub.ac.uk/packages/LMTO/fp.html>
- [14] <http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=25410>
- [15] <http://adsabs.harvard.edu/abs/1996CPL...262..247B>
- [16] <https://www.jim.or.jp/journal/e/pdf3/47/11/2674.pdf>
- [17] <http://thesesups.ups-tlse.fr/2478/1/2014TOU30101.pdf>
- [18] <https://www.math.sciences.univ-nantes.fr/~guillope/seii1-af/ana2.pdf>
- [19] <http://www.polymtl.ca/pomp/doc/Ramier2014MScA.pdf>
- [20] E.Bott, M.Methfessel, W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982)
- [21 23] http://www.univ-sba.dz/lpcma/images/Th%C3%A9or%C3%A8mes__et_Equations_de_Hohenberg-Kohn_1.pdf
- [22] file:///C:/Documents%20and%20Settings/MSI/Mes%20documents/Downloads/THESE_2010_DORADO_BORIS.pdf

Chapitre IV

Propriétés structurales de BAs et GaAs

« La plus belle chose que nous puissions éprouver, c'est le mystère des choses . »

Albert. Einstein

IV .1 Introduction

Un des buts primaires de la recherche en physique des matériaux et le développement et l'amélioration des matériaux aux propriétés nouvelles. Les matériaux semi-conducteurs ont pu révolutionner les industries où l'on a constaté que les semi-conducteurs pouvaient augmenter l'efficacité des dispositifs à des valeurs qui permettent leurs utilisations pratiques dans des applications spécialisées dans lesquelles la fiabilité est plus importante que l'intérêt économique.

IV.2 détail de calcul :

Les calculs ont été effectués à l'aide du code MStudio Mindlab 5.0. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électrons » et à « potentiel complet », c'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Le code « lmtar » permet ainsi de calculer la structure de bandes électroniques, la densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de Bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], dans sa version LDA, approximation de la densité locale, et dans sa version GGA (approximation du gradient généralisé). Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères muffin-tin, et en ondes planes dans la région interstitielle. Les méthodes de calculs, comme l'approximation du cristal virtuel (VCA) [2-3] et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [4], fournissent un nombre limité de grandeurs physiques avec une faible précision. Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développée par Zunger et al. [5-8] qui rend compte des effets chimiques. Le potentiel d'échange et de corrélation utilisé ici est celui de Perdew et Wang. Un calcul self-consistent des solutions des équations de Kohn et Sham est réalisé. Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire les sphères muffin-tin et en ondes planes dans la région interstitielle.

Les composés BA et GaAs cristallisent, quant à eux, dans la structure zinc blende. Malgré l'existence de nombreux travaux théoriques de premier principe consacrés aux propriétés structurales et électroniques de ses composés dans leur phase cubique.

Dans nos calculs, la première étape de ce travail consiste à déterminer l'énergie de cut-off E_c pour assurer la convergence de l'énergie totale E_T et les paramètres constitutifs de la méthode. La seconde est d'effectuer l'optimisation structurale des semi-conducteurs étudiés en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , ensuite on déterminera l'état fondamentale. Le procédé d'itérations est alors répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge.

Les paramètres des réseaux à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par :

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

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(v)$, et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad \text{IV.2}$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0}{B'_0 + (B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad \text{IV.3}$$

Où $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V , et V_0 le volume de la cellule unitaire à une pression nulle, B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée respectivement.

L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto-cohérente, nous avons calculé, automatiquement, l'énergie de cutoff E_{Cut} (en Rydberg), le rayon du muffin-tin RMT (en unité atomique) pour chaque position atomique dans la région interstitielle et les fonctions de base (s, p, d) qui sont développées dans un nombre d'ondes plane (PW), ils sont récapitulés dans le tableau (IV.1).

IV.3 Propriété des composés binaire de *BAs* et *GaAs*

IV.3.1 Propriétés structurales de *BAs* et *GaAs*

En premier abord, nous avons jugé utile de calculer les propriétés structurales des éléments composants afin de déterminer, les paramètres de réseaux, les modules de compressibilités et leurs dérivées des éléments binaires *BAs*, *GaAs* qui ont été effectués dans la phase $B_1(\text{NaCl})$, en calculant l'énergie totale en fonction du volume V .

<i>NaCl (B₁)</i>	
<i>LDA</i>	
<i>PLW</i>	5064
<i>RMT (u a)</i>	
<i>B</i>	1,751
<i>As</i>	2,14
<i>Ga</i>	2,274
<i>As</i>	2,367
<i>Cutoff (Ry) BAs</i>	140,7240
<i>GaAs</i>	98,9102

Tableau IV.1 : Paramètres constitutifs d'*BAs* et *GaAs* utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FPLMTO (1 u.a. = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV).

