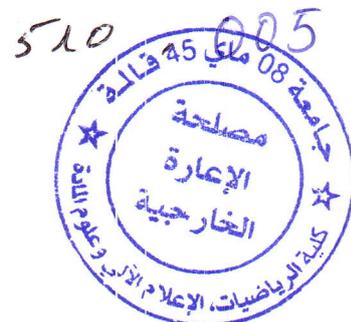


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 8 MAI 45 GUELMA



*Faculté de mathématiques et informatique et des sciences de la matière  
Département sciences de la matière*

*Mémoire*

*en vue de l'obtention du diplôme de Master en physique*

*Présenté par :*

*Hamici Selma*

Les Propriétés structurales et électroniques  
des composés à base des éléments des groupes  
IIIA et VA

*Sous la direction de*

*Dr.S. Djeroud*

2010/2011



# Remerciements

*Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent  
avec moi dans le  
bonheur et dans le pire.*

*Je tiens à remercier vivement «M<sup>me</sup>.Djeroud » maitre de  
conférences à l'université de Guelma d'avoir proposé, dirigé et suivi ce  
travail.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur B. Benneccer  
professeur à l'université de Guelma et Dr F.kalarasse d'avoir accepté  
d'examiner ce travail.*

*Je tiens également à remercier M<sup>er</sup>B.Belfarhi, Maître de  
conférences à l'université de Guelma, qui a bien voulu me faire  
l'honneur d'examiner ce travail et de présider le jury.*

*Ma gratitude à « Dr Lamia Kalarasse » que je considère comme ma  
grande sœur toute en lui souhaitant une bonne réussite dans sa  
carrière scientifique.*

*Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin,  
sans oublier tous les membres du laboratoire « LPG » pour leur aide  
tout au long de la réalisation de ce travail.*

## Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales et électroniques à base des éléments des groupes IIIA et VA cristallisant dans la structure zinc-blende (BN, AlP, GaAs, AlN, AlAs et GaN), par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémentée dans le code Wien2K.

Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA, pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC), pour calculer les propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité) bien que les propriétés électroniques (les structures de bandes, nature du gap et les densités d'états totales et partielles).

Les résultats obtenus montrent que la structure zinc-blende présente un gap direct au point  $\Gamma$  pour (GaAs, GaN) et un gap indirect  $\Gamma$ -X pour (BN, AlP, AlN et AlAs).

On a trouvé que le gap diminue lorsqu'on descend dans les colonnes des groupes III et V et ceci est dû certainement à l'augmentation du nombre atomique Z.

Nos résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales et les calculs théoriques.

## Abstract

The aim of this work is to study the structural, electronic database of elements groups of IIIA and VA crystallizing in zincblende structure (BN, AlP, GaAs, AlN, AlAs and GaN). By the method of linearized augmented plane wave (FP-Lapw), under the theory of density functional DFT, implemented in the code WIEN2k.

We used the local density approximation LDA for the term of the potential for exchange and correlation (XC), to calculate structural properties (no network, stiffness), although the electronic properties (band structures, nature of the gap and the total densities of states and partial).

The results show that zinc-blende structure has a direct gap at  $\Gamma$  point for (GaAs, GaN) and an indirect gap  $\Gamma$ -X (BN, AlP, AlN and AlAs).

It was found that when the gap down in the columns of groups III and V and this is certainly the increasing atomic number  $Z$ .

Our results obtained are in good agreement with experimental data and theoretical calculations.



***Sommaire***



# Sommaire

Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I      Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</b>	
Introduction.....	3
I.1.Equation de Schrödinger.....	3
I. 2. L'Hamiltonien total du cristal .....	3
I. 3 .L'approximation de Born – Oppenheimer.....	4
I. 4 .L'approximation de Hartree-Fock.....	5
I. 5. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....	7
I.5.1.Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	7
I.5.2. Les équations de Kohn- Sham .....	8
I. 6. L'Approximation de la Densité locale (LDA) .....	9
I. 7.L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	10
I. 8 Solution de l'équation de Kohn et Sham .....	10
I.9. L'auto-cohérence dans les calculs.....	11
<b>Chapitre II    Méthodes de calcul des structures de bandes électroniques</b>	
Introduction.....	13
II.1. Méthodes de calcul élémentaires.....	14
II.1.1. Méthode de calcul des électrons libres.....	14
II.1.2. Méthode des électrons presque libres (N.F.E.M).....	14
II.2. Méthodes de calcul avancées.....	15
II.2.1 La méthode des liaisons fortes (L.C.A.O).....	15
II.3.Méthodes des ondes planes.....	16
II.3.1.Méthode des ondes planes orthogonalisées.....	16
II.3.2. La méthode des pseudopotentiels.....	17
II.4.Autres méthodes.....	18
II.4.1.Méthode cellulaire.....	18
II.4.2.Méthode des ondes planes augmentées.....	18



## Chapitre III      la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Introduction .....	20
III.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	21
III.2. La méthode de ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	23
III.2.1. Les bases de la méthode (FP-LAPW) .....	23
III.3. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ .....	24
III.4. Constructions des fonctions radiales .....	24
III.4.1. Les fonctions radiales non relativistes .....	25
III.4.2. Les fonctions radiales relativistes .....	26
III.5. Résolution de l'équation de Poisson .....	28
III.6. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) .....	29
III.6.1. Les fenêtres d'énergie multiples .....	29
III.6.2. Développement en orbitale locale .....	30
III.7. Traitement des effets de spin-orbite .....	30
III.8. Wien2k .....	31

## Chapitre IV      Résultats et discussion

IV.1. Détails de calculs .....	34
IV.1.1 Test de convergence .....	37
IV.2. Propriétés structurale .....	46
IV.3. Les propriétés électroniques .....	52
IV.3.1. Structure de bandes d'énergie .....	52
IV.4. La densité d'états (DOS) .....	58
V. Conclusion générale .....	67

## Références.



## *Liste des figures*

Figures	Titres	pages
Fig. I.1	Diagramme Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	12
Fig. II. 1	Synthèse d'une onde plane orthogonalisée : (a) Onde plane (b) Fonction d'onde du cœur atomique. (c) Onde plane orthogonalisée	17
Fig.III. 1	Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.	20
Fig.III. 2	Potentiel « Muffin-Tin » (MT)	21
Fig.III. 3	Les fenêtres d'énergie multiple	30
Fig .III.4	La structure du programme Wien2k	33
Fig. IV. 1	Structure zinc-blende	35
Fig. IV.2	La variation de l'énergie totale en fonction de NKpt de BN	37
Fig. IV. 3	La variation de l'énergie totale en fonction de NKpt de AlP	38
Fig. IV. 4	La variation de l'énergie totale en fonction de NKpt de GaAs	38
Fig. IV.5	La variation de l'énergie totale en fonction de NKpt de AlN	39
Fig. IV.6	La variation de l'énergie totale en fonction de NKpt de AlAs	40
Fig. IV.7	La variation de l'énergie totale en fonction de NKpt de GaN	40
Fig. IV.8	La variation de l'énergie totale en fonction de Rkmax de BN	42
Fig. IV.9	La variation de l'énergie totale en fonction de RKmax de AlP	43
Fig. IV.10	La variation de l'énergie totale en fonction de RKmax de GaAs	43
Fig. IV .11	La variation de l'énergie totale en fonction de RKmax de AlN	44



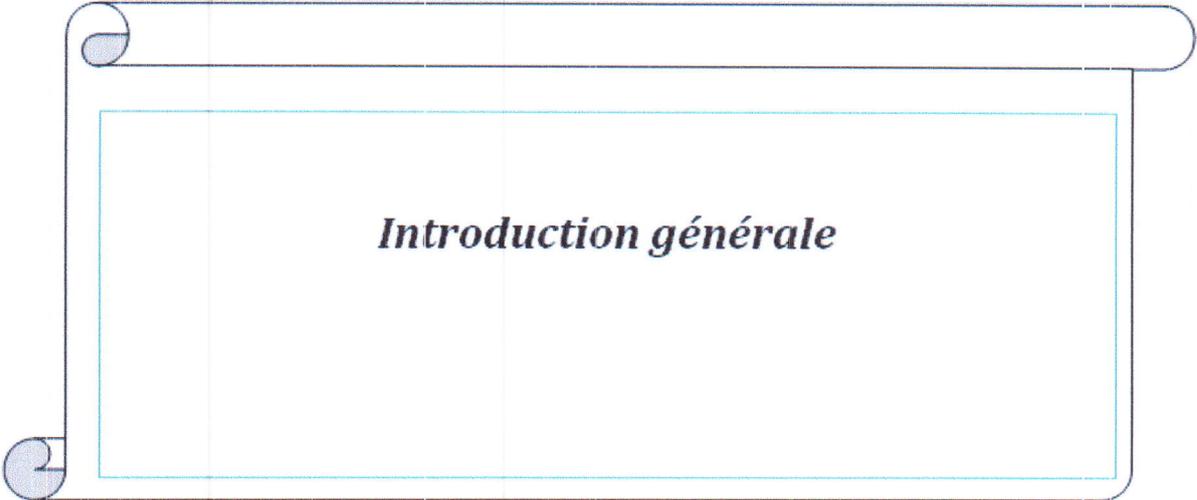
Fig. IV.12.	La variation de l'énergie totale en fonction de RKmax de AlAs	44
Fig. IV.13	La variation de l'énergie totale en fonction de RKmax de GaN	45
Fig. IV.14.	Variation de l'énergie totale de BN (Zinc blende) en fonction du volume	47
Fig. IV.15	Variation de l'énergie totale de AlP (Zinc blende) en fonction du volume	47
Fig. IV.16	Variation de l'énergie totale de GaAs (Zinc blende) en fonction	48
Fig. IV.17	Variation de l'énergie totale de AlN (Zinc blende) en fonction	48
Fig. IV.18	Variation de l'énergie totale de AlAs (Zinc blende) en fonction du volume	49
Fig. IV.19	Variation de l'énergie totale de GaN (Zinc blende) en fonction du volume	49
Fig. IV.20	La structure de bandes de BN gap indirecte en phase zinc blende	52
Fig. IV.21	La structure de bandes de AlP gap indirect en phase zinc blende	53
Fig. IV.22	La structure de bandes de GaAs gap indirecte en phase zinc blende	53
Fig. IV.23	La structure de bandes de AlN gap indirecte en phase zinc blende	54
Fig. IV.24	La structure de bandes de AlAs gap indirecte en phase zinc blende	54
Fig. IV.25	La structure de bandes de GaN gap directe en phase zinc blende.	55
Fig. IV.26	Densité d'états (DOS) totale de BN (Zinc blende)	58
Fig. IV.27	Densité d'états (DOS) partielle de BN (Zinc blende).	59
Fig. IV.28	Densité d'états (DOS) totale de AlP (Zinc blende)	60
Fig. IV.29	Densité d'états (DOS) partielle de AlP (Zinc blende)	61
Fig. IV.30	Densité d'états (DOS) totale de GaAs (Zinc blende)	62



Fig. IV. 31	Densité d'états (DOS) partielle de GaAs (Zinc blende)	63
Fig. IV. 32	Densité d'états (DOS) totale de AlN (Zinc blende)	64
Fig. IV 33	Densité d'états (DOS) totale de AlAs (Zinc blende)	65
Fig. IV. 34	Densité d'états (DOS) totale de GaN (Zinc blende)	66

*Liste des tableaux*

Tableaux	Titres	Pages
IV.1	Paramètres constitutif de BN,AlP,AlN ,AlAs et GaN utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LAPW (1 u.a. =0.529177 Å et Ry= 13.605814eV).	41
IV.2	le Paramètre du réseau a (Å <sup>o</sup> ), module de compressibilité B et sa dérivée B'.	50
IV.3	L'erreur relative de paramètre du réseau.	51
IV.4	Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase zinc blende calculées avec la LDA aux points spéciaux .	56
IV.5	Différents niveaux énergétique et paramètre de réseaux.	57



*Introduction générale*



# *Introduction générale*

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. [1]

Vu l'épanouissement de la technologie, de l'information et les besoins de l'industrie, les composés semi-conducteurs III-V cristallisant dans la structure Zinc blende ont été un sujet de spéculation et extrapolation, en particulier à cause de leurs applications potentielles dans la réalisation et le développement des dispositifs optiques et optoélectroniques. [2]

Pour comprendre les différentes propriétés des solides, il est nécessaire d'étudier le comportement des électrons dans ces derniers, et ceci est en lien direct avec les méthodes de calcul qu'on classe en trois groupes : Les méthodes empiriques, semi-empiriques et enfin celles dites ab-initio, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,... des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables au laboratoire.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. [3,4]

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-LAPW (full potential -Linearized augmented plane wave) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette thèse a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales et



électroniques des composés à base des éléments des groupes IIIA et VA, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Nous avons étudié, en particulier les composés binaires BN, AlP, GaAs, AlN, AlAs et GaN de la famille des semi-conducteurs III-V se cristallisant dans la structure zinc-blende.

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

La première partie est consacrée aux fondements théoriques, elle est composée de trois chapitres. Le premier est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le deuxième présente quelques méthodes de calcul des structures de bandes électroniques et le troisième, chapitre est consacré à la méthode de FP-LAPW (full potentiel Linearized augmented plane wave) que nous avons utilisée afin de calculer la structure de bandes électroniques.

La deuxième partie résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature. Dans cette partie, on trouve l'étude des propriétés structurales des composés BN, AlP, GaAs, AlN, AlAs et GaN et le calcul des propriétés électroniques de ces matériaux. Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale résumant nos résultats les plus saillants.



### *Bibliographie*

- [1] H.Mathiew, Phisique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Ed. Masson (1998).
- [2] G.j.ackland, rep.prog.phys. 64 (2001) 483 and references cited therein.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [4] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

*Chapitre I*

*Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*



## I. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### Introduction

Les propriétés physiques d'un solide sont extrêmement liées au comportement des électrons qui le constituent. Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et des propriétés des matériaux, le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec les approximations LDA et GGA a joué un rôle très important dans la physique de la matière condensée. [4]

### I.1. Equation de Schrödinger

Un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions. La résolution de l'équation de Schrödinger caractérisant ce système permettrait de décrire ses propriétés quantiques et elle est donnée par : [1]

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Où  $E$  : est l'énergie totale du système et  $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$  est la fonction d'onde, et  $H$  est l'Hamiltonien de ce système, pour un système ayant  $N$  noyaux et  $n$  électrons.

### I.2. L'Hamiltonien total du cristal

L'étude des structures de bandes permet d'interpréter plusieurs phénomènes physiques, qui se déroulent dans les corps solides. Dans ces corps, cette structure peut être obtenue en tenant compte de toutes les interactions existant entre les noyaux et les électrons. Les résolutions des équations générales sont impossibles, mais on peut toujours adopter des modèles simplifiés pour pouvoir obtenir des solutions approchées. [1]

L'Hamiltonien total est défini par :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (I.2)$$

$T_e$  représente l'énergie cinétique des électrons.



$T_n$  l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{ee}$  l'énergie d'attraction électron – électron.

$V_{en}$  l'énergie d'attraction électron – noyau.

$V_{nn}$  l'énergie d'attraction noyau – noyau.

L'Hamiltonien s'écrit

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{ij}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_i^N \frac{Z_k Z_i}{4\pi\epsilon R_{kl}} \quad (I.3)$$

Où :  $m$  : est La masse de l'électron.

$\vec{r}_{ij}$  : est la distance entre l'électron  $i$  et l'électron  $j$ .

$\overline{M}_k$  : est la masse du noyau.

$R_{kl}$  : est la distance entre les centres des noyaux  $k$  et  $l$

$Z_k, Z_l$  : Les nombres atomiques des noyaux  $k$  et  $l$

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 :

### I.3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born Oppenheimer appelée aussi approximation adiabatique est la première des approximations utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger, du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ils s'adaptent instantanément aux déplacements des premiers. Les noyaux apparaissent donc comme immobiles aux yeux des électrons. [4]. Cette approximation conduit à une fonction d'onde électronique qui ne dépend des coordonnées des noyaux que paramétriquement. Leur comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible



déplacement. Donc, nous pouvons éliminer le terme  $T_N$ , et nous considérons que  $U_{NN}$  est constante. Ce qui permet de mettre : [2]

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{en} \quad (I.4)$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation de Schrödinger reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème. [3]

#### I.4. L'approximation de Hartree – Fock

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens décrivant un seul électron. [4,5]

$$H = \sum_i H_i \quad (I.5)$$

$$\text{Où} \quad H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + v_i(r_i) \quad (I.6)$$

Tel que

$$U_i(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (I.7)$$

L'énergie potentielle de l'électron  $i$  dans les champs de tous les noyaux  $k$ .

$$v(\vec{r}_i) = 1/2 \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.8)$$

C'est le champ effectif de Hartree.



❖ Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_h(\vec{r}) + V_n(\vec{r})$$

$V_h$  Le potentiel de Hartree.

$V_n$  Le potentiel d'interaction électron- tous autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve

$$-1/2 \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.9)$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n) \quad (I.10)$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (I.11)$$

L'équation (I.10) est bien une solution de l'équation (I.9) mais ne respecte pas *le principe De Pauli*. L'approximation de «Hartree-Fock » a été introduite pour prendre en compte Le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La différence entre L'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation. L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la Fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_a, \vec{r}_b \dots \vec{r}_n) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_b, \vec{r}_a \dots \vec{r}_n)$$

$\Psi$  Doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{bmatrix} \quad (I.12)$$



## I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [6] et de Fermi [7]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dits de Hohenberg et Kohn. [9]

### I.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de *Hohenberg* et *Kohn* [8] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit :

#### **Théorème 01**

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  donnée. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

#### **Théorème 02**

La valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité. [9] L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle. [2]

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho_0] \quad (\text{I.13})$$



### 1.5.2. Les équations de Kohn- Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques  $\Psi_i$  qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [10] :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.14)$$

$\Psi_i(\vec{r})$ : la fonction d'onde de l'électron  $i$

$V(\vec{r})_{ion}$  : représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$  : représente le terme de *HARTREE* donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (I.15)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange corrélation par rapport à la densité :  $E_{xc}$

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

Donc les équations de *KOHN-SHAM* peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\Psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.17)$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (I.18)$$

Les orbitales des K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (I.19)$$

$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$  sont les fonctions de base.

$C_{ij}$  : sont les coefficients de base.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la



matrice Hamiltonienne  $H$  et de chevauchement  $S$  sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \Phi \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (I.20)$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de **Kohn-Sham** deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

### I.6. Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*), Pour approximer la fonctionnelle de la densité  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , **Kohn** et **Sham** proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [11], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (I.21)$$

Où  $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho$ .

