



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- BOUADI Abdelkader Ilias
- ADDA Kada

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nano-Physique

Intitulé

Contribution à l'étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, mécanique et magnétiques de l'alliages semi-conducteur de type $Al_{1-x}Mn_xN$

Devant le jury composé de :

| | | | |
|---------------------------|-------------------------------------|-----|------------------------------------|
| Présidente | M ^{me} . BOUDIA Kalthouma | MCA | Centre Universitaire de Tissemsilt |
| Directeur de thèse | M ^r . HADJ ZOUBIR MILOUD | MAA | Centre Universitaire de Tissemsilt |
| Examineur | M ^r . BOUCHARAF Mohamed | MCB | Centre Universitaire de Tissemsilt |

Remerciements

Remerciements

*Au terme de ce travail, qu'il nous soit permis d'exprimer nos remerciements et notre sincère reconnaissance à notre directeur de recherche **M' Hadj Zoubir Miloud** enseignant au centre universitaire de Tissemsilt, pour le suivi et l'intérêt incessant qu'il a porté à ce travail, en dépit de ses grandes occupations et malgré toutes les difficultés rencontrées tout au long de cet encadrement. Il a toujours pu nous encourager. Ses conseils et ses critiques ont été toujours constructifs. Nous le remercions vivement pour son aide morale et scientifique durant les moments critiques de ce mémoire, et surtout pour nous avoir transmis sa passion de la recherche, et la motivation nécessaire pour mener à bien ce travail.*

Nos remerciements s'adressent particulièrement aux membres du jury, pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail, en l'occurrence :

Présidente : - M^{me}. BOUDIA Kalthouma, MCA, CUTissemsilt

Examineur : - Mr BOUCHAREF Mohamed, MCB , Université de Média

Encadreur : - Mr HADJ ZOUBIR Miloud, M , CUTissemsilt

Finalement, nos remerciements s'adressent à tous les enseignants du centre universitaire de Tissemsilt, plus particulièrement les enseignants qui nous ont formé et accompagné tout au long du cycle universitaire de Licence et de Master, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

Sommaire

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction Générale..... | 07 |
| Chapitre I | |
| <i>Semi conducteurs magnétique dilues et semi conducteurs ferromagnétiques</i> | |
| Introduction | 10 |
| I.1. Spintronique..... | 11 |
| • SpinLED | 11 |
| • SpinFET | 12 |
| I.2. Injection de porteurs polarises en spin | 13 |
| I.2.1 Injection á l'interface métal FM-SC | 13 |
| I.2.2. SC magnétiques dilues | 13 |
| I.3. Différentes familles de semiconducteurs magnétiques | 14 |
| I.3.1. Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique..... | 14 |
| I.3.2. Semiconducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations..... | 15 |
| • *DMS à base des semiconducteurs IV | 15 |
| • *DMS à base des semiconducteurs IV-VI | 15 |
| • *DMS à base des semiconducteurs III-V | 15 |
| • *DMS à base des semiconducteurs II-VI | 16 |
| I.4. Dopage en porteurs de charge | 17 |
| I.4.1 Dopage intrinsèque | 17 |
| I.4.2 Dopage de type n et de type p | 17 |
| I.4.3 Propriétés des impuretés magnétiques | 17 |
| I.5. Les interactions magnétiques | 17 |
| I.5.1. Rappels sur les interactions magnétiques..... | 18 |
| • Super échange..... | 20 |
| I.5.2. Les interactions entre ions magnétiques et porteurs délocalisés..... | 22 |
| I.5.3. Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida)..... | 23 |
| I.5.4. Les semi-conducteurs dilués (modèle de Zener et polarons magnétiques) | 24 |
| • Densités de porteurs élevées..... | 24 |
| • Cas de porteurs localisés (faible densité de porteurs)..... | 26 |
| I.6. Semiconducteurs ferromagnétiques à haute température de curie..... | 27 |
| Chapitre II | |
| <i>La théorie de la fonctionnelle De la densité [DFT]</i> | |
| Introduction | 30 |
| II.1. Approximation de Born-Oppenheimer | 31 |
| II.2. Approximation de Hartree | 32 |
| II.3. Approximation de Hartree-Fock..... | 33 |
| II.4. Théorie de la fonctionnelle de densité | 35 |
| II.5. Approximation de la densité locale(LDA) | 40 |
| • Gaz homogène d'électrons..... | 41 |

| | |
|---|----|
| • Energie cinétique | 41 |
| • Energie d'échange | 42 |
| • Energie de corrélation | 42 |
| II . 6 . LSDA..... | 43 |
| II . 7 . La self-consistance dans le calculs de la DFT | 46 |
| Chapitre III | |
| <i>Méthode de calcul FP-LMTO</i> | |
| III . Introduction | 48 |
| III . 1 . Instructions de base..... | 49 |
| III . 2 . Fonction de base | 49 |
| III . 3 . Sphères Muffin-tin | 50 |
| III . 4 . Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs..... | 52 |
| III . 5 . Fonctions lisses de Hankel de base«Smooth Hankel functions » | 54 |
| III . 5 . 1 Propriétés de base | 55 |
| III . 5 . 2 . Formalismes des fonctions de Hankel lissées..... | 56 |
| III . 5 . 3 .Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel | 57 |
| III . 6 . Augmentations dans la méthode | 59 |
| III . 7 . Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) | 60 |
| III . 8 . La contribution d'échange et de corrélation..... | 61 |
| III . 9 . Les fonctions d'onde | 62 |
| III . 10 . Calcul de la densité de charge | 62 |
| III . 10 . 1 . Densité du cœur | 63 |
| III . 11 . Harmoniques sphériques | 64 |
| III . 12 . Augmentation LAPW et LMTO | 65 |
| III . 13 . Avantages et inconvénients de la méthode LMTO..... | 66 |
| Chapitre IV | |
| <i>Résultats et Discussions</i> | |
| IV-1-Structure cristallographique | 70 |
| IV-1-1-Zinc blend..... | 71 |
| IV-1-2-La phase rocksalt NaCl..... | 71 |
| IV-2-Propriétés structurales, mécaniques et électroniques des Matériaux | 72 |
| IV-2-1-Les propriétés structurales | 72 |
| IV-2-1-1-La phase Zinc Blend..... | 72 |
| IV-2-2-La phase rocksalt..... | 75 |
| IV-3-Propriétés mécaniques..... | 77 |
| IV-3-1-Coefficients élastiques | 77 |
| IV-4-Propriétés électroniques | 80 |
| IV-4-1-Structures de bande..... | 80 |
| • AlN dopé avec le Manganèse Mn | 83 |
| • Propriétés structurales, électroniques et magnétiques..... | 84 |
| • Propriétés structurales..... | 84 |
| • Propriétés électroniques..... | 85 |
| • Structure de bande | 85 |
| • Propriétés magnétiques | 87 |
| <i>Conclusion</i> | 89 |
| <i>Références</i> | 91 |

Introduction Générale

La demande importante, de nouveaux dispositifs de plus en plus performants et miniaturisés, conduit au développement de nouvelles fonctionnalités de l'électronique afin de faire face aux limites technologiques que l'on rencontre actuellement dans l'électronique basée sur le transport de charge. Ainsi des efforts sont déployés pour développer de nouveaux matériaux qui permettraient d'améliorer la capacité et la vitesse d'exécution. Une des voies récemment empruntée par la recherche, est la manipulation du spin de l'électron qui ouvre la voie à une nouvelle électronique dite « **spintronique** ». En fait, l'électronique classique basée sur le transport des électrons et des trous, se trouve enrichie par un nouveau degré de liberté fourni par le spin. De nouveaux dispositifs sont donc susceptibles de voir le jour dans le domaine du transport et du traitement de l'information. De plus, une diminution de la consommation en énergie et une augmentation des performances peuvent être envisagées.

La première manifestation d'un effet caractéristique de la spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'A. Fert [A]. Dans des structures alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs.

Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR), a été observé dans des jonctions tunnel métal ferromagnétique/isolant/métal ferromagnétique. Ce type d'effets est maintenant exploité dans des mémoires non volatiles (Magnetic Random Access Memory : MRAM) [B].

La deuxième étape de cette révolution de l'électronique est l'intégration de ces propriétés dans les semiconducteurs. La possibilité de combiner, la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique), à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur), devrait ouvrir la voie à une génération de composants électroniques ou optoélectroniques « intelligents » combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce. Mais les progrès ont été assez lents dans ce domaine, en raison de la difficulté à injecter efficacement des spins d'un métal vers un semi-conducteur, à cause de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux. Cette difficulté a conduit de nombreuses équipes à contourner

l'obstacle en essayant d'élaborer des semi-conducteurs magnétiques dilués ou « **Diluted Magnetic Semiconductors (DMS)**

Ce sont souvent des semiconducteurs légèrement dopés par des ions magnétiques, par exemple du GaAs dopé avec du Mn [C]. Pour envisager sérieusement des applications, il est maintenant indispensable de trouver des semiconducteurs ferromagnétiques pouvant fonctionner à la température ambiante. Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'étude de ces semiconducteurs magnétiques dilués, plus spécifiquement le AlN dopé avec du manganèse. En effet, des théoriciens ont prédit que ce composé serait ferromagnétique au-dessus de la température ambiante. Nous avons choisi de l'étudier pour essayer de comprendre les mécanismes d'interactions magnétiques. Pour cela, nous avons utilisé une méthode **ab initio** qui est la méthode Linéaire Muffin Tin Orbitale (**FP-LMTO**) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), en utilisant l'approximation de la densité locale (**LDA**).

La présentation de ce travail va donc s'articuler autour des chapitres suivants :

- ✚ Le premier chapitre est consacré à la présentation des différentes familles des semi-conducteurs magnétiques dilués et leurs propriétés ainsi que les différents mécanismes physiques à l'origine du magnétisme dans ces matériaux.
- ✚ Le deuxième chapitre, rappelle le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**)
- ✚ Le troisième chapitre rappelle le principe de la méthode Linéaire Muffin Tin Orbitale (**FP-LMTO**)
- ✚ Le quatrième chapitre traite les résultats de nos calculs et leurs interprétations. Il est subdivisé en deux parties, la première est consacrée à l'étude des propriétés structurales, mécanique et électroniques du semi-conducteur AlN massif et la deuxième à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$.

Chapitre I
semi-conducteurs magnétiques dilués et
semi-conducteurs ferromagnétiques

Introduction :

Un semiconducteur magnétique dilué est un semiconducteur dans lequel on substitue une certaine quantité d'atomes du semiconducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique, par exemple des ions de la série des métaux de transition. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau (Ferro) magnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin ou spintronique.

La terminologie désignant les semiconducteurs présentant une phase magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, état verre de spin, ...) a évolué au cours du temps. Les termes de semiconducteur magnétique dilué (DMS pour Diluted Magnetic Semiconductor) ou de semiconducteur semi magnétique ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semiconducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin. L'appellation "semiconducteur ferromagnétique" est apparue au début des années 90 lorsque les progrès des techniques d'élaboration ont permis d'incorporer une quantité plus importante d'éléments magnétiques dans les semiconducteurs III-V et à partir du moment où ces semiconducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie.

I. 1 .Spintronique

Ce premier chapitre permet d'introduire le principal domaine d'application des semi-conducteurs magnétiques dilués que constitue la spintronique. Après la définition du domaine et la présentation des principaux enjeux physiques que pose la manipulation des spins dans les matériaux, on donnera un aperçu des applications possibles que sont la SpinLED et le SpinFET. Ces exemples de dispositifs nous permettront de souligner l'importance des DMS dans la réalisation de composants de l'électronique de spin.

SpinLED :

L'un des exemples d'injection et de détection de spin est la **Spin LED** constituée d'un injecteur en matériau ferromagnétique qui injecte des porteurs polarisés en spin dans un puits quantique. La recombinaison radiative de ces porteurs induit l'émission de lumière polarisée circulairement. L'injecteur de spin peut être réalisé en semi-conducteur magnétique dilué. La figure 1.a. montre le schéma d'un tel dispositif . Des trous spin-polarisés sont injectés via un semi-conducteur magnétique GaMnAs. Un courant spin-polarisé est véhiculé dans la couche non-magnétique GaAs jusqu'au puits quantique InGaAs où les trous polarisés se recombinent avec les électrons de même spin provoquant l'émission des photons polarisés circulairement. Le fonctionnement de ce type de structure marche en l'absence de champ magnétique pour des températures inférieures à 110 K qui est la température de Curie de GaMnAs. D'autres types de dispositifs ont aussi été réalisés avec un semi-conducteur II-VI tel que ZnMnSe , sous champ magnétique intense et basse température pour aligner les spins des ions Mn .

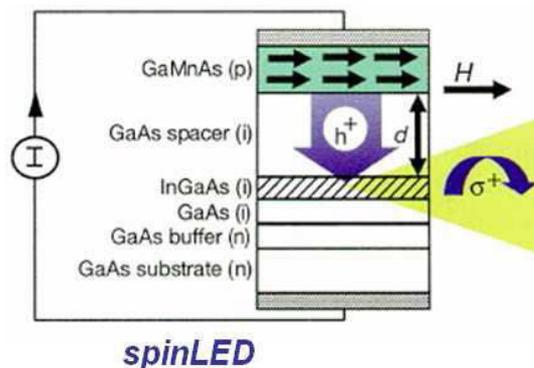


Figure (I-a) : Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode),

 **SpinFET :**

La proposition théorique du composant SpinFET, ou Spin Field Effect Transistor, par **Datta** et **Das**, nécessite d'injecter des porteurs de charge spin-polarisés dans des nanostructures semi-conductrices (figure 1.b). Le SpinFET est constitué d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique de moments magnétiques parallèles. Ils sont séparés par un canal constitué d'une hétéro-structure semi-conductrice formant un gaz d'électrons libres bidimensionnel. La grille métallique est isolée du canal par une couche de matériau isolant. La source (injecteur de spin) injecte des électrons spin-polarisés dans le canal vers le drain (détecteur de spin). Une tension de grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques par le phénomène de précession de **Rashba**. Ainsi, si les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de l'aimantation de la source et du drain, le courant passe, le transistor est ON alors que dans le cas contraire le courant ne passe pas (pour simplifier, en réalité la résistance μa l'interface augmente) le transistor est OFF. Un tel dispositif n'a pas encore été réalisé expérimentalement et reste un des principaux challenges de la recherche en spintronique.

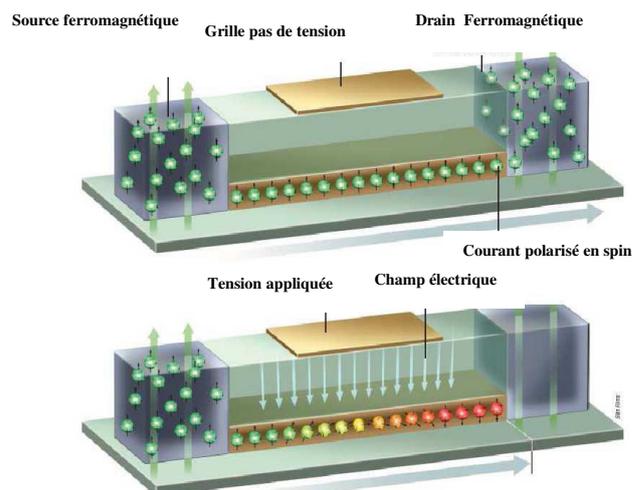


Figure (I-b) : présentation schématique du SpinFET (Spin Field Effect Transistor)

I.2. Injection de porteurs polarisés en spin :

I.2.1 Injection à l'interface métal FM-SC :

L'injection de courant spin-polarisé dans un semi-conducteur est une étape nécessaire au développement de la spintronique. Schmidt *et al.* [1] ont étudié l'injection de courant polarisé en spin dans une structure métal FM / canal SC / métal FM, le canal formant un gaz d'électrons libres bidimensionnel. Ils ont montré que le désaccord de conductivité entre le semi-conducteur et le métal ferromagnétique était un obstacle fondamental à l'injection dans une telle structure avec une injection inférieure à 0.1 %. Un matériau magnétique de conductivité proche de celle du semi-conducteur serait donc une solution, comme les semi-conducteurs magnétiques dilués.

I. 2. 2.SC magnétiques dilués :

Pour résoudre le problème de désaccord de conductivité observé dans les jonctions métal FM-SC, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) peuvent être utilisés. Ce sont des matériaux semi-conducteurs (de type IV, III-V ou II-VI) dopés par des ions magnétiques à couche $3d$ (Co, Mn, ...) et $4f$ (Gd ...) partiellement remplies.

