



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



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- BARGAD Nour El houda
- CHERIT Aicha

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nanostructures Semiconductrices

Intitulé

**Etude des propriétés électroniques et structurales des
ternaire $B P_x As_{1-x}$**

Devant le jury composé de :

Président	M ^f . DJOUDI LAKHDER	MCA. C. Universitaire de Tissemsilt
Directeur de thèse	M ^f . MOKHTARI MOHAMED	MAA. C. Universitaire de Tissemsilt
Examineur	M ^f . MISSOUM ADDA	MCB. C. Universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2015/2016

SOMMAIRE

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	01
------------------------------------	-----------

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES SEM-CONDUCTEURS III-V

I-1 Introduction	04
-------------------------------	-----------

I-2 Définition de semi-conducteurs III-V	04
---	-----------

I-3 Les semi-conducteurs III-V à base de bore	05
--	-----------

I-4 Les propriétés structurales de semi-conducteurs III-V.....	05
---	-----------

I-4.A Structure cristalline « zinc-blende ».....	05
---	-----------

I-4.B Structure cristalline wurtzite.....	06
--	-----------

I-5 Réseau réciproque.....	06
-----------------------------------	-----------

I-6 Les propriétés électroniques de semi-conducteurs III-V	07
---	-----------

I-6.A Structure de bandes d'énergie électronique.....	08
--	-----------

I-6.B Gap direct et gap indirect.....	09
--	-----------

I-7 Classification de semi-conducteurs III-V.....	09
--	-----------

I-7.A Composés binaires.....	10
-------------------------------------	-----------

I-7.B Composés ternaires et quaternaires.....	11
--	-----------

I-8 Les avantages et les applications de semi-conducteurs III-V.....	12
---	-----------

I-9 Conclusion.....	13
----------------------------	-----------

Références.....	14
------------------------	-----------

CHAPITRE II : METHODES DE CALCULS

II.1 Introduction.....	15
-------------------------------	-----------

II.2 Historique de la DFT.....	15
---------------------------------------	-----------

II.2.1 Equation de Schrödinger.....	16
--	-----------

II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	17
--	-----------

SOMMAIRE

II.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	18
II.2.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	18
II.2.3.2 Les équations de Kohn et Sham.....	20
II.2.3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation	22
a. L'approximation de la densité locale (LDA).....	23
b. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	25
II.2.3.4 Résolution des équations de Kohn-Sham	25
II.3 La Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées	27
II.3.1 Introduction	27
II.3.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	28
II.3.2.1 La méthode APW.....	28
II.3.2.2 Principe de la méthode LAPW.....	32
II.3.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	33
II.3.4 Développement en orbitales locales	34
II.3.4.1 La méthode LAPW+LO.....	34
II.3.4.2 La méthode APW+lo.....	35
II.3.5 Le concept de la méthode FP-LAPW	36
II.4 Le code Wien2k	37
Références	40

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1 Introduction	43
III-2 Présentation de la méthode de calculs ab-initio par le code Wien2k	43
III-3 Calculs des propriétés structurales et électroniques des composés binaires :	45
III-3.1 Propriétés structurales.....	45

SOMMAIRE

III-3.2 Propriétés électroniques	46
III-3.2.1 Structure de bandes.....	46
III-4 <i>Calculs des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires : BP_xAs_{1-x}</i>	49
III-4.1 Propriétés structurales.....	49
III-4.2 Propriétés électroniques.....	52
Références	54
CONCLUSION GENERALE	55

INTRODUCTION GENERALE

Introduction général :

Pendant très longtemps les scientifiques croyaient que vis-à-vis de la conduction électrique les matériaux se subdivisaient en deux classes : conducteurs et diélectriques (isolants). Cependant, vers 1830 on a découvert des matériaux dont les propriétés ne permettaient de les classer dans aucune de ces catégories. A l'état pur, ces matériaux étaient à la fois de mauvais conducteurs et de mauvais isolants : or leurs propriétés électriques, notamment la résistivité variaient très sensiblement sous nuance des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression ...), de la présence des impuretés, de la lumière, etc...

En occupant une place intermédiaire entre les conducteurs et les isolants, ces matériaux ont les appelés « **semi-conducteurs** ».

Les trois types de matériaux contiennent une bande basse en énergie appelée bande de valence et une bande haute d'énergie appelée bande de conduction. La différence entre les trois types de matériaux est la distance qui sépare la bande de valence et la bande de conduction ou ce qu'on appelle la bande interdite ou « **band gap** ». [1]

Les matériaux qui nous intéressent sont les semi-conducteurs. Dans ces matériaux, la distance séparant la bande de valence de la bande de conduction est beaucoup plus petit que dans le cas des isolants pour transférer un électron dans la bande de valence à la bande de conduction, il faut fournir une énergie supérieure à seulement de 0,1 eV à 4,5 eV. [2]

Dans ce travail de mémoire de master, nous proposons d'étudier les propriétés structurales et électroniques des matériaux semi-conducteurs III-V à base de Bore.

L'objectif est de procéder à une étude d'optimisation basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en utilisant le code wien2k qui fonctionne sous système exploitation l'UNIX pour déterminer les propriétés électroniques (la structure de bande). Cela ce fait pour chaque composé binaire, ternaire et pour la phase zinc-blende en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Notre travail s'organise autour de trois chapitres :

Le premier chapitre présente une recherche bibliographique détaillée, où nous avons fait une présentation des matériaux utilisés et décrire leurs propriétés physiques générales.

Le deuxième chapitre, traite le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et présente la méthode ab-initio (FP-LAPW) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés de l'alliage ternaires BP_xAs_{1-x} . Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans ce mémoire, ainsi que le code Wien2k.

Au troisième chapitre, nous avons présenté les résultats de nos calculs relatifs aux différentes propriétés pour les composés binaires, ainsi que les alliages ternaires.

Finalement, l'ensemble des résultats essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.

CHAPITRE I

GENERALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS III-V

I-1. Introduction :

Dans les années 70, les physiciens ont stimulé le développement de composants basés sur une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs alternatifs et prometteurs. Ces matériaux sont appelés « Les semi-conducteurs III-V » [1], les semi-conducteurs III-V constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications.

Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité des éléments et des composés semi-conducteurs.

Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semi-conducteurs III-V interviennent dans presque tous les équipements électroniques et optoélectroniques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques notions relatives aux semi-conducteurs III-V suivis par un rappel sur leurs propriétés structurales et électroniques. Nous allons citer aussi les différents avantages et les applications des semi-conducteurs III-V, on le terminera par une conclusion.

I-2. Définition des semi-conducteurs III-V :

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la 3^{ème} colonne et d'un élément de la 5^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev. (**Le tableau I-1**), ils sont des matériaux dont la conductivité électrique, intermédiaire entre celle des conducteurs ($10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants (10^{-22} à $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), varie dans une grande proportion sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau).

Ils sont des éléments plus courants dans le tableau périodique.

On peut obtenir un semi-conducteur si la somme des électrons des deux espèces est égale à 8 électrons. [2]

Par exemple :

B : Le nombre d'électrons de valence est trois(3) électrons.

P : Le nombre d'électrons de valence est cinq(5) électrons.

Donc : B + P = BP : est un semi-conducteur car la somme des électrons des deux espèces (B et P) est égale à 08 électrons.

I-3 Les semi-conducteurs III-V à base de bore :

Les semi-conducteurs III-V à base de Bore se sont des semi-conducteurs III-V formés à partir d'un élément de la II^{ème} ligne de la 3^{ème} colonne et d'un élément de la V^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev, c-à-d le bore, par exemple AsB.

Groupe III	Bore(B)	Aluminium(Al)	Gallium(Ga)	Indium(In)	Thallium(Tl)
Groupe V	Azote(N)	Phosphore(P)	Arsenic(As)	Antimoine(Sb)	Bismuth(Bi)

Tableau I-1 : Les éléments des groupes semi-conducteurs III-V.

I-4 Propriétés structurales des semi-conducteurs III-V :

I-4-1. Structure cristalline zinc-blende :

La plupart des semi-conducteurs III-V cristallise dans la structure sphalérite dite "Zinc-blende" présentée sur la figure 1. Cette structure qui s'apparente à celle du Diamant (C, Ge, Si, etc.), est constitué de deux sous-réseaux cubiques face centrée (CFC), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V [6], décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de $a\sqrt{3}/4$ suivant la direction [111], où a représenté le paramètre de maille du matériau. Chaque atome se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce. La maille élémentaire de cette structure zinc-blende est représentée sur **la figure (I.1).**

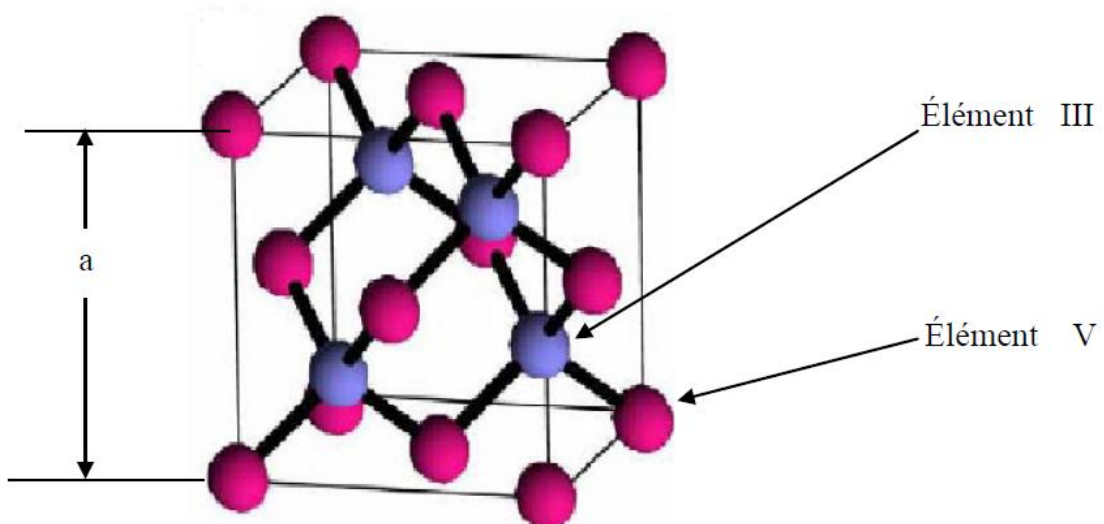


Fig I-1 : structure cristalline de « Zinc-Blende ».

I-4-2. Structure cristalline wurtzite:

Les semi-conducteurs (III-V) peuvent se cristalliser dans deux structures : "zinc blende", de symétrie cubique, ou "wurtzite", de symétrie hexagonale. Nous présentons sur la figure (I.2). La structure wurtzite est constituée de deux réseaux hexagonaux étroitement espacés, l'un avec les atomes de 3^{ème} colonne (cation), l'autre avec les atomes de 5^{ème} colonne (anion), interpénétrés et décalés suivant l'axe c de $5/8$ ^{ème} de la maille élémentaire (l'hexagonal simple avec une base de quatre atomes). Chaque atome de 3^{ème} colonne est lié à quatre atomes de 5^{ème} colonne et vice versa.