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I.22)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int \epsilon_{xc}(\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \quad (I.23)$$



Ou  $\epsilon_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow (r)\rho \downarrow)$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

### I.7. La méthode des gradients généralisés (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie  $E_{xc}$  est en fonction de la densité d'électron et de son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$ .

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon^{hom}_{xc}(\rho(r)\nabla\rho(\vec{r})) dr^3 \quad (I.24)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [12,13].

### I.8. Solution de l'équation de Kohn et Sham

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de **Kohn** et **Sham** :

$$H_{sp}\Phi_i(r) = \epsilon_i\Phi_i(r) \quad (I.25)$$

Tel que :  $H_{sp} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right]$  et l'hamiltonien de **kohn** et **Sham** Pour une seule particule (single particle).

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right] \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad (I.26)$$

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de **Kohn** et **Sham**. Plusieurs choix de la représentation sont faits pour minimiser le coût de calcul en termes de temps en maintenant suffisamment la précision.



### I.9. L'auto-cohérence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la I.Fig. 1.

On commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la premier étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante : [14]

$$\rho_n^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.27)$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération

$\alpha$  un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

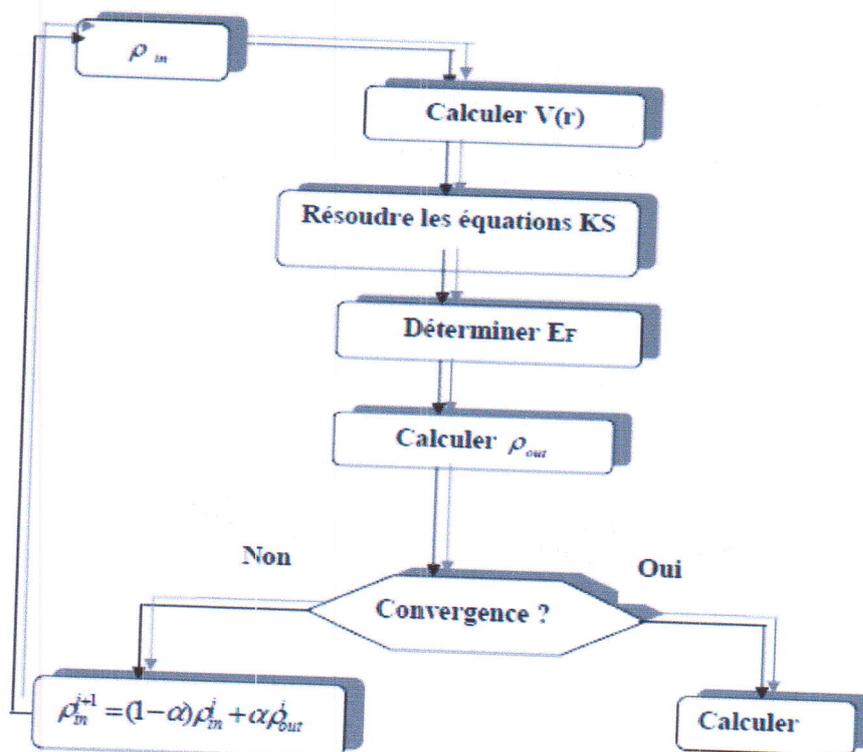


Fig. I.1. Diagramme Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).



## *Bibliographie*

- [1] E. Schrodinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Phys. Rev.* vol. 28, 1926, p. 1049-1070.
- [2] Mémoire de magister université de m'sila par *kouriche athmane*, 2006.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [4] Mémoire université de m'sila de magister par *mezrag fadila*, 2003.
- [5] S.J. Lee, T.S. Kwon, K. Nahm, C.K. Kim, *J. Phys. Condens. Matter* 2 (1990) 3253.
- [6] Mémoire de magistère, université Mohamed Boudiaf de m'sila, *Baraka Fatiha*, 2004.
- [6] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23, 542 (1927).
- [7] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [9] Mémoire université de m'sila de magister par *zerarga fares*, 2008.
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133, 140 (1965).
- [11] L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* 145 (1966) 561.
- [12] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [13] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [14] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction Belgium August 6, 2004.*

*Chapitre II*

*Méthodes de calcul des structures de bandes  
électroniques*



## II. Méthodes de calcul des structures de bandes électroniques

### Introduction

Pour comprendre les différentes propriétés des solides, il est nécessaire d'étudier le comportement des électrons dans ces derniers, et ceci est en lien direct avec les méthodes de calcul qu'on classe en trois groupes :

Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux, semi-empirique pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales. Et enfin celles dites *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Les études *ab-initio* menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en le comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes *ab-initio* [1] la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est semblable à la méthode APW avec tous les avantages de la méthode OPW pour traiter les semi-conducteurs. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

Dans ce chapitre, on expose d'une manière générale les différentes méthodes de calcul des structures de bandes.



## II.1. Méthodes de calcul élémentaires

### II.1.1. Méthode de calcul des électrons libres

Ce modèle fut l'œuvre par Sommerfeld [2] qui constitue le point de départ de la Physique de l'état solide. Pour ce modèle, le potentiel d'interaction, dans l'équation de Schrödinger, est nul. Car cet électron ne perçoit aucune influence de la part des autres électrons environnants.

On peut dire que lorsque l'électron est libre, tous les niveaux d'énergie lui sont permis. Ces niveaux forment une bande continue.

Dans ce modèle, les électrons les moins liés aux atomes du métal se déplacent librement dans tout le volume. Dans cette approximation, on néglige les interactions entre les électrons de conduction et les cations : tous les calculs sont faits avec l'hypothèse où les électrons de conduction sont libres de se déplacer n'importe où dans le cristal. L'énergie totale ne comprend que l'énergie cinétique, l'énergie potentielle est négligée. L'étude du modèle de Sommerfeld [3] permet d'écrire l'équation de Schrödinger d'une particule sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi = E \Psi \quad (\text{II.1})$$

Le Modèle des électrons libres est cependant incapable d'expliquer pourquoi certains Solides sont des semi-conducteurs ou des isolants. C'est l'un de ses plus grands défauts.

### II.1.2. Méthode des électrons presque libres (N.F.E.M)

Ce Modèle donne de bons résultats, pour les métaux dont les cœurs ioniques ne sont pas en contact [4]. Pour les métaux nobles dont les cœurs se touchent, un autre modèle est nécessaire.

Dans le modèle, des électrons presque libres, les électrons de valence qui forment le gaz D'électrons de conduction vont donc baigner dans un potentiel périodique cristallin très faible. Dans ce cas, on considère le champ périodique comme une perturbation.



Dans la méthode des électrons presque libre, l'énergie d'interaction de l'électron avec le champ périodique du réseau cristallin est considérée beaucoup plus faible que l'énergie cinétique de l'électron et que l'influence du potentiel cristallin est analogue à une perturbation périodique

$$H=E+V(r) \tag{II.2}$$

Avec  $v(r) = w(r)$  : perturbation

## II.2. Méthodes de calcul avancées

### II.2.1 La méthode des liaisons fortes (L.C.A.O)

La méthode L.C.A.O (Linear Combination of Atomic Orbitals) est basée sur la méthode des liaisons fortes. Dans cette approximation, le potentiel reste un terme important devant l'énergie cinétique des électrons et peut être décrit comme une somme de potentiels atomiques. [4]

Cette méthode donne de bons résultats lorsque les orbitales atomiques sont localisées autour des noyaux et changent peu lorsque les noyaux sont rapprochés pour constituer le cristal. Ceci est vrai pour les états du cœur de l'atome mais l'est beaucoup moins pour les électrons de valence. En outre, en ce qui concerne les états de valence la méthode est mieux adaptée au calcul des états associés aux combinaisons liantes, c'est-à-dire à la bande de valence, qu'aux états résultant des combinaisons antiliantes, c'est-à-dire à la bande de conduction. [5]

L'hamiltonien total du cristal peut être approximé à l'hamiltonien de l'atome isolé.

$$H=H_a = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_a(r) \tag{II.3}$$

$V_a(r)$  : l'énergie potentielle de l'électron lié à l'atome considéré.

En résumé, cette méthode est bien adaptée au calcul des bandes profondes étroites, résultant de l'élargissement des états du cœur, un peu moins adaptée au calcul de la bande de valence et peu recommandée au calcul de la bande de conduction.



### II.3.Méthodes des ondes planes:

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisées et celle des ondes planes augmentées.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger  $\Psi = E\Psi$  en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par Bloch.

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{II.4})$$

Pour le calcul de la relation de dispersion  $E_n(\mathbf{k})$  on fait appel à l'équation séculaire où la connaissance de l'expression décrivant le potentiel cristallin est nécessaire. D'autre part, ce calcul exige que le nombre d'ondes planes utilisées soit suffisamment grand ce qui rend la tâche difficile, d'où on obtient une faible convergence. [6]

#### II.3.1.Méthode des ondes planes orthogonalisées

La méthode LCAO procède de l'idée que les états électroniques dans le cristal sont essentiellement des états atomiques, plus au moins perturbés par la nature périodique du cristal.

La méthode OPW (Orthogonalized Plane Waves) procède de l'idée diamétralement opposée, que les états électroniques dans le cristal sont essentiellement les états dans l'électron libre, plus ou moins perturbés par la nature périodique du cristal les fonctions d'onde des électrons  $\psi$  dans le cristal sont alors développées sur la base des fonctions d'ondes des électrons libre, c'est à dire d'ondes planes. Il en résulte que le domaine de validité de cette méthode est complémentaire du domaine de validité que celle de LCAO. Cette méthode est adaptée à l'étude de la bande de conduction, un peu moins à celle de la bande de valence et pas du tout à celles des états du cœur.

La méthode des ondes planes orthogonalisées a été proposée par Herring en 1940 [7]. Depuis sa formulation, elle est devenue une des méthodes les plus utilisées pour



le calcul des structures de bandes. La figure (II-1) montre la synthèse d'une onde plane orthogonalisée

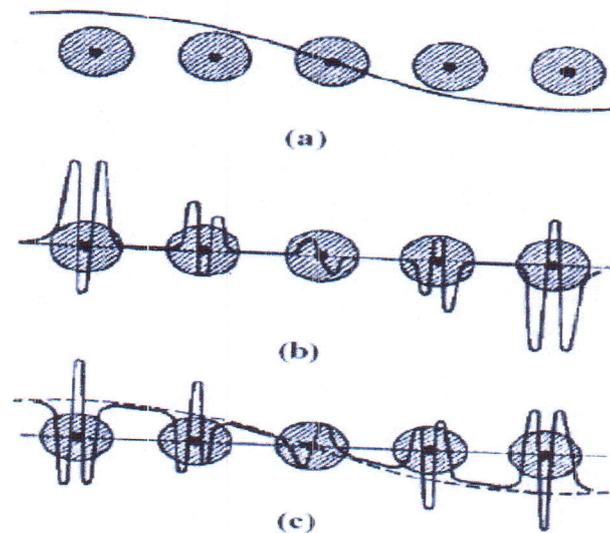


Fig. II. 1. Synthèse d'une onde plane orthogonalisée :  
 (a) Onde plane.  
 (b) Fonction d'onde du cœur atomique.  
 (c) Onde plane orthogonalisée.

### II.3.2. La méthode des pseudopotentiels

La méthode pseudopotentielle comme la méthode OPW utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et de conduction avec les états de cœur, mais l'effet de l'orthogonalité est inclus dans le potentiel sous la forme d'un potentiel équivalent appelé pseudopotentiel.

Philips Kleinman [9] a démontré, avec son théorème d'annulation, que les électrons de valence présentent expérimentalement un potentiel répulsif lorsqu'ils sont proches du cœur ionique. Ce potentiel répulsif agit pour retenir les électrons de valence en dehors du cœur, où en d'autres termes, les fonctions d'ondes des électrons sont contraintes à être orthogonalisées aux états du cœur.

Une fois le potentiel répulsif sommé avec le potentiel attractif des électrons du cœur, ceci engendre un potentiel très faible



## II.4. Autres méthodes

Les méthodes précédentes consistent à développer les fonctions d'onde du cristal sur une base complète de fonction de type fonctions de Bloch et à calculer les coefficients du développement en écrivant que la fonction d'onde doit satisfaire à l'équation de Schrödinger

Un autre type de méthode consiste à développer les états du cristal sur une base complète de fonctions solutions de l'équation de Schrödinger dans la cellule unité du cristal. On calcule alors les coefficients du développement en écrivant que la fonction d'onde du cristal satisfait à des conditions aux limites appropriées Parmi ces méthodes on cite la méthode cellulaire et la méthode des ondes planes augmentées.

### II.4.1. Méthode cellulaire

Dans le modèle de l'électron presque libre, la détermination de l'état fondamental est d'une grande importance. Pour ce faire Wigner et Seitz [8], les premiers qui ont développés cette méthode en 1933, cette méthode consiste à diviser la maille élémentaire en cellules contenant un seul atome. Le potentiel dans chaque cellule a alors une symétrie sphérique ce qui permet de calculer simplement les fonctions de base en séparant la partie radiale des harmoniques sphériques. La difficulté de la méthode réside essentiellement dans la maîtrise des conditions aux limites.

### II.4.2. Méthode des ondes planes augmentées

La méthode APW (Augmented Plane Waves) a été imaginée pour palier au problème des conditions aux limites inhérentes de la méthode cellulaire. Le potentiel cristallin est supposé sphérique à l'intérieur de sphères de rayons  $r_b$  entourant les atomes, et constant à l'extérieur de ces sphères, on le représente sous une forme appelée "muffin tin" nid d'abeille

Les fonctions d'ondes sont développées en ondes sphériques dans les régions où le potentiel est de type atomique et en ondes planes dans les régions où le potentiel est constant. Ces fonctions d'ondes sont appelées des ondes augmentées. Elles sont continues en  $r = r_b$  [10], et ne présentent de ce fait aucun problème aux limites contrairement aux méthodes LCAO et OPW qui font appel à des techniques



relativement simples, la diagonalisation de matrices à coefficients constants. La méthode APW nécessite des techniques numériques sophistiquées et par suite des machines plus performantes, une variante de cette méthode consiste à utiliser le formalisme de Green et aussi la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

Cette dernière méthode, utilisée dans nos calculs, sera mieux détaillée dans le chapitre suivant.



## *Bibliographie*

- [1] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems, Springer-Verlag, (1986).
- [2] S. Drablia, Thèse de Magistère, Université de Annaba, (2001)
- [3] A. Sommerfeld, Z. Phys. 47, 1 (1928).
- [4] C. Kittel, « Quantum theory of solids », Wiley, N. Y. (1963).
- [5] J. C. Slater Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [6] M. M. Saffren and J. C. Slater, Phys. Rev. 92, 1126(1953).
- [7] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169(1940).
- [8] E. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804(1933).  
E. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 46, 509(1934).
- [9] B.J. Austin, V. Heine and L.I. Shen, Phys. Rev. 127, 2765 (1998).
- [10] S. Bouneb, Thèse de Magistère, université de Constantine, Algérie (2002) and références cited there .



### III.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

#### Introduction

En 1937, Slater [1] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [2], cette méthode devient la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans Fig.III. 2 et Fig.III. 3. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon  $[U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)]$ , et assumé constant à l'extérieur  $r[U(\vec{r}) = U_0]$ . Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que  $U_0$  soit nulle  $[U_0 = 0]$ . Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r), & r \leq r_0 \\ 0, & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Avec  $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW)

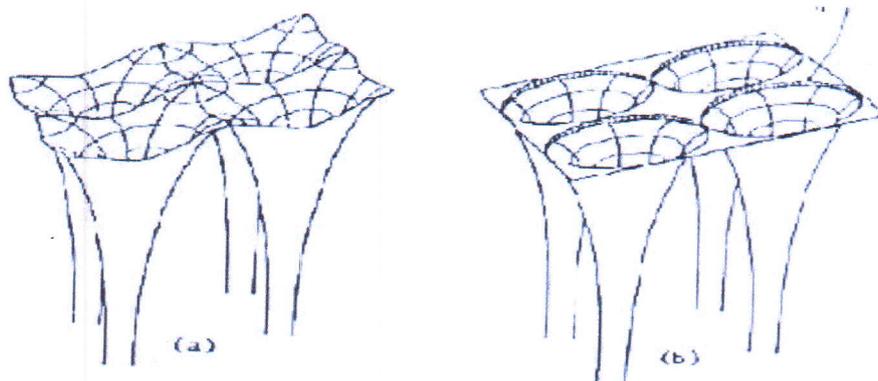


Fig.III. 1. Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:  
(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.



### III.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir Fig.III. 2): région de cœur et région interstitielle ; La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}}, & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r), & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$ : Les harmoniques sphériques.

$C_G$ : Coefficients de développement.

$U_l(r)$  : La solution régulière de l'équation suivante : [3]

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.3})$$

Ou  $E_l$  : paramètre d'énergie.

$V(r)$  : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère

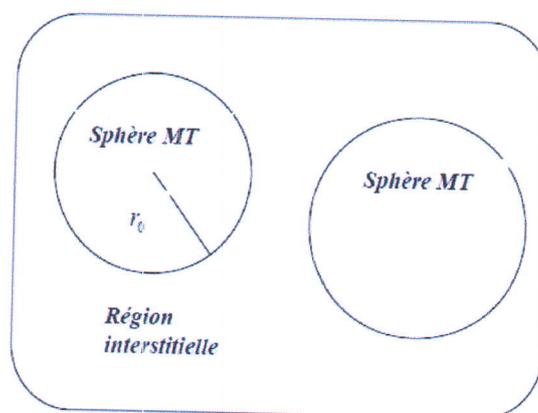


Fig.III. 2. Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [1]. Comme



La montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.4})$$

$U_1U_2$  Sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre  $E$ .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  Doivent être développés en fonction des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [3], nous trouvons que

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{2/2} U_l(r_1)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.5})$$

$J_l$  : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et  $r$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie  $E_l$  des coefficients variationnels dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie  $E_l$ . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_l$  égale à la bande d'énergie indic par  $G$ . Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne Peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction  $U_l(r)$  qui apparaît dans l'équation (III.4) est dépendante de  $E_l$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et Les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la Méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [2], ainsi que celui de Koelling et Abrman [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r_1)$  de leurs dérivées  $U'(r)$  par rapport à l'énergie.



### III.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région Interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

#### III.2.1. Les bases de (FP-LAPW)

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r) Y_{lm}^*(\mathbf{r})$  et leurs dérivés  $U_l'(r) Y_{lm}^*(\mathbf{r})$  par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction  $U_l'(r) Y_{lm}^*(\mathbf{r})$  Doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l'(r) = r U_l(r) \quad (\text{III.6})$$

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{3/2}} \sum_G C e^{i(\vec{G} + \vec{k})\vec{r}} & , r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)) Y_{lm}(r) & , r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Où  $A_{lm}$  : Sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$ .