Un matériau DMS susceptible de donner lieu à des applications doit être ferromagnétique à température ambiante. Alors que les composés II-VI à base de Mn très étudiés depuis les années 70 (tels que AlMnN, ZnMnS, ZnMnSe, ZnMnTe) présentent des couplages antiferromagnétiques, d'autres classes de DMS de type III-V comme GaMnAs, AlMnN présentent une température de Curie jusqu'à 150 K [2] qui, bien qu'inférieure à la température ambiante, a suscité un regain d'intérêt pour les DMS depuis les années 1990. Des prédictions théoriques ont permis d'orienter la recherche vers certains composés comme l'étude réalisée

par T. Dietl [3] basée sur le modèle de Zener. Ainsi, dans les composés à base de ZnO et AlN comme ZnMnO, AlMnN et ZnCoO, des interactions ferromagnétiques ont été bien observées.

I.3. Différentes familles de semiconducteurs magnétiques :

Les semiconducteurs "magnétiques" peuvent être divisés en deux familles distinctes :

I.3.1. Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique :

Les différentes familles de semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (Figure I.1 .A) sont par exemple les chalcogénures à base de chrome ou d'euporium et les manganites. Les chalcogénures à base de chrome (ACr_2X_4 , $A=Zn, Cd$ et $X=S$ ou Se par exemple) de structure spinelle ont été étudiés au début des années 50 et plus récemment en couches minces (par exemple le composé ferromagnétique $CdCr_2Se_4$ [4] ou le $FeCr_2S_4$ ferrimagnétique [5]). Dans ces composés, il existe une compétition entre l'interaction ferromagnétique entre les ions Cr^{3+} et le super-échange antiferromagnétique $Cr-X-X-Cr$ à plus grande distance. Les chalcogénures à base d'euporium (EuO, EuS) ont été étudiés dès les années 60. Il existe, pour ces composés, une compétition entre les interactions antiferromagnétiques (cation-anion-cation) et ferromagnétiques (cation-cation). Les manganites peuvent être aussi présentés comme des semiconducteurs magnétiques. L'ordre ferromagnétique de ces composés réside dans la compétition entre l'interaction ferromagnétique de double échange et l'interaction antiferromagnétique de super échange.

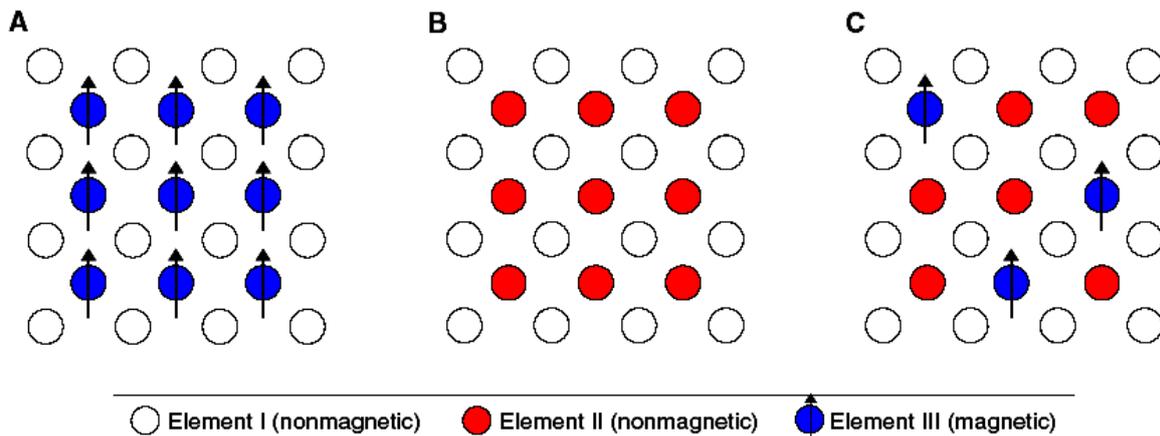


Figure (I-1) : A. Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.
B. Semiconducteurs traditionnels sans éléments magnétiques
C. Semiconducteurs magnétique dilués où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire.

I.3.2. Semiconducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations :

En fonction de la matrice semiconductrice hôte nous distinguerons plusieurs types de DMS (Figure .I .1.C). Le type III-V où l'on trouve entre autre le GaMnAs AlMnN, et le InMnAs, le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe, le type IV-VI comme le $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ et les II-VI, par exemple ZnTMO et CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition). De nombreux autres oxydes semiconducteurs sont également beaucoup étudiés tel que le TiO_2 , SnO_2 et HfO_2

***DMS à base des semiconducteurs IV :**

Les DMS IV (semiconducteurs de base de l'électronique) faisaient jusqu'à présent l'objet de peu d'études. Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé Mn [6] ou Cr [7], ou sur le SiC dopé Fe, Ni ou Mn [8].

***DMS à base des semiconducteurs IV-VI :**

A cause de l'écart stœchiométrique qu'ils présentent, ces matériaux ont une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ depuis 1986 [9]. Toutefois ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente.

***DMS à base des semiconducteurs III-V :**

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couche mince fût l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène d' $In_{1-x}Mn_xAs$ ferromagnétique [10], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [11]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé $Ga_{1-x}Mn_xAs$ et AlMnN qui est l'objet, depuis 1996 [12], de nombreuses publications

expérimentales et théoriques. Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs, domine. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

***DMS à base des semiconducteurs II-VI :**

Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et sélénure, dopés au manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semiconducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [13].

Actuellement les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro structures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Cr_xTe$). Dans les DMS II-VI ($CdTe$, $ZnSe$, ...), les ions magnétiques sont isoélectriques. Donc, ils ne changent pas les propriétés électriques du semiconducteur. Par conséquent, Les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés.

Une autre famille de semiconducteurs magnétiques, plus "exotiques", est celle des chalcopyrites. A ce jour, uniquement des résultats pour les matériaux massifs ($Zn_{1-x}Mn_xGeP_2$ et $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$) ont été reportés ($T_c \sim 310K$).

Parmi ces différentes familles de semiconducteurs magnétiques, les chalcogénures ne semblent pas être pour le moment de bons candidats pour la réalisation de dispositifs en raison notamment de la difficulté d'élaborer ces matériaux et de leurs faibles températures de Curie. Les chalcopyrites présentent l'avantage d'avoir des températures de Curie supérieures à 300K mais ces composés sont difficilement incorporables dans les structures IV ou III-V. Cependant, ces chalcopyrites ont la particularité de posséder une phase ferromagnétique pour des composés de type p ou n.

I. 4. Dopage en porteurs de charge :

I. 4. 1 Dopage intrinsèque :

Les défauts intrinsèques dans les SC II-VI induisent un dopage : lacunes d'anion et de cation, anion et cation en position interstitielle. Parmi ces impuretés, les lacunes neutres d'anion et les lacunes neutres de cation, outre leurs états magnétiques, induisent un dopage de type n et de type p respectivement. Ces niveaux de défauts intrinsèques vont créer des niveaux donneurs et accepteurs qui vont piéger les électrons et les trous. La présence de tels niveaux va donc pouvoir limiter l'efficacité du dopage de type n ou de type p dans les II-VI [14, 15].

I. 4. 2 Dopage de type n et de type p :

Le dopage en électrons se fait par substitution du Al par des éléments de la colonne III (Zn,Ga). Les composés AlN, GaN, ZnO, ZnS, ZnSe peuvent être facilement dopés de type n contrairement à ZnTe. Le dopage en trous se fait par substitution des anions par des éléments de la colonne V (N,P). Le composé ZnTe peut être facilement dopé de type p contrairement aux AlN, GaN, ZnO, ZnS, ZnSe. Le dopage de type p du semi-conducteur ZnO est aujourd'hui un des principaux enjeux pour développer des applications optoélectroniques. Malgré quelques rapports dans la littérature.

I. 4. 3 Propriétés des impuretés magnétiques :

Dans un semi-conducteur magnétique dilué, les impuretés magnétiques substituent aléatoirement les cations (Al,Ga). Parmi celles-ci, les métaux de transition possèdent une couche 3d partiellement remplie responsable des propriétés magnétiques. On étudiera ici les composés III-V dopés Co, Mn matériau de transition ont 5 et 7 électrons sur leur couche 3d correspondant à un spin 5/2 et 3/2 respectivement selon la règle de Hund.

I. 5. Les interactions magnétiques :

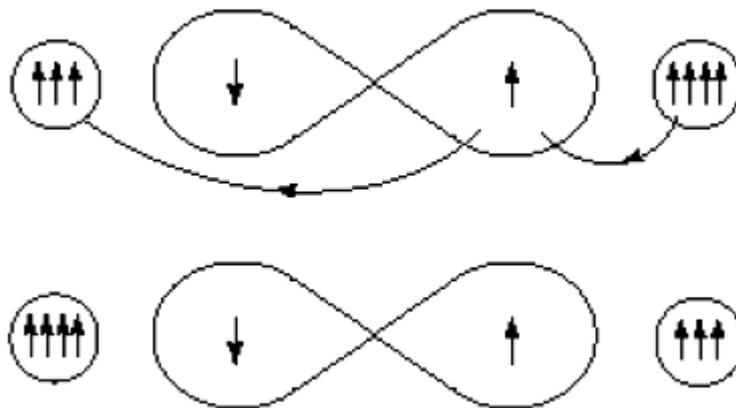
Les semiconducteurs ferromagnétiques peuvent être considérés comme un ensemble de deux systèmes électroniques, un contenant des électrons délocalisés (bande de valence ou de conduction) et un autre contenant les électrons des impuretés magnétiques avec un moment magnétique localisé. Donc nous nous intéressons non seulement aux interactions entre les ions magnétiques (TM) mais également aux interactions magnétiques entre les ions magnétiques et les porteurs de charge libres (délocalisés).

I. 5. 1. Rappels sur les interactions magnétiques :

Les interactions magnétiques qui se manifestent dans les oxydes sont essentiellement le double échange de Zener, le super-échange et l'interaction RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida), développé à partir du modèle de Zener du champ moyen.

Double échange :

Jonker et van Santen [16,17] ont observé, dans les manganites substitués, $La_{1-x}D_xMnO_3$, où D est un cation alcalino-terreux divalent, une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains de ces composés. Pour expliquer ceci, Zener [18,19], a proposé un mécanisme, appelé de "double échange", dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse de charges 3+ et 4+, qui sont séparés par une distance trop grande et, pour lesquels, l'échange direct (cation-cation) est nul. La configuration du système (figure.1.2), avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées $\psi_1: Mn^{3+}O^{2-}Mn^{4+}$ et $\psi_2: Mn^{4+}O^{2-}Mn^{3+}$. En raison de leur dégénérescence, ces fonctions peuvent être combinées pour obtenir deux autres fonctions d'onde, plus exactes: $\psi^+ = \psi_1 + \psi_2$ et $\psi^- = \psi_1 - \psi_2$. L'énergie du système sera minimale lorsque l'orientation des spins des cations de manganèse voisins sera parallèle, conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons.



Figure(I-2): Double échange. Cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène.

Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

De Gennes a établi une relation entre l'angle d'échange θ_{ij} entre les spins électroniques S_i et S_j , et la constante de couplage t_{ij} (Figure 1.3).

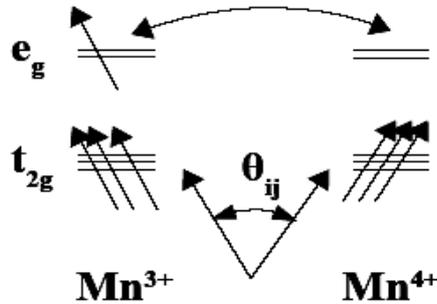


Figure (I-3) : Interaction de double échange entre un cation Mn^{3+} et un cation Mn^{4+} , dont les spins font un angle θ_{ij} entre eux

$$t_{ij} = b_{ij} \cos (\theta_{ij}/2)$$

La relation suivante relie l'angle entre deux spins, le taux de d'ions Mn^{4+} , la constante b et l'intégrale d'échange :

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{xb}{4|J|S^2} \quad (\text{I.1})$$

La théorie prévoit ainsi que le ferromagnétisme apparaît pour $x \approx |J|/b$

Dans les DMS le même phénomène peut se produire : les électrons 3d dans les orbitales 3d partiellement occupées des métaux de transition peuvent se mettre sur l'orbitale 3d du métal de transition voisin si les deux ions ont des moments magnétiques parallèles.

 **Super échange :**

L'antiferromagnétisme par interaction de super-échange a été mis en évidence pour des cristaux de LaMnO₃ [20]. Goodenough *et al.* [21] ont formalisé l'interaction de super échange, ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough- Kanamori. Un ion de la série des métaux de transition se trouvant dans un champ cristallin de symétrie quadratique subit une levée de dégénérescence des niveaux électronique 3d en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin Δ . Dans le cas d'une symétrie octaédrique, le triplet de plus basse énergie est appelé t_{2g} et le doublet de plus haute énergie e_g . Dans le tableau I.1, figure un schéma qui donne les différentes configurations cation-anion-cation à 180°. Dans le cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est directe par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1 dans le tableau I.1). Le cas où les deux orbitales e_g sont vides (cas 2 dans le tableau I.1) donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de se trouver sur l'orbitale vide e_g , et que cette probabilité est identique pour les deux cations, ainsi, nous retrouvons le cas 1, mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3 du tableau I.1, un des cations a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

Nous avons considéré ci-dessus un champ cristallin de symétrie octaédrique. Dans ZnO dopé avec du Co, les ions Co se substituant au Zn, voient un champ cristallin de symétrie tétraédrique, et la position en énergie des orbitales e_g et t_{2g} est inversée par rapport à ce premier cas. Nous pouvons cependant appliquer le même raisonnement sur l'ordre magnétique. Il est évident que la nature du couplage dépend également de l'angle entre les cations magnétiques, ainsi que de leur concentration. Le super échange ne nécessite pas la présence d'électrons délocalisés, et nous pouvons alors imaginer qu'il existe des cas où la concentration d'ions Co ainsi que l'angle entre eux donne une interaction ferromagnétique.

| Cas | Configuration orbitale | Couplage échange | par super- |
|-----|------------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | | Couplage fort | antiferromagnétique |
| 2 | | Couplage faible | antiferromagnétique |
| 3 | | Couplage faible | ferromagnétique |

| Cation | Description |
|--------|---|
| | Orbitales t_2 à demi-remplies et une orbitale e à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion. |
| | Orbitales t_2 à demi-remplies et une orbitale e vide pointant dans la direction de l'anion. |

| Anion | Description |
|-------|--------------------|
| | Orbitale $p\sigma$ |

Tableau (I-1) : Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants.

L'angle entre deux cations est fixé à 180° et description des orbitales $3d$ du cation et $2p$

I.5.2. Les interactions entre ions magnétiques et porteurs délocalisés :

Les porteurs délocalisés dans un semiconducteur peuvent se situer soit dans la bande de conduction du semiconducteur intrinsèque (conduction de type n, cas d'un dopage Al de ZnO) soit dans sa bande de valence (conduction de type p). La bande de conduction est essentiellement formée à partir des fonctions d'onde des cations (Zn dans le cas de ZnO) et leur symétrie est celle des électrons s. La bande de valence est essentiellement formée à partir des fonctions d'onde des anions (oxygène) et le haut de cette bande a ainsi une symétrie de caractère "p".

Les ions magnétiques localisés sont des ions de la série des métaux de transition et les électrons "magnétiques" sont des électrons d. Les interactions s-d et p-d vont donc caractériser le semiconducteur magnétique dilué.

L'Hamiltonien d'interaction peut s'écrire :

$$H_{ech} = \sum_{R_i} J(R_i - r) S_i \cdot s \quad (\text{I-2})$$

Où S_i est le spin des ions magnétiques en position R_i et s le spin des porteurs délocalisés (en position r). J est l'intégrale d'échange entre les porteurs localisés et délocalisés. Dans l'hypothèse où les ions magnétiques sont répartis aléatoirement dans la matrice semiconductrice, nous pouvons remplacer le spin S_i par sa moyenne $\langle S \rangle$. C'est l'approximation du champ moyen. Nous pouvons alors écrire l'Hamiltonien d'échange entre les ions magnétiques et les porteurs délocalisés (de symétrie s ou p) comme :

$$H_{ech} = -xN_0\alpha\langle S \rangle \cdot s \qquad H_{ech} = -xN_0\beta\langle S \rangle \cdot s \quad (\text{I-3})$$

Porteurs dans la bande de conduction

porteurs dans la bande de valence

Où xN_0 est la concentration des ions magnétiques, $\langle S \rangle$ et s les moments magnétiques des ions et des porteurs délocalisés respectivement. Les constantes d'échange α (interaction s - d) et β (interaction p - d) peuvent être positives (interaction ferromagnétique) ou négatives (interaction anti ferromagnétique). β est généralement plus élevée (en valeur absolue) que α .