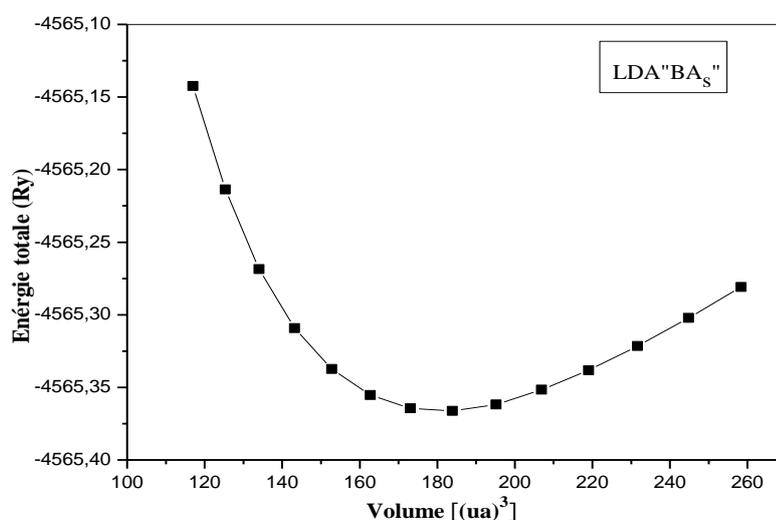


Figure IV-1 : variation de l'énergie totale de *BAs* en fonction du volume en utilisant la LDA

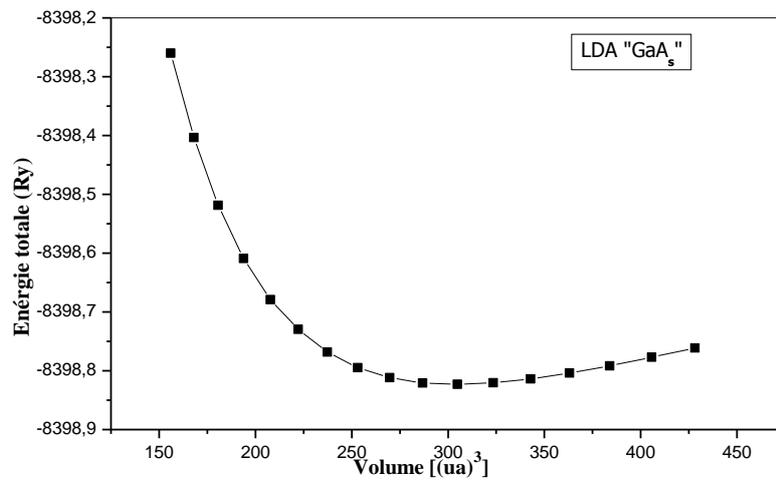


Figure IV-2 : variation de l'énergie totale de GaAs en fonction du volume en utilisant la LDA.

	<i>Paramètre du réseau</i>	<i>module de compressibilité</i>	
	$a_0(\text{Å}^\circ)$		B'_0
$B_0(\text{GPa})$			LD
	<i>LDA</i>	<i>LDA</i>	<i>A</i>
<i>Nos calculs</i>	<i>BA</i>	4,7566	142,326
	<i>GaAs</i>	5,674	69
67,928			3,72
			6
<i>Résultats</i>	<i>Bas</i>	4.7770 [2]	
<i>expérimentaux</i>	<i>GaAs</i>	5.6533 [3]	

Tableau IV-2 : propriété statiques de BA et GaAs en phase B₁: paramètre de réseau a_0 module de compressibilité B , et sa dérivée B'_0

IV.3.2 Propriétés électroniques

En utilisant les paramètres d'équilibre qu'on a obtenus, les structures de bandes électroniques des deux binaires sont calculées le long des différentes directions de haute symétrie avec un calcul non relativiste par l'utilisation de l'approximation LDA. Les valeurs des énergies des bandes interdites (Gap) des binaires *BAs*, *GaAs* sont listées dans le tableau (IV.3).

IV. 3.2 .1 Les structures de bandes des *BAs*, *GaAs*

Le calcul des structures de bande des composés binaires *BAs*, *GaAs* du groupe III.V en phase (NaCl) le long de la haute direction de symétrie dans la zone de Brillouin à un volume d'équilibre sont montrés dans les figures (IV.3).

Les valeurs des niveaux d'énergie, aux points de hautes symétries, sont représentées dans le tableau (IV.3) elles sont comparées avec celles d'autres littératures et les données expérimentales.

Composé		Méthode	Eg (ev)
BAs	Nos calculs	FP-LMTO	1.486422 ^{LDA}
	Exp		4.13 ^[15]
	Autres		
GaAs	Nos calculs	FP-LMTO	0.132509 ^{LDA}
	Exp		4. 32 ^[15]
	Autres		

Tableau IV.3 : Propriétés électroniques des composés binaires *BAs*, *GaAs*.