$B_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l'$ .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles Comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage De  $E_l$  [16] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l) U_l'(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.8})$$

Avec  $O((E - E_l)^2)$  dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de  $O((E - E_l)^2)$  Et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $O((E - E_l)^4)$ . Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul  $E_l$ . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.



#### **III.3. Les rôles des énergies de linéarisation $El$**

Nous avons cité déjà avant que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de  $O((E - El)^2)$  et dans les bandes d'énergie de l'ordre de  $O(E - El)^4$ , ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre  $El$  près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre  $El$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $El$  et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du Cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terre rares, récemment les métaux de transitions et les actinides. Comme mentionné, les fonctions augmentées  $U_l(r_1) Y_{lm}^*(\mathbf{r})$  et  $U'(r) Y_{lm}^*(\mathbf{r})$  et sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où Les états du cœur ne posséderaient pas le même  $l$ .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont Sensibles aux choix de  $El$ . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre D'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement Localisées dans la sphère, et ont un caractère  $l$  de l'état de cœur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $El$  égale à l'énergie de l'état du cœur.

#### **III.4. Constructions des fonctions radiales**

Dans la méthode (FP-LAPW) Les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales  $U_l(r_1) Y_{lm}^*(\mathbf{r})$  et leurs dérivées  $U'(r) Y_{lm}^*(\mathbf{r})$  sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

1-les fonctions radiales  $U_l(r_1) Y_{lm}^*(\mathbf{r})$  et leurs dérivées  $U'(r) Y_{lm}^*(\mathbf{r})$ .



2- les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfient aux conditions aux limites. La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure  $l_{max}$  de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes,  $G_{max}$ . Ceci peut être réalisé en notant que  $l_{max}$  permet une représentation des fonctions avec un nœud maximum de  $2l_{max}$  le long du grand cercle autour de la sphère.

En réalisant ceci, on suggère un critère  $R_{\alpha} G_{max} = l_{max}$  qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergente pour  $R_{\alpha} G_{max}$  dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de  $l_{max} \approx 10$ .

#### II.4.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe  $El$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (III.9)$$

Où  $V(r)$  : est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie  $U'(r)$  d'après [26] est

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (III.10)$$

L'orthogonalisation de  $U_l'(r)$  et de  $U_l(r)$  d'après [26] est donné :

$$\int_0^{R_a} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (III.11)$$

Avec le choix de la norme  $\|U_l'\|$  permet l'indication de rang pour le quel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\|U_l'\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (III.12)$$

Où  $E_l$  est le paramètre d'énergie et  $E$  l'énergie des bandes.

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

1- on divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée Séparément.

2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la



Méthode quadratique).

3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée Par Goedecker [5].

### III.4.2. Les fonctions radiales relativistes

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de L'effet relativiste.

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour Introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II-9) et (II.10) par les équations de Dirac Et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [6] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbite Roskey, Wood et Boring Tekeda, Macdonald et Al).

Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\Psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{III.13})$$

$k$  ; le nombre quantique relativiste.

$\chi_{kv}$  : est le spin-orbit à deux composants et les coordonnées radiales a été supprimé.

Koelling et Harmon [5] utilisent une nouvelle fonction :

$$\Phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{III.14})$$

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{III.15})$$

$g'$  : Est la dérivée radiale de  $g$ :

$m$  : est la masse.

$C$  : est la vitesse de la lumière dans le vide.

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle  $lm$  [3] s'écrit comme suit :

$$\Phi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( -g'_l + \frac{1}{r} + g_l \sigma \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{III.16})$$



Où  $\chi_S$  : est le spinor non relativiste.

Définissant et  $p_l r g_l$  et  $Q_l = r C \Phi_l$  l'équation séculaire relativiste devient

$$p'_l = 2MCQ + \frac{1}{2} p_l \quad (\text{III.17})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{2} Q + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] p_l \quad (\text{III.18})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{r} = C \frac{1}{\left(\frac{2Z}{c}\right)} \left[ l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{c}\right)^{1/2} - 1 \right] \quad (\text{III.19})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme  $-\left(\frac{v'}{4M^2c^2}\right)(k+1)p_l$  ( au membre droit de l'équation (II.15)). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste.

$$\dot{p}'_l = 2(\dot{M}Q_l + \dot{M}Q'_l) + \frac{1}{r} \dot{p}_l \quad (\text{III.20})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{p}_l - \left[ \frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{III.21})$$

Les composantes  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions  $P_l$  et  $Q_l$  et  $\Phi_l$ . Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, Par exemple). Ainsi  $U_l^2$  la quantité est remplacée dans l'équation (III.12) de normalisation par Le terme  $g^2 + f^2$ .



### III.5. Résolution de l'équation de Poisson

Dans l'équation de Kohn et Sham. Le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien

On a :

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{III.22})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [34] et Weinert [7] ont proposé une méthode de résolution dite " pseudo-charge", elle est essentiellement basé sur les deux observations suivantes.

1. la densité de charge est continuée et varie lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varie rapidement dans la région de cœur.
2. Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des Charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme Suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{III.23})$$

Le développement de la fonction  $j_l$  de Bessel permet de calculer les ondes planes  $e^{i\vec{G}\vec{r}}$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{j_{l+1}(\vec{G}R)}{\vec{G}R} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|\vec{G}||\vec{r}-\vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r}-\vec{r}_\alpha) \quad (\text{III.25})$$

Où  $r$  : est la coordonnée radiale.

$\vec{r}_\alpha$ : est la position de la sphère  $\alpha$ .



Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{III.26})$$

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{pw}(r) K_v(r) \quad (\text{III.27})$$

Où :  $V_{pw}$  Le potentiel interstitiel

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{III.28})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[ \frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r'}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{III.29})$$

Où  $\rho_v(r')$  : sont les parties radiales de la densité de charge.

### III.6. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation  $E_l$  est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de  $E_l$ , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales

#### III.6.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [10]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la III. Fig.3.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l(r_1)$  et  $U'(r)$  sont



orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface De la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y A la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

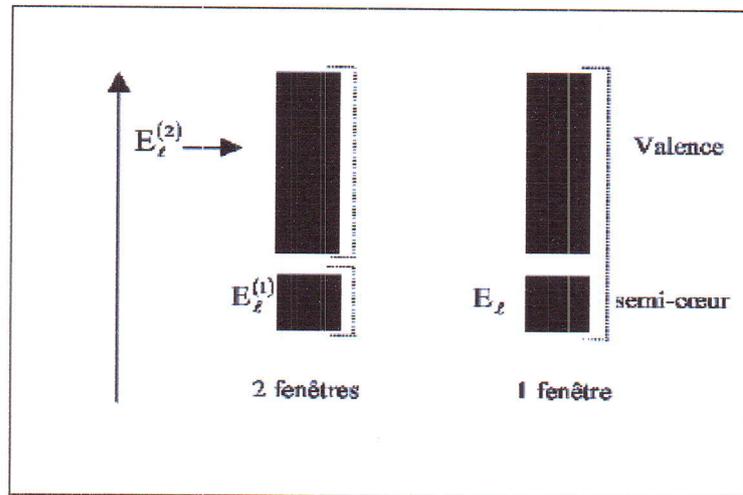


Fig.III. 3. Les fenêtres d'énergie multiple

### III.6.2. Développement en orbitale locale

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda, Perta, smrka, Shaughnessy et Singh proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante :

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,1})]Y_{lm}(r) \quad (\text{III.30})$$

Où :  $C_{lm}$  sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ .

### III.7. Traitement des effets de spin-orbite

Dans l'étude non relativiste le terme spin-orbite est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme Suit :



$$\begin{aligned} \langle \Phi_G^\sigma | H^{so} | \Phi_{G4}^\sigma \rangle = \\ \sum_{lm l' m'} [A_{lm}^*(G) A_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle] + B_{lm}^*(G) A_{l' m'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle \\ + A_{lm}^*(G) B_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l' m'}^{\sigma'} \rangle + B_{lm}^*(G) B_{l' m'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l' m'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \quad (III.31)$$

Avec

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l' m'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi \sigma_{ll'} (\chi_{\sigma}^+ y_{lm} * \sigma_{\sigma'} \cdot L y_{l' m'} \chi_{\sigma'}) \int dr p_l p_{l'} \left( \frac{1}{2mC} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$$

Où  $p_l$  est la partie la plus importante de la fonction radiale  $U_l$  et  $V$  la partie sphérique du potentiel.

### III.8. Wien2k

WIEN2k est un programme informatique écrit en Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. WIEN2k utilise la méthode full-potential (linearized augmented plane-wave) [FP-LAPW] pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité. [8]

A l'origine, WIEN2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le code a été distribué pour la première fois en 1990.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [9]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

**NN** : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du Cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe Ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du Réseau et détermine les matrices de rotation locale.



**KGEN** : Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brouillin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités Atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.

**LAPW1** : Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcule les densités de valence.

**LCORE** : Calcule les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la Fig.III. 4.

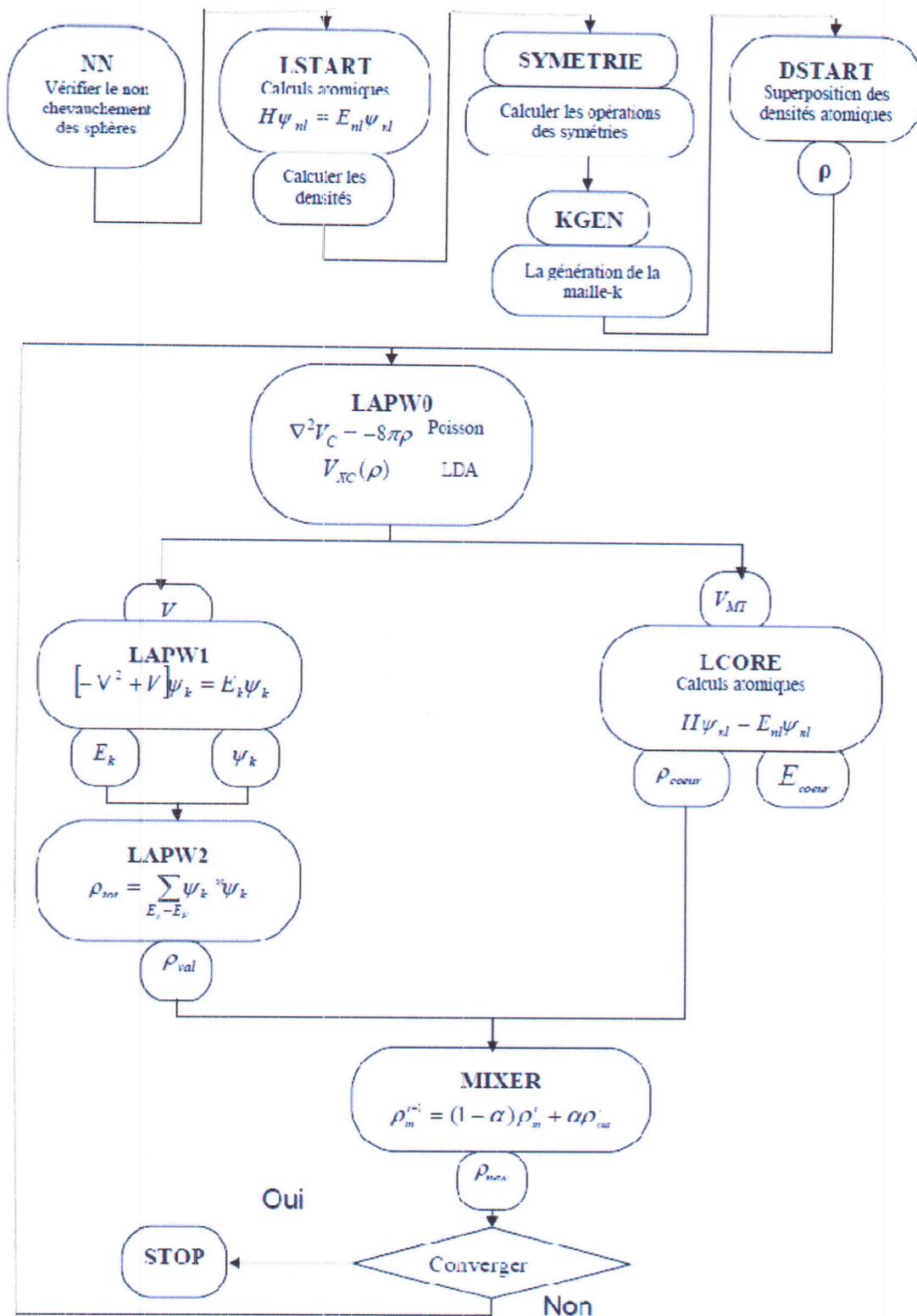
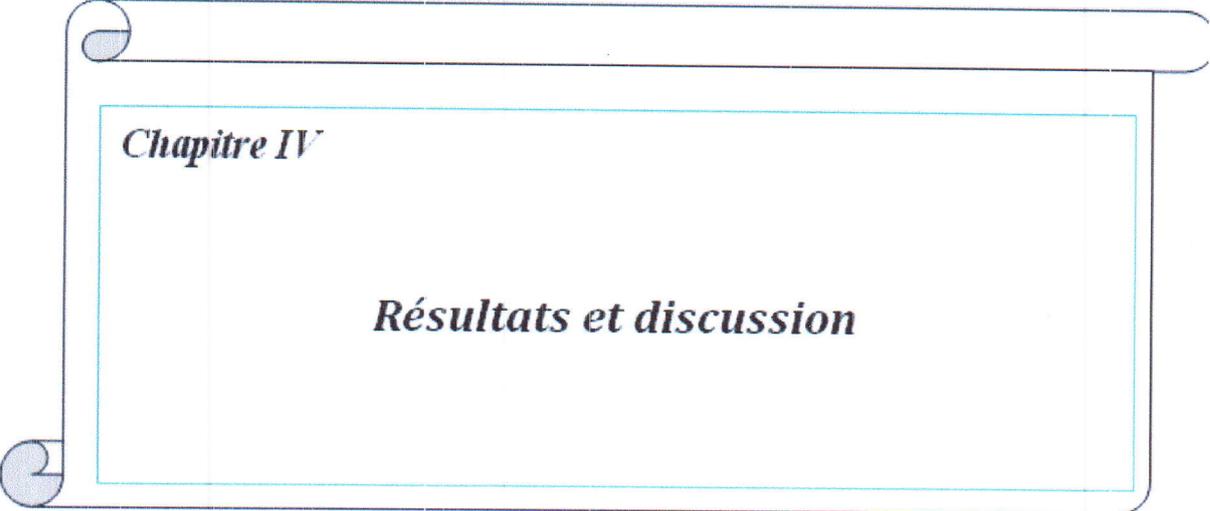


Fig.III. 4. La structure du programme Wien2k



## ***Bibliographie***

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [2] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [3] M. B. Kanoun. Thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [4] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975)
- [5] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [6] D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [7 ] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [8] <http://fr.wikipedia.org/wiki/WIEN2k> .
- [9] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol.17, Springer, Berlin(1982).
- [10] R. Gaspar, Acta Phys. Hung. 3, 85 (1954).



*Chapitre IV*

*Résultats et discussion*



## Résultats et discussion

### IV.1.Détails de calculs

Les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab initio WIEN2K [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [3,4] pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrisée par Perdew et Wang [2]. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales et électroniques de trois séries de matériaux appartenant à la famille des éléments III-V.

#### A. La première Série :

L'étude porte sur les composés à base des éléments des trois premières lignes des groupes III et V (BN, AlP et GaAs)

IIIA		VA
B	→	N
Al	→	P
Ga	→	As

#### B. La deuxième série

On fixe un élément de la Colonne IIIA et on varie les éléments de la colonne VA.

IIIA		VA
		N
Al	↗ ↘	P
		As



### C. La troisième série :

On combine les éléments du groupe III avec un élément du groupe V.

IIIA	VA
B	N
Al	
Ga	

Les composés binaires BN, AlP, GaAs, AlN, AlAs et GaN de la famille des semi-conducteurs III-V se cristallisent dans la structure zinc-blende [1] qui est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées. Ces deux réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale.

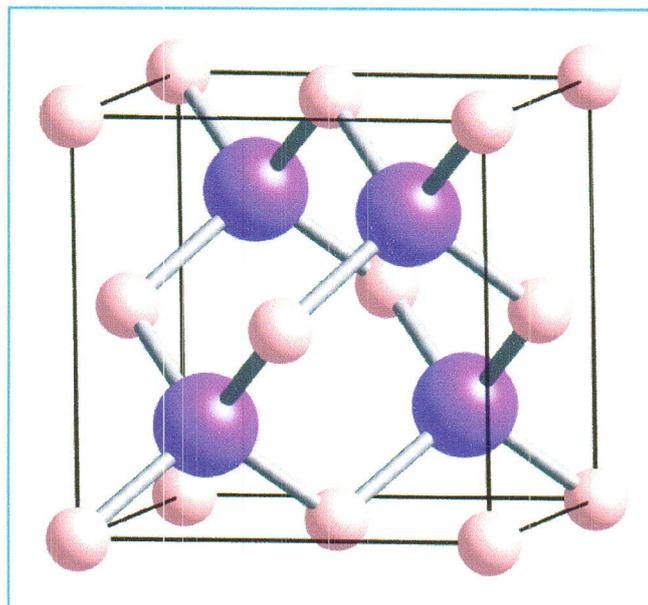


Fig. IV. 1. Structure zinc-blende

**Dans cette structure**, l'ensemble des atomes est distribué sur les nœuds de deux réseaux cubiques à faces centrées avec un décalage de  $\frac{1}{4}$ . La maille élémentaire de ses composés comporte deux atomes, le premier atome, élément du groupe III A (B, Al et Ga) à l'origine



(0, 0,0), et l'autre du groupe VA (N, P et As) est à (a/4, a/4, a/4); l'unité de longueur étant le paramètre de maille  $a$ .

Suivant la méthode LAPW, les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en Harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans des sphères atomiques avec un moment angulaire  $l_{max} = 10$ , dans les sphères atomiques, et en série de Fourier dans la région interstitielle. Avec un cut off (rayon de coupure)

$$RK_{max} = R_{mt} (min) * K_{max}.$$

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

Les rayons de Muffin-tin ( $R_{mt}$ ), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de  $R_{mt}$  que nous avons utilisées pour les composés (BN, AlP, GaAs, AlN, AlAs et GaN) représentent un bon choix pour notre calcul.

