

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Djilali LIABES

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

SIDI BEL-ABBES



Mémoire DE MAGISTÈRE

Présenté par

M^{elle} MOUSSALI Amel

Spécialité : physique

Option : Physique et chimie des Matériaux

Intitulé

*Etude des propriétés structurales et électroniques de
l'alliage $In_xGa_{1-x}Sb$ par la méthode ab-initio
FP-LMTO*

Soutenu le :

Devant le Jury composé de :

Président

M^r. MOULAY Noureddine

MCA UDL-SBA

Examineurs

M^r. BENSAID Djillali

MCA CU Aïn temouchent

Directeur de mémoire

M^r. AMERI Mohammed

Pr UDL-SBA

Année Universitaire : 2015/2016



Dédicaces

Je dédie le fruit de mon travail à :

Ma très chère mère

Mon très cher père

Mon cher frère

Mes chères sœurs

Mon cher fiancé

Toutes mes amies

AMEL



Nomenclature: 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

<i>h</i>	Constante de Planck : $6,626\ 18(4) \cdot 10^{-34}$ J.s $\hbar = h/2\pi$
<i>m_e</i>	Masse d'électron : $9,109\ 53(5) \cdot 10^{-31}$ kg
<i>e</i>	Charge élémentaire : $1,602\ 189\ (5) \cdot 10^{-19}$ Coulomb
<i>a₀</i>	Rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1(5) \cdot 10^{-10}$ m
<i>c</i>	Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58(1)$ m.s ⁻¹
<i>K_B</i>	Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K ⁻¹)

Indices et exposants

<i>fond</i>	Relatif à l'état fondamental.
<i>MT</i>	Muffin-Tin.
<i>F</i>	Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.
<i>H.K</i>	Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.
<i>K.S</i>	Relatif à la théorie de Kohn et Sham.
<i>DFT</i>	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
<i>LDA</i>	Approximation de la densité local.
<i>GGA</i>	Approximation du gradient généralisé.
<i>E_g</i>	Energy gap (eV)

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.	14
Figure II.1:	Potentiel Muffin-tin.	17
Figure II.2	Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse.	22
Figure III.1	Extrait de la classification périodique des éléments.	33
Figure III.2	L'Indium.	33
Figure III.3	Le Gallium.	35
Figure III.4	L'Antimoine	37
Figure III.5	Structure cristalline de InSb.	38
Figure: III.6	Structure cristalline de GaSb.	39
Figure IV.1	Variation l'énergie totale de InSb (zinc-blende) en fonction du volume en utilisant la LDA.	44
Figure IV.2	Variation l'énergie totale de GaSb (zinc-blende) en fonction du volume en utilisant la LDA.	44
Figure IV.3	Structure de bandes de InSb en LDA	46
Figure IV.4	Structure de bandes de GaSb en LDA	47
Figure IV.5	Variation de l'énergie totale de $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{Sb}$ en fonction du volume pour la LDA .	50
Figure IV.6	Variation de l'énergie totale de $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}$ en fonction du volume pour la LDA .	51
Figure IV.7	Variation de l'énergie totale de $\text{In}_{0,75}\text{Ga}_{0,75}\text{Sb}$ en fonction du volume pour la LDA .	52
Figure IV.8	Variation du paramètre du réseau calculé en fonction de la concentration, en LDA, comparés à la loi du Vegard ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$).	54

Figure IV.9	Variation du module de compressibilité calculé en fonction de la concentration, pour le ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ en LDA, comparés à la loi du Vegard.	55
Figure IV.10	Structure de bande du $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{Sb}$ (zinc-blende) pour la LDA.	56
Figure IV.11	Structure de bande du $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$ (zinc-blende) pour la LDA.	56
Figure IV.12	Structure de bande du $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Sb}$ (zinc-blende) pour la LDA	57
Figure IV.13	Paramètre du courbure en fonction de la concentration x de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$	59

Tableau	Titre	Page
Tableau IV.1	Paramètres constitutifs de InSb et GaSb utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO	43
Tableau IV.2	propriétés structurales (paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0) des composés binaires InSb et GaSb	45
Tableau IV.3	Energies des gaps des composés InSb et GaSb	48
Tableau IV.4	Paramètres constitutifs de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO	50
Tableau IV.5	Propriétés structurales de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ (paramètre du réseau a , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0) pour les concentrations $x=0.25$, $x=0.5$ et x et 0.75 .	53
Tableau IV.6	Energie de gap de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ (phase zinc-blende) pour les concentrations $x=0.25$, $x=0.5$ et x et 0.75 .	58
Tableau IV.7	Décomposition du bowing optique des gaps de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ($x=0.25$, $x=0.5$ et x et 0.75) Déformation du volume (VD), échange de charge (CE) et relaxation structurale (SR).	59

Table de matière

Introduction Générale

Introduction générale.....	01
Références bibliographiques.....	03

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de densité

I.1. Introduction.....	03
I.2. Equation de Schrödinger.....	03
I.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	04
I.4. Approximation de Hartree (des électrons libres).....	05
I.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	06
I.5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	06
I.5.2. Les équations de Kohn-Sham.....	07
I.5.3. Traitement de terme d'échange et corrélation.....	09
I.5.3.a Approximation de la densité locale (LDA)	09
I.5.3.b Approximation du gradient généralisé (GGA).....	11
I.5.4 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	12
Références bibliographiques.....	14

Chapitre II : La méthode de la FPLMTO

II.1. Introduction.....	16
II.2. Approximation Muffin-tin.....	16
II.3. Instruction de base.....	17
II.3.1 Fonctions de base.....	18

II.4 Sphères muffin-tin.....	19
II.5. Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions).....	21
II.5.1. Propriétés de base.....	21
II.5.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	22
II.5.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....	24
II.6. Matrices du chevauchement et Hamiltonien.....	25
II.7. Contribution d'échange et de corrélation.....	26
II.8. Les fonctions d'onde.....	26
II.9. Calcul de la densité de charge.....	27
II.10. Harmonie sphérique.....	28
II.11. Augmentation LAPW et LMTO.....	28
II.12. Avantages et inconvénients de la méthode (LMTO).....	29
Références bibliographique.....	31

Chapitre III: Généralité sur les alliages et présentation des matériaux

III.1. Introduction.....	32
III.1. Les alliages semi-conducteurs.....	32
III.2. présentation des matériaux.....	32
III.2.1. L'indium.....	33
III.2.2. Le Gallium.....	35
III.2.3. L'Antimoine.....	37
III.3. Présentation des alliages binaires InSb et GaSb.....	38
Références bibliographiques.....	40

Chapitre IV : Résultats et discussions

VI.1. Introduction.....	41
VI.1.1. Détail de calcul.....	41
VI.2. Propriétés structurale, électroniques et optiques des composés binaires InSb et GaSb.....	41
GaSb.....	41
VI.2.1. propriétés structurales des composés binaire InSb et GaSb.....	42
VI.2.2. Propriétés électronique des composés binaires InSb et GaSb.....	45
VI.3. Propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$	48
VI.3.1. Méthode de calcul.....	48
VI.3.2. Propriétés structurales de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$:.....	50
VI.3.3. Propriétés électroniques de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$	55
VI.3.3.1. Structure de bande.....	55
Références bibliographiques.....	61

Conclusion générale

Conclusions générales.....	62
----------------------------	-----------

Introduction générale

De nos jours, les matériaux évoluent beaucoup plus vite qu'à tout autre moment de leur histoire. La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et quels que soient les domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement, biomatériaux, énergie etc.) la physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines en modélisant des milliers des matériaux avec des caractéristiques spécifiques qui répondent aux besoins d'une industrie en pleine expansion.

Avant d'employer les matériaux dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc. La compréhension des propriétés physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques. Cette science a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux, notamment de leurs propriétés électroniques et optiques. Le coût exorbitant lors de la fabrication de nouveaux composants a poussé les chercheurs à utiliser la simulation pour mieux comprendre les phénomènes physiques et pour proposer des pistes d'améliorations des structures et de nouvelles architectures de dispositifs à moindre coût. Des logiciels de simulation sont utilisés pour résoudre numériquement les systèmes d'équations obtenues par les lois de la physique qui sont difficiles à résoudre analytiquement. Avant la fabrication d'un nouveau matériau, les chercheurs procèdent à la simulation qui est définie dans le cas général comme une technique permettant de reproduire de façon virtuelle le comportement d'un phénomène réel, et dans ce cas, les résultats obtenus sont très satisfaisants, car la simulation gagne en terme de coût et de temps par rapport à la fabrication et elle peut même remplacer l'expérience qui est parfois coûteuse, dangereuse ou même inaccessible au laboratoire.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio (méthode de premier principe) utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution l'équation de Schrödinger qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes ainsi leur propriétés physique [1]. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LMTO) est l'une des plus précises méthodes de calcul actuellement [2].

Les semi conducteurs antimoniures III-Sb sont des composés formés à partir d'éléments de la

3^{ème} colonne de la classification périodique des éléments et l'élément de la 5^{ème} colonne qui est l'Antimoine (Sb). Ces matériaux cristallisent dans la phase cubique Zinc-blende qui se constitue de deux sous-réseaux cubique à face centrée (cfc) décalé par rapport de l'autre de 1/4 de la diagonale du cube [3].

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques et le calcul du coefficient de désordre par l'approche de Zunger de l'alliage ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ($0 \leq x \leq 1$) des composés binaires InSb et GaSb dont l'énergie de gap à 0K° varie de 0.812 eV pour le GaSb et 0.23 eV pour le InSb [4]. Ces matériaux ont une grande importance dans les applications optoélectronique et en particulier dans la réalisation des diodes laser ou diodes électroluminescentes [5].

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre parties :

Dans la première partie, nous rappelons le principe de la densité fonctionnelle de la théorie (DFT) qui considère la densité électronique comme variable fondamentale et toutes les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons, peuvent être exprimés comme une fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham [6].

Dans la partie qui suit, nous détaillons la méthode de calcul FP-LMTO, utilisée tout au long de notre travail.

Dans la troisième partie, nous présentons les matériaux utilisés dans notre travail.