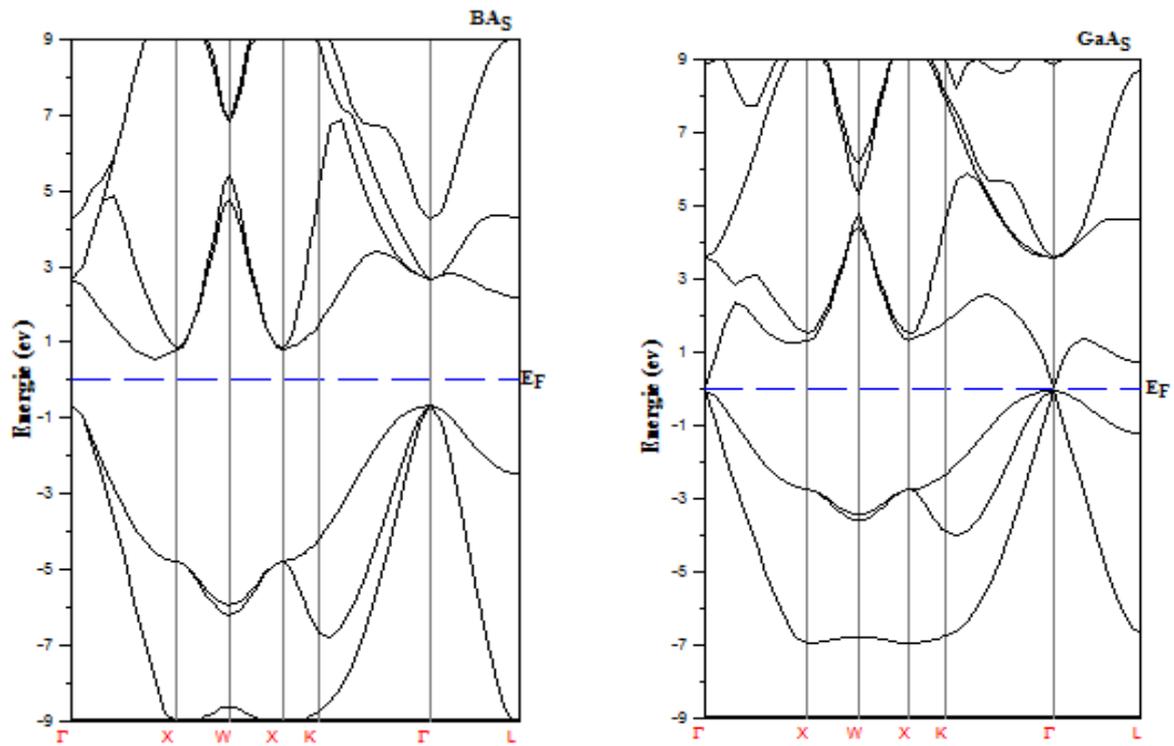


Figure VI.3 : structure de bande de GaAs et BaS (zinc blende) par l'approximation LDA.

Remarque

Vu les résultats trouvés pendant nos calculs des propriétés structurales et électroniques des binaires, (*BaS*, *GaAs*), ces résultats ont révélé que nos binaires sont des conducteurs au lieu des semi-conducteurs alors on ne peut pas appliquer la méthode de Zunger.

References

- [1] C.E. Hurwitz, Appl. Phys. Lett. **8** (1966) 121.
- [2] Marius Grundman: Graduate texts in physics. The physics of semiconductor. An Introduction Including Nanophysics .second edition .springer
- [3] Irina Stateilkina. optoelectronic semiconductor device-principals and characteristic. concordia university.
- [4] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [5] P. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **49** (1994) 16223.
- [6] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30** (1944) 244.
- [7] O. Madelung, M. Schlz, H. Weiss, Landolt-Borstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 17, Springer, Berlin, 1982.
- [8] L. Vegard, Z. Phys. **5** (1921) 17.
- [9] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. **123** (2005) 174101.

Chapitre V

Etude des propriétés structurales de l'alliage



*« Il est pour moi, physicien, absurde
de penser que l'univers se
soit fait par hasard". »*

Alfred Kastler

V.1 Méthode de calcul

Les méthodes de calculs, comme l'approximation du cristal virtuel (VCA) [1-2] et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [3], fournissent un nombre limité de grandeurs physiques avec une faible précision. Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développés par Zunger et al. [4-8] qui rend compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes.

Dans le cas général.

$$xAC(a_{AC}) + (x - 1)BC(a_{BC}) \rightarrow A_x B_{1-x}C(a_{eq}) \quad V.1$$

Où, à l'équilibre, a_{AC} et a_{AB} sont les pas des réseaux parents AC et BC, a_{eq} le pas réseau de l'alliage. Le réseau du composé AC est ensuite dilaté et celui de AB comprimé le pas du réseau a de l'alliage devient en fonction de x

$$a(x) = A_x B_{1-x}C = x(a_{AC}) + (x - 1)a_{BC} \quad V.2$$

Et le coefficient général de désordre (bowing b) se présente sous forme de la somme de trois contributions b_{VD}, b_{CE} et b_{SR} .

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad V.3$$

b_{VD} La déformation du volume qui représente la réponse relative des structures de bandes des binaires AC et BC à une pression hydrostatique :

$$b_{VD} = \frac{E_{AC}(a_{AC}) - E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a_{BC}) - E_{BC}(a)}{x} \quad V.4$$

b_{CE} , représente l'échange de charge entre les deux composés AC et BC :

$$b_{CE} = \frac{E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a)}{x} - \frac{E_{ABC}(a)}{x(1-x)} \quad V.5$$

Et b_{SR} représente la relaxation de la liaison structurale de l'alliage qui mesure le changement lors du passage de l'alliage d'un état non relaxé :

$$b_{SR} = \frac{E_{ABC}(a) - E_{ABC}(a_{eq})}{x(1-x)} \quad V.6$$

Tous les termes dans les équations V.3 - V.6 sont déterminés séparément à partir d'un calcul auto-cohérent de la structure de bandes. La résolution de ces équations exige la connaissance expérimentale du pas du réseau des composés AC et BC , ainsi que de la valeur de $a(x)$ calculée à partir de la relation V.2, ce qui équivaut à l'application de la loi de Vegard [9] pour $x = 0.5$.