Ce choix est basé sur deux critères :

- 1- assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
  - 2- éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- le paramètre de coupure  $RK_{max} = R_{mt} (min) * K_{max}$ .

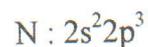
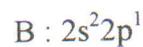
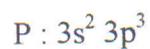
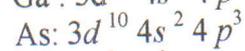
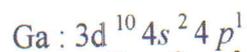
$R_{min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT

$K_{max}$  est le vecteur d'onde de coupure des ondes planes qui contrôle la taille des bases.

$G_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

Pour l'intégration on utilise une maille de 1331 points-K dans la première zone de Brillouin.

La configuration électronique de ces éléments est comme suit [1]:





**IV.1. Test de convergence**

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre  $R_{mt} * K_{max}$  et le nombre de points  $k$  assurant La convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe la valeur  $R_{mt} * K_{max}$  égale à 7 et on varie les valeurs du nombre de points  $k$  allant de 125 à 1331. Pour Chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points  $k$ .

Les figures IV.2, IV3 et IV4 représentent La variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points  $k$  pour **La premier Série**

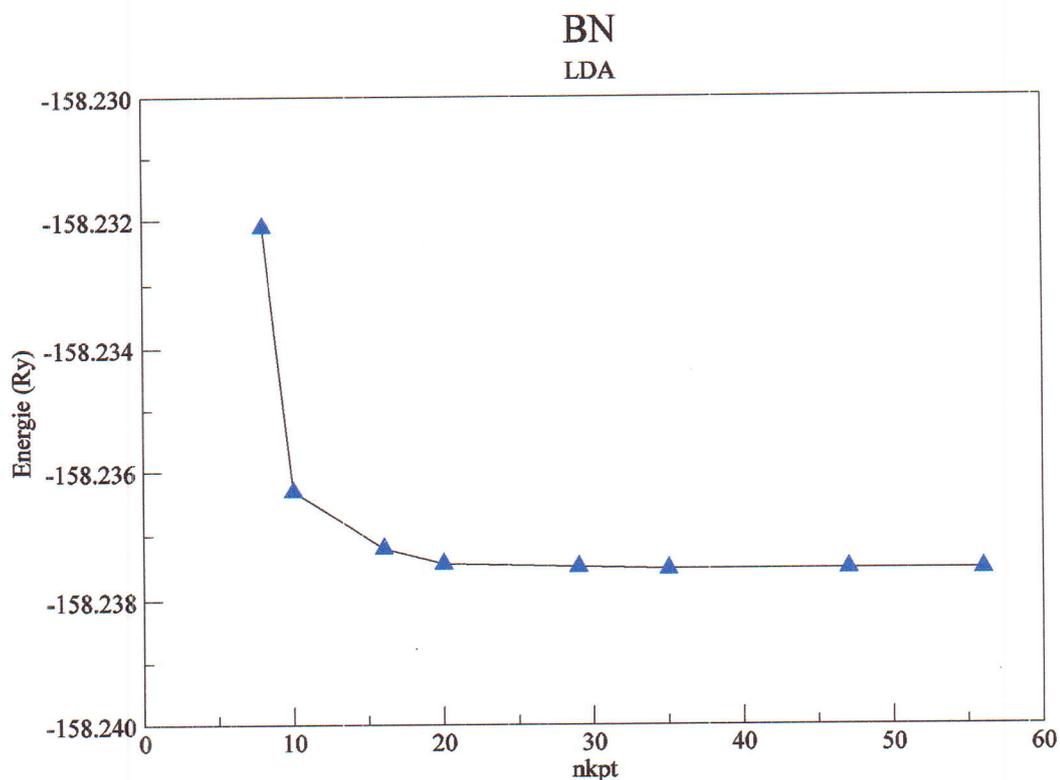


Fig. IV. 2.La variation de l'énergie totale en fonction de NKpt de BN

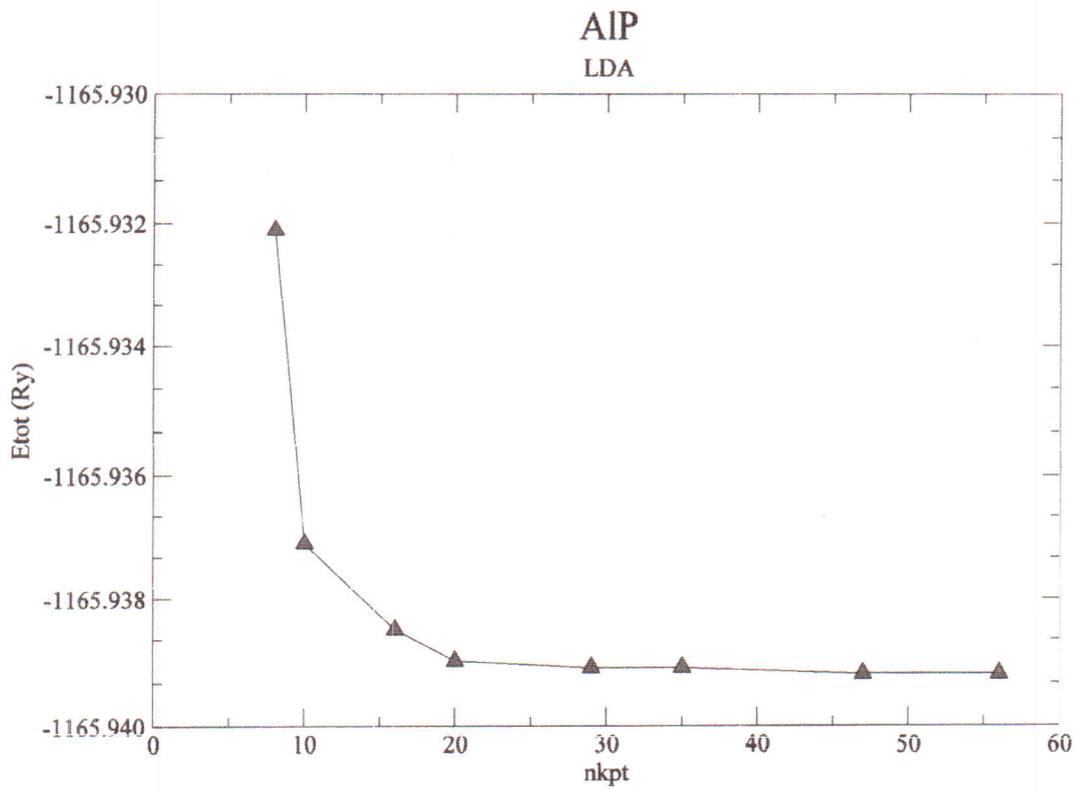


Fig. IV. 3. La variation de l'énergie totale en fonction de NKpt de AIP

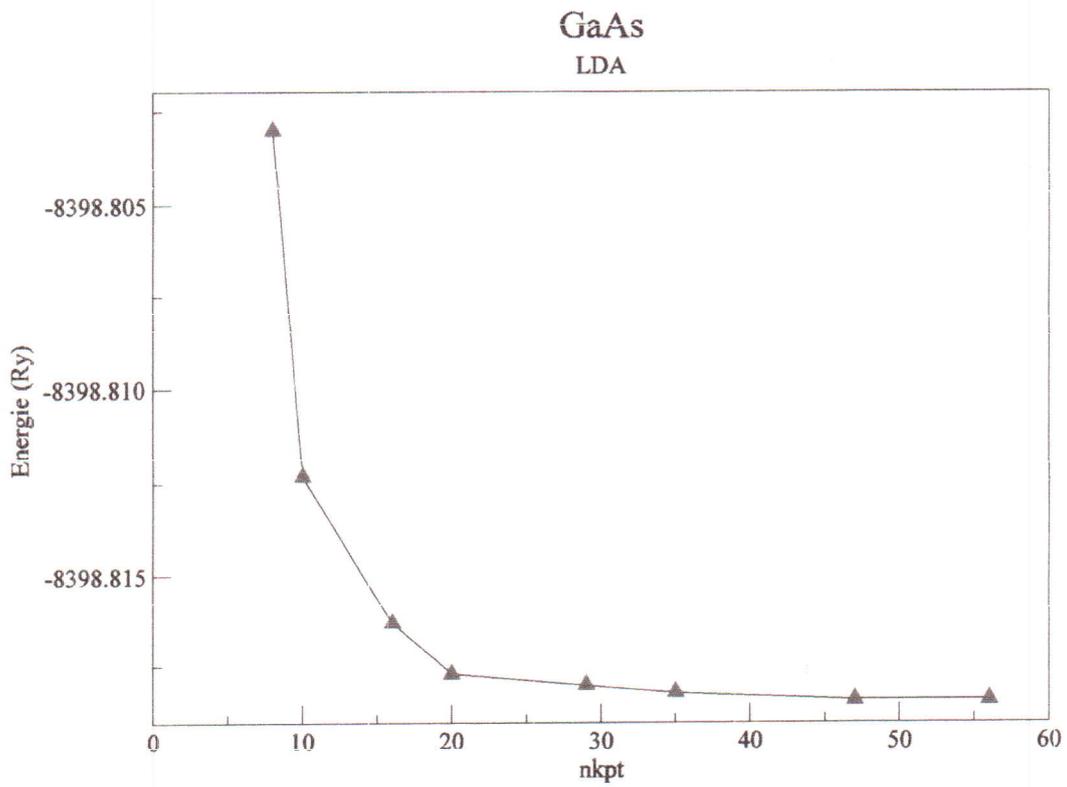


Fig. IV. 4. La variation de l'énergie totale en fonction de NKpt de GaAs

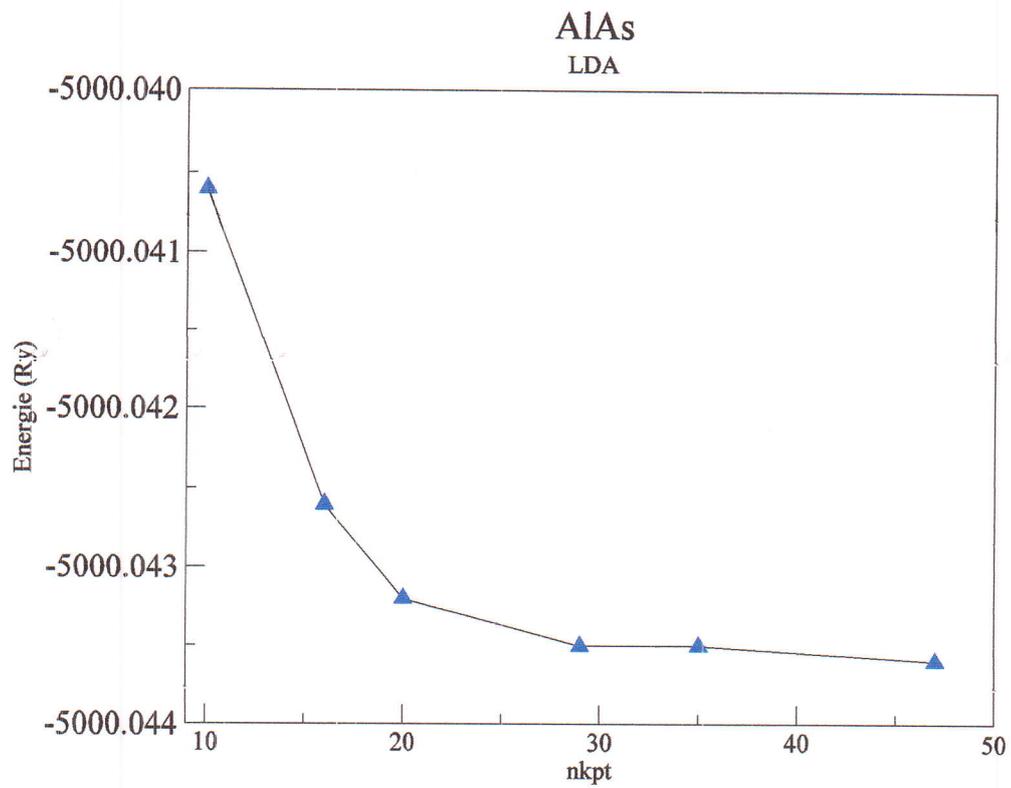


Fig. IV. 6. La variation de l'énergie totale en fonction de NKpt de AlAs

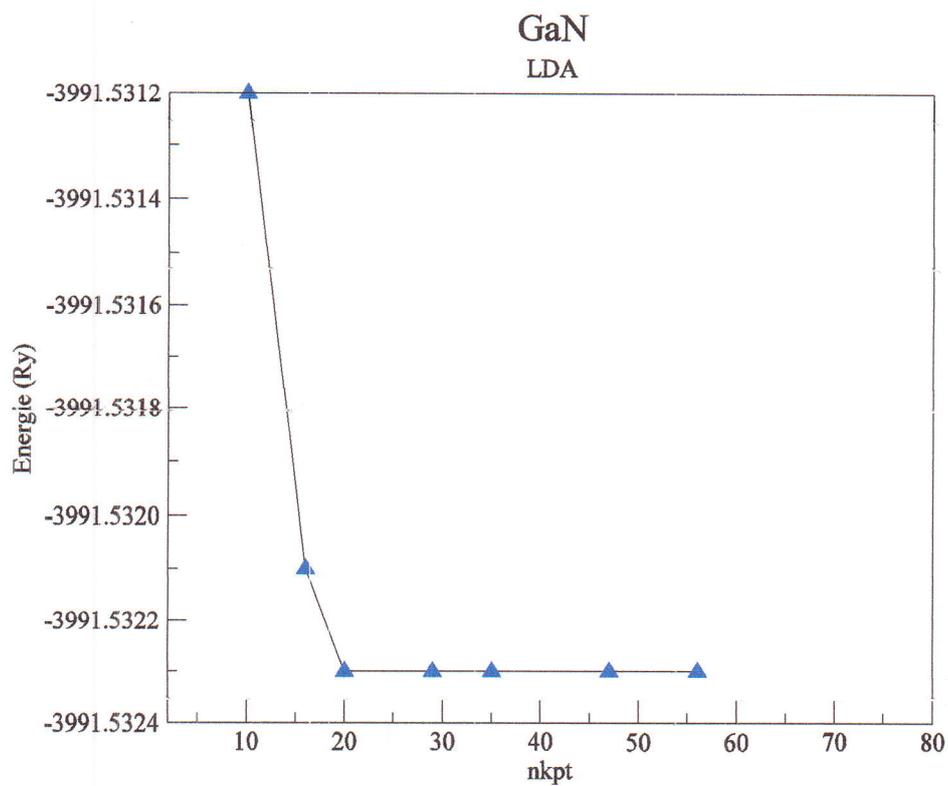


Fig. IV. 7. La variation de l'énergie totale en fonction de NKpt de GaN



Ces courbes nous montrent que l'énergie totale converge dans les limites de 512 points dans la première zone de Brillouin correspondant à 29 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin pour les matériaux BN, AlP, GaAs. Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente dans la phase zinc-blende en utilisant l'approximation LDA.

On a procédé de la même façon pour les autres matériaux. Les figures IV.5, IV.6 et IV.7 illustrent la variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points k.

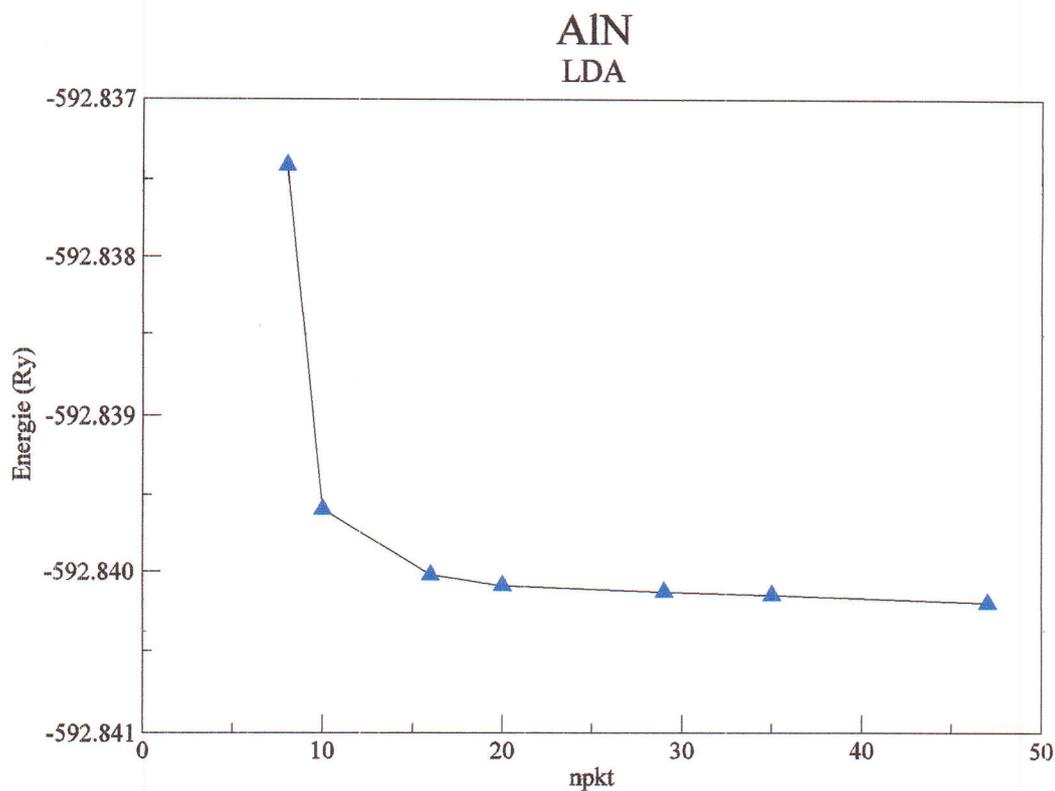


Fig. IV. 5. La variation de l'énergie totale en fonction de NKpt de AlN



Le tableau (IV. 1) contient les paramètres de calcul : le rayon de la sphère MT (RMT) points dans la première zone de Brillouin, Nombre de points k spéciaux dans la zone réduite de Brillouin, nécessaire pour assurer la convergence.

Composés	MT (RMT) (u.a)	Nombre de points k dans la première zone de Brillouin	Nombre de points k spéciaux dans la zone réduite
BN	B= 1.3 N=1.3	512	29
AIP	Al=2.1 P=2.1	512	29
GaAs	Ga=2 As=2	512	29
AlN	Al=1.75 N=1.75	512	29
AlAs	Al= 1.75 As=2	512	29
GaN	Ga=1.9 N=1.6	512	29

**Tableau IV.1:** Paramètres constitutifs de BN, AIP, AlN, AlAs et GaN utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LAPW (1 u.a. =0.529177 Å et Ry= 13.605814eV)

Après avoir déterminé le nombre de points k, on le fixe à 29 valeur correspondant à la convergence et on varie  $R_{mt} * K_{max}$  de 6 à 10 par pas de 1. Pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de  $R_{mt} K_{max}$ .