I.5.3. Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) :

Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer.

L'interaction RKKY est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales **4f** des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans ce modèle, le signe du couplage J dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure I.4).

Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [22].

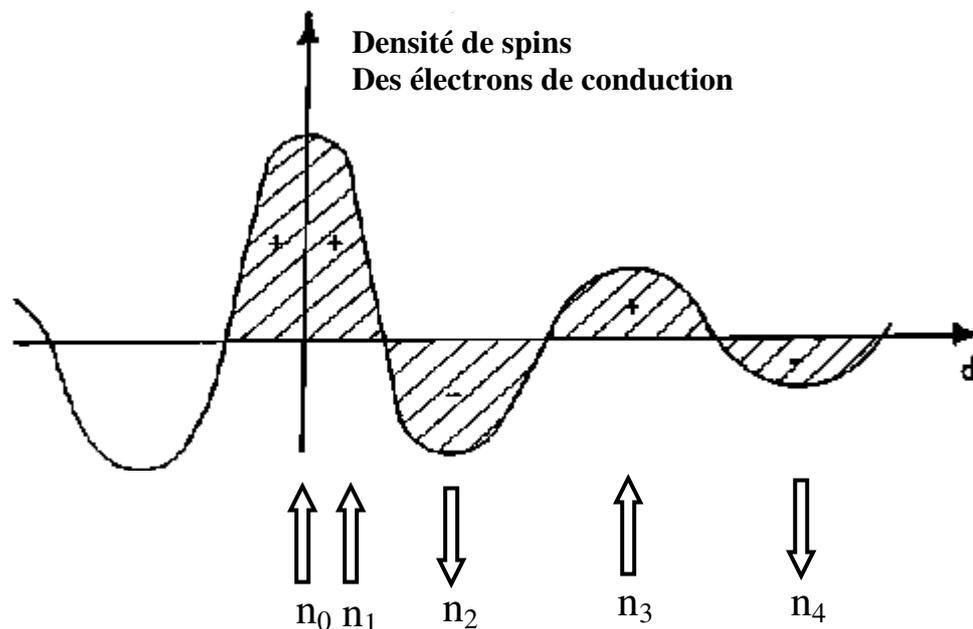


Figure (I-4): Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope.

(+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques.

I. 5.4. Les semi-conducteurs dilués (modèle de Zener et polarons magnétiques) :

Selon la concentration de porteurs, le ferromagnétisme n'est pas induit par les mêmes mécanismes d'interaction. Lorsque la densité de trous est élevée, ces trous sont délocalisés et le ferromagnétisme peut être décrit par le modèle de Zener. Par contre lorsque les trous restent localisés (faibles densités de trous) le ferromagnétisme est induit par la formation de polarons magnétiques.

Densités de porteurs élevées :

Dietl *et al.* [23] ont développé un modèle basé sur les interactions RKKY pour expliquer le ferromagnétisme observé notamment dans les composés III - V dopés Mn. Ils ont montré que le double échange de Zener ne pouvait être le mécanisme régissant l'ordre ferromagnétique car les électrons polarisés, étant localisés autour des ions magnétiques, ne contribuent pas au transport de charge. L'origine du ferromagnétisme est alors expliquée par le modèle de Zener qui propose que la polarisation des spins localisés a pour origine un "spin splitting" des bandes et que le couplage d'échange entre les porteurs et les spins localisés induit une phase ferromagnétique [24].

L'interaction entre les porteurs délocalisés de la bande de valence et les électrons des ions magnétiques constitue la caractéristique fondamentale des semiconducteurs ferromagnétiques. Dans la limite $rc \gg rS$ (distance entre porteurs très supérieure à la distance en ions Mn), c'est à dire lorsque la concentration de Mn est supérieure à celle des porteurs, les modèles RKKY et Zener sont équivalents. Les interactions spin-orbite et porteurs-porteurs étant difficiles à prendre en compte dans le modèle RKKY, le modèle de Zener est alors utilisé pour décrire les propriétés magnétiques des semiconducteurs ferromagnétiques [25,26].

D'après le mécanisme RKKY on peut exprimer l'énergie de couplage d'échange entre deux ions (J_{ij}) en fonction de la densité d'état au niveau de Fermi, $\rho(E_F)$, et de l'intégrale d'échange de l'interaction s-d, $N_0\alpha$ (ou p-d, mais dans ce cas on devrait introduire le couplage spin-orbite) selon :

$$J_{ij} = \frac{\rho(E_F)K_F^3(N_0\alpha)^2}{2\pi} F(2k_FR) \quad (I-4)$$

Où $R=R_j-R_i$ est la distance entre deux ions. Dans le cas d'une intégrale d'échange p-d, interaction avec les porteurs de la bande de valence, on devrait alors introduire le couplage spin-orbite. La fonction $F(x)$ est positive pour $R < \pi/2k_F$ et $F(x) = -\cos(x)/x^3$ lorsque la distance entre les ions est grande ($x \longrightarrow \infty$). Pour les semiconducteurs III-V fortement

dopés ($x > \sim 3\%$), la distance entre les porteurs, $r_c = \left(\frac{3}{4}\pi p\right)^{-\frac{1}{3}}$ est très supérieure à la distance

entre les ions Mn, $r_s = \left(\frac{3}{4}\pi p\right)^{-\frac{1}{3}}$. Le premier zéro de l'interaction RKKY étant égal à

$r \approx 1.17r_c$, l'interaction, induite par les porteurs, est ferromagnétique et à longue portée.

Dans ce modèle, les trous de la bande de valence délocalisés introduits par le dopage en Mn se couplent antiferromagnétiquement avec les ions de Mn, le signe de l'intégrale d'échange β est négatif. De part leur nature délocalisée, ils se couplent également aux autres ions de Mn et induisent ainsi l'état ferromagnétique. Une vue schématique de cette interaction est représentée sur la figure I.5.

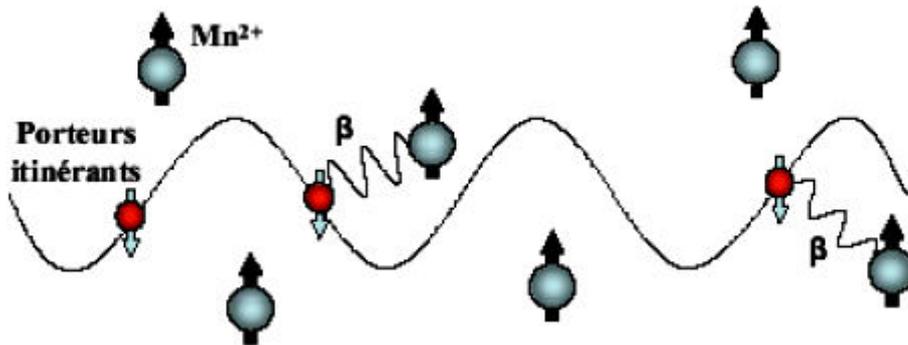


Figure (I-5) : Interaction ferromagnétique dans un semiconducteur dilué magnétique à forte densité de porteurs. De [27].

 **Cas de porteurs localisés (faible densité de porteurs) :**

A faible concentration de Mn ($x < 3\%$), les trous restent localisés autour des ions et le modèle de Zener n'est plus adapté. L'interaction d'échange des trous localisés avec les impuretés magnétiques donne lieu à une formation de polarons magnétiques. Dans des systèmes où la concentration de trous est très faible comparée à la densité d'ions magnétiques, un polaron magnétique est formé d'un trou localisé et d'un grand nombre d'impuretés magnétiques autour de ce trou (figure I.6). Il existe alors des interactions antiferromagnétiques entre le trou localisé et les ions Mn et une interaction ferromagnétique entre les polarons. On peut définir un rayon effectif du polaron (R_p) qui dépend de la température, de l'interaction d'échange entre le trou et l'ion Mn et d'une longueur caractéristique de la fonction d'onde du trou. Lorsque la température diminue, R_p augmente et pour des températures suffisamment basses, il y a un recouvrement des polarons (percolation). L'interaction ferromagnétique entre les polarons domine l'interaction antiferromagnétique entre les ions manganèse et une phase ferromagnétique s'établit.

En se basant sur les propriétés des polarons magnétiques, Coey *et al.* [28] ont développé un modèle pour expliquer le ferromagnétisme dans ZnCoO. Dans cet article, les auteurs montrent que l'existence d'une bande d'impuretés (due par exemple aux lacunes d'oxygène ou aux Interstitiels de Zn) proche de la bande de conduction et des niveaux 3d de Co est propice à la formation de polarons de rayon suffisamment grand pour assurer leur percolation. Les ions Co (ou autres ions TM) s'alignent au champ magnétique interne dû aux polarons magnétiques.

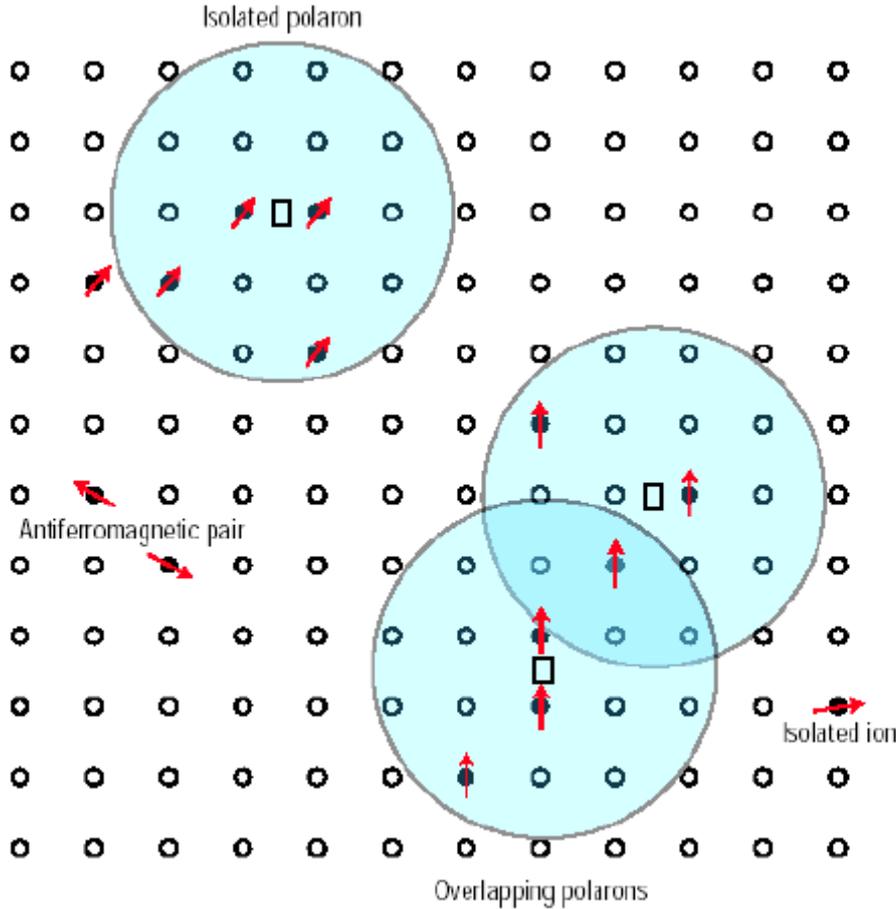


Figure (I-6) : Polarons magnétiques. L'électron forme une orbite hydrogénoïde et se couple avec les ions magnétiques du système. De [28].

I . 6 . Semiconducteurs ferromagnétiques à haute température de curie :

La valeur de la température de Curie des semiconducteurs ferromagnétiques, calculée à partir d'un modèle de champ moyen de Zener, est proportionnelle à [25,29] :

$$T_c \propto p^{1/3} N_0 \beta \rho_s \quad (\text{I-5})$$

Où p est la densité de trous, N_0 la concentration des sites cationiques, β est l'intégrale d'échange p-d et ρ_s est la densité d'états de spin. La figure I.7 représente les températures de Curie calculées pour des semiconducteurs III-V et II-VI contenant 5% de manganèse et 2.5% de Mn pour les semiconducteurs IV et avec une densité de trous de $3.5 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ [29].

L'énergie d'échange $N_0\beta$ étant inversement proportionnelle au cube du paramètre de maille, la température de Curie sera plus élevée pour les semiconducteurs à anions légers où le paramètre de maille est plus faible.

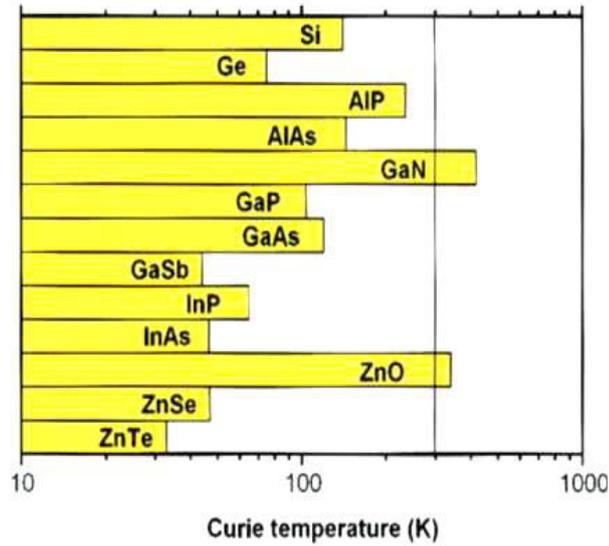


Figure (I-7) : Prédiction théorique des températures de Curie pour certains composés DMS à base de Mn, Réf. [3]. Il est prédit que les composés GaN:Mn et ZnO:Mn dopés p aient des températures de Curie supérieures à la température ambiante

Le deuxième paramètre influant sur la température de Curie est la densité d'état ρ :

$$\rho(E_F) = \frac{m^* k_F}{\pi^2 \hbar^2} \quad (\text{I-6})$$

Où m^* est la masse effective. Par conséquent la température de Curie sera élevée pour des masses effectives lourdes, c'est à dire pour les bandes les plus plates. Les semiconducteurs à faible couplage spin-orbite auront aussi des T_c élevées.

La T_c calculée pour le semiconducteur II-VI ZnO dopé au manganèse est supérieure à 300K. Cependant la présence d'une phase ferromagnétique à température ambiante n'a pas encore été observée expérimentalement. Par contre le ZnO dopé au cobalt ou au vanadium est ferromagnétique à 300K. Donc, d'après les études théoriques réalisées, le ZnO semble être une matrice intéressante pour l'élaboration de DMS ayant une température de curie supérieure à la température ambiante. La partie suivante regroupe une présentation du AlN ainsi que le récapitulatif des premiers résultats expérimentaux et calculs ab initio réalisés sur le AlN dopé Manganèse Mn .

CHAPITRE II

La théorie de la fonctionnelle

De la densité [DFT]

Introduction :

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disposition de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste. Ces méthodes de calcul peuvent être divisées en trois catégories :

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

Or, il existe d'autres méthodes basées sur les Hamiltonien modèles (comme l'Hamiltonien de Hubbard ou l'Hamiltonien d'impureté d'Anderson), utilisées pour étudier les systèmes corrélés, tels que les manganites. Les paramètres en fait sont ajustés aux expériences ou parfois extraits à partir des calculs de premiers principes. Ces paramètres d'entrées aux Hamiltonien modèles sont introduits comme un point de départ pour des calculs compliqués dans les systèmes à N corps.

Les méthodes de premiers principes visent à résoudre le problème compliqué des électrons se déplaçant dans un champ électrostatique dû aux noyaux. Comme une première approximation, les noyaux sont considérés fixes et le problème devient seulement celui des électrons dont le mouvement est régi par l'équation de Schrödinger. Premiers principes signifient que la seule information d'entrée exigée est

les nombres atomiques des constituants du système. Dans beaucoup de cas les positions atomiques sont également données. Celles-ci sont obtenues à partir des mesures expérimentales. Deux méthodes principales sont utilisées à ce stade pour résoudre le problème électronique : Hartree-Fock (HF) et théorie de la fonctionnelle de densité (DFT en anglais).