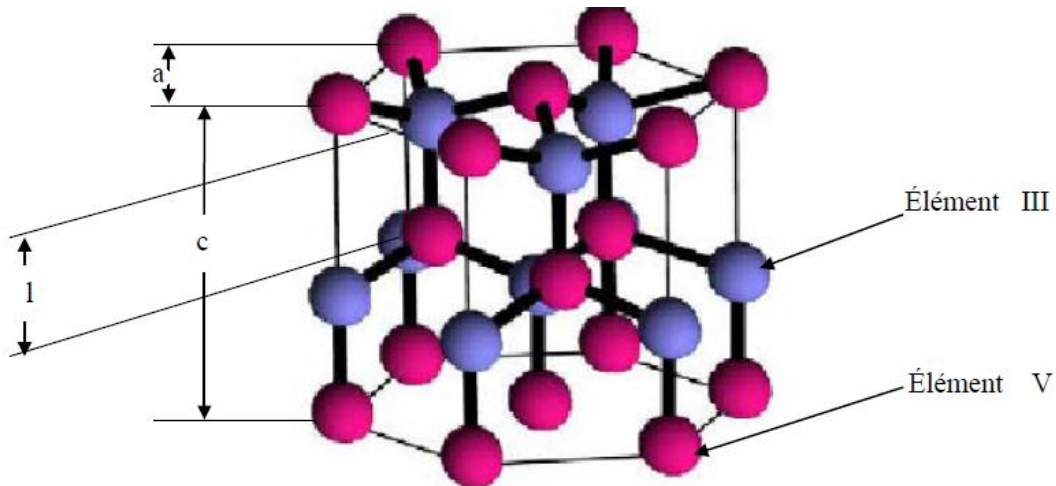


Fig I-2: structure cristalline « Wurtzite ».

I-5. Réseau réciproque :

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées (énergie-vecteur d'onde), dans lequel on représente les variations des fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde \vec{k} caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique). Pour les semi-conducteurs III-V, le réseau réciproque associé à la structure de type zinc-blende est cubique centré. La description de la structure de bandes d'énergie est effectuée selon les directions de plus haute symétrie du réseau réciproque en se limitant à la première zone de Brillouin où ses bords vont être interdits aux ondes électromagnétiques incidentes(**Fig I-3**).

La maille élémentaire correspondante à la première zone de Brillouin à la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (**Fig.3**). Cette structure présente un centre de symétrie Γ à l'origine ($\vec{k} = \vec{0}$), et un certain nombre d'axes de symétrie :

Les axes $\langle 100 \rangle$ à symétrie d'ordre $4(\Delta)$.

Les axes $\langle 111 \rangle$ à symétrie d'ordre $6(\Lambda)$.

Les axes $\langle 011 \rangle$ à symétrie d'ordre $2(\Sigma)$.

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

Points X de coordonnées $(2\pi/a, 0, 0)$ sur les axes $\langle 100 \rangle$.

Points L de coordonnées $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ sur les axes $\langle 111 \rangle$.

Points K de coordonnées $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$ sur les axes $\langle 011 \rangle$.

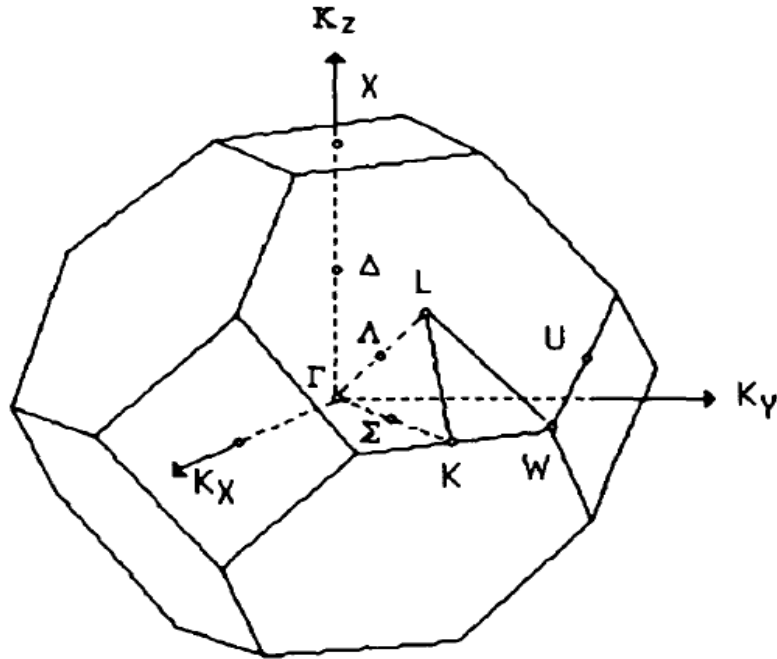


Fig I-3 : Première zone de Brillouin d'un réseau zinc blende.

I-6. Propriétés électroniques des semi-conducteurs III-V :

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple le gallium Ga s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type sp^3 : 4 orbitales liantes et 4 orbitales anti-liantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence.

Cette bande est pleinement occupée par des électrons à $T=0K$, pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales anti-liantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur E_g (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct [3] le

maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ . (La fig I-4)

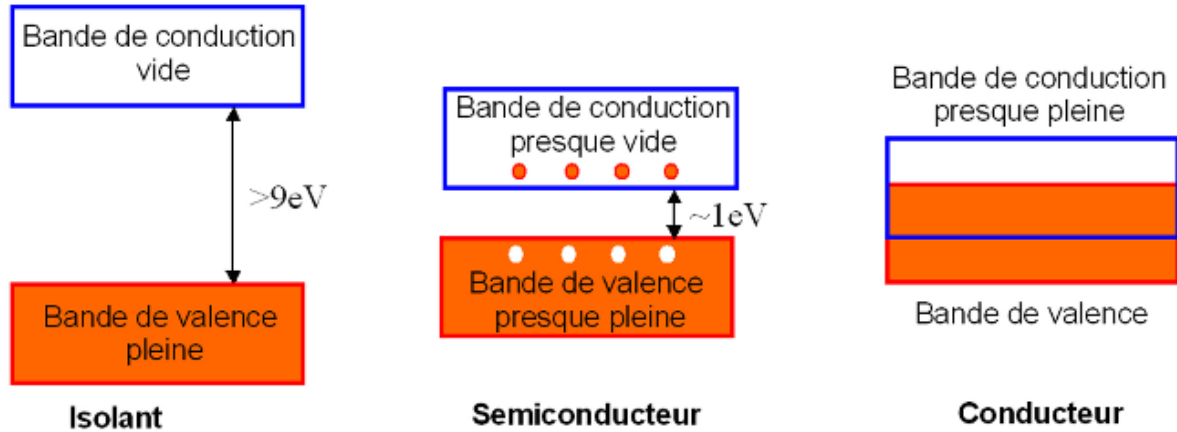


Fig. I-4 : représentation des bandes d'énergie.

I-6.1 Structure de bande d'énergie électronique :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction **Figure (I-6)**. Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur. [4]

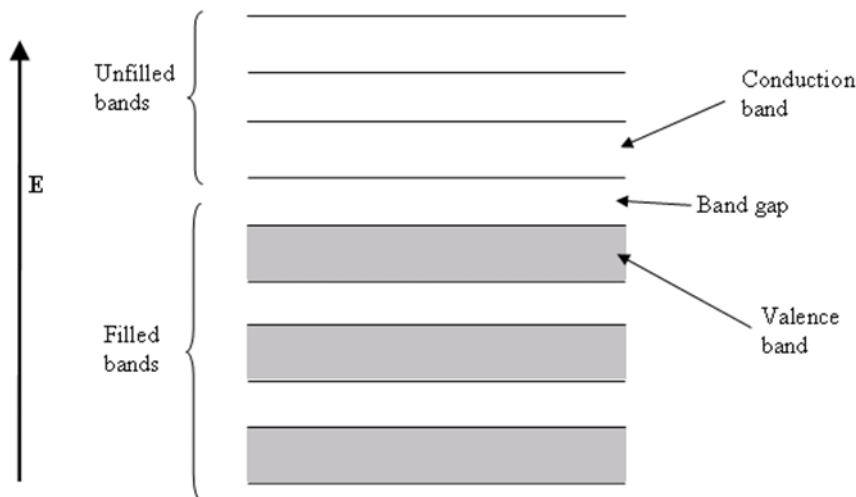


Figure I-5 : Schéma simplifié la structure de bandes d'un semi-conducteur.

I-6.2 Gap direct et gap indirect :

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite c.-à-d. La différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence, les structures de bande représentées dans la figure I-8 font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur.

Les semi-conducteurs à gap indirect dont les minima de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin en $k=0$)

Dans les semi-conducteurs à gap direct le minimum central de bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective donc très mobiles : Par contre ceux qui ont un gap indirect leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective donc ayant une faible mobilité [5].

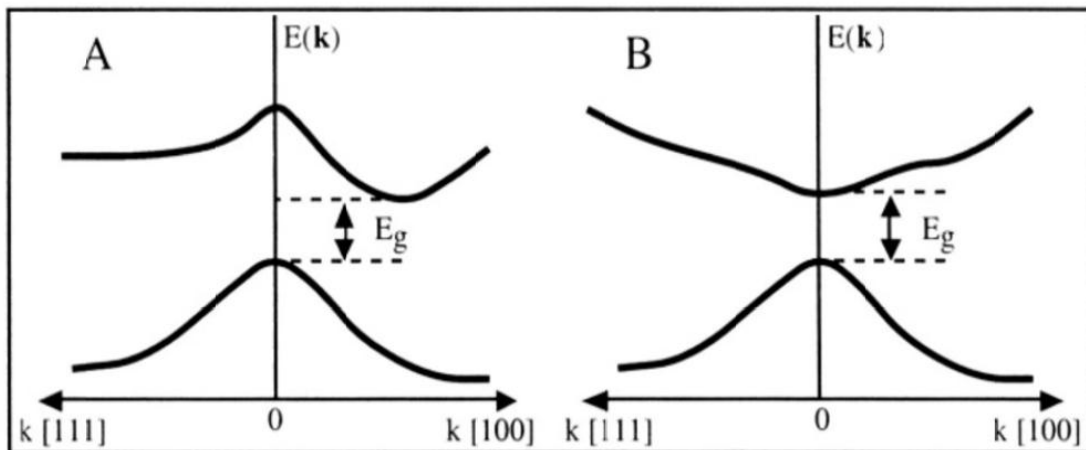


Fig I-6 : Structure de bande d'énergie du : A-gap direct et B-gap indirect [6].

I-7. Classification des semi-conducteurs III-V :

Le développement continu des méthodes de croissance et la purification des semi-conducteurs a permis d'élaborer des composés de semi-conducteurs III-V. Ces composés sont constitués soit de deux semi-conducteurs (composés binaire), de trois semi-conducteurs (composés ternaire) ou de quatre semi-conducteurs (composés quaternaire). Les composés semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants.

I-7-1) Composés binaires des semi-conducteurs III-V :

Les composés binaires des semi-conducteurs III-V sont composés de deux atomes dont la somme d'électrons de valence des deux atomes égale à huit, ils sont des éléments plus courants du tableau périodique.

L'étude de propriétés des composés binaires, et en particulier de la structure de bandes montre que les éléments les plus légers donnent des composés dont laquelle la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée.

Les alliages binaires sont de la forme $A^{III} B^V$. Le **tableau (I-1)** [7] résume quelques composés binaires avec leurs paramètres principaux.

Avec :

E_g : Energie de bande interdite.

λ_g : Longueur d'onde du seuil d'absorption.

m^* : masse effective des électrons

a_0 : Paramètre de réseau.