Les figures IV.8, IV.9 et IV.10 IV.11, IV.12 et IV.13 représentent La variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de  $R_{mt}$   $K_{max}$  respectivement pour BN, AlP, GaAs, AlN, AlAs et GaN.

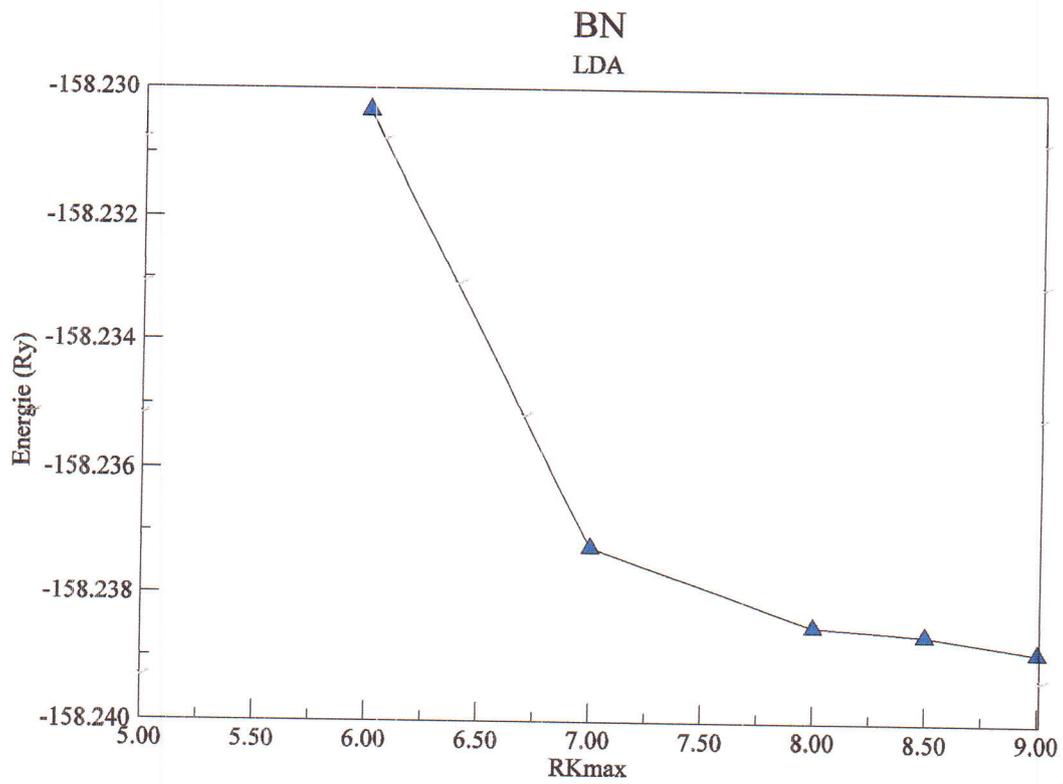


Fig.IV.8.La variation de l'énergie totale en fonction de  $R_{kmax}$  de BN

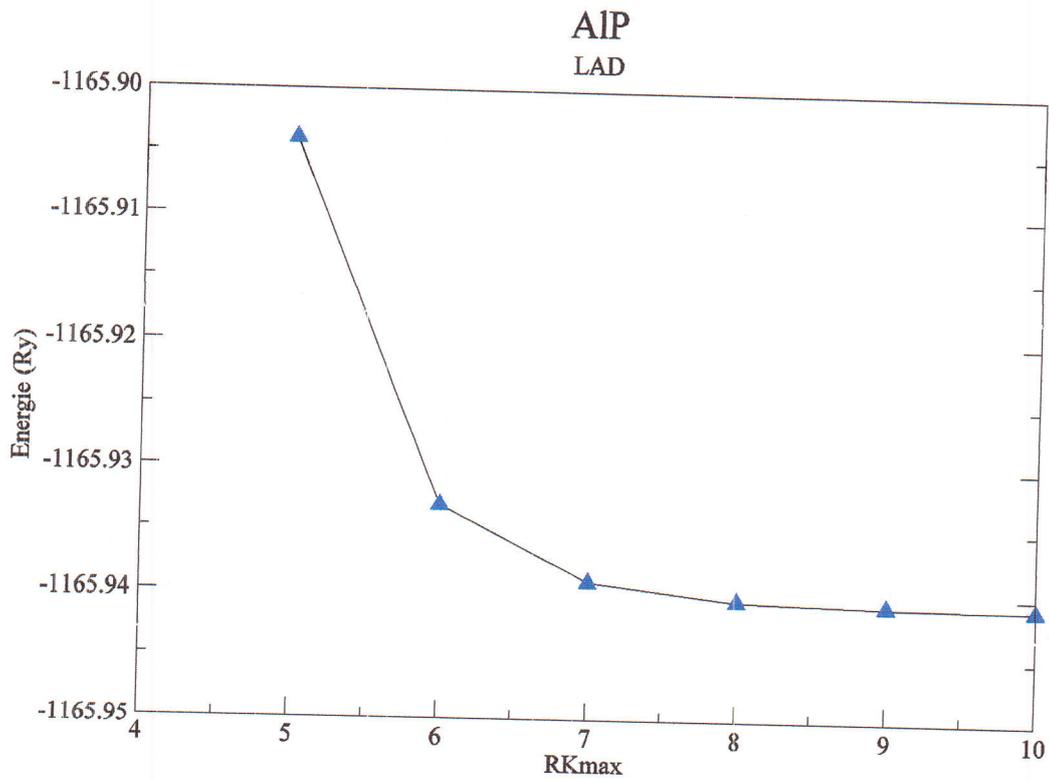


Fig. IV. 9. La variation de l'énergie totale en fonction de RKmax de AIP

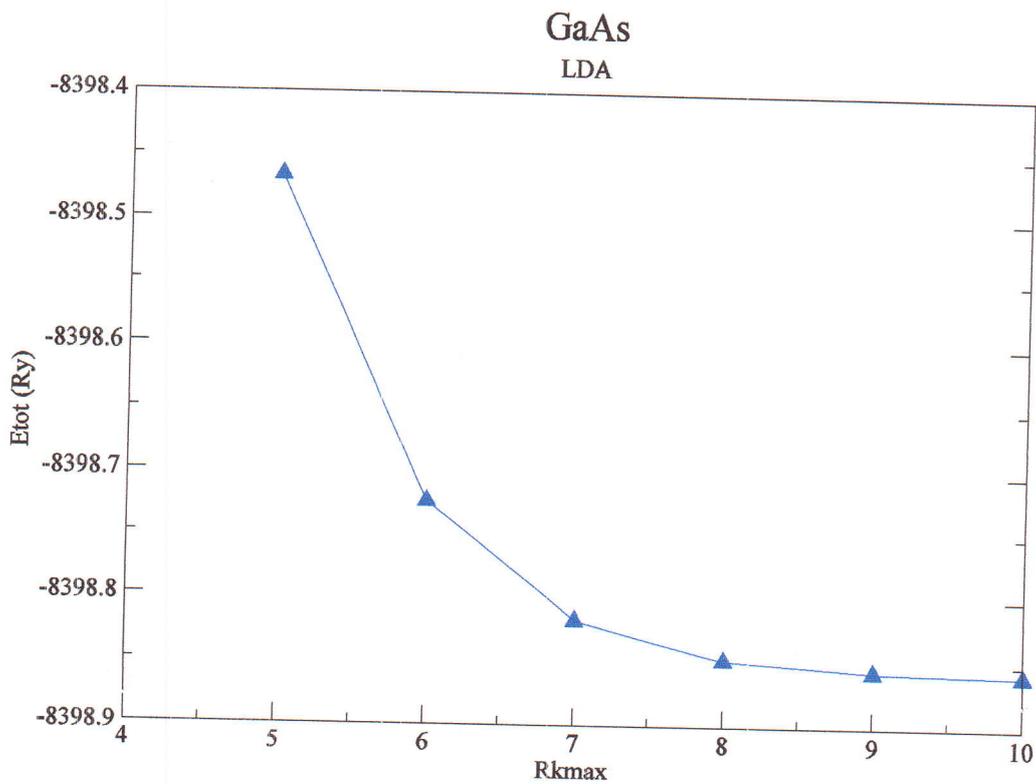
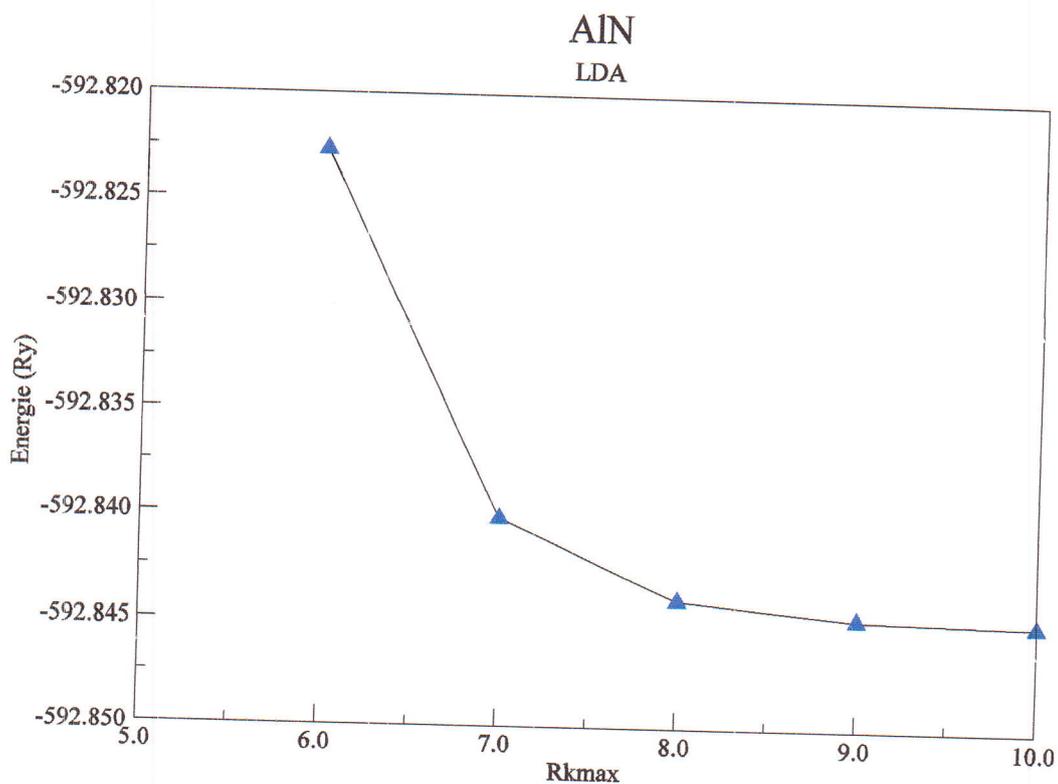


Fig. IV. 10. La variation de l'énergie totale en fonction de RKmax de GaAs



IV. Fig. IV.11. La variation de l'énergie totale en fonction de RKmax de AlN

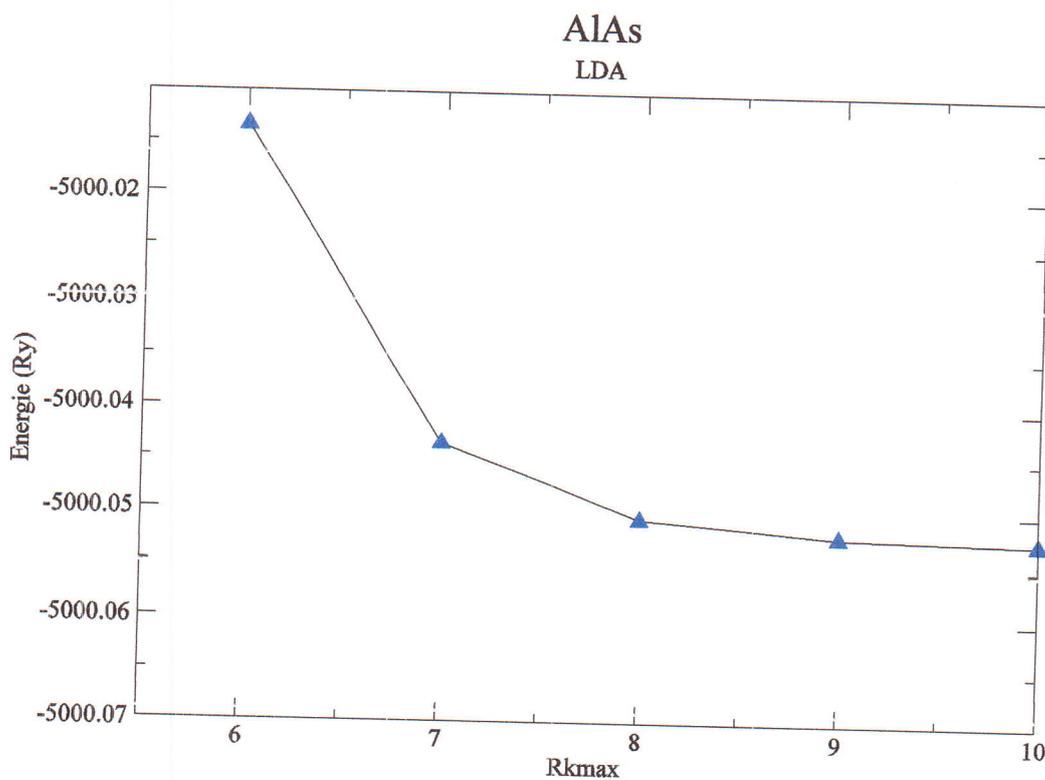


Fig. IV.12. La variation de l'énergie totale en fonction de RKmax de AlAs

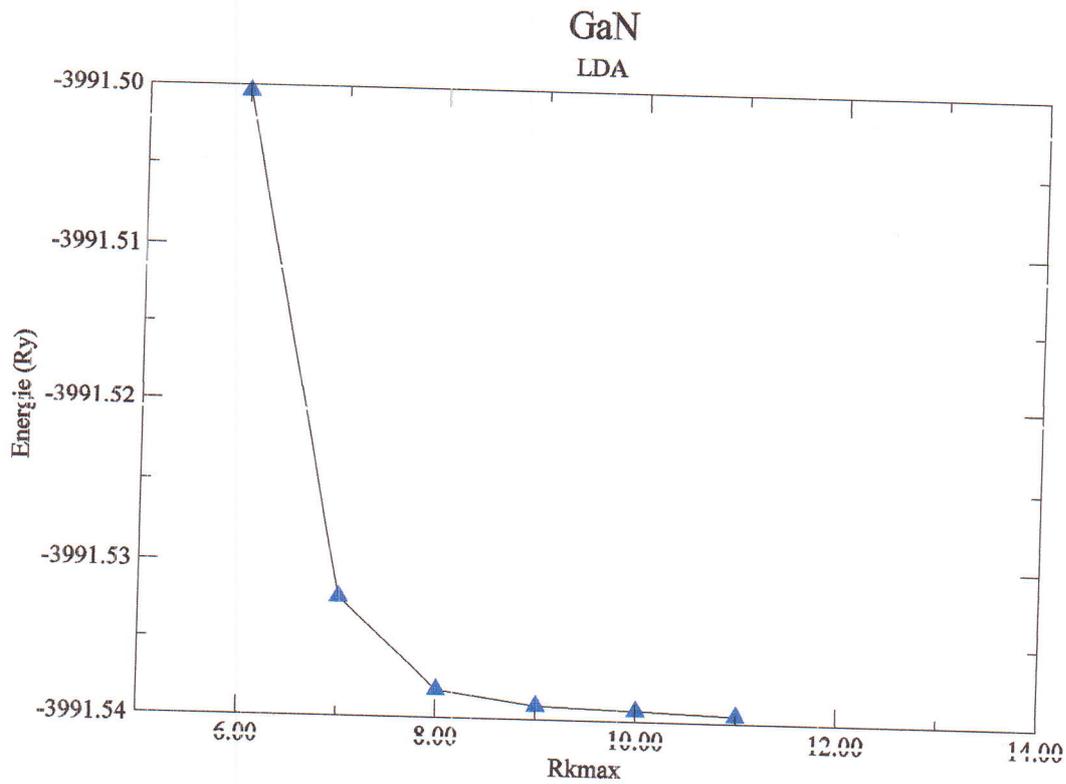


Fig. IV. 13. La variation de l'énergie totale en fonction de RKmax de GaN

Ces courbes nous montrent que l'énergie totale converge dans les limites de 9 obtenue par LDA.



## IV.2. Les Propriétés Structurales

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique.

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA). Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du volume  $v$  prises au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état

De Murnaghan [5] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{IV.1})$$

Où  $B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et  $v_0$  étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante du réseau  $a$  correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe  $E_{tot}(v)$  et le module de compression  $B_0$  est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.2})$$

Dans les figures suivantes nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois séries dans leurs structures zinc-blende. Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan afin de calculer le paramètre de maille ( $a$ ), le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ .

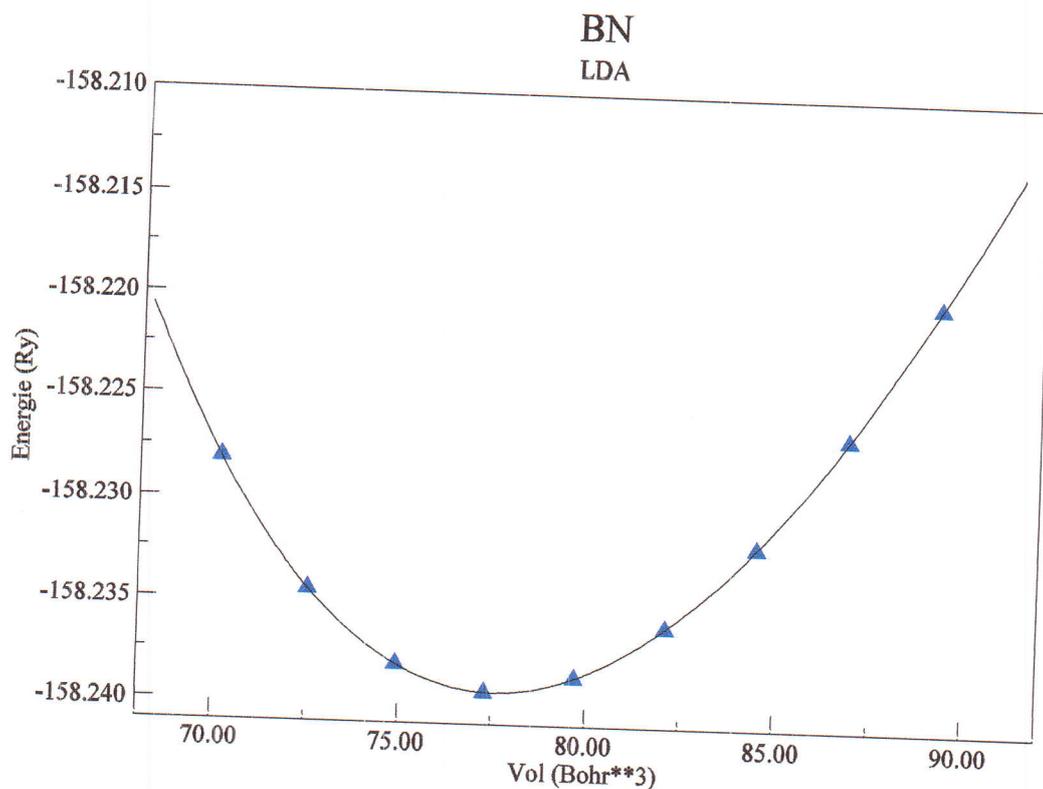


Fig. IV.14. Variation de l'énergie totale de BN (Zinc blende) en fonction du volume

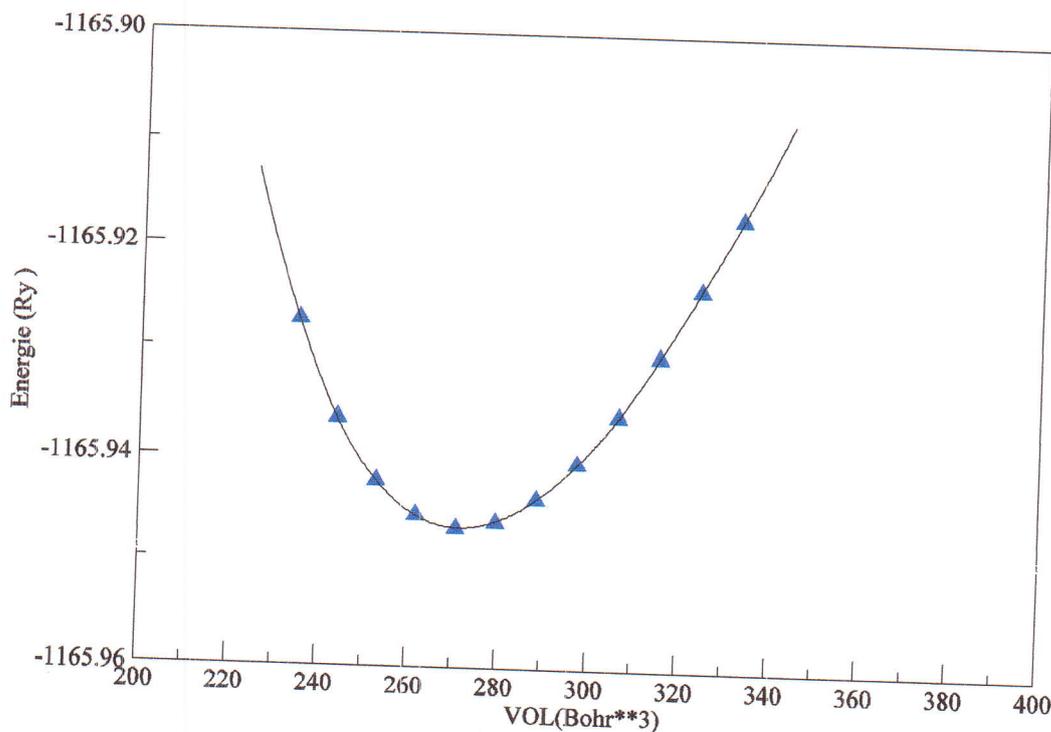


Fig. IV.15. Variation de l'énergie totale de AIP (Zinc blende) en fonction du volume



GaAs

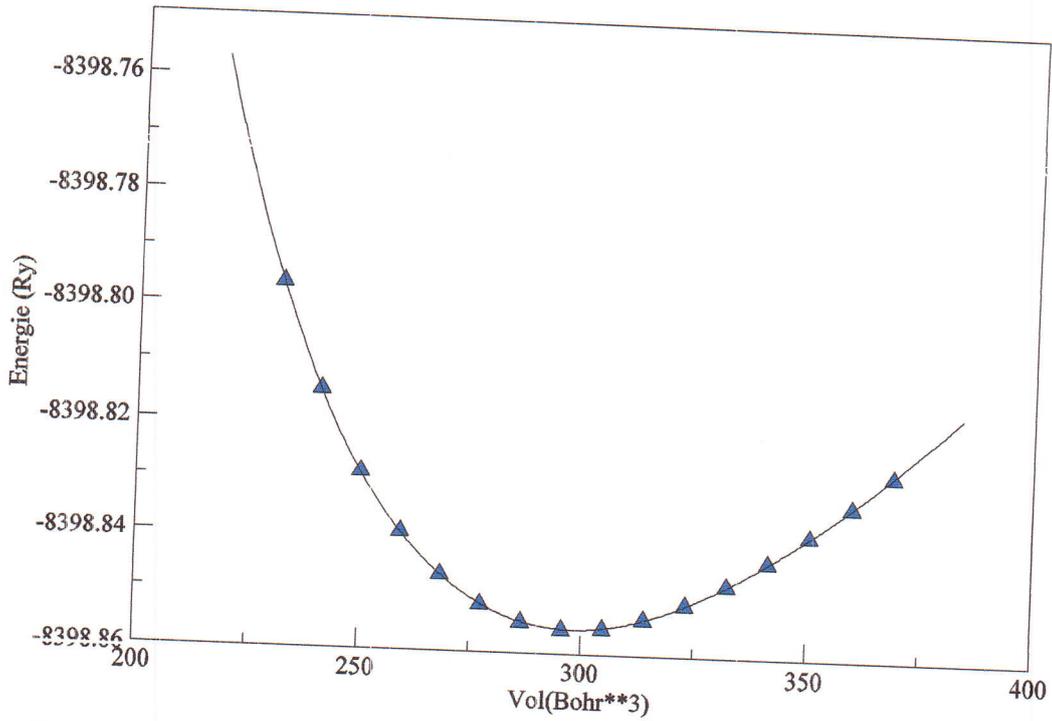


Fig. IV. 16. Variation de l'énergie totale de GaAs (Zinc blende) en fonction AIN

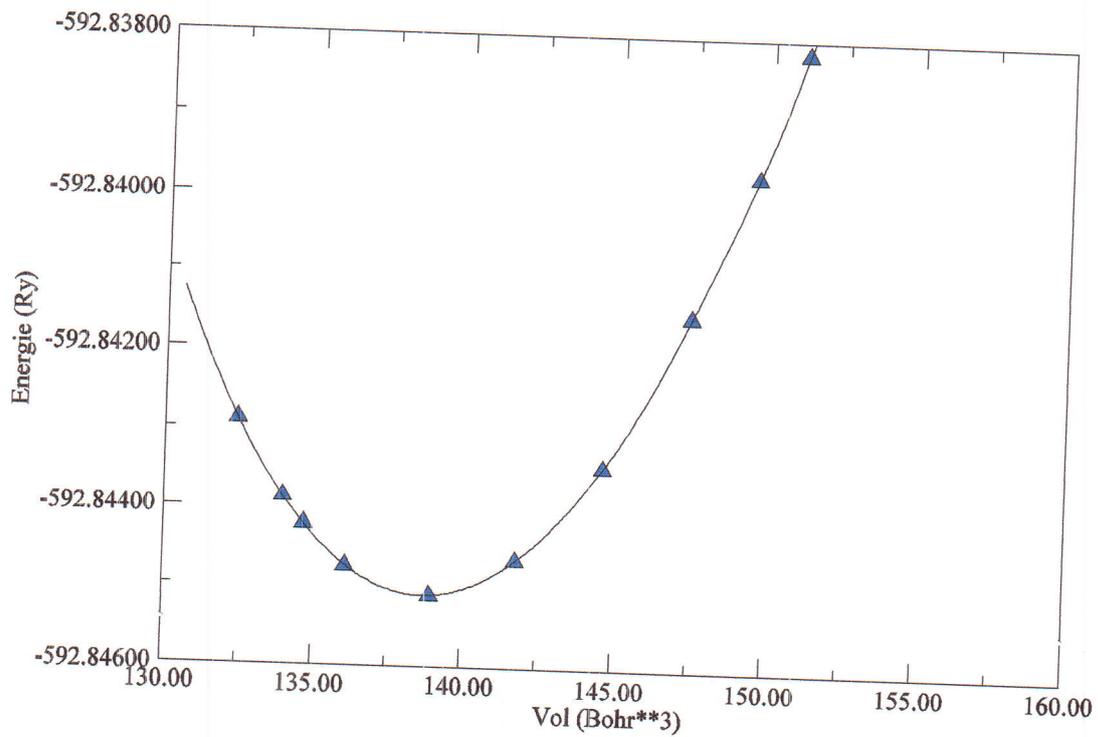


Fig. IV. 17. Variation de l'énergie totale de AIN (Zinc blende) en fonction du volume

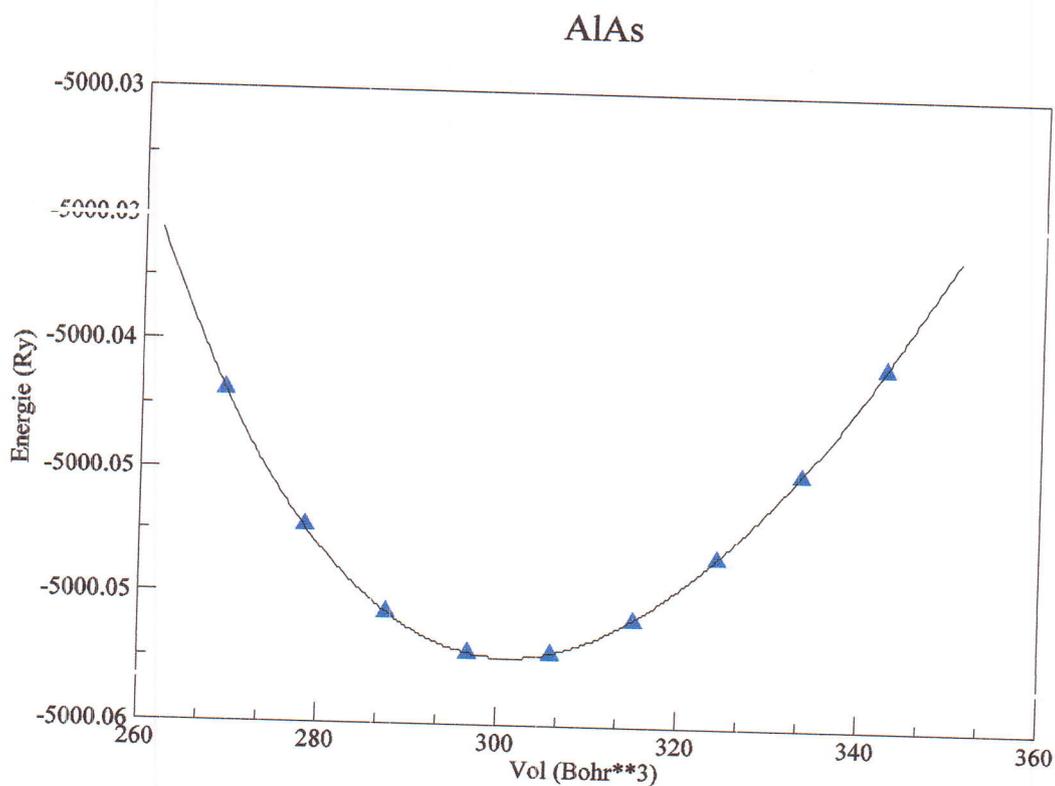


Fig. IV. 18. Variation de l'énergie totale de AlAs (Zinc blende) en fonction du volume

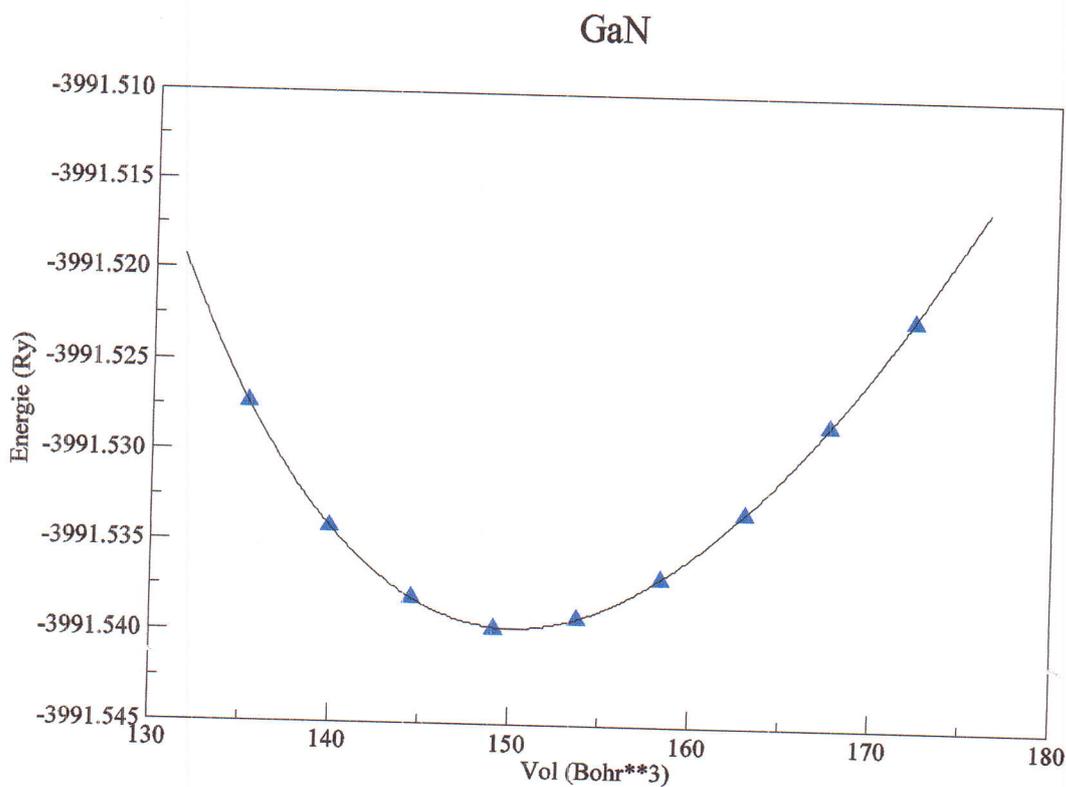


Fig. IV. 19. Variation de l'énergie totale de GaN (Zinc blende) en fonction du volume



Dans le tableau (IV.2), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, le module de compression et sa dérivée  $B'$  par rapport à la pression calculées de façon ab initio en utilisant la LDA, Nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales et des calculs ab initio pour faciliter la comparaison.

Composés	Notre travail	Autres	Exp
BN	a=3.58	3.623 <sup>[a']</sup> , 3.649 <sup>[b']</sup> , 3.60 <sup>[c']</sup>	3.615 <sup>[d']</sup>
	B <sub>0</sub> (GPa)=400.9	368 <sup>[a']</sup> , 397 <sup>[h']</sup> , 369 <sup>[d']</sup>	369 <sup>[d']</sup>
	B' <sub>0</sub> (P)=3.7094	3.6 <sup>[h']</sup> , 3.94 <sup>[k']</sup>	4 <sup>[d']</sup>
	a=5.439		
AlP	B <sub>0</sub> (GPa)=89.08	5.508 <sup>[e]</sup> , 5.462 <sup>[f]</sup>	5.46 <sup>[j]</sup>
	B' <sub>0</sub> (P)=4.31	90 <sup>[k]</sup> , 81.52 <sup>[q]</sup>	95 <sup>[i]</sup>
		4.1 <sup>[k]</sup> , 3.89 <sup>[l]</sup>	-
GaAs	a= 5.611	5.57 <sup>[a]</sup> , 5.51 <sup>[b]</sup> , 5.70 <sup>[c]</sup>	5.653 <sup>[a]</sup>
	B <sub>0</sub> (GPa)=72.59	74 <sup>[c]</sup> , 85 <sup>[c]</sup> , 75.6 <sup>[d]</sup>	74.8 <sup>[a]</sup>
	85	4 <sup>[c]</sup> , 4.4 <sup>[h]</sup>	-
	B' <sub>0</sub> (P)=4.54		
AlN	a=4.34	4.30 <sup>[m]</sup> , 4.34 <sup>[n]</sup> , 4.349 <sup>[k]</sup>	4.38 <sup>[g]</sup>
	B <sub>0</sub> (GPa)=211.7	214.7 <sup>[k]</sup> , 203 <sup>[l]</sup> , 212.7 <sup>[n]</sup>	-
	4	4.09 <sup>[k]</sup> , 3.74 <sup>[n]</sup>	-
	B' <sub>0</sub> (P)=3.84		
AlAs	a= 5.63	5.64 <sup>[k]</sup> , 5.63 <sup>[s]</sup>	5.66 <sup>[j]</sup>
	B(GPa)=75.23	75.0 <sup>[k]</sup> , 74.88 <sup>[s]</sup>	78 <sup>[i]</sup>
	B(P)=4.26	4.7 <sup>[k]</sup> , 4.663 <sup>[s]</sup>	-
GaN	a=4.46	4.47 <sup>[q']</sup> , 4.63 <sup>[s']</sup> , 4.33 <sup>[w]</sup>	4.46 <sup>[v]</sup>
	B(GPa)=203.26	404 <sup>[s']</sup> , 207 <sup>[w]</sup> , 4.32 <sup>[w]</sup>	203.65 <sup>[v]</sup>
	B(P)=4.26	4.48 <sup>[s']</sup>	4.68 <sup>[v]</sup>

**Tableau IV.2** : le Paramètre du réseau a (Å), module de compressibilité B et sa dérivée B' :

a ref [6], b ref [7], c ref [8], d ref [9], h ref [10], k ref [11], q ref [12], j ref [13], m ref [14], l ref [15], s ref [16], n ref [17], g ref [18], a' ref [19], b' ref [20], c' ref [21,22], d' ref [23,24,25], h' ref [26], k' ref [27], q' ref [28], s' ref [29], v ref [30], x ref [31], w ref [32].