La dernière partie est destinée à l'exploitation des différents résultats obtenus par notre simulation.

En dernier lieu, une conclusion générale suit par des perspectives pour résumer l'essentiel des points abordés et énumérer les résultats les plus intéressants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

Chapitre I:
Théorie de la fonctionnel de densité
D.F.T

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de densité

I.1 Introduction.

I.2 Equation de Schrödinger.

I.3 Approximation de Born-Oppenheimer.

I.4. Approximation de Hartree (des électrons libres).

I.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

I.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.

I.5.2 Les équations de Kohn-Sham.

I.5.3 Traitement de terme d'échange et corrélation.

I.5.3.a Approximation de la densité locale (LDA).

I.5.3.b Approximation du gradient généralisé (GGA).

I.5.4 Résolution des équations de Kohn-Sham.

Références bibliographiques.

I.1 Introduction

La connaissance de la structure électronique a un rôle déterminant dans la compréhension des propriétés physiques et chimiques des matériaux. Le calcul de la structure électronique d'un cristal revient à résoudre le problème des interactions entre un grand nombre de noyaux et d'électrons, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger impossible.

Du côté théorique, plusieurs méthodes ont été utilisées au cours des dernières décennies pour calculer la structure électronique. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (*Density Functional Theory*) [1] développée en 1964-1965 par Hohenberg, Kohn et Sham constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière. Elle permet de réduire le problème à plusieurs corps en un problème à un corps.

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), cette méthode fait partie des méthodes *ab-initio* qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés structurales et électroniques des matériaux et donne dans une grande majorité de cas, des résultats satisfaisants. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maîtresse plus facile.

I.2 Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires: les noyaux et les électrons en interaction. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être très insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [2] proposée par le physicien Autrichien Erwin Schrödinger en 1926 qui décrit toutes ces interactions :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{I.1})$$

ou:

E: Energie totale du système.

ψ: Fonction d'onde (Fonction propre).

\hat{H} : L'opérateur Hamiltonien donné par la relation suivante [3] :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} \quad (\text{I.2})$$

Avec :

- T_n : L'énergie cinétique des noyaux.
- \hat{V}_{nn} : terme d'interaction noyaux- noyaux.
- V_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.
- V_{ee} : terme d'interaction électron-électron.
- T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

En détail, le développement de l'Hamiltonien \hat{H} du système s'écrit:

$$\hat{H} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} + \sum_i - \frac{\hbar^2 \Delta_i}{m_i} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{-Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i - \frac{\hbar^2 \Delta_i}{m_i} \quad (\text{I.3})$$

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 :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (\text{I.4})$$

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 [4] et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) que nous exposons ci-dessous.

I.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Suivant Born et Oppenheimer [5], 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 peut alors être remplacé par l'Hamiltonien électronique suivant [5] :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (\text{I.5})$$

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

$$\hat{H}\psi_e = E \psi_e \quad (\text{I.6})$$

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:

$$E_{TOTALE} = E_e + E_{noy} \quad (\text{I.7})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de l'équation (I.6) 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.

I.4. Approximation de Hartree (des électrons libres):

L'approximation de *Hartree* [6] consiste à chercher les fonctions propres de l'Hamiltonien \hat{H} sous la forme approchée :

$$\psi_{approchée} = \psi_1(\mathbf{r}_1) + \psi_2(\mathbf{r}_2) + \dots + \psi_n(\mathbf{r}_n) \quad (\text{I.8})$$

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.

I.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Parmi les méthodes ab initio, La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT), [7,8] 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 [7] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [8] 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

I.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [9]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Premièrement Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieure est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$E = E[\rho_r] \quad (\text{I.9})$$

Deuxièmes Hohenberg et Kohn montre que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.10})$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho_r] = F[\rho_r] + \int V_{ent}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.11})$$

ou:

$$F[\rho_r] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{I.12})$$

La fonctionnelle $F[\rho_r]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho_r]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho_r]$

I.5.2. Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [10] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E[\rho_r]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{ext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{I.13})$$

Ou

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction

V_H : désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons)

V_{XC} : le terme qui comprend les effets d'échange et de corrélation

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres.

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [10] proposaient 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 $\rho_{fond}(r)$. 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) $V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})]$:

$$V_{\text{eff}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = V_{\text{en}}(\vec{\mathbf{r}}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{\mathbf{r}}) + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad (\text{I.14})$$

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

$$V_{\text{Hartree}}(\vec{\mathbf{r}}) = \int \frac{\rho(\vec{\mathbf{r}}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad (\text{I.15})$$

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

$$V_{\text{xc}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.16})$$

Dans cette expression (I.16) 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 définit par :

$$E_{\text{xc}}[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\vec{\mathbf{r}}')\rho(\vec{\mathbf{r}})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} - T_{\text{fond}}[\rho] \quad (\text{I.10})$$

$T_0[\rho]$ 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 :

$$\mathbf{E} \left\{ \begin{array}{l} H\psi_j = E\psi_j \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{\mathbf{r}}) = \int d^3\mathbf{r}_2 \dots \dots \dots d^3\mathbf{r}_N |\psi_{\text{fond}}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}_2 \dots \dots \dots \vec{\mathbf{r}}_N)|^2 \end{array} \right. \quad (\text{I.18})$$

Par le problème plus simple.

$$\mathbf{E}' \left\{ \begin{array}{l} H_{\text{KS}}\varphi_j(\vec{\mathbf{r}}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{\mathbf{r}}) \Leftrightarrow \left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}} \right) \varphi_j(\vec{\mathbf{r}}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{\mathbf{r}}) \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{\mathbf{r}})|^2 \end{array} \right. \quad (\text{I.19})$$

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

- On résout 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. 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.

I.5.3 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 :

I.5.3.a Approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité locale ou LDA [11] 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 \mathbf{r} [12,13]. 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 [14] :

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

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 :

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

Le terme d'échange $\varepsilon_x(\rho)$, appelé échange de Dirac [15], est connu exactement par la relation suivante :

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

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) [16]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [17] ou Perdew et al [18].

En utilisant la LDA 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 $\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}\rho(\vec{\mathbf{r}}) d\vec{\mathbf{r}}$ 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 [19,20], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [21].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [22] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m_i}\nabla_j^2 + V_{\text{en}} + V_{\text{Hartree}}(\vec{\mathbf{r}}) + V_{x\alpha}^{\text{LDA}}(\vec{\mathbf{r}})\right)\varphi_j(\vec{\mathbf{r}}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{\mathbf{r}}) \quad (\text{I.23})$$

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

$$V_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4}\alpha\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{\mathbf{r}})\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.24})$$

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 [23]. 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

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha\left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}}\int\rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}d\vec{\mathbf{r}} \quad (\text{I.25})$$

I.5.3.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 :

$$E_{xc}^{GAE}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GAE}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int C_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{\frac{3}{4}}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \dots \quad (\text{I.26})$$

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 :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{I.27})$$

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

$$E_{xc}^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(\mathbf{s}(\mathbf{r})) \rho^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.28})$$

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

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \frac{|\bar{\nabla}\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \quad (\text{I.29})$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [24, 25]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [26] de la construction est transparente et libre de paramètres.

I.5.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham (I.18) 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:

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad (\text{I.30})$$

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 [27]. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

Avec :

$$(\mathbf{H} - \epsilon_j \mathbf{S}) \mathbf{C}_j = \mathbf{0} \quad (\text{I.31})$$

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:

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^j + \alpha \rho_{out}^j \quad (\text{I.32})$$

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.

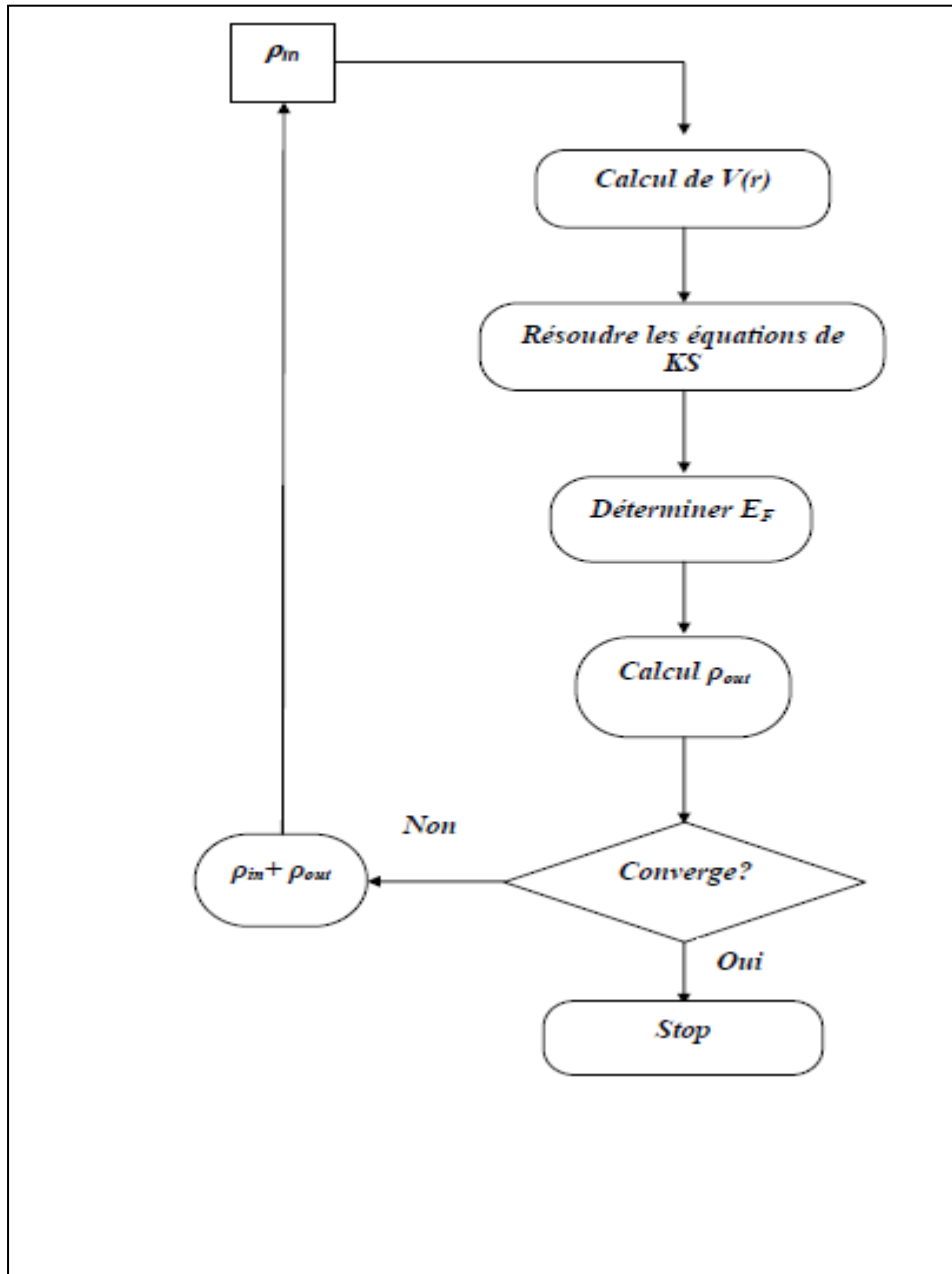


Figure I.1: Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité [27].