Composé III-V	E_g (ev)	λ_g (μm)	m^*/m_0	a_0 (\AA)	Structure de la bande interdite
BN	7,5	0,17	-	3,615	Indirect
ALP	2,45	0,51	-	5.463	Indirect
InP	1,35	0,92	0.08	5.868	Direct
InAs	0,36	3,44	0.023	6.058	Direct

Tableau I-2 : paramètres caractéristiques pour quelques binaires III-V.

I-7-2) Les composés ternaires et quaternaires des semi-conducteurs III-V :**Les alliages ternaires :**

S'il y a substitution de 2 atomes sur l'un des sous réseaux, soit,

$A_x A'_{1-x}$ Exemple : $Ga_x In_{1-x} P$ lorsque la composition exacte compte peu, on écrit tout court GaInP.

Nous avons deux types :

Alliage ternaire anionique : $A^{III} B_x^V C_{1-x}^V$

Alliage ternaire cationique : $A_x^{III} B_{1-x}^{III} C^V$

Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stoechiométrique x (concentration).

Cependant, il existe également un autre type d'alliages semi-conducteurs : il s'agit des matériaux "quaternaires". Ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et est caractérisé par la présence de deux coefficients stoechiométriques x et y (des concentrations).

Quaternaires 1+3 :

S'il y a substitution de 3 atomes sur des sous réseaux soit :

$A_x A'_y A''_{1-x-y}$ Exemple $Ga_x In_y Al_{1-x-y} As$

Quaternaires 2+2 :

S'il y a substitution de 2 atomes sur chacun des deux sous réseaux, soit :

$A_x A'_{1-x} B_y B'_{1-y}$. Exemple $Ga_x In_{1-x} P_y As_{1-y}$.

Ces alliages peuvent être divisés en deux classes :

Les solutions quadratiques : $A_{1-x}^{III} B_x^{III} C_y^V D_{1-y}^V$

Les solutions triangulaires : on distingue

Des solutions purement anioniques $A^{III}B_x^V C_y^V D_{1-x-y}^V$

Des solutions purement cationiques $A_X^{III} B_y^{III} C_{1-x-y}^{III} D^V$

I-8) Les avantages des semi-conducteurs III-V :

Les principaux avantages des semi-conducteurs III-V sont les suivants :

- 1) Leur propriété semi-isolant (substrat SI) permet la fabrication des circuits intégrés hyperfréquences.
- 2) Leur résistance aux radiations.
- 3) Leur capacité de travailler à des températures plus importantes que celle du silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires.
- 4) Leurs performances vitesse/consommation nettement supérieure à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques).
- 5) Leur très vaste domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de 1 GHz à plus de 100 GHz.

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz [8].

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium [9].

I-9) les applications des semi-conducteurs III-V :

Ces propriétés singulières font en sorte que ces matériaux sont destinés à des applications technologiques variées telles que des dispositifs optoélectroniques pour les télécommunications et des cellules photovoltaïques.[10,11] Plus précisément, les dispositifs où ces alliages s'avèrent prometteurs sont les transistors bipolaires à hétérojonctions (HBT),[12] les photodiodes à avalanche (APD),[13] les lasers à émission de surface à cavité verticale (VCSEL), les photodétecteurs à cavités résonantes (RCE) et les diodes électroluminescentes (LED).

I-10) Conclusion :

Nous avons donc vu dans ce premier chapitre les caractéristiques et les propriétés des composés III-V tant sur le plan structurel, et électronique. Nous connaissons ses avantages et de cette composés.

CHAPITRE II

METHODES DE CALCUL

II-1.Introduction :

La théorie de la physique des semi-conducteurs repose en partie sur la mécanique quantique et en partie sur la thermodynamique. La prise en compte de la nature quantique des électrons est essentielle pour décrire leurs niveaux d'énergie et leur dynamique. La simulation numérique, dite *ab initio* reposant sur la DFT, a été appliquée avec succès au début des années 80 à des Petits systèmes (une dizaine d'atomes) pour prédire le comportement d'une jonction à base de semi-conducteurs (diode à base de semi-conducteurs III-V) [1]. Aujourd'hui la puissance de calcul disponible permet d'appliquer les calculs de DFT à des systèmes plus importants, Quelques centaines d'atomes, ce qui ouvre de nouvelles perspectives.

II-2. Historique de la DFT :

Les méthodes physico-numériques employées dans ce travail sont issues principalement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT) qui s'appuie sur les lois de la mécanique quantique. Ces lois sont regroupées sous l'appellation de Premiers Principes (**First Principles en anglais**) de la physique, d'où le nom *ab initio* donné au calcul reposant sur ces principes.L'une des premières méthodes de calcul de structure électronique a été dérivée à la fin des années 30 par Hartree et Fock. D'abord Hartree considéra les électrons indépendants les uns des autres dans un potentiel central dû aux autres électrons et au noyau [2], puis Fock introduisit le principe d'exclusion de Pauli en mettant les fonctions d'ondes sous la forme d'un déterminant de Slater [3]. Sans rentrer dans le détail de la méthode d'Hartree-Fock notons que cette méthode peut être affinée en écrivant la fonction d'onde comme une somme de déterminants de Slater (**méthode appelée configuration d'interaction**). Le système devient alors rapidement très lourd à calculer. [4] L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [5,6] et Fermi en 1927 [7,8], puis améliorée par Dirac[9] en 1930 ,fut d'approcher l'équation de Schrödinger en remplaçant la fonction d'onde du système (**fonction à N variables ,N étant le nombre de particules**) par sa densité (**fonction à une seule variable**). Cette approche est plus facile à calculer mais s'est révélée moins précise que la méthode d'Hartree-Fock. Cependant en 1964 Hohenberg et Kohn [10] ont tout d'abord démontré (par le théorème qui porte leurs noms) que la densité est suffisante pour décrire l'état fondamental d'un système électronique.

Puis en 1965 Kohn et Sham [11] ont mis en place une méthode pour calculer cette densité, la théorie de la fonctionnelle de la densité est alors établie sur le plan théorique et sur le plan pratique. Cette méthode est devenue l'une des méthodes les plus populaires du traitement de l'interaction

atomes-électrons dans la matière condensée, notamment grâce aux efforts effectués dans les années 80 pour l'amélioration de la fonctionnelle de la densité. Afin de simplifier l'écriture des équations, on considérera dans la suite du manuscrit $\hbar = 1$;

$m_e = 1$; $e = 1$; $4\pi\epsilon_0 = 1$. [4]

II.2.1. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Un système cristallin est constitué d'une collection de particules (noyaux plus électrons), en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de *Schrödinger* qui s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{H}\psi = \mathbf{E}\psi \quad (\text{II-1})$$

Où :

\mathbf{H} : est l'Hamiltonien du système

ψ : La fonction d'onde du système (fonction propre)

\mathbf{E} : L'énergie totale du système

L'hamiltonien d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)) est donné par la relation suivante :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} \quad (\text{II-2})$$

Soit :

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II-3})$$

i et j indiquent les électrons, A et B indiquent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau. Ces formules utilisées sont exprimées en unités atomiques

(u.a). ($\hbar^2 = e^2 = m = 4\pi\epsilon_0$). L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{ne} = \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{M_A} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux – électrons.}$$

$$V_{ee} = -\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$V_{nn} = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

L'équation (II.1), équation d'*Erwin Schrödinger* (1926) avec \mathbf{H} s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs \mathbf{N} coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3\mathbf{N}$ variables. Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

- 1- L'approximation de *Born-Oppenheimer*.
- 2- L'approximation de **Hartree-Fock** ou le formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la Densité (**DFT**).
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

II.2.2. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer :

L'approximation de *Born* et *Oppenheimer* [12] permet de simplifier l'équation de *Schrödinger* en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. Les noyaux sont bien plus lourds que les électrons et par conséquent on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend compte que celui des électrons dans le réseau rigide

périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$\mathbf{H}_T = \mathbf{T}_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-4})$$

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes et ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de *Schrödinger* à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions. Cette approximation est appelée également approximation adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

II.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [13,14].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas [15] et *Fermi* [16] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.2.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par **Hohenberg** et **Kohn** [17].

Le premier théorème établit la correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$ et le potentiel externe V_{ext} . En conséquence, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad (\text{II-5})$$

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**).

Deuxièmement, **Hohenberg** et **Kohn** montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$\mathbf{E}(\rho_0) = \min \mathbf{E}(\rho) \quad (\text{II-6})$$

Où :

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

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

$$\mathbf{E}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \mathbf{F}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{\mathbf{r}})\rho(\vec{\mathbf{r}})d^3\vec{\mathbf{r}} \quad (\text{II-7})$$

Où :

$$\mathbf{F}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \langle \psi | \mathbf{T} + \mathbf{V} | \psi \rangle \quad (\text{II-8})$$

Soulignons que la fonctionnelle $\mathbf{F}[\rho]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $\mathbf{F}[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Malheureusement, le théorème de **Hohenberg** et **Kohn** ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.2.3.2. Les équations de Kohn et Sham :

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de la densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [18] en 1965 (**Fig.II.1**). Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes.

En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'approche de Kohn et Sham [18] remplace le système à particules interagissantes entre elles qui obéit à l'Hamiltonien, par un système moins complexe facilement résolu. Cette approche assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissantes entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant (numériquement maniable), en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $F_{xc}[n]$.

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) \quad (\text{II-9})$$

T_S est l'énergie cinétique d'un système de particules (électrons) indépendantes (non interagissantes) noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel,

$$T_S[n] = \langle \psi_{NI} | \hat{T}_e | \psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (\text{II-10})$$

E_H est l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par :

$$E_{\text{Hartree}}[\mathbf{n}] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (\text{II-11})$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 n(\mathbf{r}) \quad (\text{II-12})$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham [18] pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(\mathbf{r})$. A l'exception de qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta I_s}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} = \mathbf{0} \quad (\text{II-13})$$

Avec la contrainte d'ortho normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$, Ceci nous donne la forme de Kohn et Sham pour les équations de Schrödinger :

$$(\hat{\mathbf{H}}_{ks} - \varepsilon_i) \varphi_i(\mathbf{r}) = \mathbf{0} \quad (\text{II-14})$$

ε_i représente les valeurs propres, et est l'Hamiltonien effectif.

$$\hat{\mathbf{H}}_{ks} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-15})$$

$$V_{ks}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (\text{II-16})$$

Les équations (II.14)-(II.16) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(\mathbf{r})$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $\mathbf{E}_{xc}[\mathbf{n}]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn (II.16).

$$\mathbf{E}_{xc}[\mathbf{n}] = F_{HK}[\mathbf{n}] - \mathbf{T}_S[\mathbf{n}] + \mathbf{E}_{Hartree}[\mathbf{n}] \quad (\text{II-17})$$

Où plus explicitement ;

$$\mathbf{E}_{xc}[\mathbf{n}] = \langle \hat{\mathbf{T}} \rangle - \mathbf{T}_S[\mathbf{n}] + \langle \hat{\mathbf{V}}_{int} \rangle - \mathbf{E}_{Hartree}[\mathbf{n}] \quad (\text{II-18})$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation $V_{XC} = \frac{\partial \mathbf{E}_{xc}}{\partial \mathbf{n}(\mathbf{r})}$

II.2.3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de **Kohn** et **Sham** a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $\mathbf{E}_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de *Pauli* qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de **Hartree-Fock** à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{r-r'}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de **Hartree-Fock**.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-

interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

a. L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- ✓ Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r}
- ✓ La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-19})$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II-20})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}\rho([\vec{r}])$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-21})$$

Où $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de Dirac- Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0,4581/r_s \quad (\text{II-22})$$

Avec $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$. Le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0,44}{r_s+7,8} \quad (\text{II-23})$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder [19], et a été donnée par Perdew et Zunger [20] par :

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0,1423}{1+1,0529\sqrt{r_s}+0,3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (\text{II-24})$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0,04 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,002r_s \ln r_s$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [21], Hedin et Lundqvist [22] et Perdew et Wang [23].

b. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité

électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II-26})$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type *GGA* permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la *LDA* en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la *DFT* par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la *GGA* dont celles de Perdew et al (1991) [24] et Perdew et al (1996) [25] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [26] et Perdew [27].