Dans le cas de Bernard et Zunger [9] considèrent un alliage du type $A_xB_{1-x}C$ la concentration est unique $x = 0.50$.

Les trois grandeurs constituant le bowing b (b_{VD} , b_{CE} et b_{SR}) sont calculées grâce à la connaissance des gaps des binaires et des alliages. La représentation générale de l'énergie du gap dépendante de la concentration x des alliages en termes de gap des composants binaires

$E_{AC}(a_{AC})$ $E_{BC}(a_{BC})$ et du bowing b qui est donnée par :

$$E_{gABC} = x E_{gAC} + (1 - x)E_{gBC} - bx(1 - x) \quad V.7$$

Nous remarquons que cette équation est quadratique en x .

Ainsi il apparaît clairement que le paramètre de courbure (b) a deux origines physiques différentes : une origine chimique (b_{CE}) lié au transfert des charges, et une origine structurale (b_{VD} , b_{SR}) lié d'une part au désaccord de maille des paramètres du réseau des parents, et d'autre part de la relaxation structurale des alliages.

V.2 Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$

V.2.1 Propriétés structurales de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$

Les propriétés structurales de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ est calculée à l'aide de la méthode FP-LMTO en effectuant l'approximation de la densité locale (LDA), Avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le tableau (V.1) contient les paramètres de ce calcul : l'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (cutoff), le nombre d'ondes planes utilisées (PW), et le rayon de la sphère MT (RMT).

	$B_{0.25}Ga_{0.75}As$ LDA	$B_{0.50}Ga_{0.50}As$ LDA	$B_{0.75}Ga_{0.25}As$ LDA
PW	33400	33400	33400
<i>RMT (u.a)</i>			
B	2.203	2.121	2.024
Ga	2.203	2.121	2.024
As	2.293	2.208	2.107
<i>Cutoff (Ry)</i>	146.3798	157.9074	173.4730

Tableau V.1 : Paramètres constitutifs de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO

Les figures (V.1) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les ($B_xGa_{1-x}As$ pour $x = 0,25, 0,50, 0,75$). Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [10] afin de calculer le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' .

Concernant l'alliage les résultats sont donnés dans le Tableau V.2.

On remarque que le paramètre de réseaux diminue lorsque la concentration de x augmente et contrairement pour le coefficient de compressibilité qui est proportionnelle augmente avec la composition x comme la montre les figures V.2 et V.3. On remarque que ce paramètre du réseau suit de près la loi de Vegard [11] pour le ternaire $B_xGa_{1-x}As$ le caractère non linéaire apparaît et on s'écarte légèrement de la loi de Vegard. On note que les valeurs calculées obtenues sont comparées à d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

Les figures (V.1) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le $B_xGa_{1-x}As$ pour $x=0.25, 0.50, 0.75$ par l'approximation LDA. ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [12] afin de calculer le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' . Les résultats sont donnés dans le tableau (V.2).

	$B_{0.25}Ga_{0.75}As$ LDA	$B_{0.50}Ga_{0.50}As$ LDA	$B_{0.75}Ga_{0.25}As$ LDA
a_0 (Å)	5.4963	5.2919	5.0488
B_0 (GPa)	78.37	96.75	111.89
B_0'	3.64	3.38	3.55

Tableau V.2 : Propriétés statistiques du $B_xGa_{1-x}As$: paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0'