- [1] C. FRAYRET, « Thèse de doctorat », Université de Bordeaux I, Bordeaux, France, (2004).
- [2] E. Shrodinger, The Energy- impulse Hypothesis of Material Waves » , Ann. Phys. (Leipzig) 82 : 265, (1927).
- [3] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [4] R. Parr & W. Yang, in Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, New York, (1989).
- [5] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [6] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89, (1928).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136 (3B) : B864_B871, 11, 15, 19, (1964).
- [8] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev., 140(4A):A1133_A1138, 11, 16, 20, (1965).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [10] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, (1965).
- [11] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [12] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, (1988).
- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992).
- [14] L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev. 145, 56, (1966) .
- [15] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, (1927).
- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [17] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, J. Phys. C 4, 2064, (1971).
- [18] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).

- [19] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 2901, (1977).
- [20] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 4716, (1977).
- [21] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metal, Pergamon, New York, (1978).
- [22] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, (1951).
- [23] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques. A primer in Density Functional Theory. Springer, (2003).
- [24] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665–1668, (1985).
- [25] J. P. Perdew, Physica B 1, 172, (1991).
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).
- [27] C. G. Broyden, Math. Comp. 19, 577, (1965).

Chapitre II:
La méthode FP-LMTO

Chapitre II : La méthode de la FPLMTO

II.1. Introduction.

II.2. Instruction de bas.

II.3. Fonctions de base.

II.3.1. Sphères muffin-tin.

II.4. Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions).

II.4.1. Propriétés de base.

II.4.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées.

II.4.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.

II.5. Matrices du chevauchement et Hamiltonien.

II.6. La contribution d'échange et de corrélation.

II.7. Les fonctions d'onde.

II.8. Calcul de la densité de charge.

II.9. Augmentation LAPW et LMTO.

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

Références bibliographiques.

II.1. Introduction:

La détermination des caractéristiques structurales et électroniques des matériaux a savoir, le paramètre de réseau le module de compressibilité, les structures de bandes l'énergie de cohésion, la densité de charge...ect. est l'un des problèmes les plus difficiles qui préoccupe les scientifiques. Cependant, plusieurs réflexions ont été faites dans ce domaine afin d'obtenir une meilleur précision de ces propriétés. Plusieurs méthodes ont été développées dans le but de mieux comprendre certains phénomènes qui se manifestent dans les matériaux. Cela a permis l'apparition de quelques approches, parmi elles, une des plus importantes approches qui fournissent des informations utiles sur les matériaux: c'est la méthode LMTO (linear muffin-tin orbital) qui sera utilisée dans notre travail.

Cette méthode est parmi les techniques qui jouent un rôle important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [1] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux point :

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

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

Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Methfessel [2] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel (Augmented Smooth Hankel functions) qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO). De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO).

II.2. Approximation Muffin-Tin (MT) :

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [3], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique comme le montre la figure (II.1).
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement

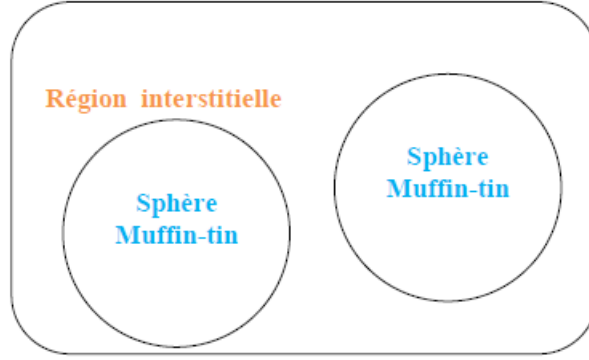


Figure II.1: Potentiel Muffin-Tin [3]

II.3. 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 :

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

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

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

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

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

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

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

II.3.1 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_ν .

Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, la fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz : $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_\nu = k_\nu^2$.

En particulier, dans la méthode (LMTO) standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (A.S.A), la valeur choisie est de $k_\nu^2 = 0$. 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 variationnel 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 variationnel. 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 :

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

et

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

Où:

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

II.4. Sphères muffin-tin:

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

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

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

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

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

$$\gamma_{l'\tau} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)}$$

on obtient:

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \gamma_{l'\tau} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.10})$$

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

$$J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$ 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 :

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

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

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

Les fonctions radiales numériques sont données par:

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad (\text{II.13})$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II.14})$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II.15})$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II.16})$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II.17})$$

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:

$$\int_0^{S_{\tau}} \phi_{\nu lk\tau}^2(r) r^2 dr_{\tau} = W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} \phi_{\nu lk\tau} \right\} = 1 \quad (\text{II.18})$$

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}(r_\tau) \phi_{vlk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{II.19})$$

II.5. Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions):

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.

II.5.1. Propriétés de base:

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [4,5] peut être prise de la figure (II.2). 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 quant 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.

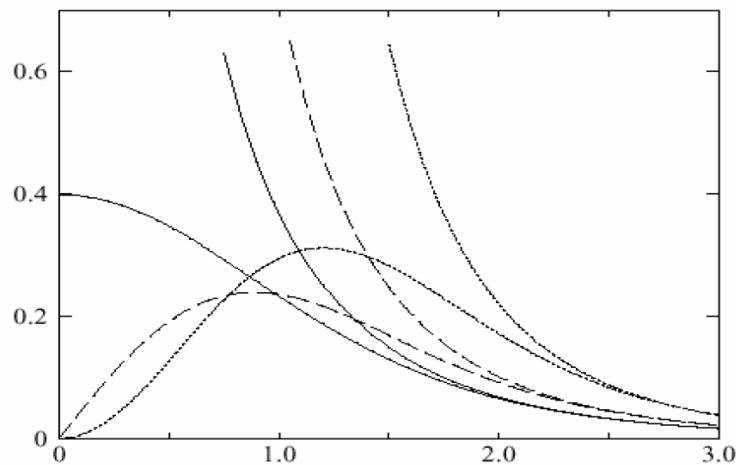


Figure II.2 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lissées pour $l = 0$ (lignes continues), $l = 1$ (tiret) et $l = 2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon = -1$ et le rayon lissé $R_{sm} = 1.0$.

Pour des grands rayons, les fonctions lissées et standard coïncident. Près de l'origine, la fonction lissée se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$ [4-5-8-9].

II.5.2. 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

$$\text{l'équation :} \quad (\Delta + \varepsilon) h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II.20})$$

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 :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (\text{II.21})$$

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^1 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 :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (\text{II.22})$$

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 [5].

II.5.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel:

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. 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 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 sont :

- 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.
- 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 potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées

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

- 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 indiqué.
- 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 i entre deux fonctions d'onde. Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

II.6. Matrices du chevauchement et Hamiltonien:

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

$$\mathbf{H}_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = \mathbf{H}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + \mathbf{H}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 \mathbf{O}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + \mathbf{V}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{II.23})$$

$$\mathbf{O}_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = \mathbf{O}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + \mathbf{O}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{II.24})$$

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 :

$$\mathbf{H}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II.25})$$

$$\mathbf{O}_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II.26})$$

II.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 :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi})i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II.27})$$

Alors :

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

(II.28)

$$\text{Où :} \quad [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau})i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II.29})$$

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

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau})i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II.30})$$

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

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}; \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}; \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad (\text{II.31})$$

II.8. Les fonctions d'ondes:

La fonction d'onde décrite par l'équation (II.28) 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.

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) \quad (\text{II.32})$$

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

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{II.33})$$

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 :

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L\tau L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II.34})$$

II.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.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_\tau) i^{l''} Y_{L''} \left(\hat{r}_\tau \right) \quad (\text{II.35})$$

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.

$$T_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II.36})$$

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

$$T_{l'm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) T_{l'm_1 k' l' m_2 k}^{\square g^{-1}(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II.37})$$

II.10. L'harmonique sphérique

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

$$Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II.38})$$

Qui est ortho-normalisée dans une sphère S .

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{II.39})$$

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 :

$$Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{II.40})$$

$$\text{Où} \quad C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} \quad (\text{II.41})$$

Sont des coefficients de Gaunt.

II.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 solide ".

$H_L(r) = h_i(kr)Y_L(\hat{r})$. 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.

II.12. Avantages et inconvénients de la méthode FP-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 :

- 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.

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-potentiel 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 :

- 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 indiqué.

- 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.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

Chapitre III:
Généralité sur les alliages et présentation
des matériaux

Chapitre III: Généralité sur les alliages et présentation des matériaux

III.1 Introduction.

III.1. Les alliages semi-conducteurs.

III.2 présentation des matériaux.

III.2.1. L'indium.

III.2.2 Le Gallium.

III.2.3 L'Antimoine.

III.3. Présentation des alliages binaires InSb et GaSb.

Références bibliographiques.