II.2.3.4 Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-27})$$

Où les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en

utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la *figure II.1*. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = \mathbf{0}$$

où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

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

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i$$

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

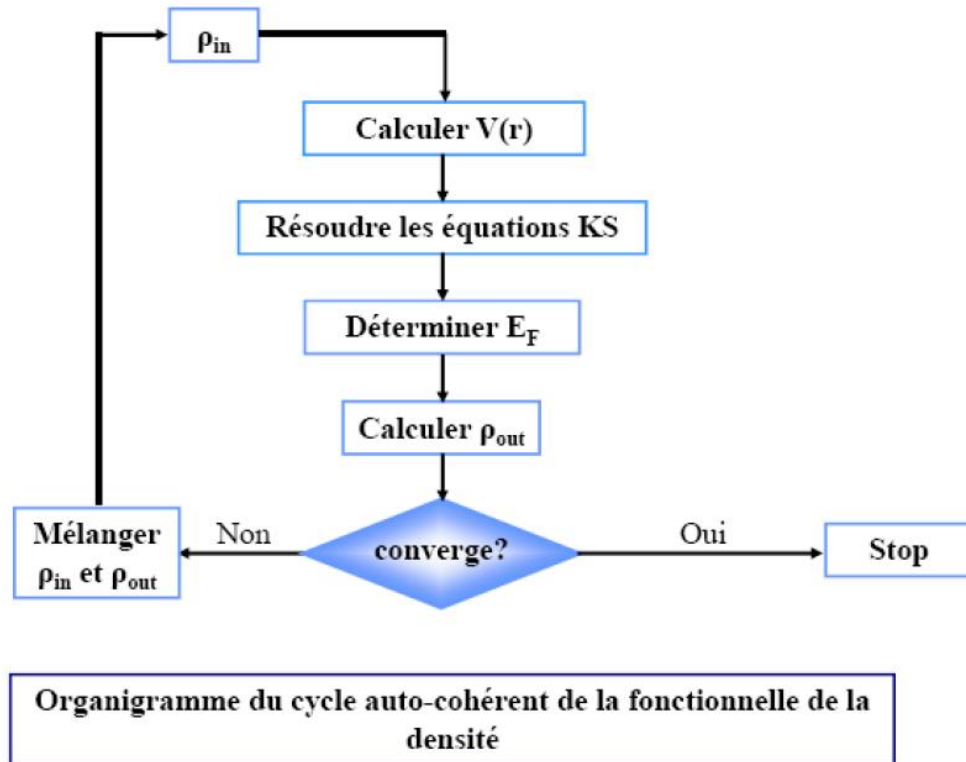


Figure .II.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.3. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées :

II.3.1. Introduction :

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quel que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de

cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudopotentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs : la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP-LAPW) [28]

II.3.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (*LAPW*) [29, 30] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (*APW*) de *Slater* (1937-1964) [31,32]. Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (*APW*) et ces motivations dans la méthode (*LAPW*).

II.3.2.1. La méthode (*APW*) :

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode *APW* (*Augmented Plane Wave*) [33] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation *Muffin-tin* pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

- La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères «*Muffin-Tin*» (*MT*) de rayon $R\alpha$, le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de *Schrödinger*».

- La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (**Figure II-2**).

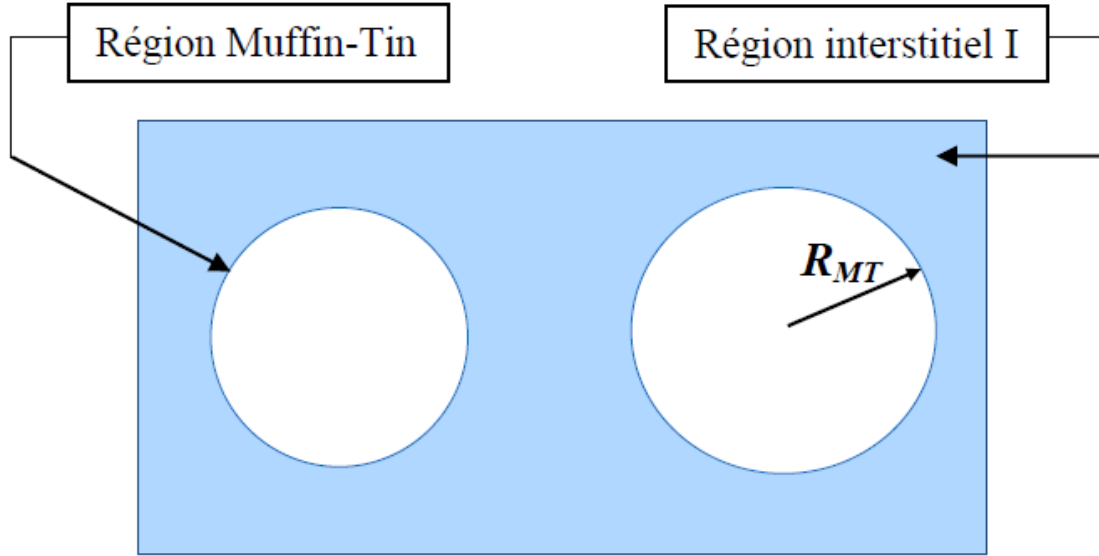


Figure II-2 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 28)$$

Où R_α est le rayon de la sphère **MT**, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

$U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de **Schrödinger** pour la partie radiale et donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-29})$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le potentiel *Muffin-Tin*. Les fonctions radiales définies par l'équation (II-29) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [34]. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-30})$$

30)

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Le chevauchement est construit en utilisant la relation (II-30) et en intégrant par parties. *Slater* a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes [35-36]. Il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de *Schrödinger* dans le cas d'un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, donc il prouve que E_l est égale à la valeur propre. Cette approximation (*MT*) donne des résultats très satisfaisants surtout pour les structures compacts (fcc et hcp). Pour les structures bcc, cette approximation donne des résultats pas totalement mauvais mais plus ou moins raisonnables [37], alors que, dans le cas où les sites de symétries et les coordinations sont faibles, cette méthode est déconseillée.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère *MT*, les

Coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient *CG* des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum C_{Gj_l} (|\mathbf{K} + \mathbf{g}|R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad (\text{II-31})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère.

R : est le rayon de la sphère.

Les A_{lm} sont déterminés par les coefficients G_c des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode *APW*. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes

augmentées (APW). En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point K) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode (APW), ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.31). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur $U_l R\alpha$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode (APW) ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [38] et par *Andersen* [39]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie \dot{U}_l donnant, ainsi naissance à la méthode *FP-LAPW*.

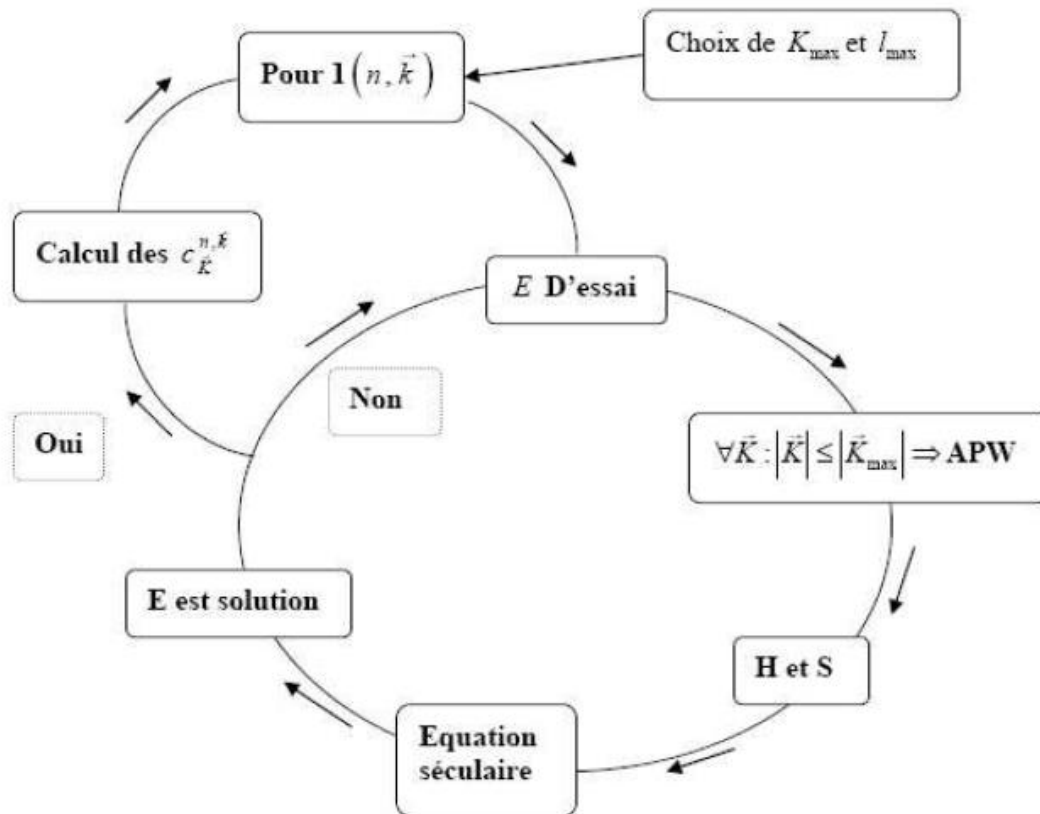


Figure II.3 : Algorithme de la méthode APW.

II.3.2.2 Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode *LAPW*, les fonctions de base dans les sphères *MT* sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U sont définies comme dans la méthode *APW* (II.30) et la fonction doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.32})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère *MT*, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPW*) de la méthode *FP-LAPW* :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 33)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondant à la fonction \dot{U}_l sont de la même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions *LAPW* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode *APW*. A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPW* sont mieux adaptées que les fonctions *APW*. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APW* constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E_l, r) + \mathbf{0}((E - E_l)^2) \quad (\text{II-34})$$

Où $\mathbf{0}((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_1)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_1)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_1 , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_1 est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_1 sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. Takeda et Kubler [40] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{l_i} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{11} proche de E_{12} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [41] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

II.3.3 Les rôles des énergies de linéarisation E_1 :

Les fonctions U_1 et \dot{U}_1 sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de

E_1 . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_1 .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales.

Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_1 devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_1 doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.3.4 Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_1 . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux auxquels le choix d'une seule valeur de E_1 n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [42,43] et les métaux de transition [44,45]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.3.4.1 La méthode LAPW+ LO:

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [27] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales

correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_1(\mathbf{r}, E_{1,1}) + B_{lm}\dot{U}_1(\mathbf{r}, E_{1,1}) + C_{lm}U_1(\mathbf{r}, E_{1,2})]Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II -35})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.3.4.2 La méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [46] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_1(\mathbf{r})$ pour une énergie E_1 fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une

base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(\mathbf{r}) \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II} - 36)$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{0} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm} \dot{\mathbf{U}}_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II} - 37)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [47].

II.3.5 Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [48] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère

atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II} - 38)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 39)$$

II.4. Wien2k :

Dans cette section seront présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW Wien2k.