II . 1 . Approximation de Born-Oppenheimer :

Etant donné que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons, le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent [30]. A chaque instant le système électronique peut être considéré dans l'état fondamental de chaque configuration ionique instantané. Cette approximation, également connue sous le nom d'approximation adiabatique a permis de séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. La fonction d'onde totale du système des électrons et des noyaux peut alors être factorisée comme produit de deux fonctions d'ondes, une pour les noyaux et l'autre pour les électrons seuls. L'hypothèse, considérée dans la plupart des cas intéressante mais il existe des situations où l'accouplement du mouvement électronique à celui des noyaux est important comme dans la théorie de polarons dans les manganites. L'approximation adiabatique échoue quand l'état fondamental électronique est presque dégénéré. Dans l'approximation adiabatique, l'Hamiltonien électronique est écrit comme :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r_i - r_I|} \right) \quad (\text{II} - 1)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique de l'électron **i**, le deuxième est l'interaction coulombienne entre l'électron **i** et les électrons restants marqués **j** et finalement le dernier terme est le potentiel externe, dû aux noyaux. **Z_I** sont les nombres atomiques de noyaux aux positions **R_I**. L'équation de Schrödinger pour le système électronique est alors écrite comme suit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II} - 2)$$

Où **Ψ** est la fonction d'onde à plusieurs électrons et **E** l'énergie du système électronique dans le potentiel externe. La présence de l'interaction électron-électron, cependant, rend le problème trop compliqué et d'autres approximations sont nécessaires pour le résoudre. La plupart de ces approximations visent à ramener le problème de N électrons agissant l'un sur l'autre à un problème de N quasi particules indépendantes dans un champ effectif. La fonction d'onde à N corps est alors écrite en termes de fonctions d'onde à une particule.

II . 2 . Approximation de Hartree :

Cette approximation, également connue sous le nom du champ moyen, consiste à réduire le problème de N électrons en interaction à un problème de N électrons indépendants se déplaçant dans le champ moyen dû à tous les autres électrons. Le champ est calculé à partir de la densité totale des électrons. Dans l'approximation de Hartree [31] la fonction d'onde à N corps $\Psi(r)$ est remplacée par le produit de fonctions d'onde à une particule $\psi_i(r_i)$:

$$\Psi (r_1 , r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (\text{II} - 3)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\left[-\nabla_i^2 + V_i^H (r) + V_i^{ext} (r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II} - 4)$$

Où dès maintenant, nous utilisons les unités atomiques en Rydberg ($\hbar = 2m = e^2 = 1$). Le potentiel de Hartree est :

$$V_i^H (r) = \int \frac{n_i(r')}{|r - r'|} dr' \quad (\text{II} - 5)$$

Obtenu à partir de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_i^H (r) = 4\pi n_i (r) \quad (\text{II} - 6)$$

et le potentiel ionique externe :

$$V_i^{ext} (r) = - \sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (\text{II} - 7)$$

avec la densité électronique exprimée dans le potentiel de Hartree, définie par :

$$n_i (r) = \sum_{j=1, j \neq i}^{occ} |\psi_j (r)|^2 \quad (\text{II} - 8)$$

En principe, en calculant le potentiel de Hartree pour l'électron i sa densité ne devrait pas être incluse, comme il est explicitement écrit ($j \neq i$) dans la définition de $n_i(\mathbf{r})$. Dans la pratique, cette restriction rend les calculs très difficiles et la densité totale est utilisée à sa place. En faisant ainsi introduire une fausse interaction d'un électron avec lui-même. C'est, cependant, pas le seul inconvénient principal de l'approximation de Hartree.

Enfin, maintenant nous avons les moyens de résoudre le problème électronique. Cependant nous sommes confrontés à un ensemble couple d'équations, un pour les fonctions d'onde et la seconde pour le potentiel de Hartree. La manière de procéder est d'employer une procédure auto-cohérente : commencer par une densité d'essai $n(\mathbf{r})$ et calculer le potentiel $V^H(\mathbf{r})$ en utilisant l'équation de Poisson, puis résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'onde et la densité électronique. La densité de sortie (output) est comparée à celle d'essai, s'ils diffèrent sensiblement alors le cycle est continue avec la densité de sortie utilisée comme entrée (input) pour l'équation de Poisson. La déficience principale de l'approximation de Hartree est que les fonctions d'onde calculées dans cette approximation sont loines de représenter la réalité. Les électrons sont des fermions et par conséquent ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Le principe déclare que la fonction d'onde totale d'un système des fermions est antisymétrique sous la permutation de deux particules quelconques et la fonction d'onde de Hartree $\Psi(\mathbf{r})$ viole ce principe.

II . 3 . Approximation de Hartree-Fock :

Afin de remédier à la déficience de l'approximation de Hartree, Fock [32] à construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie dû au principe de Pauli. Dans l'approximation résultante de Hartree-Fock (HF) [32], la fonction d'onde est écrit sous forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à un électron :

électrostatique entre les électrons. L'interaction électron-électron induit un terme additionnel, pas présent dans la théorie de HF, connu sous le nom de l'énergie de corrélation qui est la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie de Hartree-Fock. Les corrélations dans la théorie de HF sont calculées dans la pratique en utilisant la méthode de l'interaction de configuration (CI) [34], ou une combinaison linéaire des déterminants de Slater correspondants aux états excités mixtes. Les calculs deviennent cependant trop chers et peuvent être effectués seulement pour des systèmes réduits.

L'approximation de HF surestime les solutions quand la symétrie est brisée et surestime aussi le gap énergétique des semi-conducteurs et des isolants. Elle peut également donner un isolant ou des systèmes sont connus pour être métalliques. Elle vaut la peine de mentionner ici une approximation locale présentée par Slater [35] pour résoudre les équations de HF qui est un précédent important à l'approximation de densité locale discutée ci-dessous. Dans cette approximation dite $X\alpha$ le potentiel d'échange de Fock non local est remplacé par un potentiel local égal à celui d'un gaz homogène d'électron de densité $n(r)$:

$$V_x(r) = -6\alpha \left[\frac{3n(r)}{2\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{II} - 12)$$

Où α est changé pour améliorer les résultats obtenus, habituellement comparés aux ceux obtenus par Hartree-Fock. Elle a devenue populaire parce que son implémentation est beaucoup plus facile que l'approximation de HF.

II . 4 . Théorie de la fonctionnelle de densité :

La quantité fondamentale dans la théorie de Hartree et de Hartree-Fock est la fonction d'onde électronique. Il y a une alternative, cependant, qui se consiste à utiliser la densité électronique comme quantité fondamentale pour résoudre le problème électronique. L'approximation de Thomas-Fermi était la première tentative à introduire la densité comme variable fondamentale au lieu de la fonction d'onde. Dans cette approximation les électrons sont traités comme des particules indépendantes et leurs interactions mutuelles sont décrites seulement par le terme de Hartree . L'énergie cinétique est écrite en tant que fonctionnelle de la densité électronique.

Cependant, elle mène aux résultats qui n'ont pas une réalité physique pour la plupart des systèmes : densité infinie près du noyau d'un atome, affaiblissement lent de la charge loin du noyau, absence de la liaison chimique et de ferromagnétisme. Cet échec est dû à l'expression trop simplifiée pour la fonctionnelle énergie cinétique en termes de densité électronique. Le concept d'utiliser la densité comme quantité fondamentale plus tard a été formulé rigoureusement par Hohenberg et Kohn qui ont créé les bases de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT en anglais). En DFT toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons sont exprimées en tant que fonctionnelles de la densité électronique de l'état fondamental. Hohenberg et Kohn [36] ont formulé deux théorèmes de base du DFT : Pour un système de N électrons en interaction avec un état fondamental non dégénéré

1. Le potentiel externe V^{ext} est déterminé uniquement par la densité électronique $n(r)$ de l'état fondamental, avec une constante additive.
2. L'énergie totale du système est minimisée par la densité électronique $n(r)$ de l'état fondamental

Le premier des deux théorèmes est la conséquence que la connaissance de la densité d'état fondamental $n(r)$ détermine complètement le Hamiltonien du système.

Ce dernier étant fixe par le potentiel qui est lui-même fixé par la densité. Une fois l'Hamiltonien est connu, toutes les propriétés de l'état fondamental sont complètement déterminées. Le théorème réduit ainsi le problème de N électrons à la détermination d'une fonction à trois variables, c-à-d, la densité $n(r)$.

Le deuxième théorème permet à déterminer la densité de l'état fondamental par la minimisation de la fonctionnelle énergie, qui est tout simplement le principe variationnel. L'énergie totale d'un système électronique en interaction dans un potentiel V^{ext} externe est écrite sous la forme :

$$E[n] = F[n] + \int V^{ext}(r)n(r)dr \quad (\text{II} - 13)$$

Où

$$F[n] = T[n] + V^{ee}[n] \quad (\text{II} - 14)$$

est la fonctionnelle de la seule densité d'état fondamental. Le premier terme $T[n]$, étant l'énergie cinétique et le second terme, $V^{ee}[n]$, la répulsion coulombienne.

La fonctionnelle $F[n]$ est universelle et indépendante du potentiel externe. Par conséquent, si une bonne approximation peut être trouvée pour $F[n]$, elle devrait être valide pour tous les potentiels externes possibles. En minimisant $E[n]$ avec la contrainte

$$\int n(r)dr = N \quad (\text{II} - 15)$$

N étant le nombre total d'électrons, donne l'énergie totale et la densité \mathbf{n} de l'état fondamental. Malheureusement la fonctionnelle F n'est pas connue. Kohn et Sham [37] ont suggéré l'existence d'un système fictif des électrons sans interaction, qui a la même densité d'état fondamental que le système original en interaction.

Pour le système fictif la fonctionnelle $F[\mathbf{n}]$ est alors :

$$F[\mathbf{n}] = T_0[\mathbf{n}] \quad (\text{II} - 16)$$

et sa fonctionnelle énergie est :

$$E[n] = F[n] + \int V^{eff}(r)n(r)dr \quad (\text{II} - 17)$$

Pour le systèmes original en interaction (Eq. II .14) la fonctionnelle $\mathbf{F}[\mathbf{n}]$ est écrite comme somme de l'énergie cinétique du système sans interaction et des termes additionnels dus aux interactions électron-électron :

$$F[n] = T_0[n] + \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n] \quad (\text{II} - 18)$$

Ceci définit la fonctionnelle échange et corrélation $\mathbf{E}^{xc}[\mathbf{n}]$ qui contient les interactions entre électrons non incluses dans le premier terme. Le deuxième terme du côté droit est le terme classique de Hartree V^H . La fonctionnelle énergie du système en interaction est maintenant :

$$\begin{aligned} E[n] &= F[n] + \int V^{ext}(r)n(r)dr \\ &= T_0[n] + \int n(r)[V^{ext}(r) + V^H(r)]dr + E_{xc}[n] \end{aligned} \quad (\text{II} - 19)$$

En minimisant l'énergie totale par rapport à la densité, comme il est indiqué dans le deuxième théorème donne :

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(r)} + V^{ext}(r) + V^H(r) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} = \mu \quad (\text{II} - 20)$$

ou μ est un multiplicateur de Lagrange qui assure que le nombre d'électrons est N.

L'application du principe variationnel au système sans interaction rapporte :

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(r)} + V^{eff}(r) = \mu \quad (\text{II} - 21)$$

En comparant les deux dernières équations, nous voyons que les deux systèmes sont identiques si nous avons :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + V^H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{II} - 22)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est défini par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II} - 23)$$

Il suit alors, par la résolution des équations de Kohn et Sham (KS) à une particule :

$$H_{KS}\psi_i(r) = \left[-\Delta_i + V_i^{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II} - 24)$$

du système fictif on peut déterminer la densité à une particule du système en interaction :

$$n(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II} - 25)$$

C'est une simplification significative du problème de plusieurs électrons. Les équations de Kohn et Sham sont semblables aux celles de Hartree que nous savons les résoudre d'une façon auto cohérente (self-consistante). Cependant, en principe les valeurs propres ϵ_i et les vecteurs propres ψ_i ne devraient pas être considérés les excitations élémentaires et les fonctions d'onde à un électron du système réel. Ils correspondent au système auxiliaire et devraient donc être considérés comme des constructions mathématiques qui nous aident à résoudre le problème original. Cependant, les niveaux d'énergie de KS et ceux obtenus par des travaux expérimentaux sont souvent en bon accord pour des métaux et pour des systèmes où les corrélations sont petites ou modérées.

Dans le formalisme de Kohn et Sham, l'énergie totale $E[\mathbf{n}]$ de l'état fondamental du système électronique est donnée par :

$$E = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int n(r)V_{xc}(r)dr + E_{xc}[n] \quad (\text{II} - 26)$$

ou les trois derniers termes sont des corrections pour le double compte dans la somme des valeurs propres. En traitant les énergies cinétiques et électrostatiques exactement on espère que la partie d'échange et de corrélation est seulement une petite contribution et son traitement approximatif plus tard devrait être un problème mineur. Tandis que c'est le cas dans beaucoup de systèmes, il y a d'autres qui sont corrélés ou il n'est plus possible d'ignorer les erreurs faites par l'approximation de l'échange et de corrélation.

II . 5 . Approximation de la densité locale (LDA) :

Le formalisme de la DFT présenté jusqu'ici traite le problème d'un système d'électrons en interaction exactement. Cependant, la présence du terme d'échange et de corrélation qui est inconnu a besoin d'être approximé afin de résoudre les équations de la DFT. L'approximation la plus utilisée couramment pour la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation est l'approximation de densité locale (LDA en anglais). Cette approximation est valide dans le cas où la densité de charge $n(\mathbf{r})$ varie lentement en fonction de \mathbf{r} . L'énergie d'échange et de corrélation est donnée, dans l'approximation LDA [7], par :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}(n(r))dr \quad (\text{II} - 27)$$

où $\epsilon_{xc}(n)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme en interaction de densité n .

L'énergie $E_{xc}[n]$ peut être scindée en deux contributions :

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad (\text{II} - 28)$$

avec $E_x[n]$ l'énergie d'échange et $E_c[n]$ l'énergie de corrélation.

Gaz homogène d'électrons

Les systèmes simples jouent un rôle très important dans la science. Par exemple, l'atome d'hydrogène est un paradigme pour toute la physique atomique. De la même manière le gaz homogène d'électrons [38] est un paradigme pour la physique de l'état solide et également pour la théorie de la fonctionnelle de densité. Dans ce système, la densité électronique $n(\mathbf{r})$ est uniforme ou constante dans tout l'espace, et le nombre d'électrons est ainsi infini. La charge négative des électrons est neutralisée par un fond rigide, positif et uniforme. Nous pourrions imaginer créer un tel système près, en commençant par un métal simple, considéré comme cristal parfait formé par des électrons de valence et des ions, et puis séparer les électrons hors les ions pour faire le fond uniforme de charge positive. En fait le sodium est un bon exemple de gaz homogène d'électrons. Dans la suite, on va donner les différentes expressions des énergies , cinétique, d'échange et de corrélation pour un gaz d'électrons de densité uniforme n .

Energie cinétique :

Soit $N = nV$ le nombre d'électrons dans un cube de volume V . Ces électrons occupent les N basses orbitales de Kohn et Sham, c-`a-d, ceux pour lesquelles $k < k_F$:

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk 4\pi k^2 = V \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (\text{II} - 29)$$

ou k_F est le vecteur d'onde de Fermi. Il est clair que :

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{3}{4\pi r_s^3} \quad (\text{II} - 30)$$

avec r_s le rayon de Seitz, c'est le rayon de la sphère qui contient un électron au moyenne.

L'énergie cinétique est donc :

$$t(n) = \frac{3}{5} \frac{k_F^2}{2} = \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{3}{10} \frac{(9\pi/4)^{2/3}}{r_s^2} \quad (\text{II} - 31)$$

✚ Energie d'échange :

L'énergie d'échange d'un gaz homogène d'électrons est donnée par :

$$e_x(n) = -\frac{3}{4\pi} k_F = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} = -\frac{3}{4\pi} \frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s} \quad (\text{II} - 32)$$

✚ Energie de corrélation :

Les expressions analytiques exactes pour l'énergie de corrélation par électron $e_c(n)$ d'un gaz homogène, sont connues seulement dans les limites extrêmes.