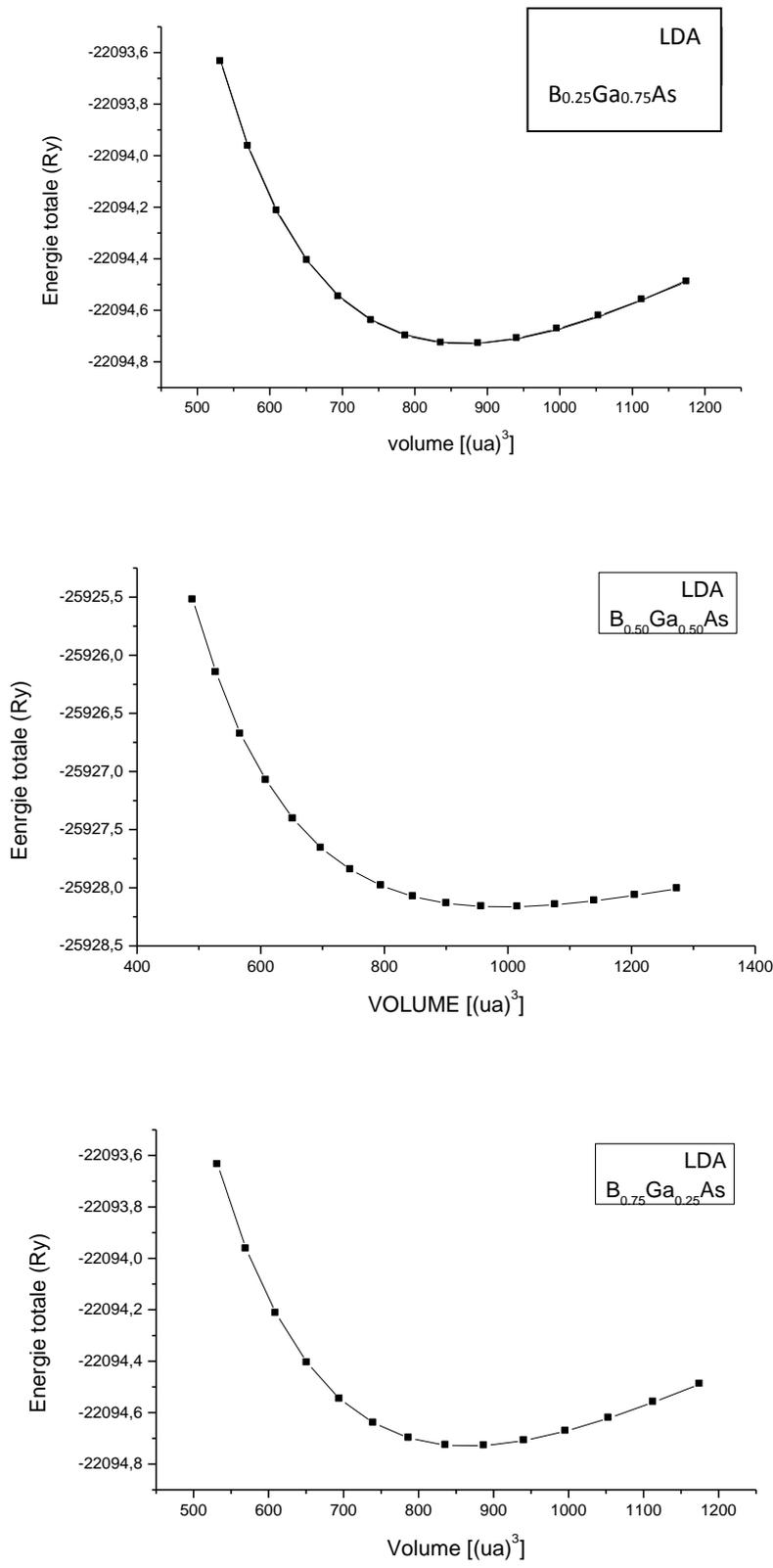


Figure V-1 : variation de l'énergie totale de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ pour $x=0.25, 0.50, 0.75$ (zinc blend) en fonction du volume en utilisant la LDA.

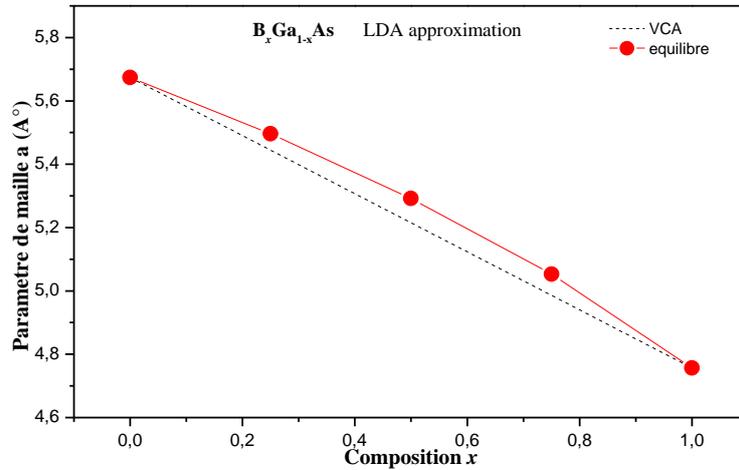


Figure V-2 : variation du paramètre du maile en fonction de la concentration x.

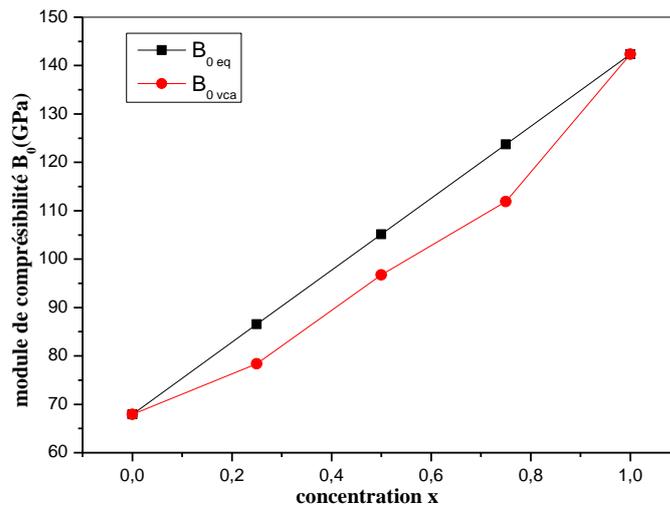


Figure V-3: Variation du module de compressibilité calculée par rapport à la concentration x de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ (trait plein).