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme lapw0), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (lapw1). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (lapw2), ainsi que la densité de charge des états de cœur (lcore). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour

chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, lapw1, lapw2 et lcore sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La figure II.4 résumé le fonctionnement et la structure de Wien2k.

Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie ΔE pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8 Ry séparera ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est $R\alpha_{\min} K_{\max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K . Les vecteurs K qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{\max} . Le paramètre $R\alpha_{\min} K_{\max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale....) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States, DOS), la structure de bandes, . . .

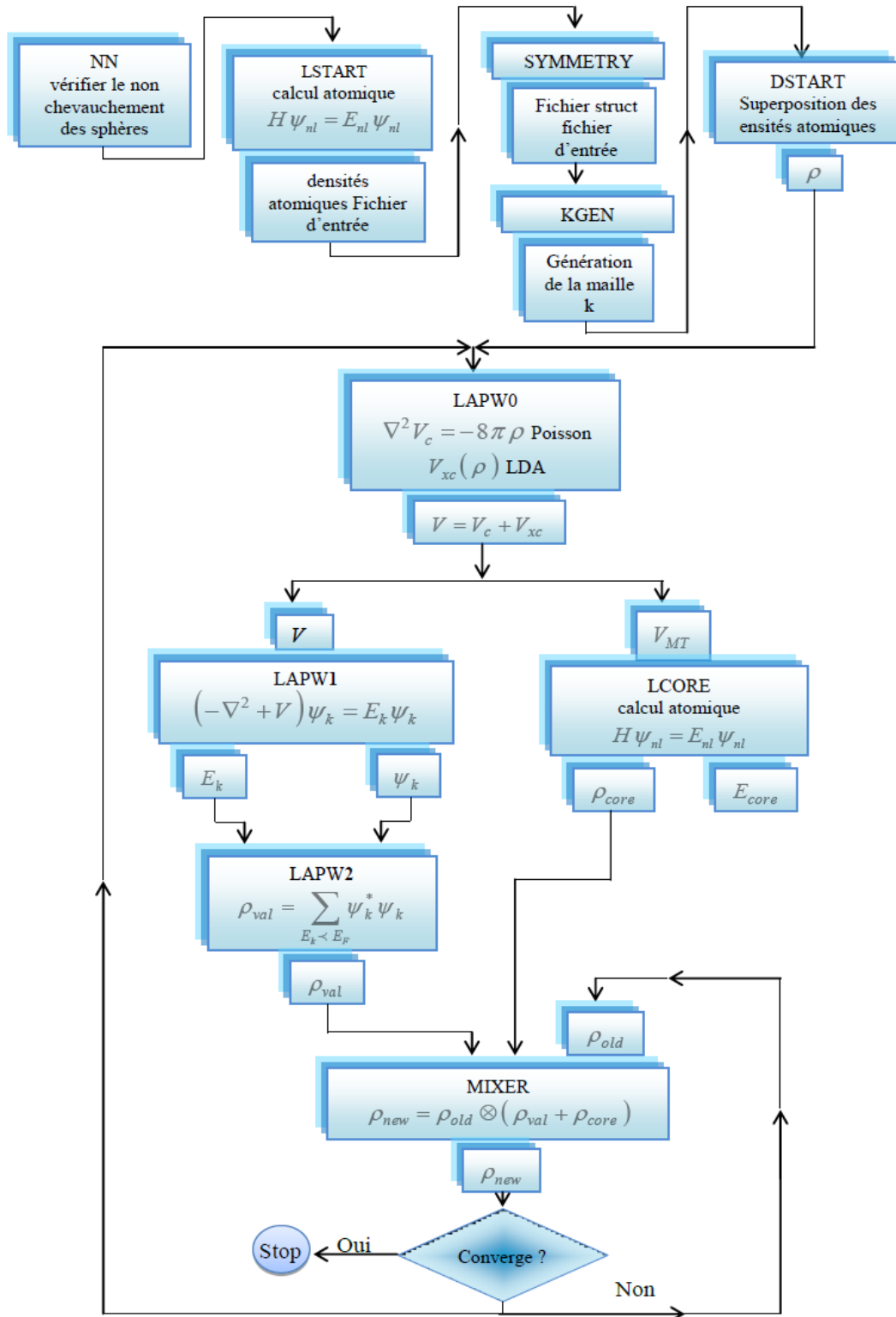


Figure II-4 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction :

Dans ce chapitre nous allons utiliser le code Wien2k qui est appliqué aux semi-conducteurs binaires et l'alliage ternaire pour calculer les propriétés structurales et électroniques (structure de bande) de ces semi-conducteurs. Nous allons comparer les résultats obtenues des propriétés structurales et électroniques dans la phase de Zinc-Blende avec d'autres valeurs expérimentaux et théoriques calculés par la même méthode ab-initio basé sur FP-LAPW et DFT dans les potentiels d'échanges et de corrélation GGA et LDA.

2. Présentation de la méthode de calculs ab-initio par le code Wien2k :

Dans notre calcul, nous utilisons le code Wien2k de méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans les deux approximations :

L'approximation de la densité locale dite LDA (Local Density Approximation).

L'approximation de Gradient Généralisé dite GGA (Généralized Gradient Approximation).

Nous faisons ces calculs dans le cadre de ces deux approximations. Nous calculons les propriétés structurales et électroniques de binaire et l'alliage ternaire déférente concentration dans la phase Zinc-Blende.

Comme mentionner précédemment la structure cristalline de Zinc-Blende est défini par le paramètre de maille a .

La première étape dans notre calcul consiste de préciser le groupe spatial de la phase Zinc Blende.

La deuxième étape consiste de préciser les valeurs des paramètres inputs :

1. Les positions des atomes : pour B (0,0 ,0) ; P (1/4 ,1/4,1/4) et As (1/4,1/4,1/4), ce ças fait pour les composés binaires.
2. Les valeurs des rayons de Muffin tin (RMT est le rayon moyen des sphères MT), ces valeurs sont indiquées dans le tableau (III-1) suivant :

<i>Les matériaux</i>	<i>RMT (Zinc Blende)</i>
B	1,65
P	1,75
As	2

Tableau (III-1) : valeurs des rayons Muffin tin

- Le paramètre de coupure $R_{MT} \times K_{MAX}$ (K_{MAX} est le module maximum pour les vecteurs des ondes planes) : Nous avons choisi $R_{MT} \times K_{MAX}$ qui contrôle la taille des bases égale 8.
- Le nombre de points K considéré dans la zone de Brillouin : nous avons choisi K=500 pour les binaires et les alliages ternaires.

La détermination des propriétés structurales est la première étape qui nous avons calculé, l'optimisation de cette étape s'effectue en calculant la variation de l'énergie en fonction de volume et on minimisant cette énergie pour trouver les paramètres optimaux.

Ces paramètres sont ajustés avec l'équation d'état de Murnaghan [1] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Ou :

E : est l'énergie totale.

E_0 : L'énergie à l'équilibre.

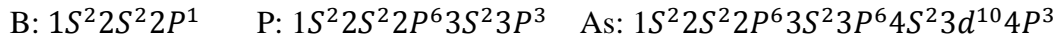
V : Le volume de la maille.

V_0 : Le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.

B et B' : sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

La deuxième étape qui nous avons calculé c'est la propriété électronique en déterminant la structure de bande de chaque matériaux BAs, BP et l'alliage ternaire BP_xAs_{1-x} .

La configuration électronique des atomes est :



3. Calcul des propriétés structurales et électroniques des composés binaires :

3.1 Composés binaires BAs, BP :

3.1.1 Propriétés structurales :

La figure (III-1) illustre la variation de l'énergie totale en fonction de volume obtenue pour la phase structurale Zinc-Blende (ZB) étudiées pour BAs, BP dans l'approximation LDA et l'approximation GGA. Cette variation est obtenue à partir de l'ajustement à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan.

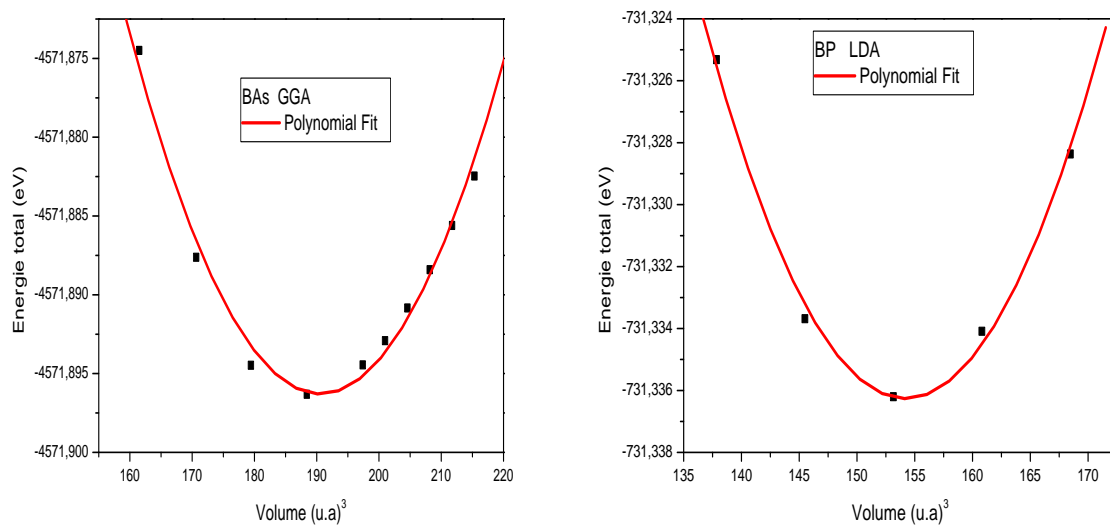


Figure III-1 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires BAs, BP en utilisant les approximations LDA et GGA.

Les résultats numériques obtenus pour les paramètres du réseau sont présentés dans le tableau (III.2.) Pour valider nos résultats, ce tableau contient également des résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres méthodes. En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, on voit bien que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques. Cependant comparativement aux résultats expérimentaux, nous rencontrons

le comportement bien connu de l'approximation GGA qui surestime les constantes du réseau par rapport à celles trouvées expérimentalement.

Cette sur estimation est de l'ordre de 0.79%,3.75% pour BAs, BP respectivement. Globalement nous pouvons dire que cette approximation choisie nous a donné des résultats concordant bien avec les mesures expérimentales et les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant différentes méthodes DFT.

Le composé	paramètre du réseau a (Å)			Expériences
	Nos calculs		Autres calculs	
	LDA	GGA		
BAs(x=0)	4,737	4,813	4,777	4,777[2]
BP(x=1)	4,494	4,551	4,558	4,38[2]

Tableau III-2 : Paramètre du réseau a en Å pour les composés BAs, BP comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

3.1.2 Propriétés électroniques :

3.1 .2.1 structure de bandes :

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise le niveau de conduction. Durant des décennies, des efforts ont été concentrés sur la détermination précise (théorique et expérimentale) des structures de bandes des matériaux [2-3], le calcul de la structure de bandes d'énergie d'un semi-conducteur donné, représente un problème des plus ardues. Cela est dû à l'absence d'une expression analytique de l'énergie potentielle.

Les calculs des structures de bandes pour nos composés binaires BAs et BP ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Les calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur les approximations GGA et LDA. Les structures de bande sont illustrées sur les

figures (III.2-III.3) respectivement pour les composés BAs, BP. D'après ces figures, nous remarquons que les composés BAs, BP possèdent un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$, ou le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point X.