Nous remarquons, que les paramètres du réseau à l'équilibre obtenus par LDA pour les six composés binaires sont légèrement sous estimés par rapport aux données expérimentales et d'autres calculs. L'erreur relative dans les six binaires, lorsqu'on utilise la LDA est comprise entre 0% et 0.91%, comme le montre le tableau suivant :

ÉLÉMENT	L'erreur relative de paramètre du réseau	
	$\frac{\Delta a}{a} \%$	
BN	0.86%	
AlP	0.54%	
GaAs	0.35%	
AlN	0.91%	
AlAs	0.53%	
GaN	0%	

Tableau .IV.3 :L'erreur relative de paramètre du réseau



## IV.2. Les Propriétés Electroniques

### IV.2.1. Structure de bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap.

Nos résultats obtenus dans l'approximation LDA, dans la structure zinc-blende pour les trois séries sont illustrées dans les figures IV.20, IV.21, IV.22, IV.23, IV.24 et IV.25.

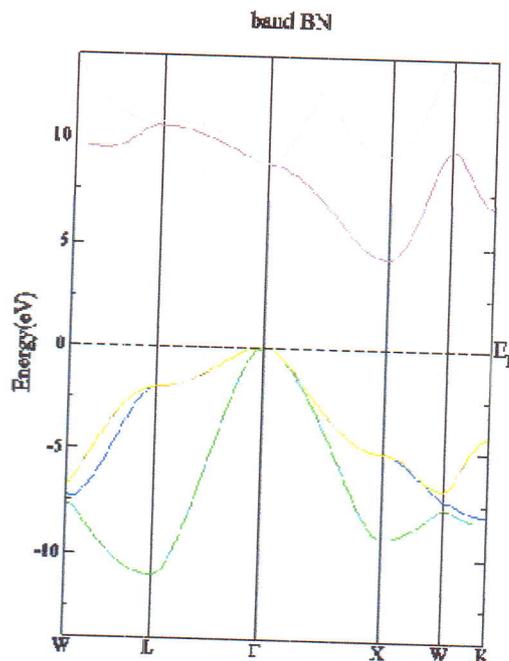


Fig. IV.20. La structure de bandes de BN en phase zinc blende

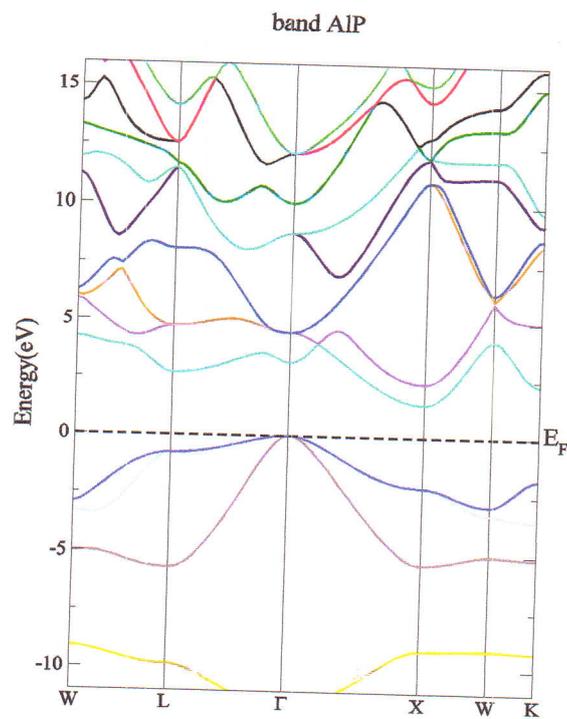


Fig. IV.21. La structure de bandes de AlP en phase zinc blende

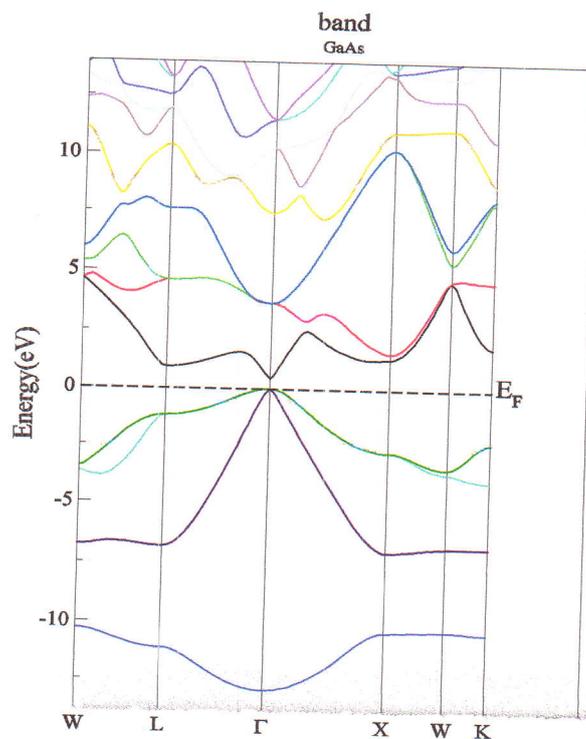


Fig. IV.22. La structure de bandes de GaAs en phase zinc blende

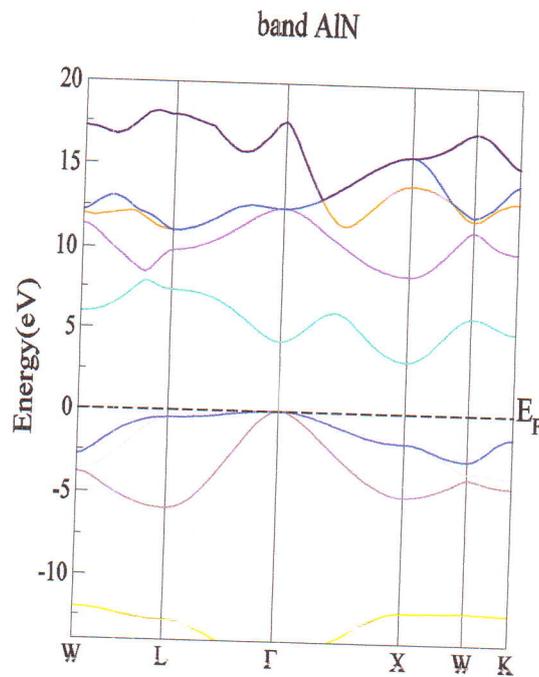


Fig. IV. La structure de bandes de AlN en phase zinc blende

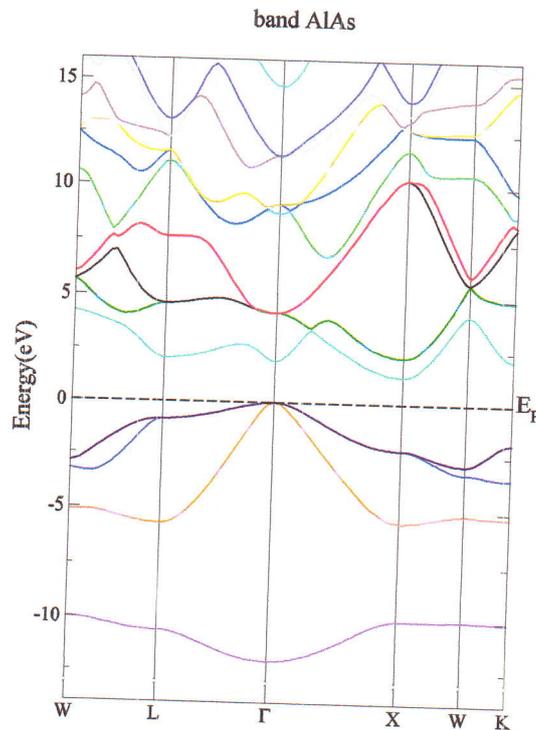


Fig. IV.24. La structure de bandes de AlAs en phase zinc blende

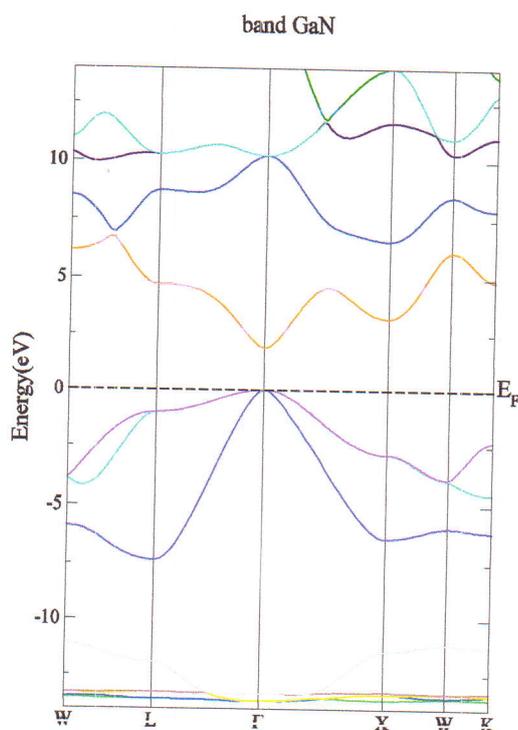


Fig. IV.25. La structure de bandes de GaN en phase zinc blende.

On remarque une certaine ressemblance entre ces structures de bandes bien que quantitativement elles sont différentes. Nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la Bande de valence se trouvent alignés dans « l'espace des  $k$  » au centre de la zone de Brillouin.

On parle de gap direct  $\Gamma\text{-}\Gamma$  lorsque le niveau maximum de la bande de valence et le niveau minimum de la bande de conduction sont situés au même point dans l'espace des vecteurs d'ondes  $k$  car un électron peut passer directement de la bande de valence à la bande de conduction. Inversement, on parle de semi-conducteur à gap indirect  $\Gamma\text{-}X$  lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde  $k$  sur le diagramme  $E(k)$ .

Nous pouvons aussi dire que pour les différentes figures (IV.20, IV.21, IV.22 et IV.23, IV.24) les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans les bandes de conduction sont plus libres donc moins localisés.



Les valeurs des énergies des bandes interdites (gaps) que nous avons trouvées avec l'approximation LDA sont regroupées dans le Tableau IV.4.

Composés		$\Gamma$ - $\Gamma$	$\Gamma$ -X	$\Gamma$ -L
BN	Notre travail	8.81	4.38	5.45
	Autre	8.89 <sup>[a]</sup> , 9.09 <sup>[b]</sup> , 8.6 <sup>[c]</sup>	4.75 <sup>[a]</sup>	4.45 <sup>[b]</sup> , 4.2 <sup>[a]</sup> , 6.3 <sup>[c]</sup>
	Exp	-	4.38 <sup>[b]</sup>	-
AlP	Notre travail	3.19	2.338	2.70
	Autre	3.073 <sup>[d]</sup>	1.63 <sup>[g]</sup>	2.71 <sup>[g]</sup>
	Exp	3.63 <sup>[g]</sup>	2.52 <sup>[g]</sup>	2.713 <sup>[d]</sup>
GaAs	Notre travail	1.30	1.38	4.61 <sup>[k]</sup>
	Autre	1.42 <sup>[e]</sup>	1.42 <sup>[e]</sup>	1.81 <sup>[e]</sup>
	Exp	1.42 <sup>[k]</sup>	1.42 <sup>[k]</sup>	-
AlN	Notre travail	4.34	3.23	7.373
	Autre	3.32 <sup>[q]</sup> , 4.2 <sup>[s]</sup>	3.2 <sup>[q]</sup> , 3.21 <sup>[s]</sup>	7.36 <sup>[q]</sup>
	Exp	-	4.26 <sup>[f]</sup>	-
AlAs	Notre travail	1.97	1.326	2.07
	Autre	2. 1.32 <sup>[i]</sup>	2.14 <sup>[h]</sup> , 95 <sup>[h]</sup>	2.36 <sup>[h]</sup>
	Exp	-	2.16 <sup>[l]</sup>	-
GaN	Notre travail	2.2	3.21	4.68
	Autre	3.52 <sup>[a]</sup> , 3.3 <sup>[b]</sup>	3.5 <sup>[m]</sup>	-
	Exp	3.35 <sup>[m]</sup>	-	-

**Tableaux. IV.4 :** Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase zinc blende calculées avec la LDA aux points spéciaux :  
a ref [29], b ref [30], c ref [31], d[32], g ref [33], e ref [34], k ref [35] , q ref [17], s ref [36] , f ref [37] h ref [38], l ref [39], j ref [16], m ref [40].



Les différents niveaux énergétiques obtenus par calculs sont reportés dans le tableau (IV.5)

Composés	Paramètre de réseaux a [Å°]	Gap [eV]	Nature du gap
BN	a=3.58	Eg=4.38	Indirect
AlP	a=5.44	Eg=2.33	Indirect
GaAs	a=5.61	Eg=1.30	Direct
AlN	a= 4.34	Eg=3.23	Indirect
AlAs	a= 5.63	Eg=1.32	Indirect
GaN	a=4.46	Eg=2.2	Direct

Tableau. IV.5 : gaps énergétique et paramètre de réseaux des composés BN, AlP, GaAs, AlN, AlAs et GaN).

À l'aide de la méthode du FP-LAPW, les calculs de la structure de bandes ont montré que BN possède un gap indirect  $\Gamma$ -X de 4.38 eV

Le phosphure d'aluminium 'AlP' possède un gap indirect  $\Gamma$ -X de 1.44 eV en phase zinc blende et L'arséniure de gallium GaAs à un gap direct au point  $\Gamma$  de 1.3eV. Tandis que AlAs AlN ont des gaps indirects suivant ( $\Gamma$ -X). Le nitride de gallium GaN est un matériau à bande interdite directe de 2.01 eV.

On peut noter une différence dans la valeur de la largeur de la bande interdite (gap) entre les bandes de valence et de conduction. On peut également remarquer que la structure zinc blende présente un gap direct au point  $\Gamma$  pour (GaAs, GaN) et un gap indirect  $\Gamma$ -X pour (AlN, AlP, AlAs et BN).

Chaque fois qu'on descend dans les colonnes IIIA et VA les couches atomiques Augmentent, ainsi que le volume donc la distance entre les atomes augmente et l'interaction entre les atomes varie (liaisons, phase de cube).

D'après nos résultats, on remarque que la valeur du gap  $E_g$  dépend de la composition chimique (le nombre atomique Z); quand le rayon des atomes ( $r$ ) diminue le gap  $E_g$  croit donc les liaisons plus courtes donnent un gap plus grand.



### IV.3. La densité d'états (DOS)

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les Densités d'états (DOS) totales et partielles pour la première série. Pour la deuxième et la troisième série nous avons calculé seulement la densité d'états totale par la méthode FP-LAPW.

Les figures IV.26, IV.27, IV.28, IV.29, IV.30 et IV.31 représentent les densités d'états totales (DOS) et partielles respectivement des composés binaires BN, AlP, GaAs, AlN, AlAs et GaN.

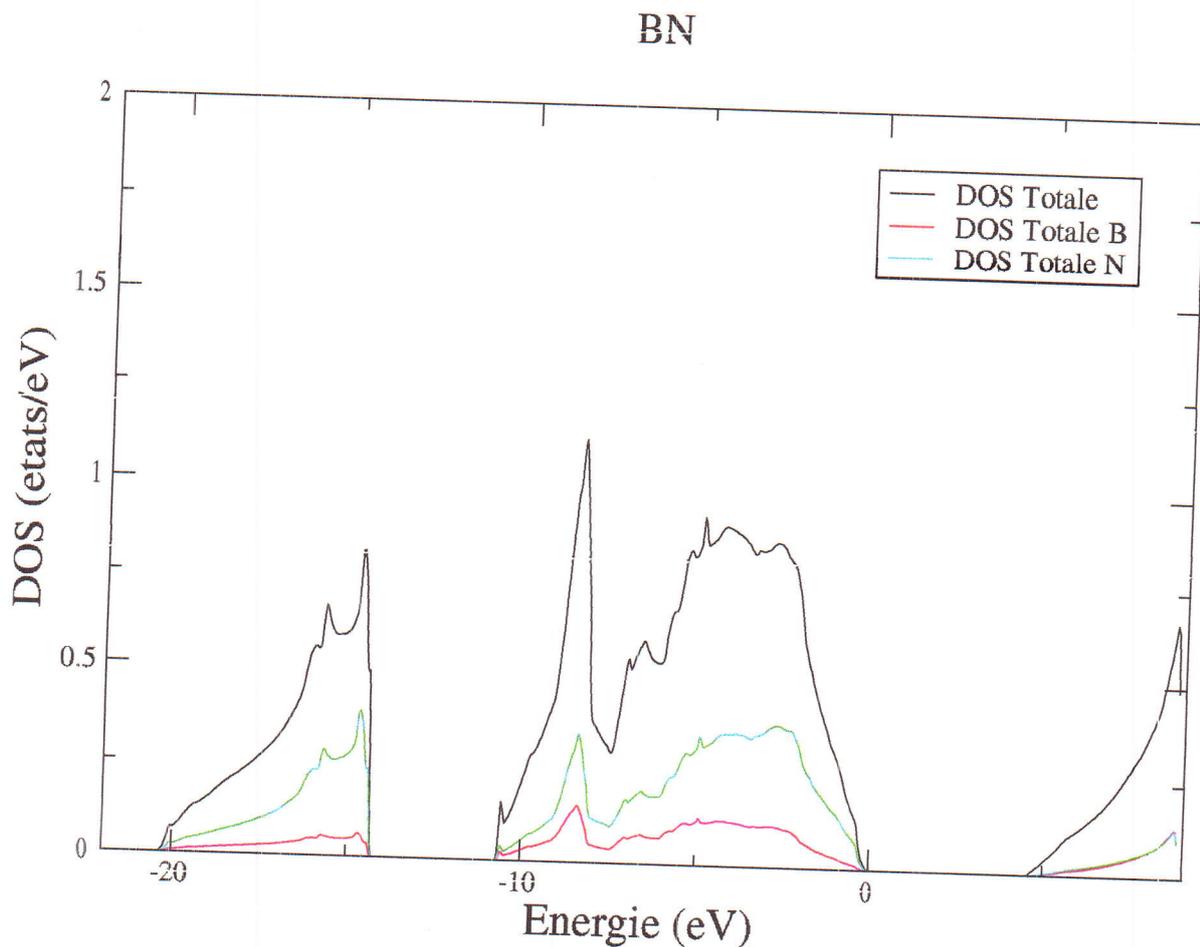


Fig. IV. 26. Densité d'états (DOS) totale de BN (Zinc blende)

Pour BN :

Nous pouvons distinguer à partir de l'origine des énergies deux régions de valence importantes :



La première région  $[-20,-12]$  correspondant aux plus basses énergies provient d'une forte participation densités d'états (DOS) totales N.