III.1 Introduction:

Après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires ont été réalisés. Durant une bonne période, le mot alliage était destiné qu'aux métaux mais cette signification s'est vite associée à d'autres matériaux dont il indique la combinaison d'un élément avec un ou plusieurs autres éléments chimiques, c'est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application. L'utilisation de ces alliages dans divers domaines tel que les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à s'intéresser à développer le côté théorique aussi que le côté que l'expérimental en inventant de nouvelles méthodes de simulation numériques qui permettent de bien comprendre la structure électronique et par conséquent les propriétés des matériaux.

III.2. Les alliages semi-conducteurs:

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants [1] :

- Alliage binaire de la forme AB.
- Alliage ternaire: lorsque deux éléments binaires AB et AC sont associés, ces alliages sont caractérisés par la concentration x .
- Alliage quaternaires: ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et caractérisé par la présence de deux différentes concentrations x et y .

III.3. présentation des matériaux:

l'alliage ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ se compose de deux composés binaires: l'Antimoniure d'Indium (InSb) et l'Antimoniure de Gallium (GaSb). Ces deux composés appartiennent aux matériaux semi-conducteur III-V. Ce groupe des semi-conducteurs est constitué des éléments des colonnes III et V de la classification périodique des éléments.

13	IIIA	14	IVA	15	VA
5	10.811	6	12.011	7	14.007
B		C		N	
BORE		CARBONE		AZOTE	
13	26.982	14	28.086	15	30.974
Al		Si		P	
ALUMINIUM		SILICIUM		PHOSPHORE	
31	69.723	32	72.64	33	74.922
Ga		Ge		As	
GALLIUM		GERMANIUM		ARSENIC	
49	114.82	50	118.71	51	121.76
In		Sn		Sb	
INDIUM		ETAİN		ANTIMOINE	

Figure III.1 : Extrait de la classification périodique des éléments [2].

III.3.1. L'Indium:



Figure III.2 : L'Indium [3].

L'Indium est un élément chimique, de symbole **In** et de numéro atomique **49**. C'est un métal gris argenté brillant, moyennement dense. Ce métal malléable, Voisin de l'aluminium dans le tableau de Mendeleïev, dont il partage les principales propriétés chimiques, est un élément très rare. Sa présence dans la croûte terrestre est estimée à environ 0.05 parties par million [4].

L'indium a été découvert en 1863 dans des minerais de cuivre par les allemands Ferdinand Reich et Hieronimus Theodor Richter. Ce dernier parvint à isoler l'élément en 1867. On ne le trouve qu'en quantité infime dans les mines de zinc, de cuivre, de plomb, de fer... notamment à l'état de traces dans de nombreux sulfures, comme les blendes. Il s'agit surtout d'un sous-produit du raffinage du zinc, autrefois du plomb. Il est raffiné et obtenu sous forme métal par électrolyse [5]. dont les caractéristiques suivantes [3] :

Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹
Point de fusion	156,5985 °C
Masse atomique	114,818 ± 0,003 u.a
Conductivité électrique	1,78

L'indium entre dans la fabrication de du matériau qui sert dans la haute technologie : l'Oxyde d'indium-étain, ITO. Il est principalement utilisé sous forme d'oxyde d'indium-étain pour la fabrication des :

- écrans LCD (écrans à cristaux liquides), ordinateurs, téléphones, appareils photos numériques, puces électroniques. Il faut par exemple 2 grammes d'indium pour la fabrication d'un écran LCD
- panneaux solaires : l'indium, combiné au gallium et au phosphore est un composant essentiel des cellules photovoltaïques.
- LED à faible consommation [6].

III.3.2. Le Gallium:



Figure III.3 : Le Gallium [7].

Le Gallium est l'élément chimique de numéro atomique **31**, de symbole **Ga**. Il appartient au groupe 13 du tableau périodique ainsi qu'à la famille des métaux pauvres.

Prédit sous le nom d'Ekaaluminium par Mendeleïev, découvert en 1875, son nom lui a été donné par son découvreur, le chimiste français Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran [8] qui vient du mot latin "Gallia", ce qui signifie l'ancien nom du France[9]. Le Gallium pur a un bel aspect argenté et il se brise sous forme solide de la même manière que le verre [7].

On ne le rencontre pratiquement jamais à l'état libre dans la nature. Il est toujours en association soit avec le zinc et le germanium, soit avec l'aluminium, ses voisins dans le tableau périodique. Comme l'aluminium qui est juste au-dessus dans la classification périodique, le Gallium est présent dans la nature à l'état d'oxydation Ga^{+3} . Il se trouve sous forme de trace dans le minerai de d'aluminium (bauxite)et dans le minerai de zinc. Il est obtenu comme sous-produit de raffinage de l'Aluminium et zinc. Le gallium est un des quatre éléments (avec le mercure, le césium et le rubidium) qui peut être liquide à une température proche de la température ambiante Il peut pour cette raison être utilisé dans les thermomètres à haute température [10] .

Ces caractéristiques physico-chimiques sont [7] :

Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
Point de fusion	29,76 °C
Masse atomique	69,723 u ± 0,001 u
Numéro atomique	31

Le Gallium est utilisé principalement dans la fabrication de divers matériaux semi-conducteurs, comme par exemple l'Antimoniure de Gallium (GaSb), l'Arséniure de Gallium (GaAs), l'Antimoniure de Gallium-Indium l'Arséniure de gallium-aluminium (AlGaAs) etc... [7]. On combinaison binaire avec d'autre éléments (l'arséniure, phosphore,...), il peut être utilisé comme substrats dans les circuits digitaux intégrés dont le transfert des électrons est 3 fois plus rapide que celui obtenu avec les semi-conducteurs à base de silicium.

Dans le domaine optoélectronique, et on association avec d'autre matériaux, il est utilisé dans la fabrication des diodes électroluminescentes qui émettent une lumière blanche. Ces diodes ne consomment que 10 % de l'énergie que consomment les lampes à incandescence à filament de tungstène. Ainsi, pour l'éclairage urbain, il est possible d'augmenter la surface éclairée [11]. De plus, les semi-conducteurs au Gallium sont résistants aux radiations et peuvent être utilisés pour la conversion de signaux électriques en signaux optiques. [7].

III.3.3. L'Antimoine:**Figure III.4 :** L'Antimoine [12].

L'Antimoine est l'élément chimique de numéro atomique **51**, noté par le symbole **Sb**. Il s'agit aussi d'un corps simple métalloïde polymorphe. Solide brillant de couleur argentée, c'est un étalloïde de couleur métallique, de propriétés intermédiaires entre celles des métaux et 4non-métaux. Il ne ternit pas à l'air à température ambiante et conduit mal la chaleur et l'électricité Il conduit très mal la chaleur et assez mal l'électricité [12]. Il est peu abondant dans la croûte terrestre [13]. C'est un élément faiblement électropositif. Il forme facilement des alliages avec les principaux métaux usuels, dont le plomb, le cuivre ou les métaux précieux. Il est souvent considéré comme un élément durcissant dans les alliages, comme ceux à base de Plomb (Pb) et d'Etain (Sn). L'Antimoine est un élément rare, dix fois moins fréquent que l'arsenic. Il est toutefois présent dans plus de 100 minéraux. Il se trouve encore plus rarement dans la nature sous forme d'un élément natif, le Sb métallique dénommé antimoine natif souvent avec des traces d'arsenic, de fer et d'argent. L'antimoine est stable à la température ambiante, son abondance moyenne dans la croute terrestre est de 0.2 ppm, c'est un mauvais conducteur de chaleur et d'électricité, il se caractérise par [14] :

Masse atomique	121.7
Densité	6.70
Point de fusion	630.6 °C
Point d'ébullition	1587 °C

L'antimoine en alliage avec le plomb permet d'augmenter la dureté, la résistance à la fatigue et à la corrosion de ce métal. L'antimoniure d'indium (InSb) est un supraconducteur. Les composés à base d'antimoine entrent dans la composition de nombreux produits industriels (pour lubrifiants, pigments, pesticides, catalyseurs) mais sa toxicité, sous ces diverses formes, limite son utilisation. Sous forme métallique, l'antimoine est utilisé dans les batteries au plomb pour automobiles, en alliage Pb-Sb dans les électrodes. Et son usage le plus important c'est dans la fabrication des semi-conducteurs (InSb, GaSb) pour détecteurs infrarouges, - lubrifiants (disques, plaquettes de frein), - métallurgie du zinc, - cellules photovoltaïques, écrans plasma [13].

III.4. Présentation des alliages binaires InSb et GaSb:

- **InSb:** L'antimoniure d'indium (InSb) est un composé semi-conducteur III-V constitué de l'antimoine et de l'indium. C'est un composé à gap étroit utilisé généralement comme détecteur infrarouge, notamment en imagerie thermique, dans les systèmes de guidage autodirecteur infrarouge et en astronomie infrarouge. Les détecteurs à base d'antimoniure d'indium sont sensibles aux longueurs d'ondes comprises entre 1 et 5 μm . D'une structure de type «zinc- blende », c'est-à-dire deux mailles cubique faces centrées (cfc) de chacun des deux composants imbriquées et décalées d'un vecteur $(1/4;1/4;1/4)$ [15] illustré dans la figure suivante:

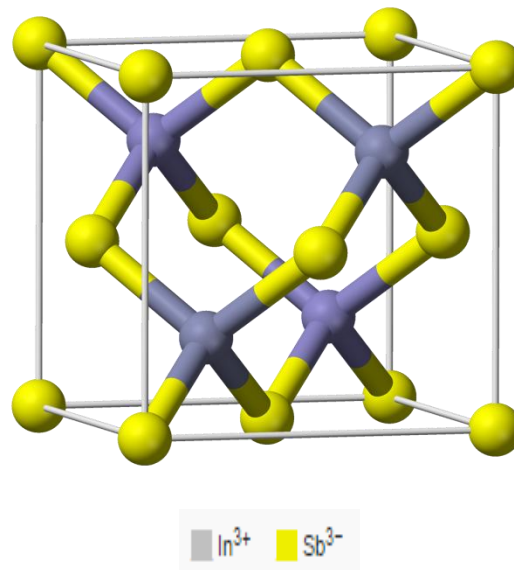


Figure.III.5: Structure cristalline de InSb [15].