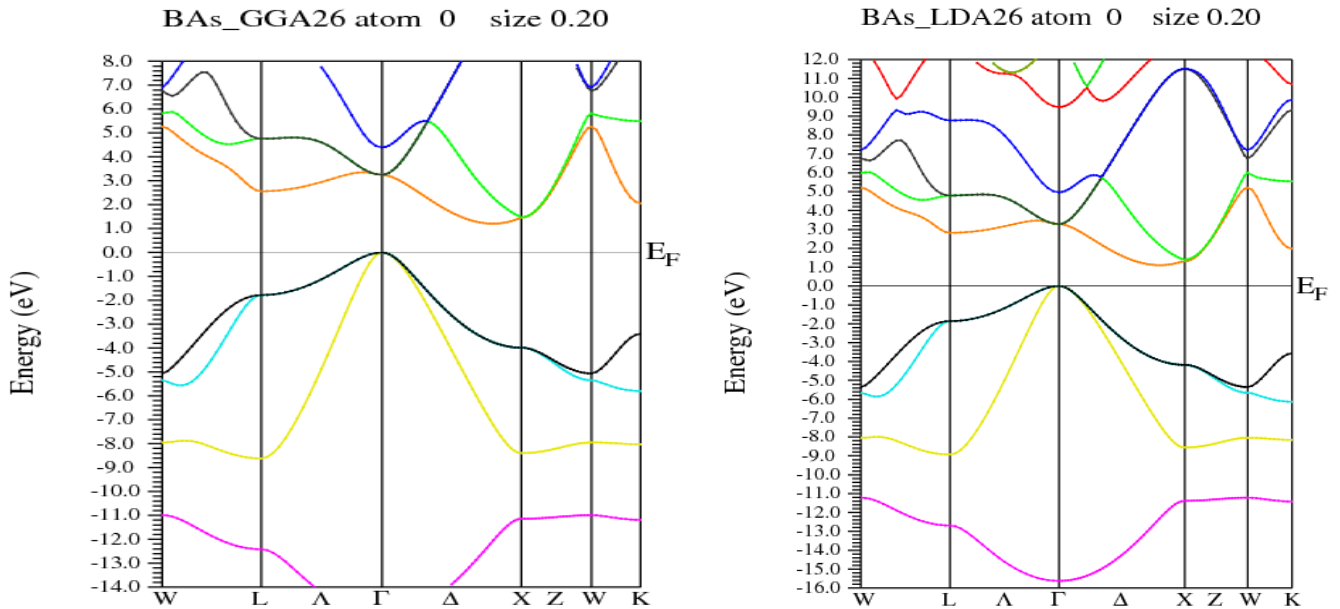


Figure III-2 : structure de bande de composé BAs en utilisant l'approximation GGA et LDA .

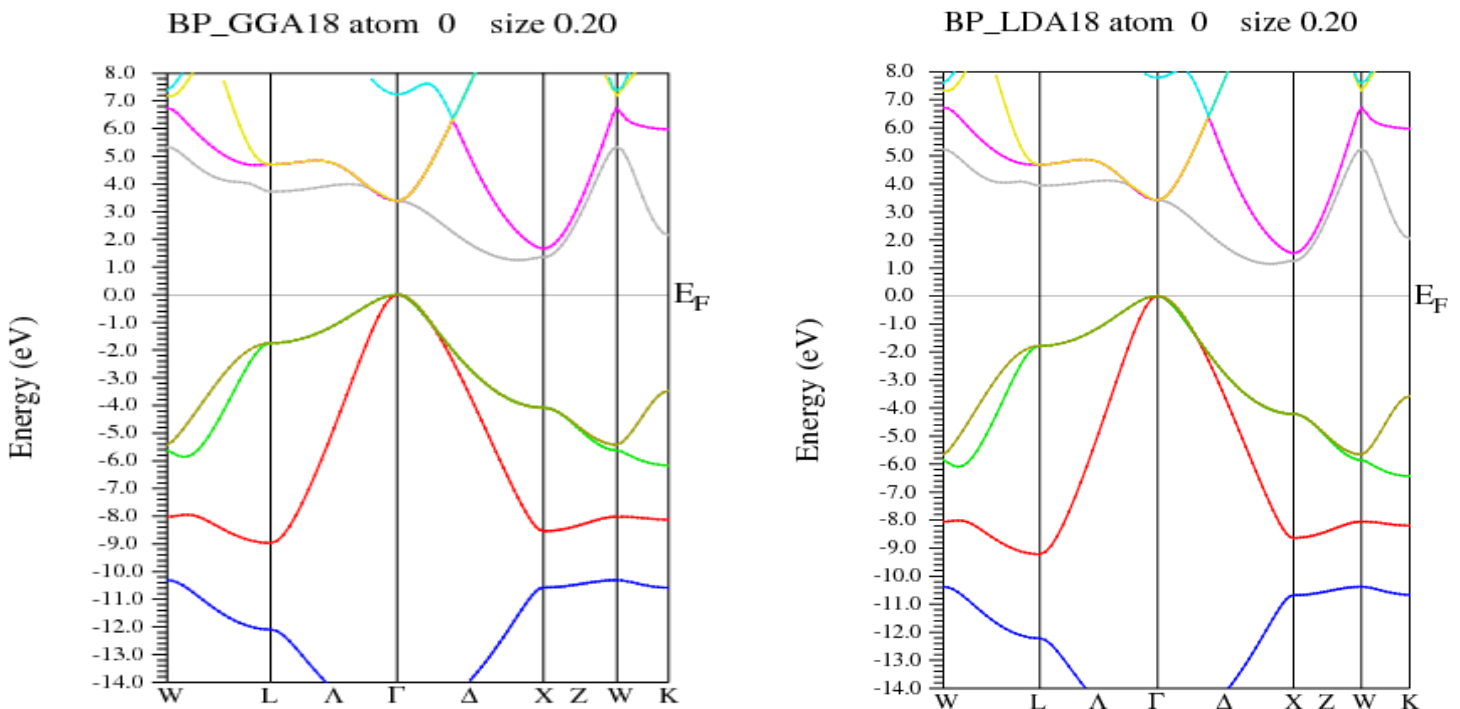


Figure III-3 : structure de bande de composé BP en utilisant l'approximation GGA et LDA.

Le tableau(III.3) contient les différents gaps énergétiques des composés étudiés calculés par les approximations GGA et LDA et comparés à d'autres résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentales.

Il est bien connu que la GGA sur estime les gaps énergétiques [4] de l'ordre 54% pour BAs et sous-estime pour le composé BP. Ce comportement est bien connu dans les méthodes basées sur le Formalisme de la DFT. Elles décrivent d'une manière très précise les états d'équilibre mais ceux des états excités sont mal décrits.

Dans le cas du composé BP, BAs on constate que la valeur du gap expérimental est très faible comparée à celle déterminée par les méthodes ab-initio. De plus la différence entre nos valeurs calculées des gaps énergétiques et celles calculées dans les autre travaux utilisant la même méthode, est due au fait qu'ils ont introduit dans leurs calculs l'interaction spin orbite, ce qui a engendré un décalage des bandes de conduction.

Pour les composés binaires BP ; BAs on remarque que les valeurs des gaps énergétiques obtenues en utilisant l'approximation GGA sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi-conducteurs et qui consiste en la sous-estimation du gap, c'est due au fait que cette approximation a des formes simples qui ne permettent pas de reproduire de manière précise le potentiel d'échange et de corrélation. La DFT n'est pas conçue pour les états excités. Engel et Vosko ont construit une nouvelle forme de la GGA qui a amélioré les résultats des gaps énergétiques, sans toutefois être comparables à l'expérience.

Composés	énergie du gap (E_g) en Ev			Expériences
	Nos calculs		Autres calculs	
	LDA	GGA		
BAs(x=0)	1,3167	1,4659	1,25[16]	1,6[5]2,4[6]
BP(x=1)	1,2532	1,3574	1,20[15]	1,9[5]0,67[7]

Tableau III-3 : les valeurs d'énergie du gap en eV pour les composés BAs, BP comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

4. Calcul des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires

BP_xAs_{1-x} :

Dans la science des matériaux, les alliages semi-conducteurs ternaires présentent une large gamme de propriétés physiques qui peuvent être modélées en fonction de la composition et selon les nécessités de certaines applications [10]. Ils sont plus utilisés pour leurs structures de bandes notamment la variation de leurs gaps énergétiques en fonction de la concentration.

Récemment, les alliages ternaires III-V de la forme BP_xAs_{1-x} ont eu un intérêt important en technologie à cause de leurs multiples applications [11, 12].

Comme deuxième étape dans ce travail, nous avons étudié les propriétés physiques telles que les propriétés structurales, électroniques d'alliage ternaire BP_xAs_{1-x} . L'étude des propriétés de cet alliage ternaire a été entreprise avec les mêmes paramètres utilisés pour les composés binaires ($RMTK_{max}$, l_{max} , RMT). Nous avons traité le potentiel d'échange et corrélation par l'utilisation de l'approximation LDA et GGA, De plus ces approximations sont été également utilisées pour le calcul des propriétés électroniques. Ces alliages ternaires ont été modélisés pour des compositions choisies, par des super cellules répétées de huit atomes.

4.1 Propriétés structurales :

La procédure utilisée pour déterminer les paramètres structuraux des alliages ternaires BP_xAs_{1-x} consiste à évaluer l'énergie totale calculée pour différents volumes autour du volume d'équilibre et pour chaque concentration $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 . Puis elles sont ajustées aux valeurs $E(V)$ à l'aide de l'équation du *Murnaghan* [1].