V.2.2 Propriétés électroniques de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$

A fin de déterminer l'origine du boing chimique de $B_xGa_{1-x}As$, nous avons tracé la structure de bandes à l'équilibre et à un paramètre du réseau moyen $a(x)$, {figures V.2.A, B et C}, pour la LDA les résultats montrent que l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ possède un gap indirect pour $x=0.25$; 0.50 , et un gap direct pour $x=0.75$. les gaps calculés pour $B_xGa_{1-x}As$ en phase

zinc blende a l'équilibre sont respectivement de $E_{\Gamma R} = 0.028098$ eV ; 0.06709 eV (indirect) ; $E_{\Gamma\Gamma} = 0.09134$ eV

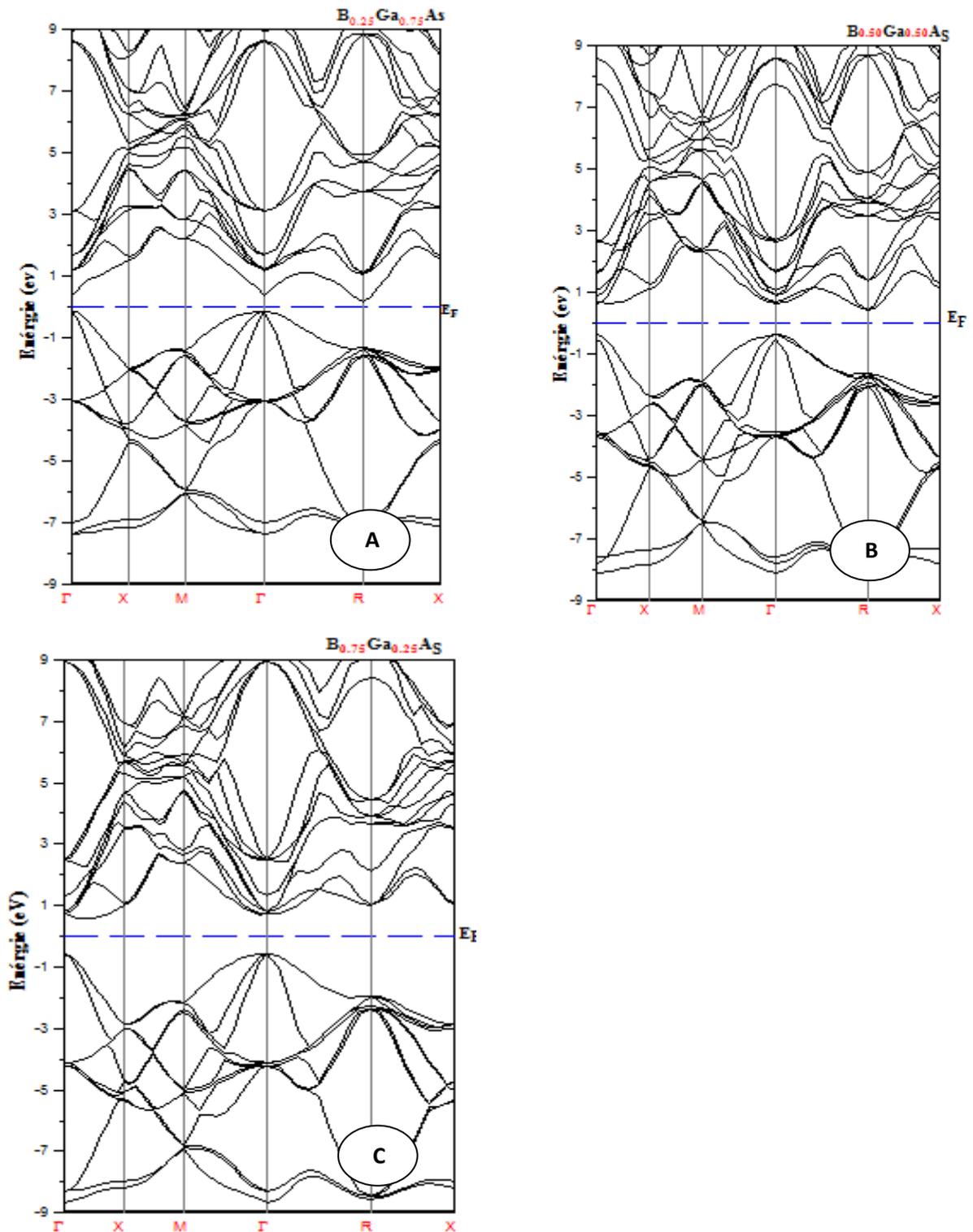


Figure V.4 : structure de bande du l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ (zinc blende) : (a) paramètre du réseau moyen $a=q(x)$, (b) a l'équilibre par LDA

L'approximation du cristal virtuel (VCA) [12-13] et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [15], fournissent un nombre limité de grandeurs physiques avec une faible précision. Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développée par Zunger et al. [4-8] qui rend compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes.