- **GaSb**: l'antimoniure de gallium est un composé chimique de formule brute (GaSb). Il s'agit d'un semi-conducteur III-V diamagnétique, C'est un matériau privilégié pour la réalisation de photodétecteurs infrarouges, de diodes électroluminescentes infrarouges, voire de cellules thermo-photovoltaïques [16].

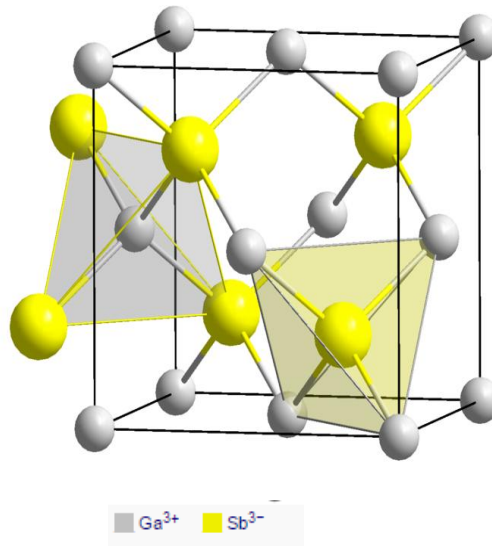


Figure.III.6: Structure cristalline de GaSb [16].

- [1] P. Kiréev, « La Physique des semi-conducteurs », édition Mir, Moscou (1975).
- [2] <https://www.google.dz/search?q=tableau+p%C3%A9riodique> consulté le (01.02.2016)
- [3] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Indium> (consulté le 12.10.2015).
- [4] <http://ecoinfo.cnrs.fr/?cat=111> (consulté le 12.10.2015).
- [5] <http://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-indium-5136/>(consulté le 12.10.2015).
- [6] <http://www.encyclo-ecolo.com/Indium> (consulté le 12.10.2015).
- [7] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Gallium> (consulté le 18.03.2016).
- [8] <http://www.laboiteverte.fr/le-gallium/> (consulté le 15.10.2015).
- [9] <http://www.chemical.com /element/gallium.html> (consulté le 20.03.2016)
- [10] http://mem-envi.ulb.ac.be/Memoires_en_pdf/MFE_11_12/MFE_Fameree_11_12.pdf (consulté le 20.03.2016)
- [11] <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/elaboration-et-recyclage-des-metaux-non-ferreux-42370210/metallurgie-du-gallium-m2369/usages-du-gallium-m2369niv10005.html> (consulté le 20.04.2016)
- [12] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Antimoine> (consulté le 17.03.2016)
- [13] <http://www.societechimiquedefrance.fr/antimoine> (consulté le 17.03.2061)
- [14] <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-61342-FR.pdf> (consulté le 17.03.2016)

Chapitre IV:
Résultats et discussions

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV .1. Introduction.

IV.1.1. Détail de calcul

IV.2. Propriétés structurale, électroniques et optiques des composés binaires InSb et GaSb.

IV.2.1 propriétés structurales des composés binaire InSb et GaSb.

IV.2.2 Propriétés électronique des composés binaires InSb et GaSb.

IV.3 Propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$.

IV.3.1 Méthode de calcul.

IV.3.2 Propriétés structurales de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$.

IV.3.3 Propriétés électroniques de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$.

IV.3.3.1 Structure de bande.

Références et bibliographie.

IV.1. Introduction:

IV.1.1. Détail de calcul :

La compréhension profonde des propriétés structurales, électroniques des semi-conducteurs exige l'étude approfondie du milieu physique ,c'est à dire connaitre la façon dans laquelle les atomes et les molécules sont disposés à l'intérieur du solide .

A ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'une grande importance dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques au niveau microscopique . Pour cela , nous avons effectué sur nos matériaux binaire InSb et GaSb des calculs de premier principe basés sur la théorie fonctionnel de densité (DFT) [1]

en utilisant la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO) basés sur les ondes planes linéarisées implémentée dans le code (Mstudio Mindlab5.0).

La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) (MT), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle situé entre les sphères (IR), 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 .

IV.2 Propriétés structurale, électroniques des composés binaires InSb et GaSb:

Dans nos calculs, la première étape consiste à déterminer l'énergie du cut off E_c pour assurer la convergence de l'énergie totale E_{tot} et les paramètres constitutifs de la méthode.

La seconde est d'effectuer l'optimisation structurale des composés étudiés en calculant l'énergie totale en fonction du volume V .

Le procédé d'itérations est alors répéter 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 [2] 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 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 unité à une pression nulle, B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée respectivement.

IV.2.1. propriétés structurales des composés binaire InSb et GaSb

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à calculé les propriétés structurales des composés binaires InSb et GaSb: le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée première par rapport à la pression B' dans leurs structure stable zinc-blende, c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental.

L'énergie structurale totale a été calculé 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).

Composé binaire	PW	E_{cut} total (Ry)	RMT (u. a)
-----------------	----	-----------------------------	------------

InSb	5064	73.94501	In 2.63 Sb 2.738
GaSb	5064	84.4962	Ga 2.36 Sb 2.662

Tableau IV.1 : Paramètres constitutifs de InSb et GaSb utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO (1 u.a. = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV).

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant les courbes de l'énergie totale en fonction du volume illustrées dans les figures (IV.1), (IV.2) par l'équation d'état de Murnaghan [2]. Nous reportons au tableau (IV.2) un récapitulatif de leurs différentes valeurs. Dans ce même tableau une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et théoriques provenant de travaux disponibles en bibliographie, ces valeurs expérimentales et théoriques correspondantes y sont reportées en vue de juger d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

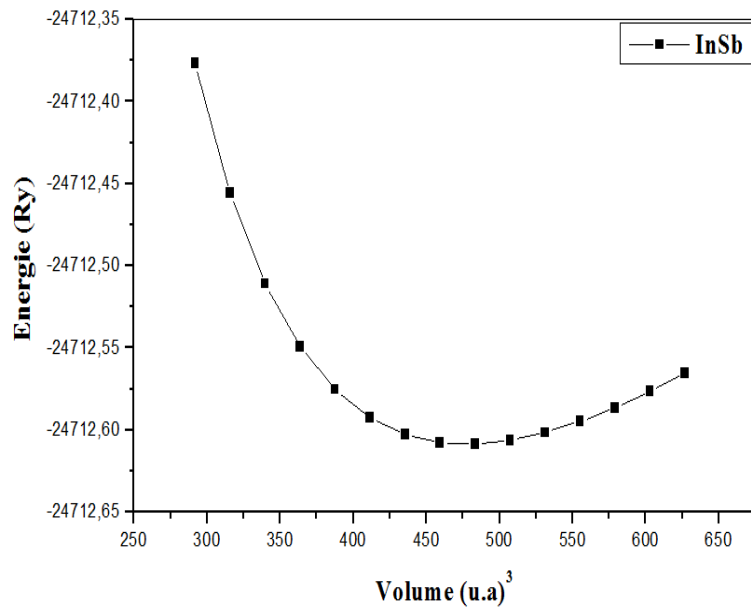


Figure IV.1 : Variation l'énergie totale de InSb (zinc-blende) en fonction du volume en utilisant la LDA.

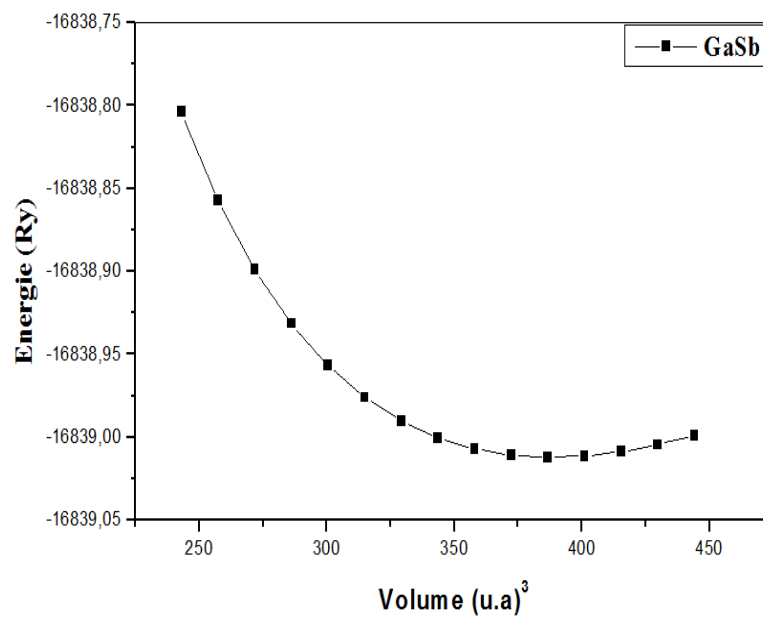


Figure IV.2 : Variation l'énergie totale de GaSb (zinc-blende) en fonction du volume en utilisant la LDA.

Composés	a_{eq} (Å)	B(GPa)	B'
InSb			
Nos calculs	6.56	45.58	3.334
Exp	6.4794 ^[3] 6.478 ^[4]	-	-
Autre	-	-	-
GaSb			
Nos calculs	6.13	57.6361	3.1301
Exp	6.0959 ^[3]	-	-
Autre	-	-	-

Tableau IV.2: propriétés structurales (paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0) des composés binaires InSb et GaSb.

D'après le tableau (IV.2), nous concluons que l'approximation LDA a sous-estimé le paramètre de réseau par rapport aux expérimentales. Mais nos valeurs restent en bon accord avec ces valeurs.

IV.2.2. Propriétés électronique des composés binaires InSb et GaSb:

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 par l'utilisation de l'approximation LDA. Les valeurs des énergies des bandes interdites (Gap) des binaires InSb et GaSb sont listées dans le tableau (VI.3). Elles sont comparées avec les données expérimentales.