A haute densité ($r_s \longrightarrow 0$) :

$$e_c(n) = c_0 \ln r_s - c_1 + c_2 r_s \ln r_s - c_3 r_s + \dots \quad (\text{II} - 33)$$

déterminée par la théorie des perturbations de N corps [39]. Les deux constantes positives $c_0 = 0.031091$ [39] et $c_1 = 0.046644$ [40] sont connues.

A faible densité ($r_s \longrightarrow \infty$) : l'énergie de corrélation est [41] ;

$$e_c(n) \longrightarrow -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (\text{II} - 34)$$

Les constantes $d_0 = -9/10$ et d_1 peuvent être estimées par l'énergie électrostatique

de Madelung et l'énergie de vibration au zéro absolu respectivement.

Une expression qui englobe les deux limites (II . 33) et (II .34) est [42] :

$$e_c(n) = -2c_0(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{2c_0(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right] \quad (\text{II} - 35)$$

Avec :

$$\beta_1 = \frac{1}{2c_0} \exp\left(-\frac{c_1}{2c_0}\right) \quad (\text{II} - 36)$$

$$\beta_2 = 2c_0 \beta_1^2 \quad (\text{II} - 37)$$

Les coefficients $\alpha_1 = 0.21370$, $\beta_3 = 1.6382$, et $\beta_4 = 0.49294$ sont trouvés par ajustement des énergies de corrélation aux estimations exactes de Monte Carlo quantique [43] pour $r_s = 2, 5, 10, 20, 50$ et 100 .

II . 6 . LSDA

La généralisation de la LDA aux systèmes à spin polarisé est connue sous le nom d'approximation de densité de spin locale (LSDA) :

Dans le cas de la DFT généralisée pour les systèmes de polarisation de spin, la densité de charge est composée de deux types de densités, $n\uparrow(\mathbf{r})$ (up) et $n\downarrow(\mathbf{r})$ (down)

$$n(\mathbf{r}) = n\uparrow(\mathbf{r}) + n\downarrow(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 38)$$

Dans le cas du théorème généralisé de Hohenberg-Kohn, l'état fondamental se base sur une fonctionnelle de deux densités de spin comme suit :

$$E = E[n\uparrow(\mathbf{r}), n\downarrow(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 39)$$

L'énergie peut être décomposée comme dans l'équation suivante :

$$E[n(\mathbf{r})] = T_S[n(\mathbf{r})] + E_{ei}[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{ii}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 40)$$

Avec

- $T_S[n(\mathbf{r})]$: l'énergie cinétique d'une particule unique
- $E_{ei}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie d'interaction électronique (de nature coulombienne)
- $E_{ii}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie d'interaction ion-ion
- $E_H[n(\mathbf{r})]$: l'énergie de Hartree
- $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie d'échange et de corrélation

Les termes coulombiens deviennent fonctionnelles de la densité totale, par contre T_S et E_{xc} deviennent fonctionnelles de deux types de densités.

$$E[n\uparrow, n\downarrow] = (T_S + E_{xc}) (n\uparrow, n\downarrow) + (E_{ei} + E_H + E_{ii}) [n(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 41)$$

Ainsi l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$[T + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc,\sigma}(\mathbf{r})] \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 42)$$

σ est l'indice de spin et,

$$n_{\sigma}(r) = \sum_{occ} \phi_{i\sigma}^*(r) \phi_{i\sigma}(r) \quad (\text{II} - 43)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{xc,\sigma}(r) = \frac{\delta E_{xc}(n\uparrow, n\downarrow)}{\delta n_{\sigma}(r)} \quad (\text{II} - 44)$$

avec l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée par :

$$E_{xc}(n\uparrow, n\downarrow) = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n\uparrow, n\downarrow) d^3r \quad (\text{II} - 45)$$

Alors l'énergie totale devient :

$$E = E_{ii}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \sum_{occ} \epsilon_i \int n(\mathbf{r}) [V_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II} - 46)$$

D'une façon générale, les équations de Kohn et Sham sont établies sous la forme suivante :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ie} + V_{ee} + V_{xc} \right] \phi_{i\sigma} = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \quad (\text{II} - 47)$$

La décomposition de la densité électronique en deux densités ramène toujours à la même résolution de ces équations comme dans le cas de spins non polarisés.

II . 7 . La self-consistance dans le calculs de la DFT :

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II – 43) et la densité de charge de l'itération (i+1) se met sous la forme ;

$$n_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha) n_{out}^{i+1} + \alpha n_{out}^i$$

(II – 48)

α : est un paramètre. Plusieurs techniques de calcul ont été mise en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [44], figure (II - 1).

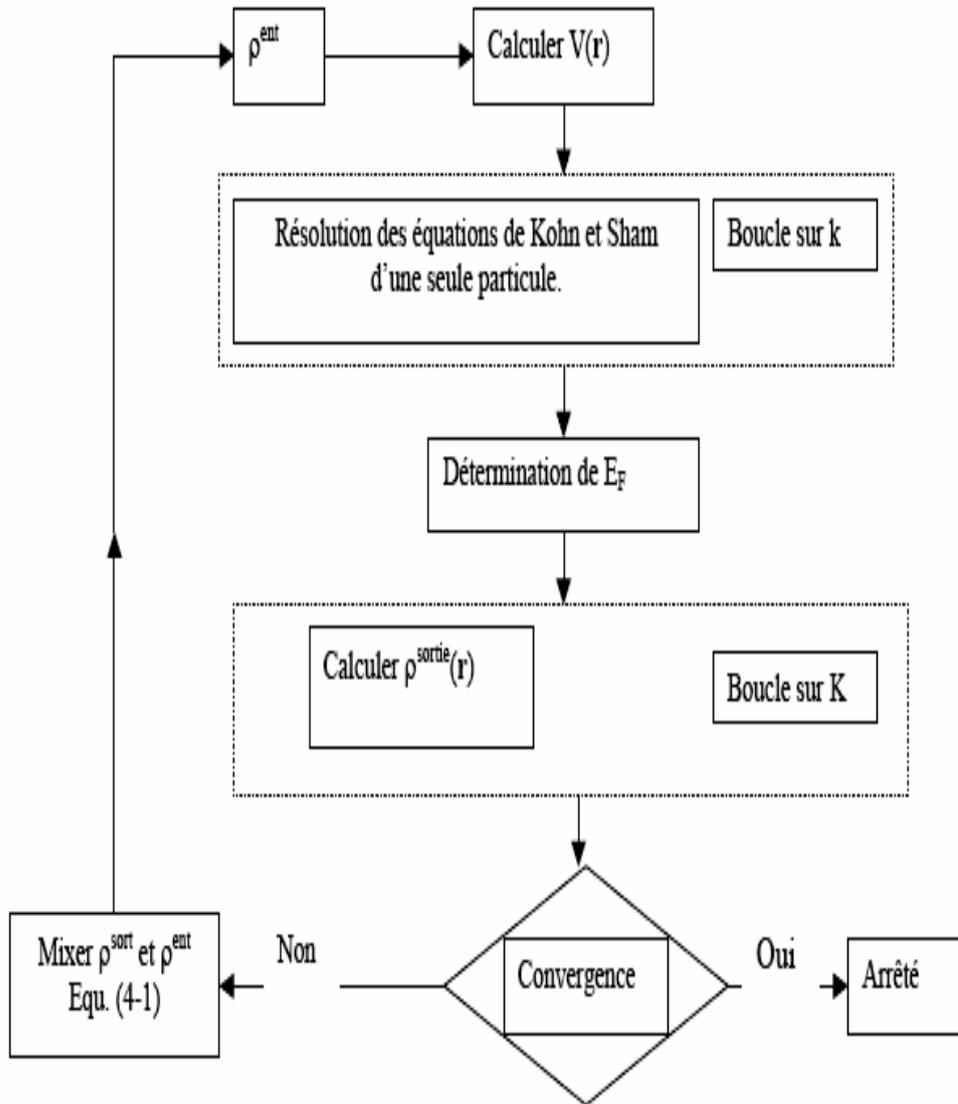


Figure II - 1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

Chapitre III
Methode de calcul
FP-LMTO

III . Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de densité [45] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

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

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. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées. Par exemple **Methfessel** [46] 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), par contre, **Savrasov** a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformées de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles. De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO).

III.1. Instructions de base

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

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

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

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

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

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

et le problème de la valeur propre est :

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

III.2. Fonction de base :

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

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

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO

pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potential) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développée pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée 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 :

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) & r_\tau \langle S_\tau \\ H_{Lk\tau}(r_\tau) & r_\tau \rangle S_\tau \end{cases} \quad (\text{III} - 6)$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$ 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.

III . 3 . Sphères Muffin-tin :

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lkr}(r - R - \tau) = \Phi_{Lkr}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lkr}(r - R - \tau) \quad (\text{III} - 7)$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{III} - 8)$$

pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau'L\tau}^k$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{l'\tau} = \frac{1}{S_r(2l+1)}$

on obtient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l'\tau} S_{L'\tau'L\tau}^K(k) \quad (\text{III-9})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{Lk\tau}(r_{\tau}) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau})$, où $\Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau})$ est une combinaison linéaire de ϕ_{ν} et $\dot{\phi}_{\nu}$ avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau})\gamma_{l'\tau} S_{L'\tau'L\tau}^K(k) \quad (\text{III-10})$$

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

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

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad (\text{III-12})$$

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

Ou ;

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

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

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

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

avec $W_{f,g} = S^2 (f^* g - fg^*)$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{\tau lk}$. Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{\nu lk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} \phi_{\nu lk\tau}^* \right\} = 1 \quad (\text{III} - 18)$$

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{\nu lk\tau}^*(r_\tau) \phi_{\nu lk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{III} - 19)$$

III . 4 . Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est

substituée par une fonction lisse pour $r_R < s_R$. Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{kRL}^k .

La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{\chi}_{kRL}^k\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{Lk\tau}(r_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k + G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{III} - 20)$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $H_{kl}(r) = H_{lk}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kl}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $H_{kl}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaine sphère s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [47], la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kl} et la dérivée de son énergie \dot{J}_{kl} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La

transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J_{kl}(n)$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [48]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l+2n+3)!!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [49]. Par contre S. Savrasov [50] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [51]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)\tilde{H}_{kl}(r) = al\left(\frac{r}{s}\right)^l e^{-r^2\eta^2+k^2/s^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (\text{III} - 21)$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que :

$$al = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!! \quad \text{Le paramètre le plus important est } \eta. \text{ Il est choisi de telle}$$

sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . La solution $\tilde{K}_{kl}(r)$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . La fonction $\tilde{H}_{kl}(r)$ peut être calculer suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} r_l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2\xi^2+k^2/4\xi^2} d\xi \quad (\text{III} - 22)$$

quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{kl}(r) = \frac{2}{\pi} \frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!} \int_0^\infty k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2-k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (\text{III} - 23)$$

le pseudo LMTO $\tilde{\chi}_{kRI}(r)$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier $\tilde{\chi}_{kRI}(k+G)$ sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRI}(K+G) = \frac{4\pi S_R^{l+1} |K+G|^l}{\Omega_c (2l-1)!! |K+G|^2 - k^2} \times e^{(k^2 - |K+G|^2)/4\eta_{RI}^2} Y_L(K+G) e^{-i(K+G)R} \quad (\text{III} - 24)$$

où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{RI} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire

$$\tilde{H}_{kl}(S_R) / \tilde{H}_{kl}(S_R) = 1 + \delta \quad \text{L'erreur } |\delta| \text{ est prise pour ne pas dépasser la valeur } 0.03 \text{ qui}$$

entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l=2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

III . 5 . Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative 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 c'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 (ou 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'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

III . 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 [52,53] peut être prise de la figure (III.1). Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

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 multiplier 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 où le gaussien $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est à dire pour $r > 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r=0$ deviennent petites. 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 le fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

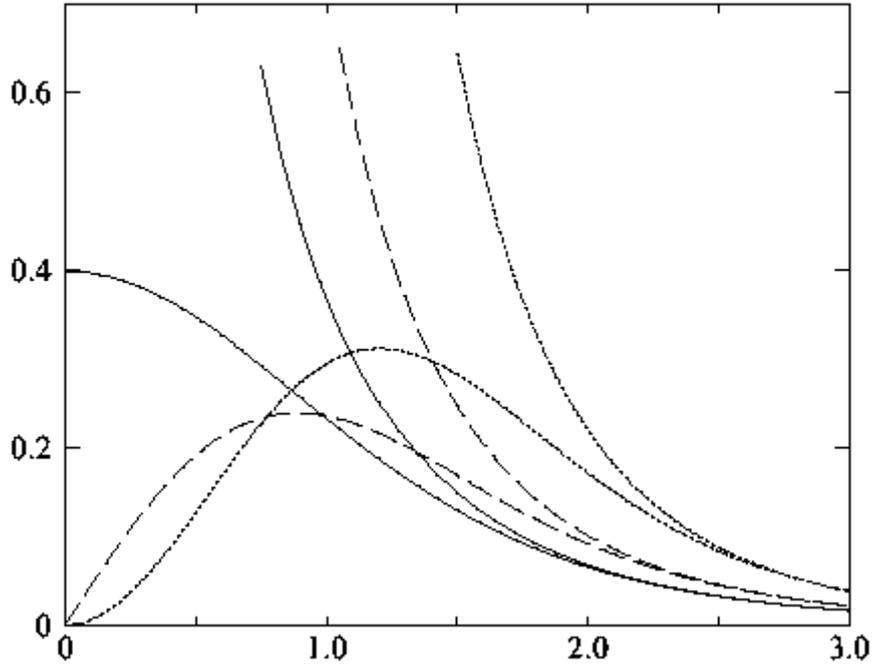


Figure III.1 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Prés de l'origine, la fonction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

III . 5 . 2 . Formalismes des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante. La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(\mathbf{r})=e^{-kr}/r$ où k définit la décroissance à des grands rayons . Comme une fonction de $r=|\mathbf{r}|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \tag{III - 25}$$

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \tag{III - 26}$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp(r/R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et 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 etc. Ceux ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = r^1 Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x , y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad \text{(III - 27)}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral 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 [53].

III . 5 . 3 . Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (III.2), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui

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

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

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r)V(r)H_j(r)dr \quad \text{(III - 28)}$$

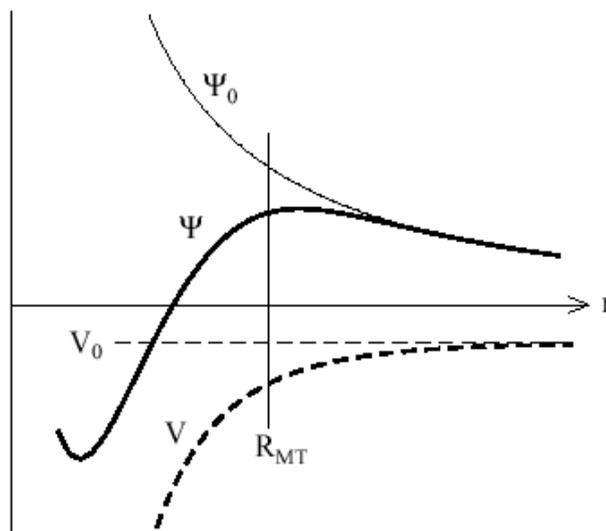


Figure (III-2) : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

III . 6 . Augmentations dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [50], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinés pour

rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [54] a un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

III . 7 . Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) :

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{III} - 29)$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{III} - 30)$$

où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT . 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 aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

- La partie MT des matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{III} - 31)$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{III} - 32)$$

- L'Hamiltonien de la partie NMT est donné par :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | V^{NMT} | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{III} - 33)$$

- La contribution de la région interstitielle est :

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \Omega_{\text{int}} \quad (\text{III} - 34)$$

III . 8 . La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposé que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est à dire.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi})i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{III} - 35)$$

Alors ;

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_{\tau}^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \left. \frac{1}{2} \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho_{\tau}^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{III} - 36)$$

Où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{III} - 37)$$

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

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{III} - 38)$$

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

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

III . 9 . Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation (III – 36) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{k\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) \quad (\text{III} - 39)$$

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

$$\psi_{k\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{III} - 40)$$

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

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{III} - 41)$$

III . 10 . Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_\tau) i^{l''} Y_{L''}(\hat{r}_\tau) \quad (\text{III} - 42)$$

de la même manière pour le densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer le densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'k'Lk}^{\tau(i)}$, en

utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{III} - 43)$$

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

$$T_{l'k'm'lkm}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l m_2 k}^{\hat{g}^{-1}\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{III} - 44)$$

III . 10 . 1 . Densité du cœur :

D'après Mattheiss, la densité du cœur $\tilde{\rho}^c$ est une superposition de densités atomiques ρ^c obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{\tau_0} - R - \tau + \tau_0) = \rho_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) + \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{\tau_0} - \Delta) \quad (\text{III} - 45)$$

où $\Delta = R + \delta$ et $\delta = \tau - \tau_0$, aussi elle peut s'écrire en termes d'expansion en harmoniques sphériques :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_L \tilde{\rho}_{L\tau_0}^c(r_{\tau_0}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau_0}) \quad (\text{III} - 46)$$

III . 11 . Harmoniques sphériques :

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

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{III} - 47)$$

qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{ll'} \delta_{m'm} \quad (\text{III} - 48)$$

Et P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{III} - 49)$$

où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{III} - 50)$$

sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que $m-m'$ et $l = |l-l'|, |l-l'|+2, \dots, l+l'$. Les relations suivantes sont valables :

$$C_{l'm'lm}^{l''m-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lml'm'}^{l''m-m'} \quad (\text{III} - 51)$$

III . 12 . 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 sphérique sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-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 « output ». 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 sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaire. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide »

$H_L(r) = h_l(kr)Y_L(\hat{r})$ 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 il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (III.3).