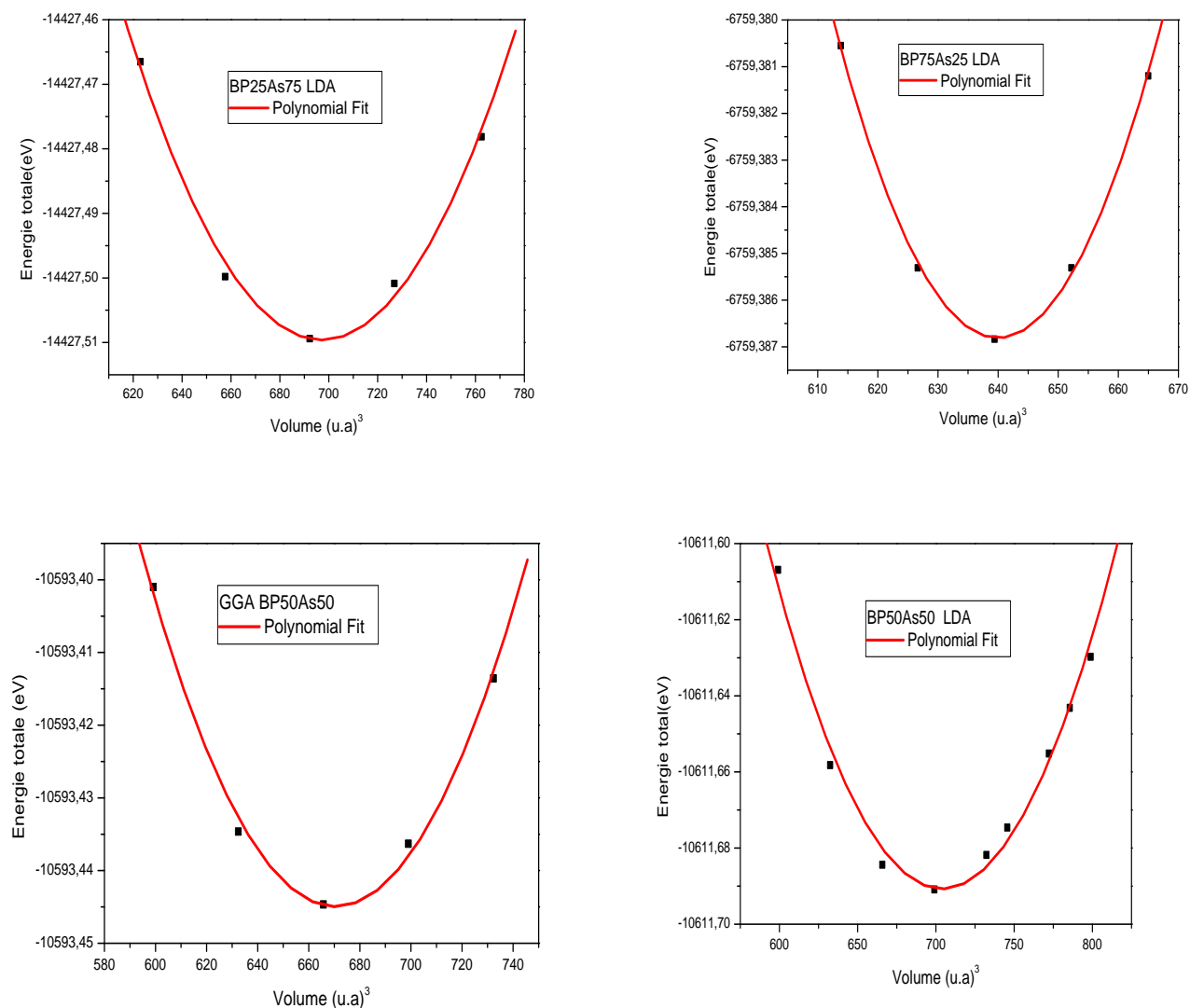


Figure III-4 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages BP25As75, BP50As50 et BP75As25.

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux des alliages ternaires à savoir le paramètre de réseau à l'équilibre a sont rassemblés et comparés à d'autres résultats théoriques disponibles dans le tableau (III-4). Nous avons constaté que nos valeurs calculées pour les alliages ternaires sont en excellent accord avec les valeurs calculées par d'autres méthodes théoriques. On note que les résultats expérimentaux pour ces alliages sont indisponibles dans la littérature.

Alliages	x	Paramètre du réseau a(Å)		Exp	Autres calculs
		Nos calculs			
		LDA	GGA		
BP_xAs_{1-x}	0,25	4,6801	4,7515	...	4,748
	0,5	4,6209	4,6873	...	4,683
	0,75	4,5554	4,6209	...	4,618

Tableau III-4 : Paramètre du réseau a(Å) pour l'alliage BP_xAs_{1-x} comparés à d'autres résultats théoriques.

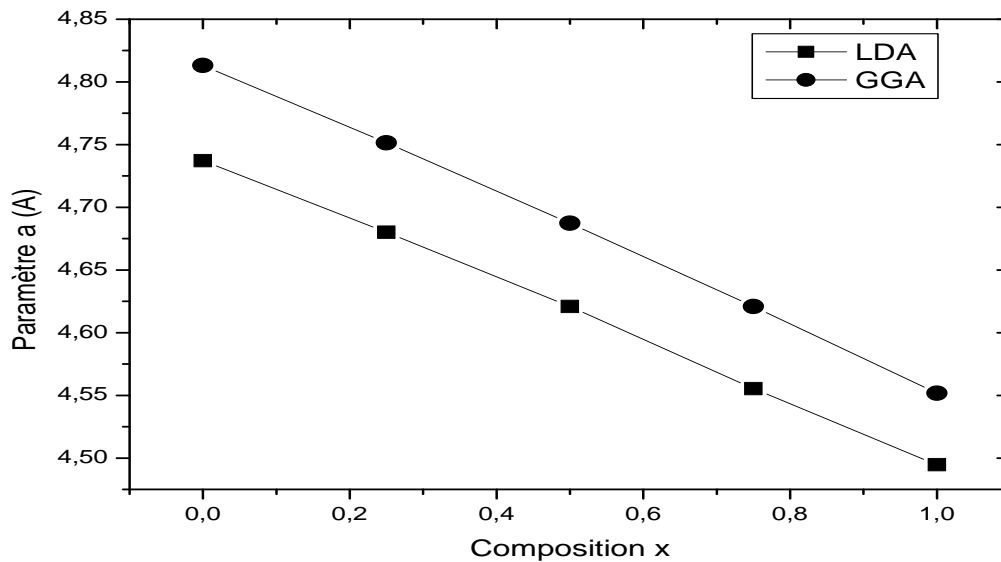


Figure III-5 : variation du paramètre a en fonction de compositions x pour l'alliage BP_xAs_{1-x}

Les résultats de l'étude du paramètre de réseau optimisé en fonction de la concentration (x) pour l'alliage BP_xAs_{1-x} sont indiqués dans la figure (III-4), où la figure (III-4) présente la variation de paramètre de réseau en fonction (x). On constate que les courbes varient presque linéairement avec les concentrations (x) montrant ainsi une concordance entre les calculs *DFT* et la loi de *Végard* [13] qui suppose que la constante du réseau varie linéairement avec la composition de l'alliage.

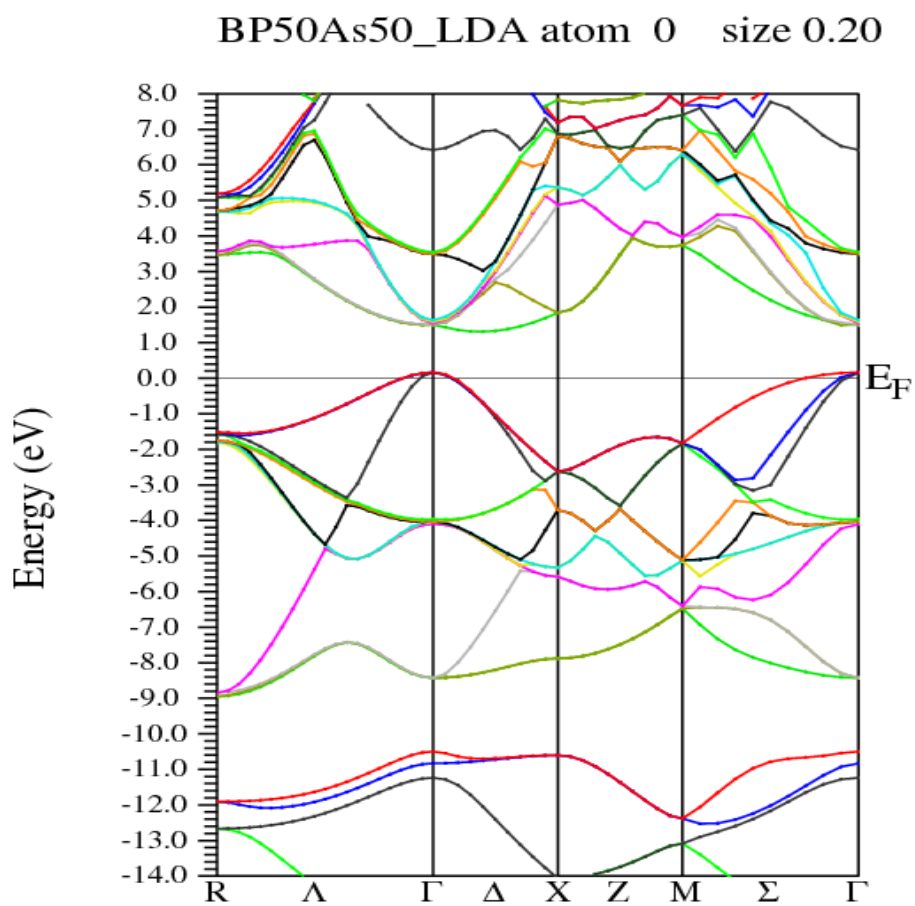
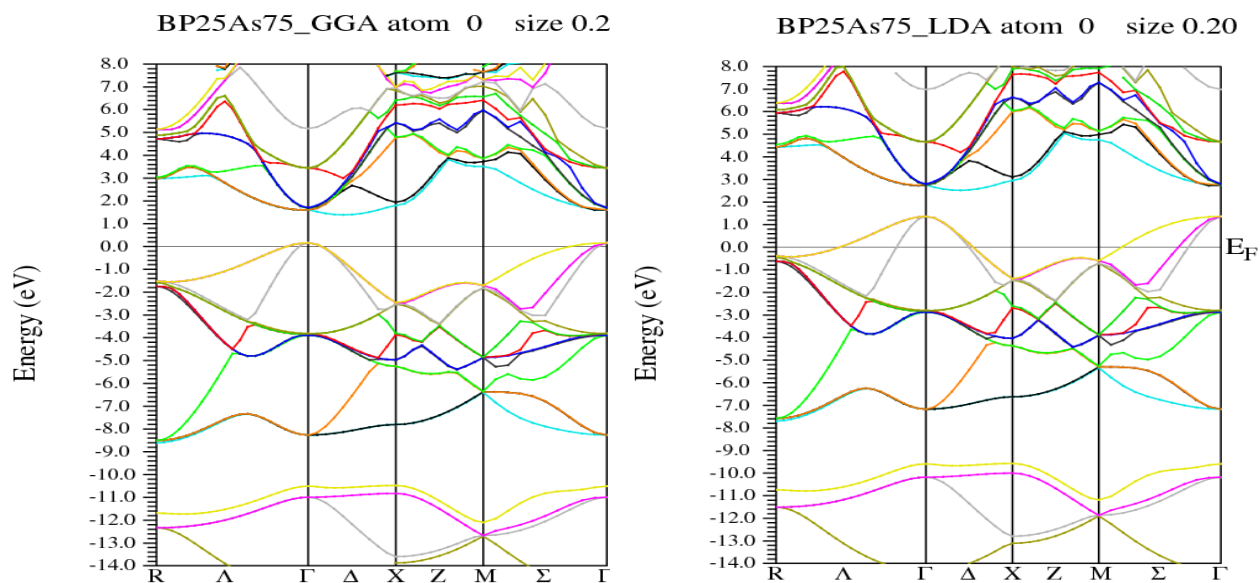
$$a(A_xB_{x-1}C) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} - bx(1-x)$$

Où :

a_{AC} et a_{BC} sont les paramètres de réseau d'équilibre pour les composés AC et AB respectivement.

4.2 Propriétés électroniques :

Dans cette section, nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques des alliages ternaires BP_xAs_{1-x} . Pour ces alliages, les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Les calculs ont été effectués en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés dans nos précédents calculs. Les résultats obtenus pour les concentrations $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 sont rassemblés dans le tableau (III-5). Il est à noter que les gaps calculés pour l'alliage BP_xAs_{1-x} sont indirects et dans la direction ($\Gamma \rightarrow X$). En comparant nos résultats avec les données disponibles dans la littérature, il apparaît du tableau (III-5) que les valeurs des gaps calculés par notre méthode sont en très bon accord avec les autres travaux publiés par rapport à l'approximation GGA et LDA. A notre connaissance aucun résultat expérimental concernant ces alliages n'est disponible dans la littérature.



Alliages	x	L'énergie du gap E_g (eV)		Γ -X	Autres calculs
		Nos calculs			
		LDA	GGA		
BP_xAs_{1-x}	0,25	1,3103	1,4556	...	1,232(GGA)
	0,5	1,3031	1,4502	...	1,243(GGA)
	0,75	1,292	1,44125	...	1,250(GGA)

Tableau III-5 : Gaps énergétiques d'alliage BP_xAs_{1-x} comparés à d'autres valeurs théoriques.