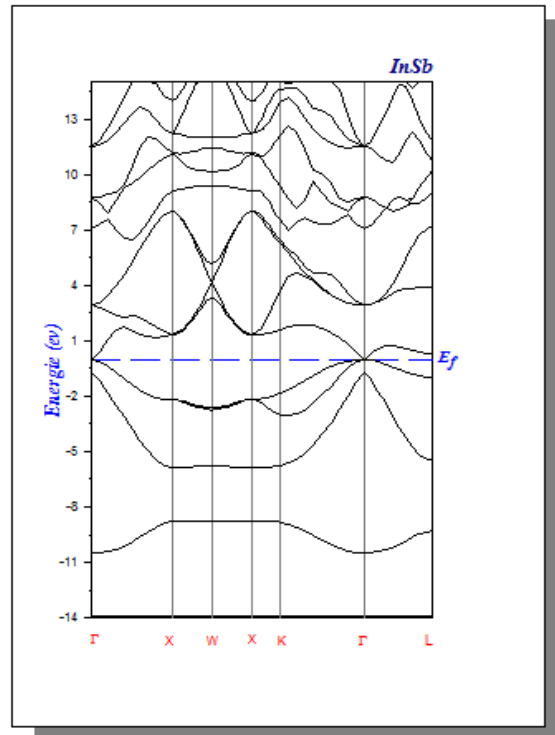


Figure IV.3: Structure de bandes de InSb en LDA.

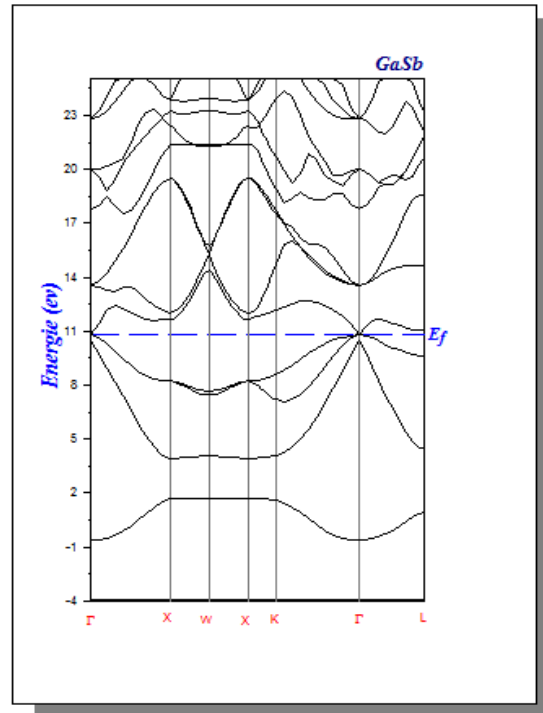


Figure IV.4: Structure de bandes de GaSb en LDA.

D'après les figures (IV.3) et (IV.4), nous remarquons que nos composés binaire InSb et GaSb ont une structure de bande similaire. Dans ces deux structures le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se produisent au point Γ , alors les deux composés binaires InSb et GaSb possèdent un gap direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ont pour des valeurs nulle. Toute fois ces gaps sont sous-estimés en comparaison avec les résultats expérimentaux.

Composés	Eg (ev)	Type de gap
InSb		
Nos calculs	0	Direct
Exp	0.172 ^[3]	Direct
	0.18 ^[4]	Direct
Autre	-	-
GaSb		
Nos calculs	0	Direct
Exp	0.72 ^[3]	Direct
Autre	-	-

Tableau IV.3: Energies des gaps des composés InSb et GaSb.

IV.3. Propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$:

IV.3.1. Méthode de calcul:

Les méthodes de calculs, comme l'approximation du cristal virtuel (VCA) [5-6] et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [7], fournissent un nombre limité de grandeurs physiques avec une faible précision. Pour étudier nos alliages, nous avons suivi la méthode développés par Zunger [8-9]. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes.

Dans le cas général.

$$xAC(\mathbf{a}_{AC}) + (x - 1)BC(\mathbf{a}_{BC}) \rightarrow A_x B_{1-x}C(\mathbf{a}_{eq}) \quad (\text{IV.4})$$

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

$$a(x) = A_x B_{1-x} C = x(a_{AC}) + (x - 1)a_{BC} \quad (IV.5)$$

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} .

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (IV.6)$$

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

$$b_{VD} = \frac{E_{AC}(a_{AC}) - E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a_{BC}) - E_{BC}(a)}{x} \quad (IV.7)$$

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

$$b_{CE} = \frac{E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a)}{x} - \frac{E_{ABC}(a)}{x(1-x)} \quad (IV.8)$$

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 :

$$b_{SR} = \frac{E_{ABC}(a) - E_{ABC}(a_{eq})}{x(1-x)} \quad (IV.9)$$

Tous les termes dans les équations (IV.6 - IV.9) 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 (IV.5), ce qui équivaut à l'application de la loi de Vegard [10] pour $x = 0.5$.

Dans le cas de Bernard et Zunger [11] considèrent un alliage du type $A_xB_{1-x}C$ la concentration est unique $x = 1/2$.

IV.3.2. Propriétés structurales de l'alliage $In_xGa_{1-x}Sb$:

A l'aide de la méthode FP-LMTO, nous avons étudié les propriétés structurales de l'alliage $In_xGa_{1-x}Sb$ en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) Avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le tableau (IV.4) contient les paramètres de nos calcul: l'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (E_{cutoff}), le nombre d'ondes planes utilisées (PW), et le rayon de la sphère muffin-tin (RMT).

	$In_{0.25}Ga_{0.75}Sb$	$In_{0.5}Ga_{0.5}Sb$	$In_{0.75}Ga_{0.5}Sb$
PW	33400	33400	33400
RMT(u.a)			
In	2.505	2.546	2.58
Ga	2.505	2.546	2.58
Sb	2.608	2.65	2.685
Ecutoff total (Ry)	113.2057	109.6623	106.7954

Tableau IV.4: Paramètres constitutifs de l'alliage $In_xGa_{1-x}Sb$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO

Les figures (IV.5), (IV.6) et (IV.7) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage $In_xGa_{1-x}Sb$ pour les concentrations $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 . Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [2] 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 (IV.5).

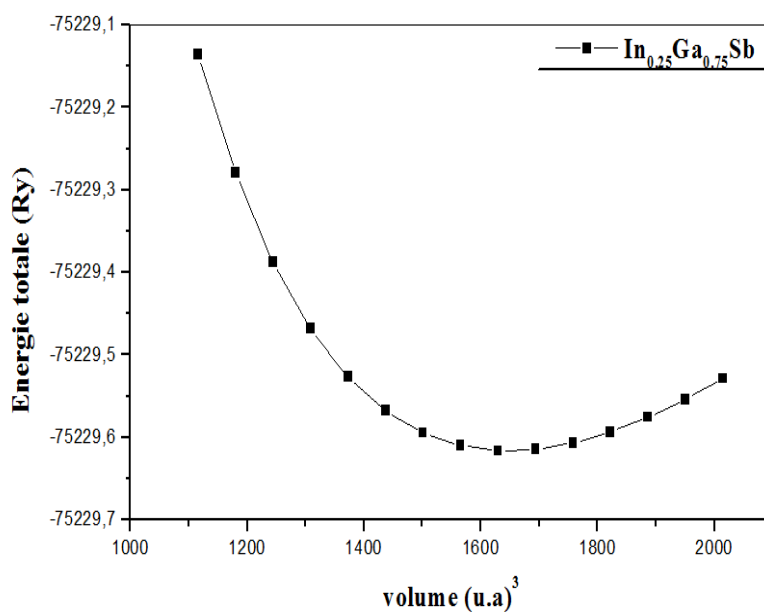


Figure IV.5: Variation de l'énergie totale de $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{Sb}$ en fonction du volume pour la LDA .

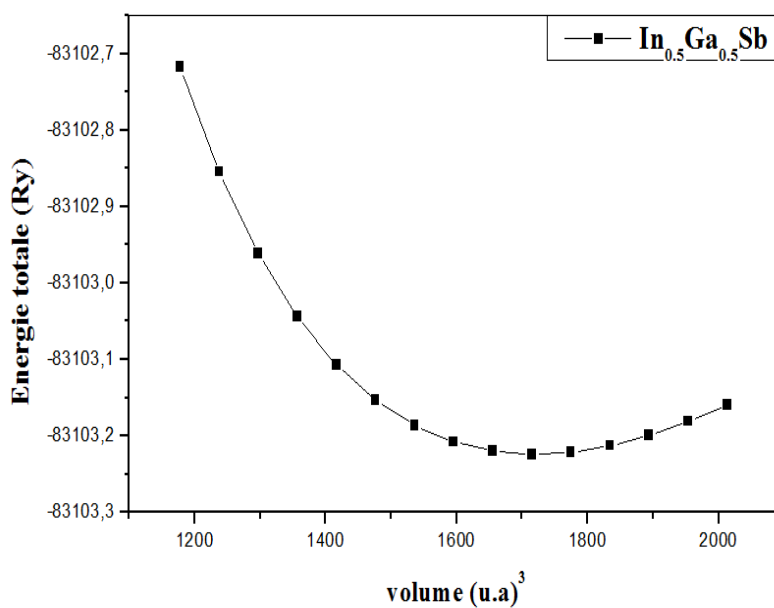


Figure IV.6: Variation de l'énergie totale de $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}$ en fonction du volume pour la LDA .

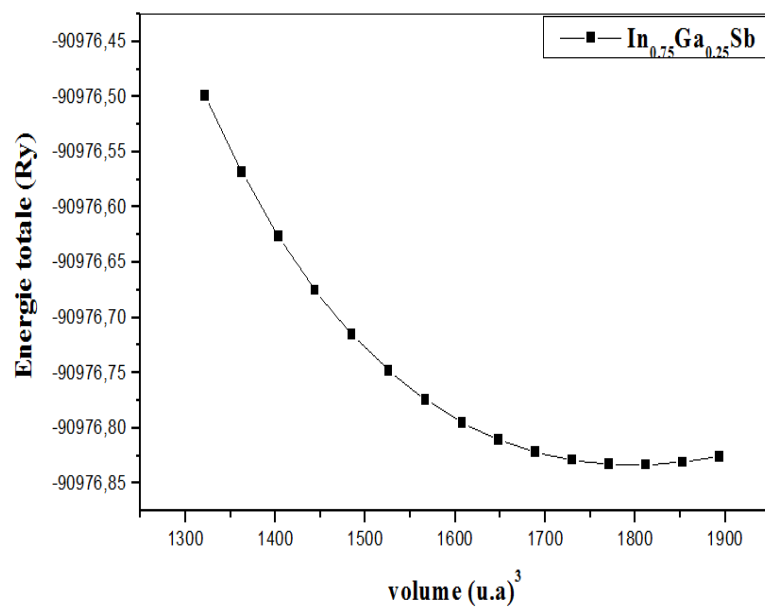


Figure IV.7: Variation de l'énergie totale de $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Sb}$ en fonction du volume pour la LDA .