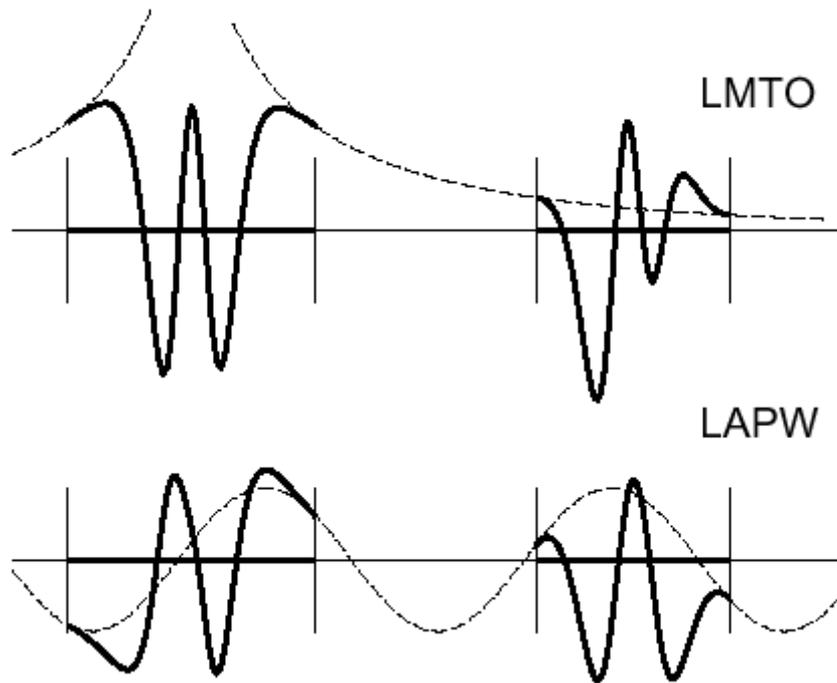


Figure (III.3) : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

III . 13 . Avantages et inconvénients de la méthode LMTO

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas 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 semblable 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 rapide. 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 partagés 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 fourni 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 indiqués.

- ✚ 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 $i\nabla$ 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 IV

Résultats et discussions

IV- Introduction :

Nos calculs sont effectués en utilisant la méthode linéaire muffin tin orbitale basé sur la théorie fonctionnelle de la densité pour étudier les propriétés structurales, électroniques de l'alliage $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{N}$, ainsi que leur composé binaire AlN. Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA), paramétrisée par *Perdew* et *Wang* [55]. A l'intérieur des sphères muffin tin non chevauchées entourant des sites atomiques.

Dans ces calculs, nous avons traité les états Al ($1s^2 2s^2 2p^6$), N ($1s^2$) comme étant des états du cœur, et le reste, c'est-à-dire, les états Al ($3s^2 3p^1$), N ($2s^2 3p^3$) comme étant des états de valence.

La densité de charge est représenté à l'intérieur des sphères muffin tin (MTS) par des harmoniques sphériques jusqu'à $l_{\text{max}} = 10$ avec l'utilisation d'un ensemble de base 3k spd, les rayons (MTS) sont données pour chaque position atomique dans la région interstitielle, les fonctions de base s, p et d sont développées dans un nombre d'onde plane (NPLW) déterminer automatiquement par les énergies de coupures. L'intégration des points k sur la zone de Brillouin est effectuée sur la grille (6, 6,6) par la méthode améliorée de tétraèdre.

IV-1-Structure cristallographique :

Bien que les nitrures d'élément-III se cristallisent dans la phase wurtzite hexagonale, il est possible de le développer dans la phase zinc-blend. Cette dernière peut être réalisée par les techniques d'épitaxie modernes.

Dans ce travail le binaire se cristallisent dans la structure zinc-blend, tel que pour la structure [55].

IV-1-1-Zinc blend :

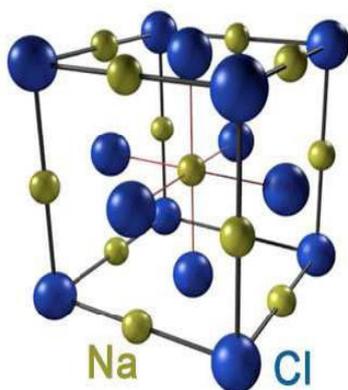
Les binaire AC se cristallisent dans le groupe d'espace ($F43m$) où la cellule unité est représentée par deux réseaux cubiques à faces centrées décalées $1/4$ de la diagonale principale de la maille, occupés l'un par les atomes cationiques, et les autres par les atomes d'anions, cette maille contient deux positions atomiques en $(0,0,0)$ a et $(1/4,1/4,1/4)$ a.

L'hybridation des orbitales atomique dans la structure zinc blend est de type sp^3 où la coordination est tétraédrique.

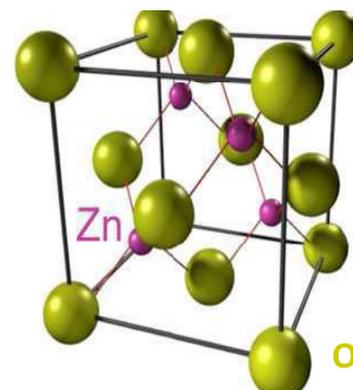
IV-1-2-La phase rocksalt NaCl:

la structure NaCl (noté par B1), est deux cubiques à faces centrées décalés par un demi de la diagonale ; les positions des atomes dans la cellule unité seront donc ,

$(0, 0, 0)a$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})a$.



Structure rocksalt



Structure zinc blende

Figure IV-1 : Structures cristallines des nitrures d'élément III.

IV-2-Propriétés structurales, mécaniques et électroniques des

Matériaux :

IV-2-1-Les propriétés structurales :

Notre calcul est effectué pour plusieurs paramètres de réseaux au voisinage du paramètre expérimental pour déterminer les propriétés d'équilibre statique : le paramètre de réseau et le module de compressibilité.

IV-2-1-La phase Zinc Blend :

Nous avons présenté une optimisation structurale détaillée en minimisant l'énergie totale. L'optimisation structurale pour le binaire AlN s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , car on n'a que le paramètre du réseau a pour la structure zinc blend. La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$, et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V_0 \frac{\delta^2 E}{\delta V^2}$$

Où V_0 est le volume d'équilibre, E est l'énergie.

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par l'équation suivante :

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

Où E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre. B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée respectivement.

Ces paramètres sont calculés après avoir fait le fittage en utilisant l'équation de *Birch*

$$E_{\text{Birch}} = E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 + \frac{9}{16} B_0 V_0 (B_0' - 4) \times \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 + \sum_{n=4}^N \gamma_n \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^n$$

Où E_0 , V_0 , B_0 et B_0' sont, respectivement, l'énergie d'équilibre, volume, module de compressibilité, et la dérivée du module de compressibilité, quand N est l'ordre de fittage.

Plusieurs études théoriques ont été effectuées sur les semi-conducteurs à base de nitrures dans la structure zinc blend, et des résultats sont obtenus par l'utilisation de différentes méthodes. Les paramètres structuraux de AlN ont été calculés dans le travail actuel avec les méthodes

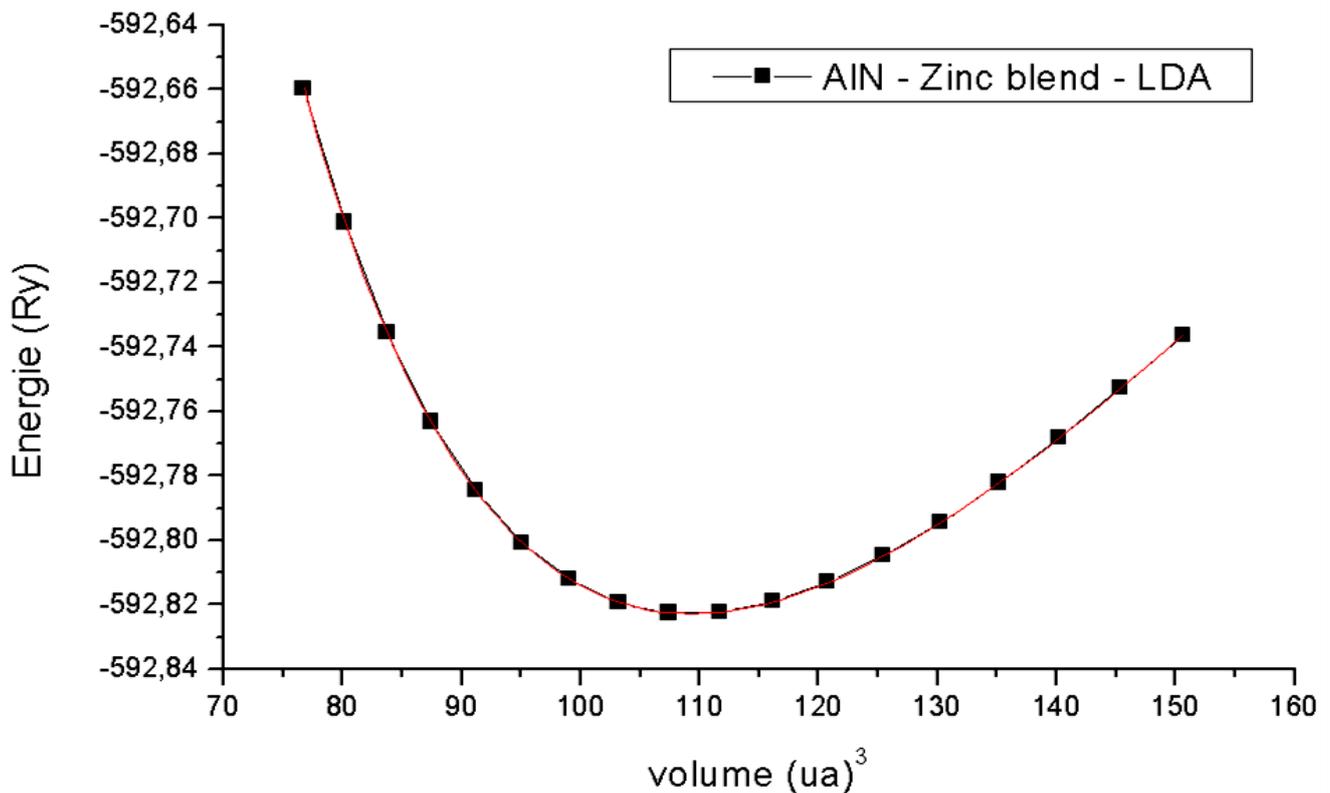
indiquées. V_0 est le volume d'équilibre, a est le paramètre du réseau, B_0 le module de compressibilité et sa dérivée B'_0 , V_0 est pris égal à $\frac{a^3}{4}$ pour la structure zinc blende et NaCl

Tableau IV-1 : Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' du AlN dans la structure zinc blend (ZnS).

| | a A° | B (GPa) | B' |
|-------------------|------------------------|---------------------|-------------------|
| Expt | 4.37 ^a | 215 ^a | - |
| Nos calcules | 4.334 | 212.05 | 3.88 |
| D'autres calcules | 4.349 ^b | 211.78 ^b | 3.90 ^b |
| | 4.33-4.42 ^c | - | - |

a Ref [56] b Ref [57] c Ref [58], [59], [60], [61],[62],[63]

Figure I-2 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le AlN



Dans le tableaux , nos résultats pour la structure zinc blend du binaire AlN sont comparés avec quelques données expérimentales et des calculs publiés récemment.

Nos résultats des paramètres de réseau d'équilibre (AlN) diminuent par rapport à ceux déterminés par l'expérience [56], [57].

Si on compare nos valeurs trouvées avec d'autres calculs de K.Kim et al [58], K.Miwa et al [59], D.Vogel et al [61], N.E.Christensen et al [62] on trouve que leurs paramètres de réseau d'équilibre sont en très bon accord avec nos résultats.

Après l'ajustement, nous avons calculé aussi le module de compressibilité pour cette série de nitrures. Les valeurs de B calculé pour le AlN sont 212.05 GPa, d'autre part, la valeur expérimentale sont 215 GPa.

Nos résultats et ceux déterminés par Cibert et al [57] sont en bon accord et ces derniers sont loin par rapport aux résultats expérimentaux à cause du formalisme de Khon-Sham et de l'utilisation de la LDA.

IV-2-2-La phase rocksalt :

Les figures illustrent l'énergie totale en fonction du volume pour le binaire AlN après avoir fait le fittage. Dans le tableau, les résultats pour les paramètres structuraux calculés selon LDA sont comparés avec quelques données expérimentales [64] et avec d'autres calculs [65]. nous remarquons que nos résultats pour le AlN sont en bon accord avec les autres calculs. Le module de compressibilité de AlN obtenu par notre calcul est proche à celui obtenu expérimentalement.

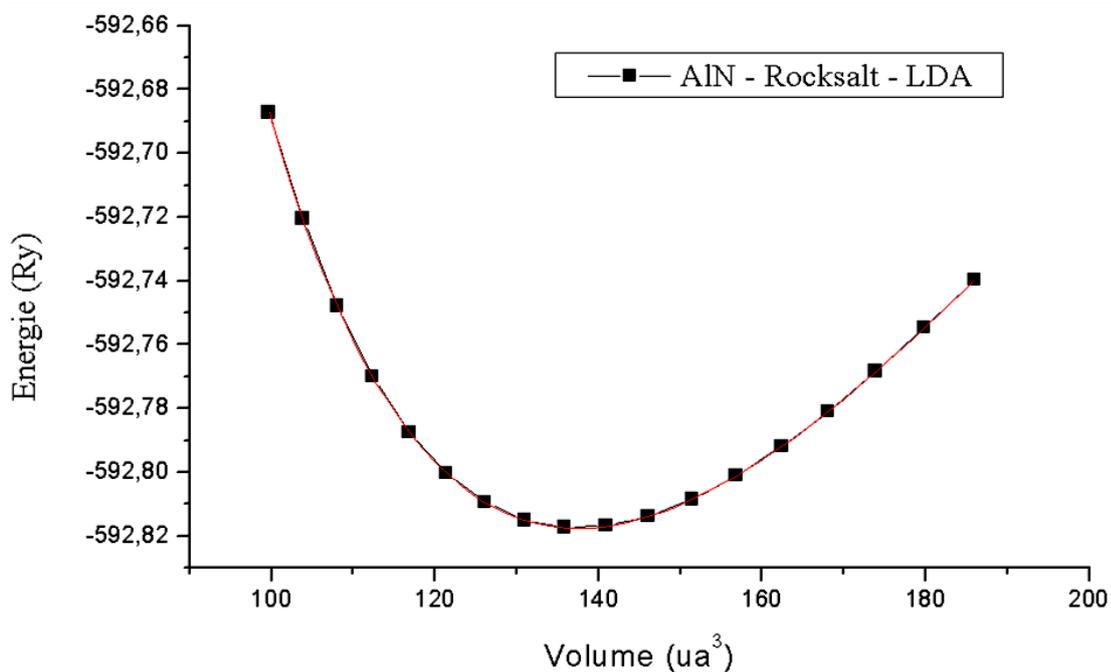
Tableau IV-2 : *Le paramètre du réseau a, le module de compressibilité B et sa dérivée*

B' du GaN dans la structure Rocksalt (NaCl).

| | a A° | B (GPa) | B' |
|------------------|--------------------|------------------|------------------|
| Expt | 4.045 ^a | 221 ^a | 4.8 ^a |
| Nos calculs | 4.014 | 271.5 | 3.94 |
| D'autres calculs | 3.978 ^b | 272 ^b | 3.8 ^b |

a [64]. b [65].