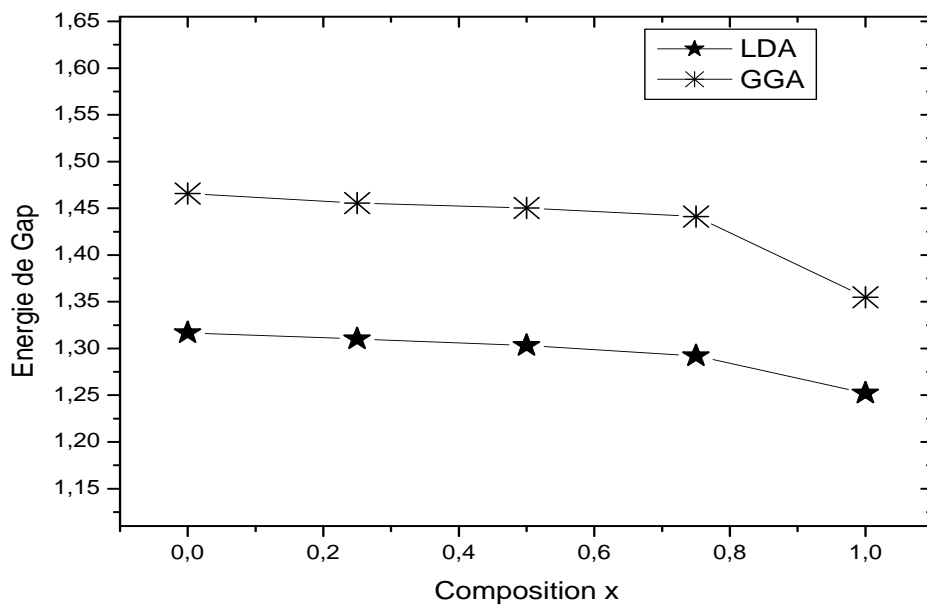
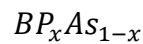


Figure III-6 : variation de l'énergie du gap en fonction de composition x pour l'alliage



Les énergies du gap présenté dans le tableau de l'alliage ternaire BP_xAs_{1-x} obéissent la variation suivante :

$$E_g^{GGA} = 1.45 + 0.08x - 0.17x^2$$

$$E_g^{LDA} = 1.31 + 0.02x - 0.08x^2$$

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes. Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux semiconducteurs qui sont rappelés à la base de nombreuses technologies de pointe en électronique, électronique quantique, aérospatiale et énergie solaire. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance. Les composés (BP, Bas, BP_x As_{1-x}) ont été largement étudiés pour des applications technologiques ainsi que pour la science fondamentale en raison de ses propriétés électroniques, la stabilité chimique et comportement structurale.

L'objectif de ce mémoire est de présenter une étude théorique basée sur la DFT et utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW sur les propriétés structurales et électroniques des alliages semi-conducteurs binaires : BP, BAs ; ternaires : BP_x As_{1-x}.

Nos composés binaires cristallisent dans la structure zinc blende, sous pression atmosphérique et à la température ambiante. L'étude des composés binaires a révélé une parfaite concordance de nos résultats avec les données théoriques et expérimentales. Concernant les alliages ternaires, nous avons montré que le paramètre cristallin varie presque linéairement ce qui est en accord avec la loi linéaire de Vegard, par contre le gap varie d'une manière non linéaire ce qui est traduit par un facteur de désordre, pour ce dernier nos résultats concordent avec ceux des autres travaux.

Liste des figures

<i>Chapitre I</i>		
<i>La figure</i>	<i>Le titre</i>	<i>La page</i>
Figure I-1	Structure cristalline de « Zinc-Blende »	05
Figure I-2	Structure cristalline «Wurtzite »	06
Figure I-3	Première Zone de Brillouin d'un réseau zinc-blende	07
Figure I-4	Représentation des bandes d'énergie	08
Figure I-5	Schéma simplifié la structure de bande d'un semi-conducteur	08
Figure I-6	Structure de bande d'énergie du : A-gap direct B-gap indirect	09

<i>Chapitre II</i>		
<i>LA figure</i>	<i>Le titre</i>	<i>La page</i>
Figure II-1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	27
Figure II-2	Représentation de potentiel Muffin-Tin « « MT»	29
Figure II-3	Algorithme de la méthode APW	31
Figure II-4	L'organigramme des programmes de code Wien2k	39

<i>Chapitre III</i>		
<i>LA figure</i>	<i>Le titre</i>	<i>La page</i>
Figure III-1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires BAs ; BP en utilisant les approximations LDA et GGA.	45
Figure III-2	Structure de bande de composé BAs en utilisant les approximations LDA et GGA.	47

Figure III-3	Structure de bande de composé BP en utilisant les approximations LDA et GGA.	47
Figure III-4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages BP25As75, BP50As50, BP75As25.	50
Figure III-5	Variation de paramètre a en fonction de composition x pour l'alliage BP_xAs_{1-x} .	51
Figure III-6	Variation de l'énergie du gap en fonction de composition x pour l'alliage BP_xAs_{1-x} .	53

Références bibliographiques :

[1] Dimitri galayko. Unité d'enseignement Elec-info, 2005.

[2] Fadi Aldeek. Université de Nancy, 2010.

Références bibliographiques :

[1]: ‘‘Etude des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs III-V à base de gallium’’, thèse de magister, Baghdadli Nawal, 2010, université de Tlemcen, Algérie.

[2]: K. BENATMANE, thèse de magister ‘‘Etude de lasers à base de semi-conducteurs III-V’’ université El-Hadj Lakhder-Batna (2011).

[3]: ‘‘Elaboration et physique des structures épitaxiales, hétérostructure III-V pour l’optoélectronique sur Si’’, centre nationale de la recherche scientifique UPR20.

[4,5]: Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 2 100 05654 9, Paris, 2001.

[6]: J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976) S.

[7]: S. Laval. Physique des semi-conducteurs III-V, école d’été d’optoélectronique (2012).

[8]: J. Zimmermann, thèse de doctorat d’état ‘‘Etude par la méthode Monte Carlo des phénomènes de transport électronique dans le silicium de type N régime stationnaires et non stationnaire, application à la simulation de composants submicroniques’’, université de l’île 1, (1980).

[9]: W.T. Anderson ‘‘simulation of semi-conductor failure mechanisms’’, Naval research Laboratory, Washington .D.C., 2.F raunhofer Institute, Freiburg, Germany (2003).

[10-11]: J.F. Geisz et D.J. Friedman, III-N-V semi-conductors for solar photovoltaic applications

[12]: C.W. Tu, III-N-V low-bandgap nitrides and their device applications, J. Phy. Condens. Matter.

[13]: G.S. Kinsey, D.W. Ghotthold, A.L. Holmes Jr. et J.C. Campbell, GaNAs resonant-cavity avalanche photodiode operating at 1.064 μm , Appl. Lett. 77, 1543 (2000).

Références bibliographiques

- [1] Chris G. Van de Walle and Richard M. Martin. Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system. *Phys. Rev. B*, 34(8) :5621–5634, Oct 1986. Doi : 10.1103/PhysRevB.34.5621.
- [2] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts i, ii, iii. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 :89, 111, 426, 1928.
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [4] P-Yves Prodhomme, Thèse de Doctorat “ Étude ab initio des alignements de bandes dans les empilements métal-oxyde-semiconducteur” l’Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2008).
- [5] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr // *J. App. Phys. Lett.* 84: 1650, 1998.
- [6] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, 23 :542, 1927.
- [7] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, *Phys. Status Solidi B* 215: 5, 1999.
- [8] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 :602, 1927.
- [9] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, 26 :376, 1930.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864–B871, Nov 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [11] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [12] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, (1927) 457.
- [13] D.R. Hartree, P.V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930) ; 62, (1930) 795. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, (1928) 89.

- [14] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, (1930) 795.
- [15] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930) 376.
- [16] E. Fermi, Z. Phys., 48, (1928) 73.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864, (1964) 136.
- [18] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A140 1133 (1965).
- [19] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. B 23, (1980) 5048.
- [20] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, (1981) 5048.
- [21] E. Fermi, Z. Phys., 48, (1928) 73.
- [22] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, (1971) 2064.
- [23] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, (1992) 13244.
- [24] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, (1992) 6671.
- [25] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.
- [26] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, (1986) 8800.
- [27] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [29] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, (1991) 1993.
- [30] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, (1992) 7451.
- [31] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, (1983) 697.
- [32] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, (1974) 1295.
- [33] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.

- [34,35] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27, (1970) 811.
- [36] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [37] R. Zeller, P. Lang, B. Drittler, and P. H. Dederichs, in application of multiple scattering theory to Materials Science, W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, and R. Weaver, MRS Symposia Proceedings No. 253, 357 (Materials Research Society, Pittsburgh 1992).
- [38] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975) 2041.
- [39] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [40] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, (1979) 661.
- [41] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.
- [42] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [43] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [44] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.
- [45] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [46] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15.
- [47] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, (2001) 195134.
- [48] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.

Références bibliographiques :

- [1] F.D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [2] Landolt-Börnstein, New Series, vol. 17, Pt. a, Springer-Verlag, Berlin, 1982 ; Landolt Börnstein, New Series, vol. 3, Madelung edition, Springer, Berlin, 1972.
- [3] W. Saslow, T. K. Bergstresser and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 16, 354 (1966).
- [4] E. O. Kane, Phys. Rev. 146, 558 (1966).
- [5] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50, 7279 (1994).
- [6] M.P. Surh, S.G. Louie, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 43 (1991) 9126.
- [7] H. Bross, R. Bader, Phys. Stat. Sol. b 191 (1995) 369.
- [8] M.P. Surh, S.G. Louie, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 43 (1991) 9126.
- [9] E. Knittle, R.M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, M.L. Cohen, Nature 337 (1989) 349.
- [10] L. Vegard, Z. Phys.5, (1921) 17.

Résumé :

Les semi-conducteurs (III-V) à base de Bore ; binaire tels que le BP, BA ternaire BP_xAs_{1-x} présentent des performances exceptionnelles lorsqu'ils sont utilisés dans des dispositifs optoélectroniques et d'autres applications dans le développement de nouvelles technologies. La bonne connaissance de leurs propriétés est indispensable. De nos jours, les méthodes de type ab initio se révèlent de plus en plus comme étant un outil de choix pour interpréter à l'échelle microscopique les observations expérimentales et guider efficacement le choix des expérimentales. Les propriétés structurales, électroniques sont calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode de pseudo potentiels et cela dans le cadre des approximations LDA et GGA. Les propriétés structurales ainsi que les propriétés électroniques (structure de bande) sont calculées. Les résultats obtenus par la simulation est en bon accord avec les résultats expérimentaux et les calculs théoriques disponibles.

Abstract :

Semiconductors (III-V) based on boron, Binary such as BP, BA ternary $As_1 G_xP-x$ have exceptional performance when used in optoelectronic devices and other applications in the development of new technologies. . good knowledge of their properties is indispensable. In our day the ab initio methods are proving more and more as a tool of choice for interpreted on a microscopic scale experimental observations and efficient guide the choice of experimental. The structural and electronic properties are based on the density functional theory (DFT) using the pseudo-potential method and that in the context of LDA and GGA approximations. The structural properties and electronic properties (band structure) are calculated. The results obtained by the simulation is in good agreement with the experimental results and theoretical calculations available.