Voici les structures de bande de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ par la méthode VCA pour $x=0.25$, $.050$ et 0.75 comme la montre la figure V.5.

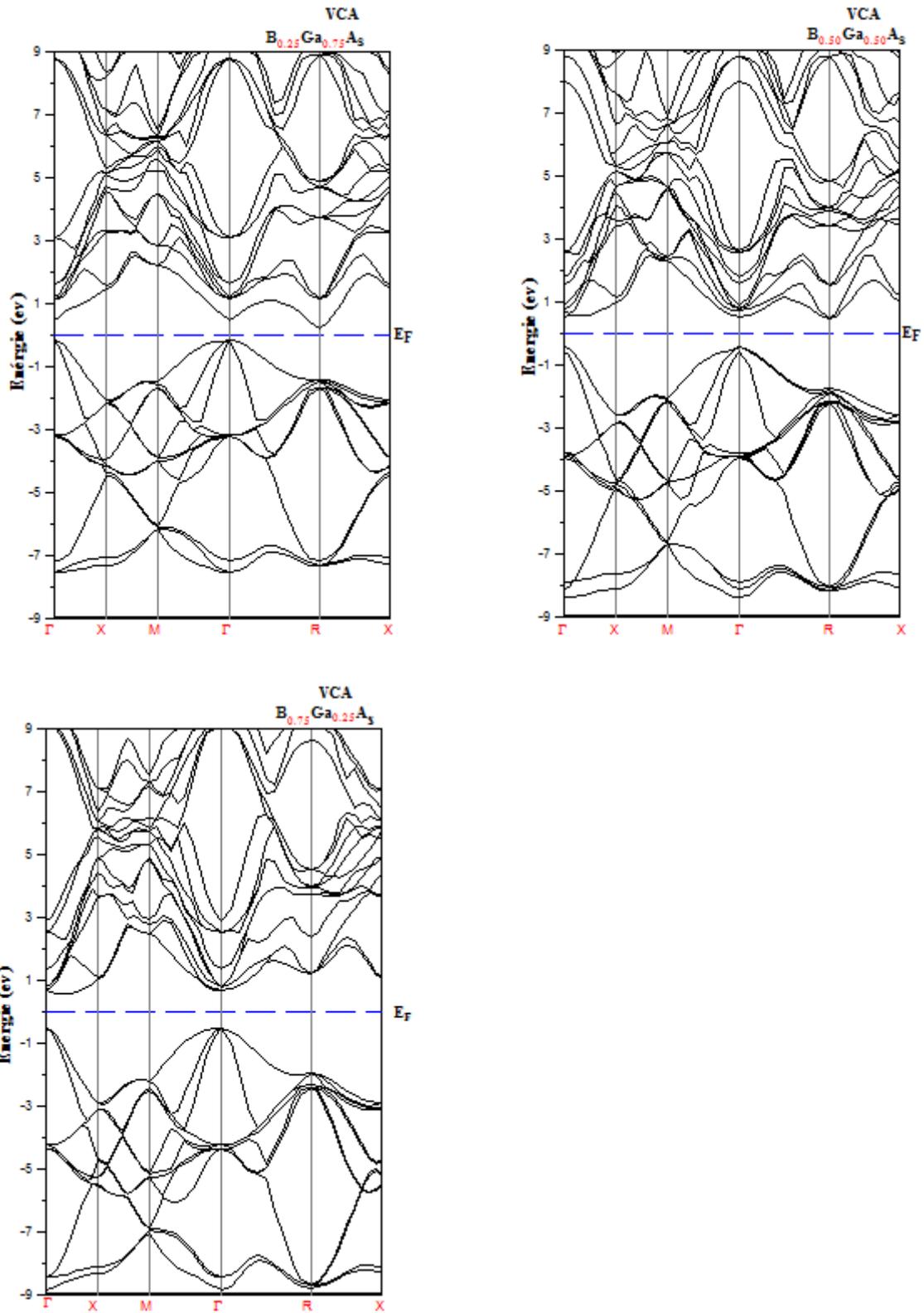


Figure V. 5: structure de bande de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ (zinc blende) : (a) paramètre du réseau moyen $a=q(x)$, (b) par la méthode VCA.

Le bowing total est obtenu à partir de l'équation V.3. Les résultats sont donnés dans les tableaux V.3. On remarque que : le bowing total pour l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ pour $x= 0.25, 0.50, 0.75$ est principalement du à la contribution de l'échange de charge (CE), Cette dernière à une valeur importante pour les concentrations 0.25 et 0.5 la variation du bowing elle décroît enivrent de ≈ 0.70 pour $x= 0.25$ à 0.50 et aussi pour $x= 0.75$. La contribution de relaxation augmente pour $x=0.25$ a 0.50 puis elle décroît rapidement a $x=0.75$ tandis que la contribution de la déformation volumique est faible pour les trois concentrations et elle augmente de $x=0.25$ a $x=0.50$ jusqu'a $x=0.75$.

x	BVD	BCE	BSR	BTOT
0,25	-2,49825	2,978	0,38737	0,86711
0,5	-1,68233	1,27469	0,57493	0,16729
0,75	-0,73318	0,23978	-0,22368	-0,71708