Figure IV-3 : *la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le AlN*



La variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant la LDA pour les deux structures est donnée dans la figure IV-4. On remarque que la structure la plus stable est la structure zinc blende.

Dans ce qui suit, nous allons étudier les propriétés du AlN dans la structure zinc blende.

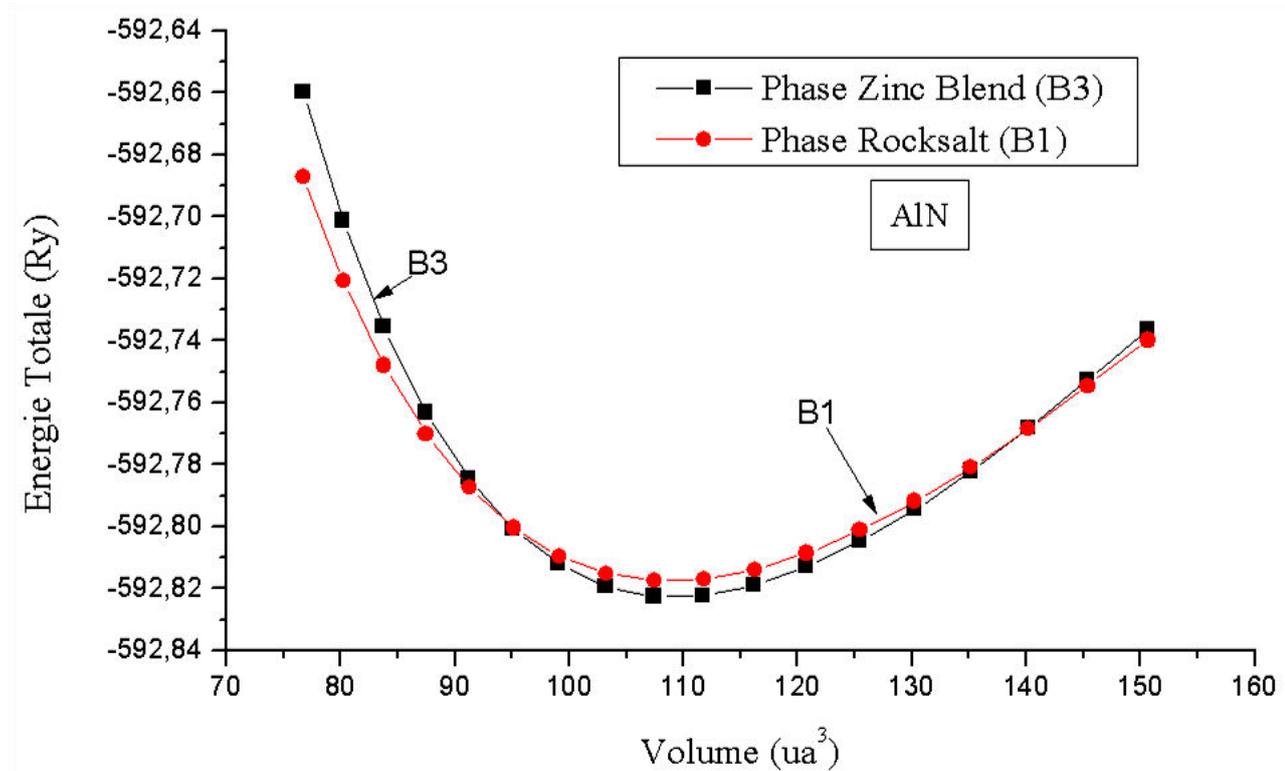


Figure IV-4 : l'énergie totale en fonction du volume pour les phases : zinc blend et rocksalt de AlN

IV-3-Propriétés mécaniques

IV-3-1-Coefficients élastiques :

Les propriétés des semi-conducteurs dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin qui y sont liées. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres et donc du recouvrement des orbitales atomiques. Il s'ensuit une modification du diagramme de bandes et en particulier de la largeur de la bande interdite (*gap*).

Dans le domaine d'élasticité, les contraintes sont reliées par la loi de Hooke qui fait intervenir les coefficients d'élasticité du matériau. Ceci fait encore l'objet de controverses et les différentes mesures expérimentales donnent des résultats parfois très différents.

La détermination des constants élastiques exige la connaissance de la courbure de l'énergie en fonction de la contrainte pour des déformations choisies de la cellule unité. Certaines de ces déformations changent le volume de la cellule unité mais maintiennent la symétrie tétraogonales, tandis que d'autres déformations brisent cette symétrie tétraogonales.

Nous avons considéré les contraintes avec et sans la conservation du volume, parce que les contraintes avec conservation du volume seules ne peuvent pas fournir assez de contraintes pour déterminer les constants élastiques.

Pour le cas d'un système cubique il n'y a que trois constants élastiques indépendants nommés C_{11} , C_{12} , C_{44} . Ainsi pour les calculer, on a utilisé la méthode de Mehl [62,63]. L'état de l'utilisation du volume conservant les tenseurs (δ) orthorhombique et monoclinique en déterminant les constantes de

cisaillement C_{11} - C_{12} et C_{44} respectivement.

Conservation du volume de tenseur orthorhombique (δ) est déterminé par la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{pmatrix}$$

Ainsi un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer toutes les constantes, qui signifient que trois types de contrainte doivent être appliqués au cristal.

Le premier type implique de calculer le module élastique $(C_{11}+2C_{12})$ et $(C_{11}-C_{12})$, qui sont reliés au module de compressibilité B et au volume d'équilibre V_0 respectivement :

$$B = 1/3 (C_{11} + C_{12})$$

L'application de cette tache change l'expression de l'énergie totale en :

$$E(\delta) = E(0) + (C_{11}-C_{12}) V \delta^2$$

Où V est le volume de la cellule d'unité et E(0) est l'énergie qui convient au paramètre de maille du volume V.

Le deuxième type implique de calculer le module C_{44} .

En utilisant la conservation du volume de tenseur monoclinique (δ) qui est déterminé par la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4-\delta^2) \end{pmatrix}$$

Ce qui change aussi l'expression de l'énergie totale en :

$$E(\delta) = E(0) + 1/2 C_{44} V \delta^2.$$

Les constantes élastiques C_{ij} calculées par la LDA pour le composé binaires AlN comparés avec d'autres calculs théoriques et expérimentaux sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-3 : Coefficients élastiques de AlN en phase Zinc Blend

| | Notre calcul | Autres calculs |
|----------------|--------------|-----------------|
| C_{11} (GPa) | 308 | $313^a - 304^b$ |
| C_{12} (GPa) | 148 | $160^a - 152^b$ |
| C_{44} (GPa) | 284 | $192^a - 199^b$ |

a Ref [66] , b Ref [58]

De plus l'énergie totale par volume unitaire en fonction de la distorsion δ est

donnée par :

$$E(\delta) = 6C'V\delta^2 + E(0)$$

où C' est la constante de cisaillement tétraogonales, qui est aussi donnée par :

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

C_{11} , C_{12} et C_{44} forment l'ensemble complet des constantes élastiques pour un système cubique, et le module de cisaillement G , le module de Young E et le rapport de Poisson γ peuvent être dérivés à partir des relations suivantes

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12})$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G}$$

$$\gamma = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{E}{3B}\right)$$

Ainsi, nos résultats sont présentes dans le tableau IV-4 suivants :

Tableau IV-4 : Les constantes élastiques (en GPa) calculées par la LDA en phase ZnS (Zinc Blend B3) pour Le AlN

| | Notre calcul | Autres calculs |
|----------------|--------------|-----------------|
| C_{11} (GPa) | 308 | $313^a - 304^b$ |
| C_{12} (GPa) | 148 | $160^a - 152^b$ |
| C_{44} (GPa) | 284 | $192^a - 199^b$ |
| G | 202.4 | |
| E | 460.64 | |
| γ | 0.137 | |

a Ref [66] , b Ref [58]

On peut noter que nos valeurs pour le AlN sont raisonnablement en bon accord avec les données existantes obtenues par les calculs ab initio.

Sauf pour la constante C11 qui est plus grande pour le binaire par rapport aux autres calculs.

La condition de stabilité mécanique dans le cristal conduit aux restrictions

suivantes sur les constantes élastiques : $C_{11}-C_{12}>0$, $C_{11} >0$, $C_{44}>0$, $C_{11}+2C_{12} >0$.

IV-4-Propriétés électroniques :

IV-4-1-Structures de bande

Les structures de bandes de AlN dans les structures zinc blend à une pression normale le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont représentées dans la figure (IV-4) . Les énergies de bandes

calculées sont récapitulées dans le tableau (IV-5)

La référence zéro de l'énergie est le maximum de la bande de valence. Il se présente au point Γ , tandis que le minimum de la bande de conduction se présente au point X. Alors, la bande du gap de AlN est Γ -X indirect, Ainsi, nous obtenons un gap indirect pour le composé AlN.

Figure (IV-4) : Structure de bande électronique du AlN le long des principales lignes de symétrie dans la zone de Brillouin dans la phase zinc blend

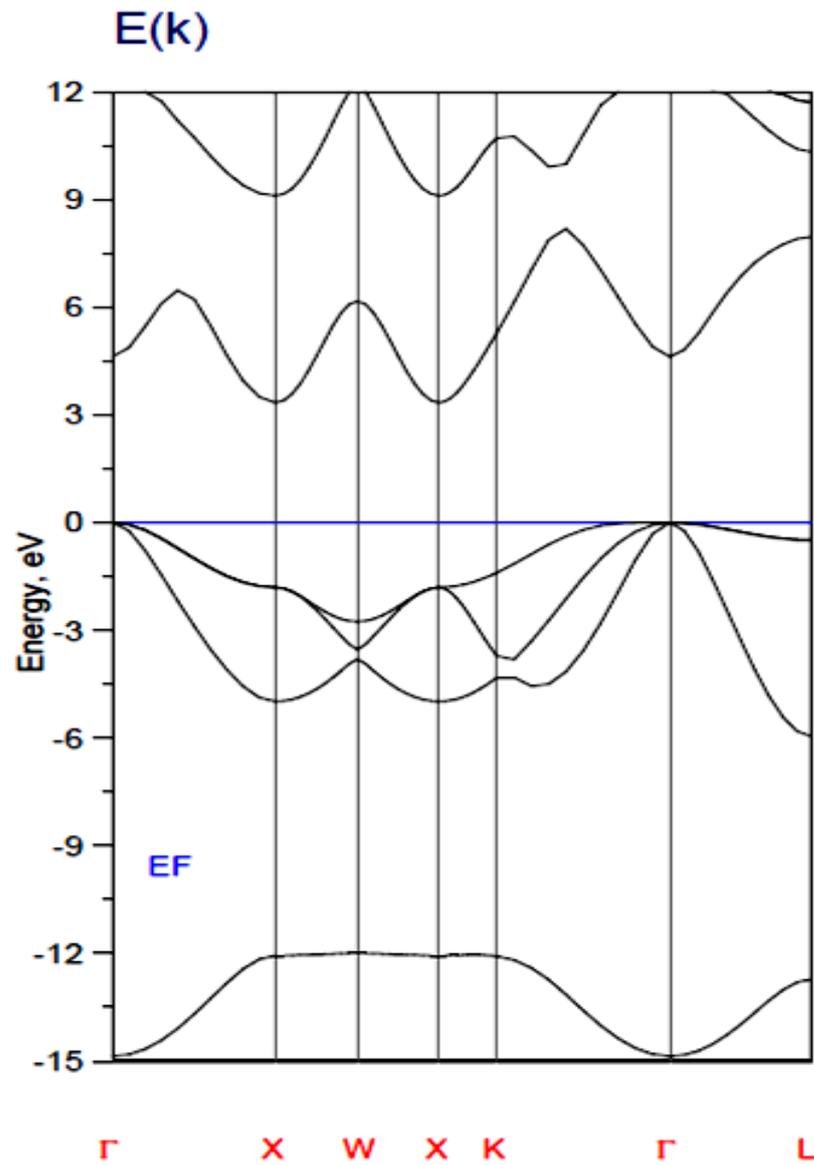


Tableau IV-5: Les énergies de bandes du AlN dans la structure zinc blend aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin

| | Nos travaux | Autre calculs | expt |
|-----------------------------|-------------|---------------------------------------|------|
| Zinc blende | | | |
| $E_g (\Gamma^v - \Gamma^c)$ | 4,62 | 4.35 ^a , 4.75 ^b | |
| $E_g (\Gamma^v - X^c)$ | 3,341 | 3.2 ^b , 5.2 ^b | |
| $E_g (\Gamma^v - L^c)$ | 7,22 | | |

aRef [68] bRef [67]

AlN dopé avec le Manganèse Mn :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués sont considérés aujourd'hui comme une base potentielle de composants pour l'électronique de spin, qui permettrait d'utiliser dans le traitement de l'information non seulement la charge des porteurs, mais aussi leur spin.

L'extrapolation aux semi-conducteurs à grande bande interdite du modèle du champ moyen utilisé pour d'écrire les semi-conducteurs dopés par le manganèse prédit pour ces matériaux un comportement ferromagnétique à condition que le Mn substitue le Al dans AlN .

Tous les calculs de $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ sont faites en utilisant la méthode Full Potentiel Linéaire Muffin Tin Orbitale (FP-LMTO) selon la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). En utilisant l'approximation de la densité locale avec spin (LSDA) mis en application la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Perdew-Wang.

Dans cette approche la fonction d'onde et la densité de charge sont augmentées différemment dans la maille unitaire. De plus les sphères muffin tin de rayon R_{mt} entourent chaque atome. Le rayon muffin tin est donné pour le Aluminium, Manganèse : 1.78 (u.a), et pour l'Azote 1.60 (u.a).

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques :

Propriétés structurales :

L'énergie totale de AlN: Mn est calculé en fonction du volume pour un état ferromagnétique (fm) à 25%.

Les résultats sont cités dans le tableau suivant. Le paramètre d'équilibre, module de compressibilité, et sa dérivée sont déduits après avoir faire un ajustement de l'énergie en fonction de volume en utilisant l'équation de Birch pour la structure zinc blende

Les valeurs des paramètres structurales sont comparées avec les valeurs des composés parents AlN.

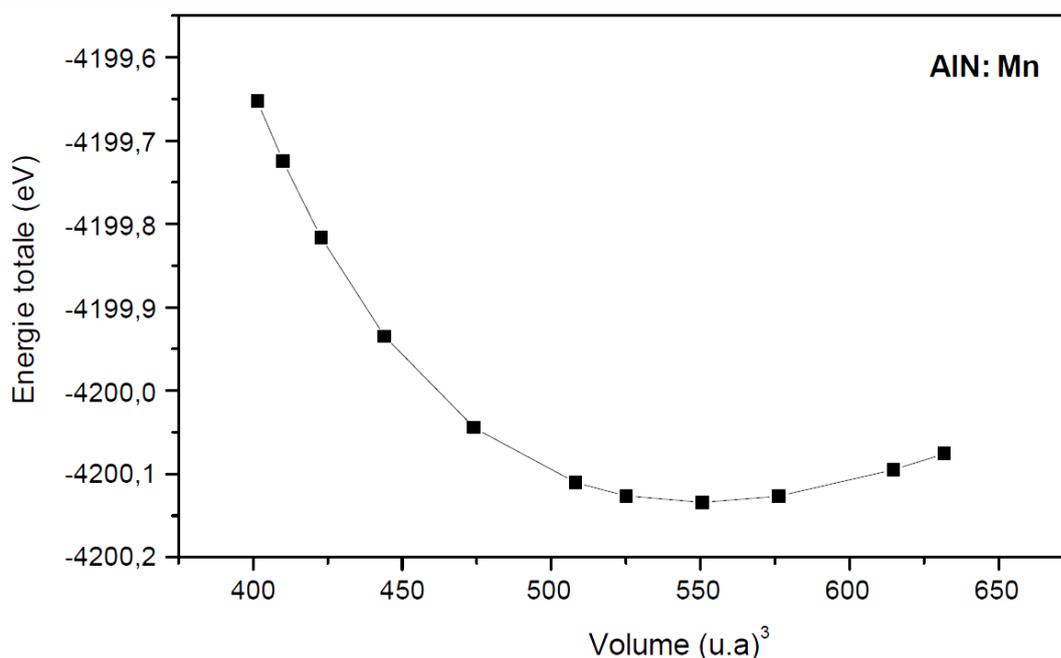
On remarque que les résultats de AlN dopé par le Mn est dans le même ordre que le AlN

Tableau IV-6 Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' du AlN : Mn .

| | | $a(\text{Å})$ | $B(\text{GPa})$ | B' |
|---------|----------------|---------------------|--------------------|-------------------|
| AlN :Mn | Nos calculs | 4,341 | 184.98 | 4,90 |
| | Autres calculs | 4.3726 ^a | 208.5 ^a | 3.74 ^a |

a Ref [69].