Composés	a_{eq} (Å)	B(GPa)	B'
In_{0.25}Ga_{0.75}Sb			
Nos calculs	6.56	45.58	3.334
Exp	6.095 ^[3]	-	-
Autre	-	-	-
In_{0.5}Ga_{0.5}Sb			
Nos calculs	6.13	57.6361	3.1301
Exp	6.4794 ^[4]	-	-
Autre	-	-	-
In_{0.75}Ga_{0.25}Sb			
Nos calculs	6.13	57.6361	3.1301
Exp	6.4794 ^[4]	-	-
Autre	-	-	-

Tableau IV.5 : Propriétés structurales de l'alliage In_xGa_{1-x}Sb (paramètre du réseau a , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0) pour les concentrations $x=0.25$, $x=0.5$ et x et 0.75 .

La figure (IV.8) montre la variation de paramètre cristallin à l'équilibre de l'alliage In_xGa_{1-x}Sb. Cette courbe est comparée avec celle obtenue par la loi de Végard [10] décrite précédemment et qui montrent que la constante du réseau a de l'alliages In_xGa_{1-x}Sb augmente avec l'augmentation de la concentration en Sb et en examinant la figure il apparaît clairement que nos valeurs calculées sont proches de celles prédite par la règle de Végard avec une faible déviation de la linéarité d'un écart de 0.12 Å vers le haut et 0.17 Å vers le bas.

La variation du module de compressibilité de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ en fonction de la concentration x est illustrée dans la figure (IV.9). En examinant cette figure, nous voyons clairement que la valeur du Bulk modulus de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ diminue en fonction de la concentration en Sb et le caractère non linéaire apparaît en s'écartant légèrement de la loi de Vegard avec un pas vers le haut égal à 0.37 GPa et un petit pas vers le bas égal à 0.11 GPa.

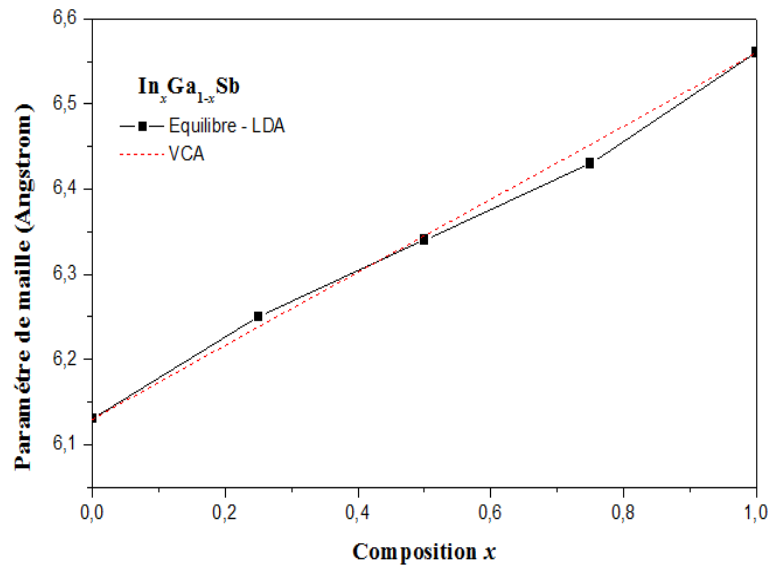


Figure IV.8: Variation du paramètre du réseau calculé en fonction de la concentration, en LDA, comparés à la loi du Vegard ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$).

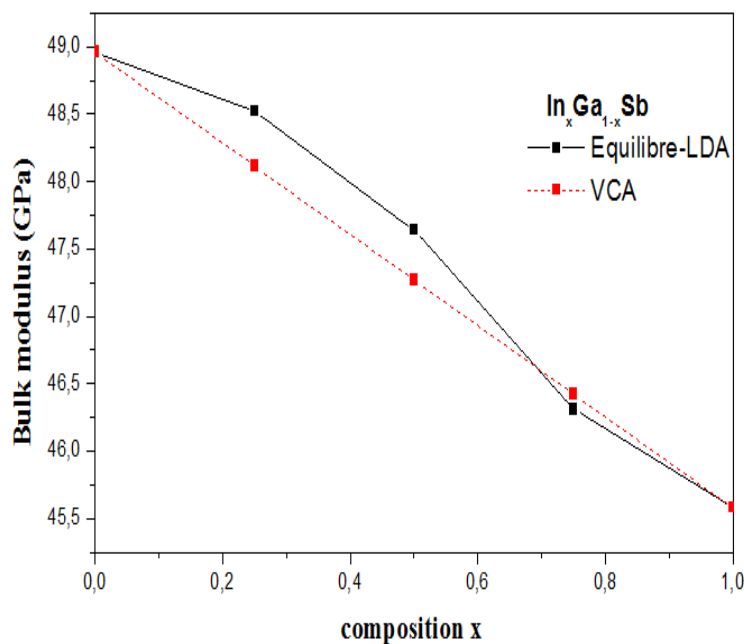


Figure IV.9 : Variation du module de compressibilité calculé en fonction de la concentration, pour le ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ en LDA, comparés à la loi du Vegard.

IV.3.3. Propriétés électroniques de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$:

IV.3.3.1. Structure de bande

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique qui fournisse des informations importantes pour la caractérisation des propriétés électroniques d'un matériau

Afin de déterminer l'origine du bowing optique de l'alliage ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, nous avons calculé les structures de bande électroniques en utilisant les paramètres d'équilibre qu'on a obtenus précédemment aux différents hauts points de symétrie dans la zone de Brillouin en utilisant l'approximation LDA, nous avons présenté les résultats obtenus dans les figures (IV.10), (IV.11) et (IV.12).

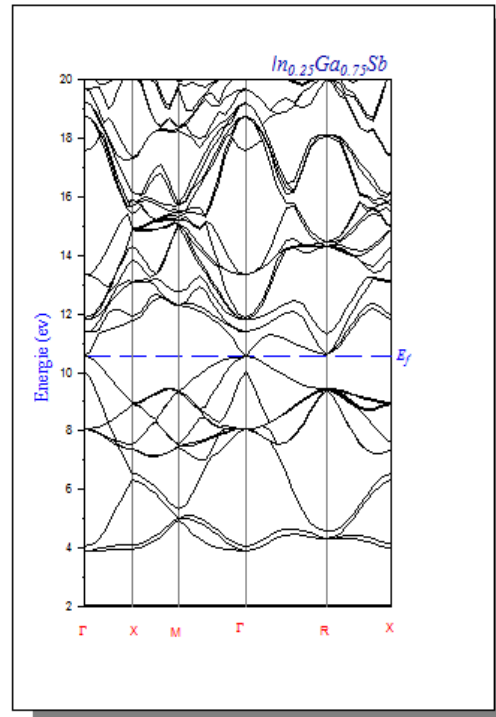


Figure IV.10 : Structure de bande du $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{Sb}$ (zinc-blende) pour la LDA.

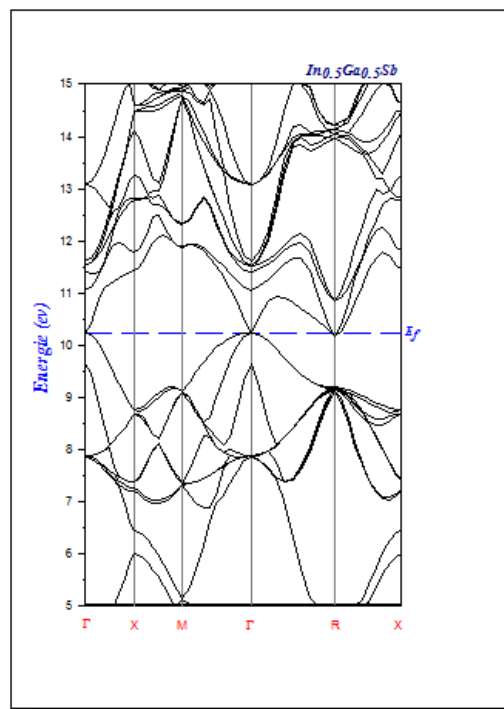


Figure IV.11: Structure de bande du $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$ (zinc-blende) pour la LDA.

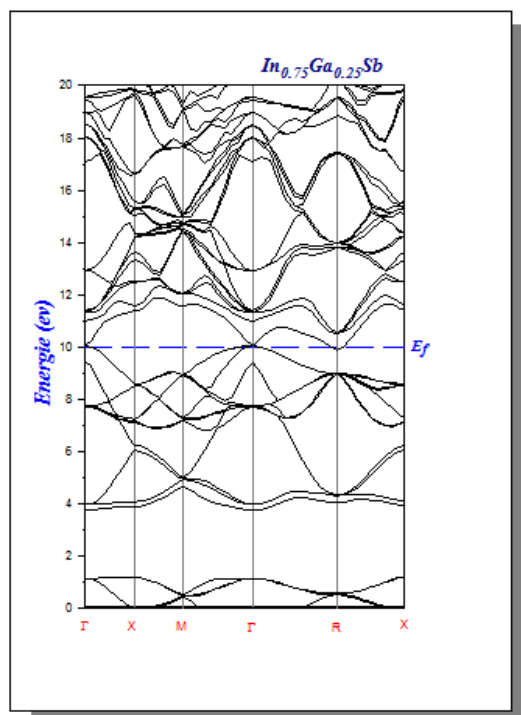


Figure IV.12 : Structure de bande du $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Sb}$ (zinc-blende) pour la LDA.