Tableau V.3: Décomposition du bowing optique des gaps de l'alliage ternaire $B_xGa_{1-x}As$ pour $x= 0.25, 0.50, 0.75$

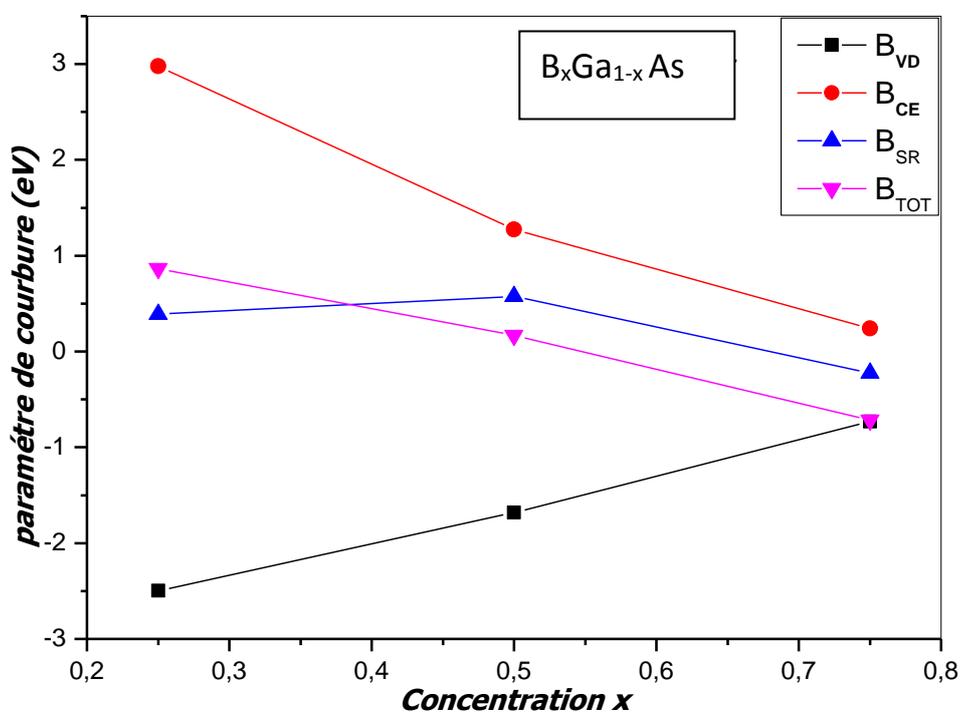


Figure V.6 : Paramètre de courbure en fonction de la concentration « x » de l'alliage $B_xGa_{1-x}As$ dans la LDA.

Conclusions Générale

Au cours de cette mémoire nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales et électroniques des composés semi-conducteurs en utilisant la méthode (FP.LMTO) linéaire Muffin-Tin Orbitale dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Les simulations de type *ab-initio* pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Cette méthode a permis de fournir une description détaillée des ces propriétés physiques telles que : l'optimisation structurales, la structure de bande. On a étudié les propriétés structurales et électroniques des alliages binaires et ternaires pour la structure $B_xGa_{1-x}As$ dans leurs structures cubiques par l'approximation LDA, ou x est un coefficient de dopage varie de 0 jusqu'à 1.

Une étude théorique de la structure, électronique ternaire $B_xGa_{1-x}As$ est étudiée par *ab-initio* FP LMTO dans cette thèse. L'accord entre nos résultats et les données théoriques expérimentales disponibles est considéré comme satisfaisant. Nous avons étudié la dépendance de la composition de la constante de réseau, le module de compressibilité, largeur de bande interdite, l'indice de réfraction et de la fonction diélectrique. Une petite déviation de la constante de réseau de la loi de Vegard a été observée dans le ternaire $B_xGa_{1-x}As$. La méthode FP-LMTO est utilisée pour calculer l'indice de réfraction en fonction de la composition x . Nos résultats ont montré que l'indice de réfraction varie de façon linéaire par rapport à d'autres modèles.

References

- [1] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [2] P. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **49** (1994) 16223.
- [3] <http://jphyscol.journaldephysique.org/articles/jphyscol/pdf/1974/04/jphyscol197435C423.pdf>
- [4] O. Madelung, M. Schlz, H. Weiss, Landolt-Borstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 17, Springer, Berlin, 1982.
- [5] L. Vegard, Z. Phys. **5** (1921) 17.
- [6] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. **123** (2005) 174101.
- [7] S. Zerroug, F. Ali Sahraoui, N. Bouarissa, Eur. Phys. J. B **57** (2007) 9.
- [8] N.A. Noora, W. Tahir, F. Aslam, A. Shaukat, Physica B **407** (2012) 943.
- [9] <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.34.5992> [10] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30** (1944) 244.
- [10] O. Madelung, M. Schlz, H. Weiss, Landolt-Borstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 17, Springer, Berlin, 1982.
- [11] <http://www.metaux.ulg.ac.be/Fichierpourtelech/CH4.pdf>
- [12] <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.61.7877>
- [13] <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.62.R743>