Figure (IV-5) La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le AlN : Mn



propriétés électroniques :**Structure de bande :**

La structure de bande de la phase zinc blend $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x=0.25$) est calculé en utilisant la méthode FP-LMTO avec l'utilisation de l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) pour le calcul du potentiel d'échange-corrélation.

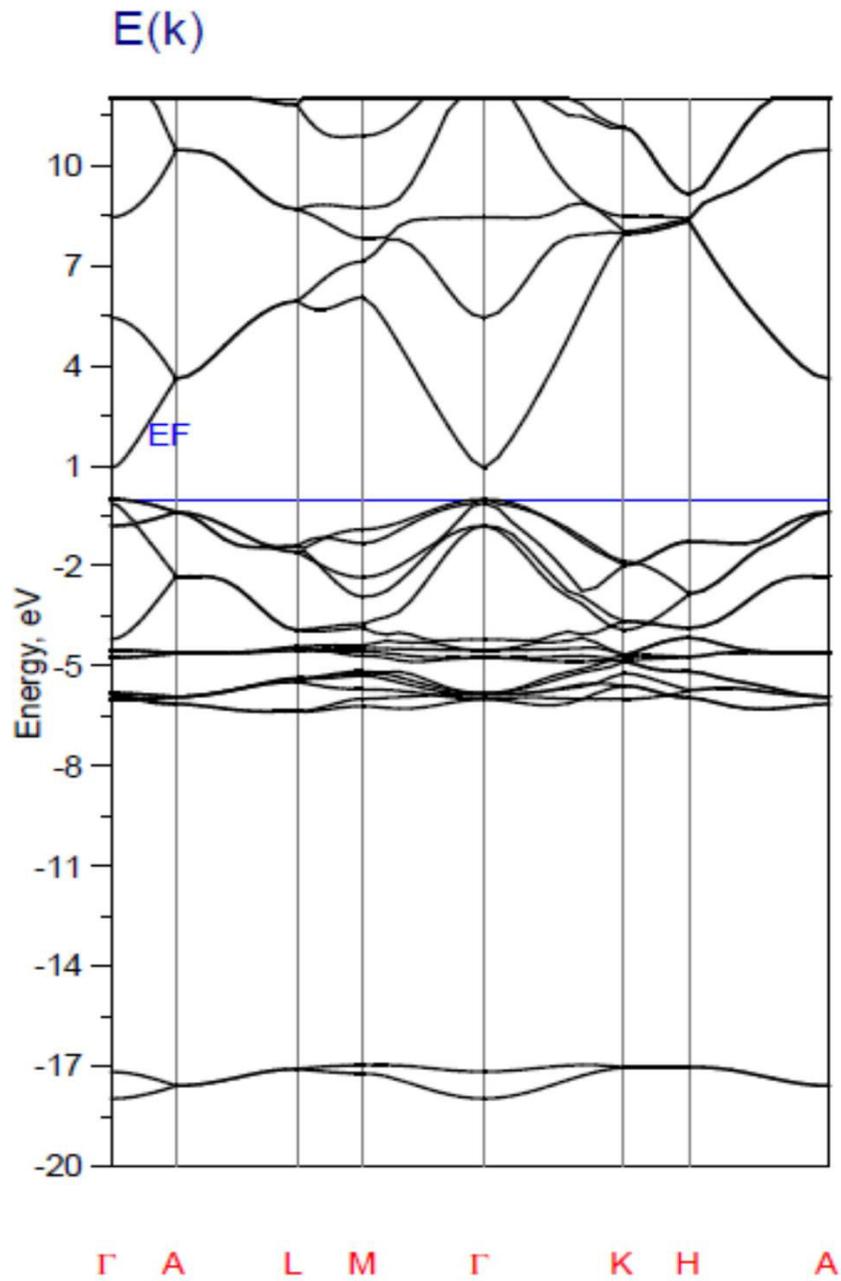
La structure de bande de la phase zinc blend $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ dans l'état ferromagnétique est représentée dans la Figure (IV-6).

La référence zéro de l'énergie est le maximum de la bande de valence. Il se présente au point Γ , tandis que le minimum de la bande de conduction se présente au point Γ .

Alors, la bande du gap de AlN est Γ - Γ direct, et ainsi, nous obtenons un gap direct pour le composé AlN. $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ pour le $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{N}$. Quand le niveau de Fermi est déplacé par la bande impureté, l'alliage $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{N}$ est demi métallique.

Cela indique que l'introduction du Mn n'élimine pas la nature semi conducteur de ce matériaux. De plus, il y'a un faible gap d'énergie de 0.978 eV pour le $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{N}$.

Figure (IV-6) : Structure de bande du $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{N}$ d'un système de spin polarisé le long des principales lignes de symétrie dans la zone de Brillouin zinc blend.



Propriétés magnétiques :

Pour le $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{N}$, le moment magnétique local trouvé pour l'atome Mn égale à 3.0 uB. Notre résultat montre que la partie essentielle de ce moment magnétique est localisée dans le site de Mn

(voir Tableau IV-7) les contributions supplémentaire du moment magnétique total viennent des atomes

N et Al à l'atome Mn. Si on observe attentivement les valeurs des différentes contributions magnétiques citées dans le tableau a la distribution des états d'impureté est relié avec la valeur des moments

magnétique des différents atomes. On outre, dans ce matériaux les moments magnétiques de tous les atomes sont parallèles, ça peut être interprété comme étant un tunnel des états d'impureté entre les atomes voisins.

| | <i>Nos calculs</i> | <i>Autre calculs</i> |
|-----------------------------|--|--|
| | $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{N}$ | $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{N}$ |
| $M^{\text{Tot}}(\text{uB})$ | 4,0 | 4,0 ^a |
| M^{Mn} | 3,1 | 3,0 ^a |
| M^{N} | 0,074 | 0,100 ^a |
| M^{Al} | 0,038 | 0,105 ^a |

1

a : Ref [69].

Tableau IV-7: Moments magnétiques total et local dans le $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{N}$.

Conclusion

Conclusion

En Conclusion générale, en utilisant la méthode ab-initio Linéaire Muffin Tin Orbitale (LMTO), nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques des III-nitride AlN. En outre on a prolongé

notre travail pour étudier l'effet d'enduire le manganèse sur les propriétés du composés AlN.

Nous avons exécuté les plus nouveaux premiers principes FP/LMTO dans la méthode de DFT de AlN cristallisant dans la structure zinc blend, pour ces derniers, les valeurs calculées, des paramètres de réseau d'équilibre, des modules de compressibilité et de constantes élastiques sont trouvés en bon accord avec ceux calculés par l'expérience et par d'autres techniques théoriques.

Pour l'alliages et en commençant par les propriétés structurales, nous avons trouvé que la variation du pas de réseau dévie sensiblement par rapport à la loi de Végard. Les longueurs de liaisons deviennent faiblement de leurs valeurs naturelles (correspondant aux parents).

Dans cette étude nous avons aussi calculé les structures de bandes du binaires AlN et leurs alliages. On remarque que l'interaction la plus importante est entre les orbitales p-d.

Finalement, nos valeurs calculées des constantes élastiques peuvent nous aider à réduire la dureté mieux que les modules des compressibilités.

Notre calcul présente de nouveaux résultats des propriétés structurales et électroniques de ce matériaux en utilisant l'approche LMTO. Ces résultats montrent l'importance fondamentale de la nature de la liaison chimique pour déterminer les propriétés physiques de ce matériaux. Nos études restent une

partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés physiques des matériaux à base de nitride.

Références

Références

- [A] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Physical Review Letters*, 61 2472 (1988).
- [B] J. D. Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, and G. Borghs, *Semicond. Sci. Technol.*, 17, p. 342, (2002). "Technology and materials issues in semiconductorbased magnetoelectronics".
- [C] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, G. Ohno, and D. D. Awschalom, *Nature*, 402 790 (1999).
- [1] : G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, B. J. van Wees, *Phys. Rev. B* 62, R4790 (2000).
- [2] : K. C. Ku, S. J. Potashnik, R. F. Wang, S. H. Chun, P. Schi®er, N. Samarth, M. J. Seong, A. Mascarenhas, E. Johnston-Halperin, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2302 (2003).
- [3] : T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, *Phys. Rev. B* 63, 195205 (2001).
- [4] : Y. D. Park, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson and B. T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.*, 81, p. 1471, (2002). "Epitaxial growth of an n-type ferromagnetic semiconductor CdCr₂Se₄ on GaAs (001) and GaP (001)"
- [5] : A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, A. Simopoulos, E. Devlin, G. Kallias, A. P. Ramirez, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B.*, 66, p. 212401, (2002). "Nanoscale magnetism in the chalcogenide spinel FeCr₂S₄ : Common origin of colossal magnetoresistivity"
- [6] : Y.-J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.*, 90, p. 047204, (2003). "Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-like Ferromagnetism in Mn_x Ge_{1-x} "
- [7] : G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, *condmat/0302231* (submitted to *Appl. Phys. Lett.*, (2003). "Epitaxial Growth of the Diluted Magnetic Semiconductors CryGe_{1-y} and CryMn_xGe_{1-x-y}".
- [8] : N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, and Y. D. Park, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20, p. 579, (2002). "Magnetic and structural properties of Fe, Ni and Mn-implanted SiC"
- [9] : T. Story, R. R. Galazk, R. B. Frankel, and et al. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :777, 1986.
- [10] : H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.*, 63, p. 1849, (1989). "Diluted magnetic III-V semiconductors
- [11] : H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.*,

- 68, p. 2664, (1992). "Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors".
- [12] : H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, Appl. Phys. Lett., 69, p. 363, (1996). "(Ga,Mn)As : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs
- [13] : A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne and S. Tatarenko, Phys. Rev. Lett., 79, p. 511, (1997). "Observation of ferromagnetic transition induced by twodimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells
- [14] : D. B. Laks, C. G. Van de Walle, G. F. Neumark, S. T. Pantelides Phys.Rev. Lett. 66, 648 (1991).
- [15] : S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 63, 75205 (2001).
- [16] : G. H. Jonker et J. H. van Santen, Physica, 16, 337 (1950)
- [17] : J. H. van Santen et G. H. Jonker, Physica, 16, 599 (1950)
- [18] : C. Zener, Phys. Rev, 81, 440 (1951)
- [19] : C. Zener, Phys. Rev, 82, 403 (1951)
- [20] : G. H. Jonker et J. H. van Santen. *Physica*, 16 :337, 1950.
- [21] : J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnot et N. Menyuk. *Phys.Rev.*, 124 :373, 1961.
- [23] : T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert et D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in Zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287 :1019, 2000.
- [24] : C. Zener, Phys. Rev., 81, p. 440, (1951). "Interaction between the d shells in the transition metals".
- [25] : T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science*, 287, p. 1019, (2000). "Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic semiconductors".
- [26] : R. R. Dos Santos, L. E. Oliveira, and J. D'Albuquerque E Castro., *J. Phys. : Condens. Matter*, 14, p. 3751, (2002). "Hole concentration in a diluted ferromagnetic semiconductor".
- [27] : R. Mattana. Transport dépendant du spin dans des nanostructures semiconductrices. Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, 2003.
- [28] : J. Coey, M. Venkatesan et C. Fitzgerald. Donor impurity band exchange in dilute

- ferromagnetic oxides. *Nature Materials*, 2005.
- [29] : T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, *Phys. Rev. B*, 63, p. 195205, (2001).
"Holemediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors".
- [30] : M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 1927, p 457.
- [31] : D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24, 1928, p 89.
- [32] : V. Fock, *Z. Physik* 61, 1930, p 126.
- [34] : C. F. Bender and E. R. Davidson, *Phys. Rev.* 183, 1969, p 23.
- [35] : J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 1951, p 385.
- [36] : P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, (B), 1964, p 864.
- [37] : W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, (A), 1965, p 1133.
- [38] : P. Fulde, *Electron cCorrelations in Molecules and Solids*, Springer, Berlin, 1993.
- [39] : M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* 106, p 364, 1957.
- [40] : L. Onsager, L. Mittag and M. J. Stephen, *Ann. Phys. (Leipzig)* 18, p 71, 1966.
- [41] : R. A. Coldwell-horsfall and A. A. Maradudin, *J. Math. Phys.* 1, p 395, 1960. p 566
- [42] : J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, p 13244, 1992.
- [43] : D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 1980, p 566.
- [44] : S. Bloom and T. K. Bergstresser, *Solid State Commun.* 6, 465 (1968).
- [45] : W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, (A), 1965, p 1133.
- [46] : M. Methfessel, *Phys. Rev. B*, 38, 1988, p 1537.
- [47] : D. Brust and L. Liu, *Phys. Rev.* 154, 647 (1967).
- [48] : G. Weisz, *Phys. Rev.* 149, 504 (1966).
- [49] : M. A. Gell, D. Ninno, M. Jaros, D. J. Woford, T. F. Keuch, and J. A. Bradley, *Phys. Rev. B* 35, 1196 (1987).
- [50] : G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982).

- [51] :G. Bastard, Phys. Rev. B 30, 5693 (1981).
- [52] :R. A. Morrow and K. R. Brownstein, Phys. Rev. B 30, 678 (1984).
- [53] :S. R. White, G. E. Margues, and L. J. Sham, J. Vac. Sci. Technol. 21, 544 (1982).
- [54] :Q. C. Zhu and H. Kroemer, Phys. Rev. B 27, 3519 (1983).
- [55]. J.P.perdew and Y.Wang, Phys. Rev.B 33, 8800(1986).
- [56] :S.Strite, J.Ruan, Z.Li, A.Salvador, H.Chen, D.J.Smith, W.J.Choyke, and H.Morkoç, J.Vac.Sci .Techno 9, 1924 (1991)
- [57].Kanoun M B,Goumri-said S, Merad A E ,Merad G,Cibert J and Aourag H
2004 Semicond.Sci.Technol.19 1220.
- [58].K.Kim, W.R.L.Lambrecht. and B.Segall, Phys.Rev.B 53, 16310 (1996)
- [59].K.Miwa and A. Fukumoto, Phys. Rev. B48, 7897 (1993).
- [60].C.-Y.Ye, Z .W .Lu, S.Froyen, and A.Zunger, Phys.Rev. B 46, 10086
(1992).
- [61].W.R.L Lambrecht and B.Segall, Phy.Rev. B 43, 7070 (1991).
- [62].N.E.Christensen and I. Corczyca, Phys. Rev .B 47, 4307 (1993).
- [63].A.F.Wright and J.S.Nelson, Phy.Rev. B 50, 2159 (1994); 51, 7866 (1995).
- [64]. J.Serrano, A Rubio, E. H ernandez, A.Munoz and A .Mujica, Phys.Rev.B 62, 1661
(2000).
- [65]. M.Abu-Jafara, A.I.Al-Sharifb, A.Qteish, Solid State.Comm. 116,389 (2000).
- [66]. K.Shimada, T .Sota, and K .Suzuki, J Appl .Phys .84, 4951(1998).
- [67]. P.Perlin, C.Jauberthie-Carillon, Lti, A.S.Miguel, I.Grzegory, A.Polian,
High Press.Res .7, 96 (1991).
- [68]. A.F.Wright and J.S.Nelson, Phy.Rev. B 51, 7866 (1995).
- [69].M.B.Kanoun, S.Goumri-said, A.E.Merad and J.Cibert, J.Phys. D:
Appl.Phys.38 (2005) 1853-1859.