Composés	Eg (ev)	Type de gap
In_{0.25}Ga_{0.75}Sb		
Nos calculs	0	Direct
Autre	-	-
In_{0.5}Ga_{0.5}Sb		
Nos calculs	0	Direct
Autre	-	-
In_{0.75}Ga_{0.25}Sb		
Nos calculs	0	Direct
Autre	-	-

Tableau IV.6: Energie de gap de l'alliage In_xGa_{1-x}Sb (phase zinc-blende) pour les concentrations x=0.25, x=0.5 et x et 0.75.

D'après ces résultats nous remarquons une certaine ressemblance entre ces structures de bandes, nous constatons que l'alliage In_xGa_{1-x}Sb possède un gap direct $\Gamma \rightarrow \Gamma$ nul pour les trois concentrations x=0.25, x= 0.5 et x= 0.75.

Composés ternaires	b_{VD}	b_{CE}	b_{SR}	b_{tot}
$In_{0,25}Ga_{0,75}Sb$	-0.02	0.02	0	0
$In_{0,5}Ga_{0,5}Sb$	0	0.22	0	0.22
$In_{0,75}Ga_{0,25}Sb$	0	0.074	0.153	0.2278

Tableau IV.7 : Décomposition du bowing optique des gaps de l'alliage $In_xGa_{1-x}Sb$ ($x=0.25$, $x=0.5$ et x et 0.75) Déformation du volume (VD), échange de charge (CE) et relaxation structurale (SR).

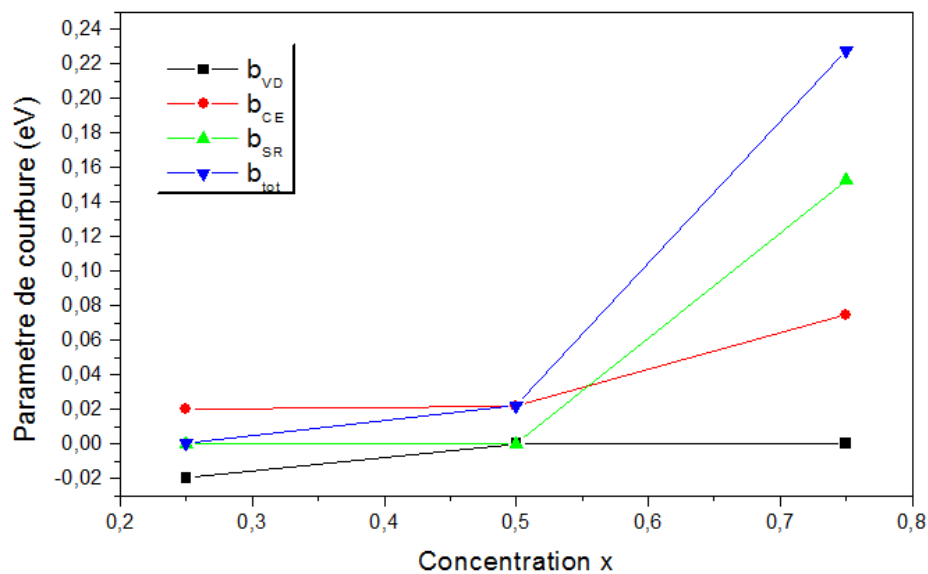


Figure IV.13: Paramètre du courbure en fonction de la concentration x de l'alliage $In_xGa_{1-x}Sb$

Nous remarquons que le bowing total est très faible pour les trois concentrations cela veut dire que nos composés binaires ne présentent aucun obstacle lors de la réalisation de notre alliage. Cependant au point de vue graphique, nous remarquons que le bowing total suit la déformation d'échange et de charge et la relaxation structurale, ceci est du à un léger déséquilibre de charge entre les deux composés binaires InSb et GaSb.

- [1] For a review, “see Théorie of the Inhomogeneous Electron Gas” (eds.Lunqvist,S. and march,S.H.).Plenum, New York, (1983).
- [2] F. D. Murnaghan, “the Compressibility of Media under Extreme Pressures”, Proc. Natl. Acad. Sci. USA,Vol. 30 pp. 244-247, (1944).
- [3] <http://www.polytech-lille.fr/cours-transistor-effet-champ/hemt/Hemtc1b.htm>
- [4] Marius Grundman:Graduate texts in physics. The physique of semiconductor. An Introduction Including Nanophysics .second edition .springer
- [5] C.Nordheim, Phys k 9, (607,641) (1931).
- [6] R.Parmenter, Phys. Rev. 97,587 (1955).
- [8] S.Krishnamurthy, ASaher and A.B.Chen, Phys Rev.Lett. 55,320 (1985).
- [9] G.P.Srivastava,J.L.Martins and Zunger,” Atomic structure and ordering in semiconductor alloys”,Phys.Rev. B 31, 2561-2564 (Rapid Commun) (1985).
- [10] S.H.Weil, and Zunger, Phys.Rev.B43, 1662, (1991).
- [11] L. Z. Vegard, “Formation of mixed crystals by solid-phase contact”, Z. Phys. B5 S.Y., Vol. 5, No. 5, pp. 393-395, (1921).
- [12] J. E. Bernard & A. Zunger, “optical bowing in zinc chalcogenide semiconductor alloy”, Phys. Rev. B, Vol. 34, No. 8, pp. 5992- 5995, (1986).
- [13] L. Z. Vegard, “Formation of mixed crystals by solid-phase contact”, Z. Phys. B5 S.Y., Vol. 5, No. 5, pp. 393-395, (1921).

- [1] A.JAAFRI, « Thèse de Doctorat », Université de Strasbourg, Strasbourg, France, (2010).
- [2] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).
- [3] J.S Slater Wave function in a periodic potential ,phy.Rev .51:846-851.(1937) .
- [4] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, phys.rev,B30,678,(1684).
- [5] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,Sci.Technol.21,544;(1982).
- [6] O. K. Andersen, Phys. Rev B12, 3060 (1975).
- [7] G. B. Bachelet, D. R. Haman & M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [8] Q.C.Zhu and H.Kroemer,phys.rev,B27,3519,(1983).
- [9] E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).

Dans ce travail nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales et électroniques de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ en utilisant la méthode (FP-LMTO), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) couplée avec l'approximation LDA, en premier lieu nous avons étudié les propriétés des composés binaires GaSb et InSb qui se cristallisent dans la structure zinc-blende afin de pouvoir comprendre les propriétés de l'alliage.

L'investigation des propriétés structurales des composés binaires a montré que les résultats relatifs au paramètre du réseau et au module de compressibilité sont légèrement sous estimés ce qui est en concordance avec le comportement bien connu des approximations LDA mais ces résultats concordent bien avec les données expérimentales .

Notre travail a fait aussi l'objet d'une étude de la structure électronique de nos composés binaire qui a montré une ressemblance entre les topologies de leurs structures de bande mai avec une petite différence. Cette étude a révélé que ces composés binaires possèdent un gap d'énergie direct au point de haute symétrie Γ .

Concernant les propriétés structurales de l'alliage ternaire, nous avons calculé les paramètres des réseaux, les modules de compressibilités et leurs dérivées premières pour les trois concentrations ($x=0.25$, $x=0.50$, $x=0.75$) et cela pour la structure cubique Zinc-blende. Suivant la loi de Vegard, on a trouvé des variations presque linéaire des paramètres des réseaux avec la concentration.

L'étude des structures de bandes électroniques, nous a permis de conclure que notre alliage présentent un gap direct au voisinage de zéro pour les trois concentrations ($x=0.25$, $x=0.50$, $x=0.75$).

Et dernièrement , nous nous sommes intéressés au comportement du bowing optique de notre alliage pour les trois concentrations en utilisant la technique de Zunger. On a constaté que la contribution de l'échange de charge est plus importante que les deux contributions (la déformation volumique, et la relaxation structurale).

Nos résultats concordent bien avec ceux de l'expérimentale , ces résultats restent prédictifs vu l'indisponibilité de travaux dans la littérature sur ces alliages.

En conclusion, les calculs présentés dans ce travail ont l'originalité d'être effectués avec la méthode FP-LMTO. La fiabilité de nos résultats montre que cette méthode est un outil efficace pour la compréhension, le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales et électroniques des composés binaires InSb et GaSb et leur alliage $In_xGa_{1-x}Sb$ en utilisant la méthode Full Potentiel linear muffin-tin orbital (FP-LMTO). Cette étude s'appuiera sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation de la densité locale (LDA) en utilisant les paramètres de perdew. Nous avons calculé les paramètres de réseau, les modules de compressibilités, les structures de bande. On utilisant l'approche de Zunger, les origines microscopiques du paramètre de courbure (bowing) ont été détaillés et expliqués. Un accord raisonnable est trouvé on comparant nos résultats avec l'expérimental.

Les mots clé: InSb ; GaSb; Semi-conducteur; FP-LMTO; Alliage; bowing.

Abstract

The aim of this work is to study the structural and electronic properties of InSb and GaSb and their alloy $In_xGa_{1-x}Sb$ using the Full Potentiel linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method. This study will build on the theory of density functional (DFT). The energy exchange and correlation is described in the local density approximation (LDA). This study will build on the theory of density functional (DFT). The energy exchange and correlation is described in the local density approximation (LDA) using Perdew settings. We have calculated the network parameters, the compressibility modulus, band structures. Using the approach of Zunger, the microscopic origins of bowing parameter have been detailed and explained. A reasonable agreement is found from the comparison of our result and the experimental data.

Keywords : InSb ; GaSb; Semiconductors; FP-LMTO; Alloys; Bowing.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية للتنائين GaSb و InSb و مركباتهما الثلاثية باستعمال طريقة (FP-LMTO). هذه الدراسة تركز على نظرية DFT . استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) قصد حساب كمون التبادل و الارتباط . قمنا بحساب معاملات الشبكة ثوابت الضغط و بنية عصابات الطاقة و بينا النتائج الخاصة بتغير الانحناء الذي فسرناه جيدا باستخدام نهج زونقر. النتائج التي تحصلنا عليها موافقة للمعطيات التجريبية.

الكلمات المفتاحية: FP-LMTO ; DFT ; خليط ; عامل الانحناء; الخصائص الالكترونية .