La deuxième région  $[-10,0]$ , provient d'une forte participation de la densité d'états totale N.

La région de plus haute énergie correspond principalement à la densité d'états totale N. On remarque que la densité de B est faible par rapport N car les propriétés physiques du nitrure de bore le différencient des autres composés de la famille III-V. Ceci semble provenir de la petite taille du cœur de l'atome de bore.

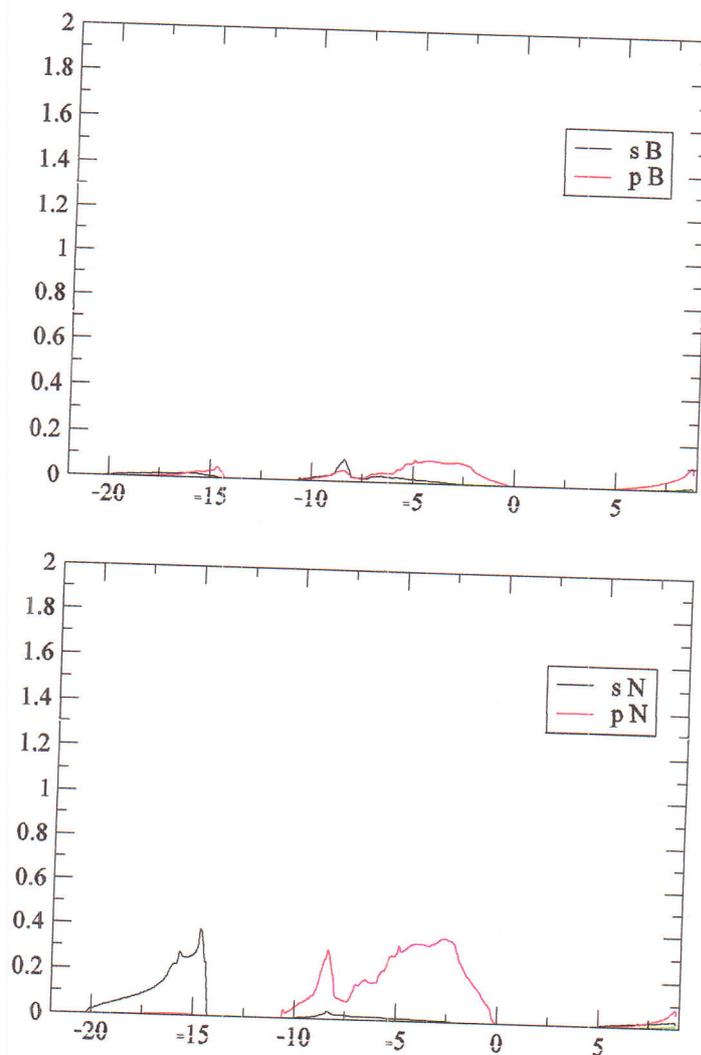


Fig. IV. 27. Densité d'états (DOS) partielle de BN (Zinc blende)

D'après la figure de la densité partielle :



On distingue dans la première région  $[-20, -15]$  correspondant à la plus basse énergie provient d'une forte participation de l'orbitales s de l'atome N.

Dans la deuxième région  $[-10,0]$ , on a deux participations : la première est due à l'orbitale p de B et la deuxième est due à l'orbitale p de N.

La région de plus haute énergie correspond principalement à l'orbitale p de B. donc au dessus du niveau de fermi, la structure correspondante à la bande de conduction contribue des états p de P et de l'atome N.

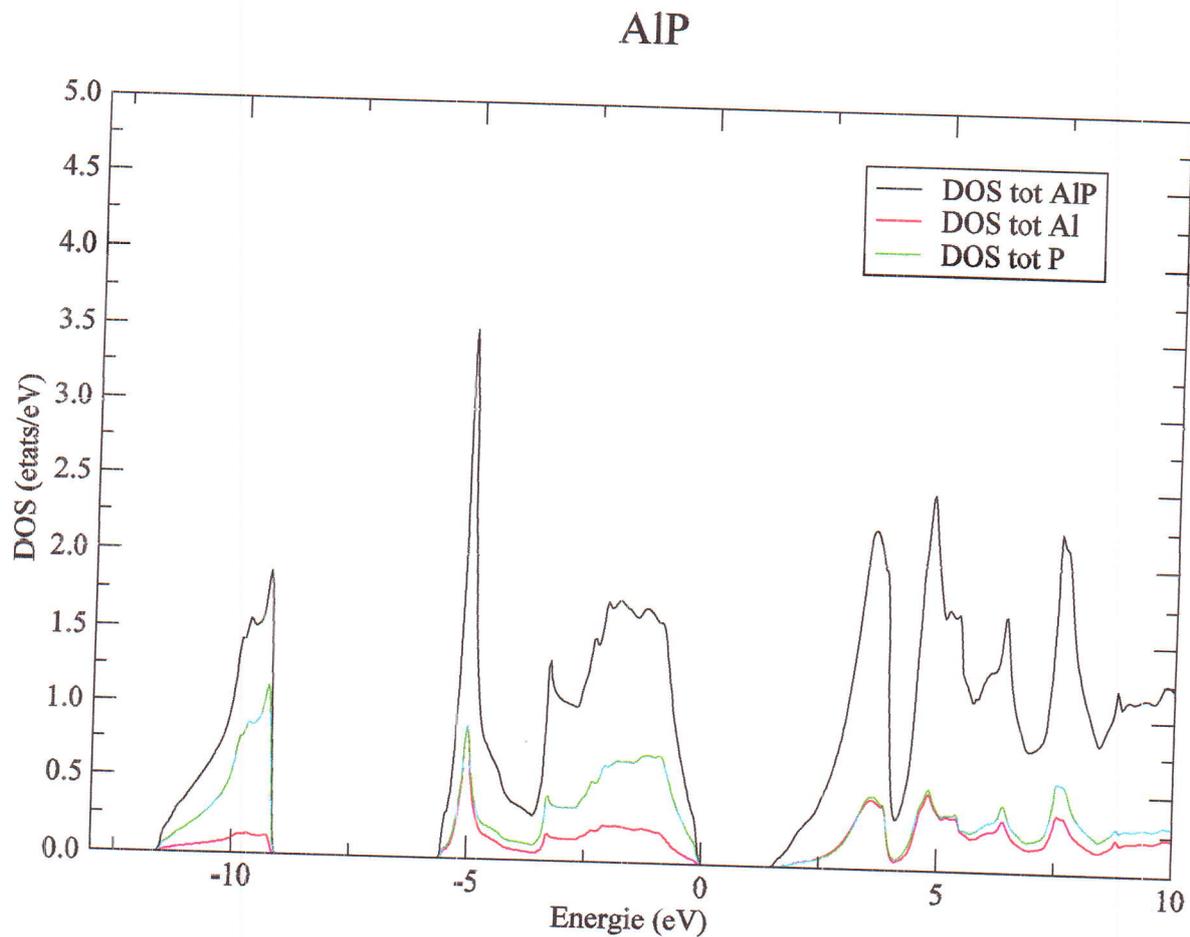


Fig. IV. 28. Densité d'états (DOS) totale de AIP (Zinc blende)

Pour AIP :

Nous remarquons que les *DOS* obtenues avec l'approximation LDA sont très similaires.

Pour cette structure, la *DOS* totale présente trois régions :

La première région  $[-12,9]$  une partie inférieure des bandes de valence est dominée par la densité totale de P.



Dans la deuxième région [-5,0] une partie plus supérieure de la bande de valence P contribue fortement.

De même pour la région [2,10] la densité totale de P domine.

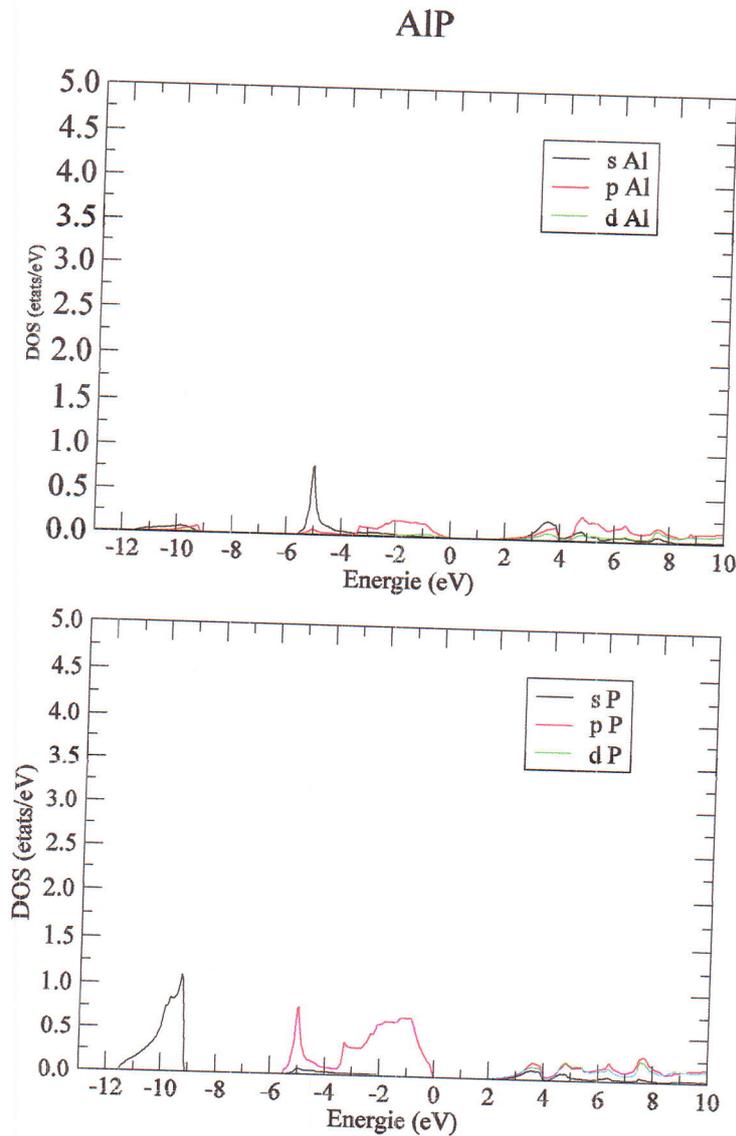


Fig. IV.29. Densité d'états (DOS) partielle de AIP (Zinc blende)

D'après la figure de la densité partielle de AIP

On distingue :

Une partie inférieure dans la région [-12,-9] des bandes de valence dominée par l'état *s* de *P*

Une partie plus supérieure, région [-6,0] dominée par les états *p* de *P* principalement et *s* de *Al*.

Une partie encore plus supérieure dominée par les états *p* de *P* principalement et *p* de *Al*.



Les orbitales  $s$  et  $p$  présentent les mêmes contributions pour les bandes de valence. Nous pouvons également remarquer que la bande  $s$  de  $P$ , plus large mais inférieure en énergie, se distingue et ne mixe pas avec les autres bandes.

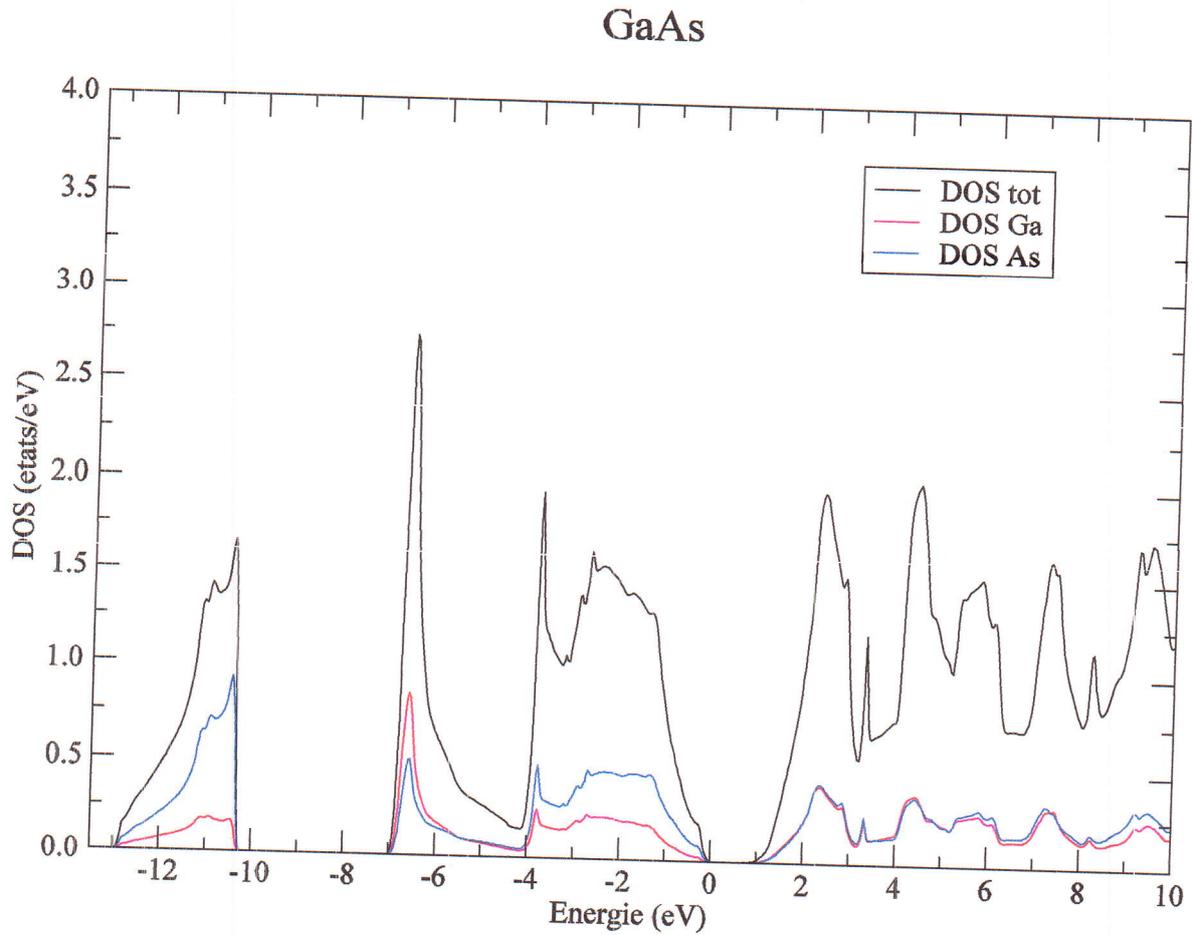


Fig. IV. 30. Densité d'états (DOS) totale de GaAs (Zinc blende)

**Pour** L'arséniure de gallium GaAs, nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importantes :

Dans la première région  $[-13, -10]$  domine la densité totale de As.

Dans la deuxième région  $[-7, 0]$ , on a la contribution de la densité totale de Ga à partir de  $[-7, -4]$  et la densité As domine  $[-4, 0]$ .

La région de plus d'énergie  $[1, 10]$  correspond principalement aux deux contributions DOS totale de Ga et DOS totale de As.

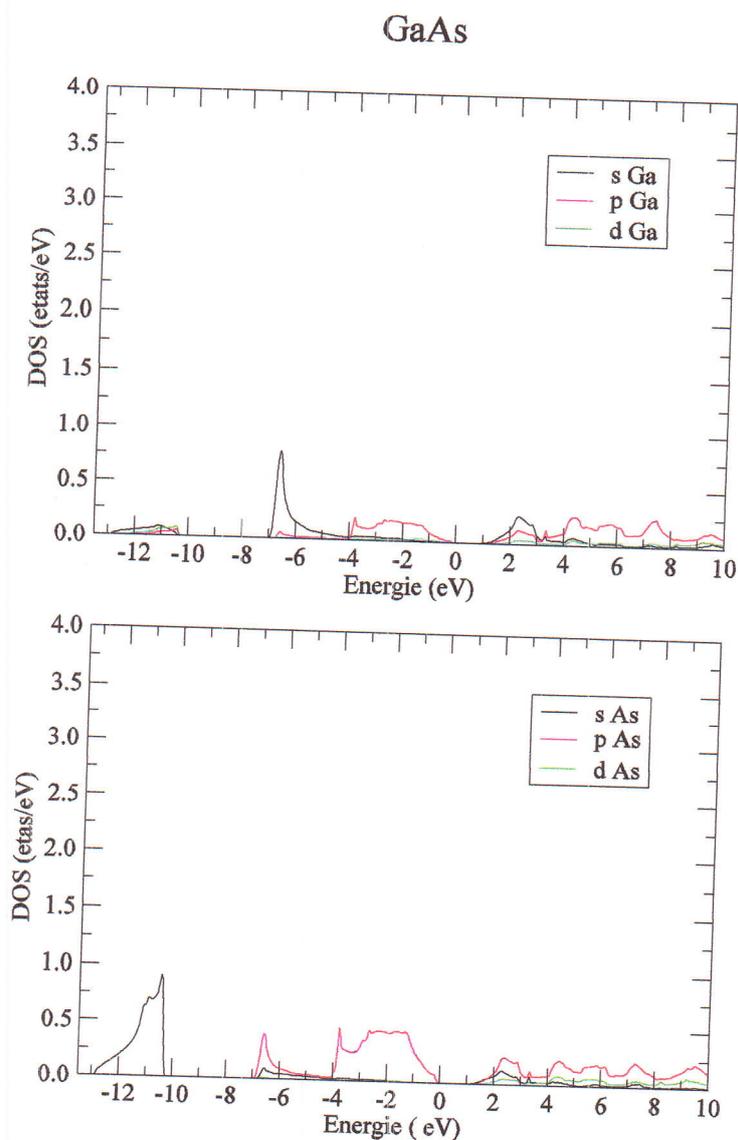


Fig. IV. 31. Densité d'états (DOS) partielle d'GaAs (Zinc blende)

On remarque que la courbe de la densité d'états (DOS) partielle pour GaAs dans la première région  $[-12, -10]$  correspondant l'orbitale s de (As) qui domine. La deuxième région  $[-7, 0]$  est celle des deux orbitales s de Ga et p de As. La région de plus haute énergie est formée principalement des orbitales p de (Ga, As). Nos résultats obtenus pour les densités d'états totale (DOS) et partielle sont en accord avec les résultats obtenus dans [41].



Les figures IV.32, IV.33 et IV.34 représentent les densités d'état totales (DOS) pour les composés AlN, AlAs et GaN.

Pour le composé AlN c'est la densité totale N qui domine, et pour le GaAs c'est la densité totale As qui domine.

Dans le cas du composé GaN, la densité totale Ga domine pour les basses énergies. Pour des énergies plus hautes, la densité totale N contribue plus.

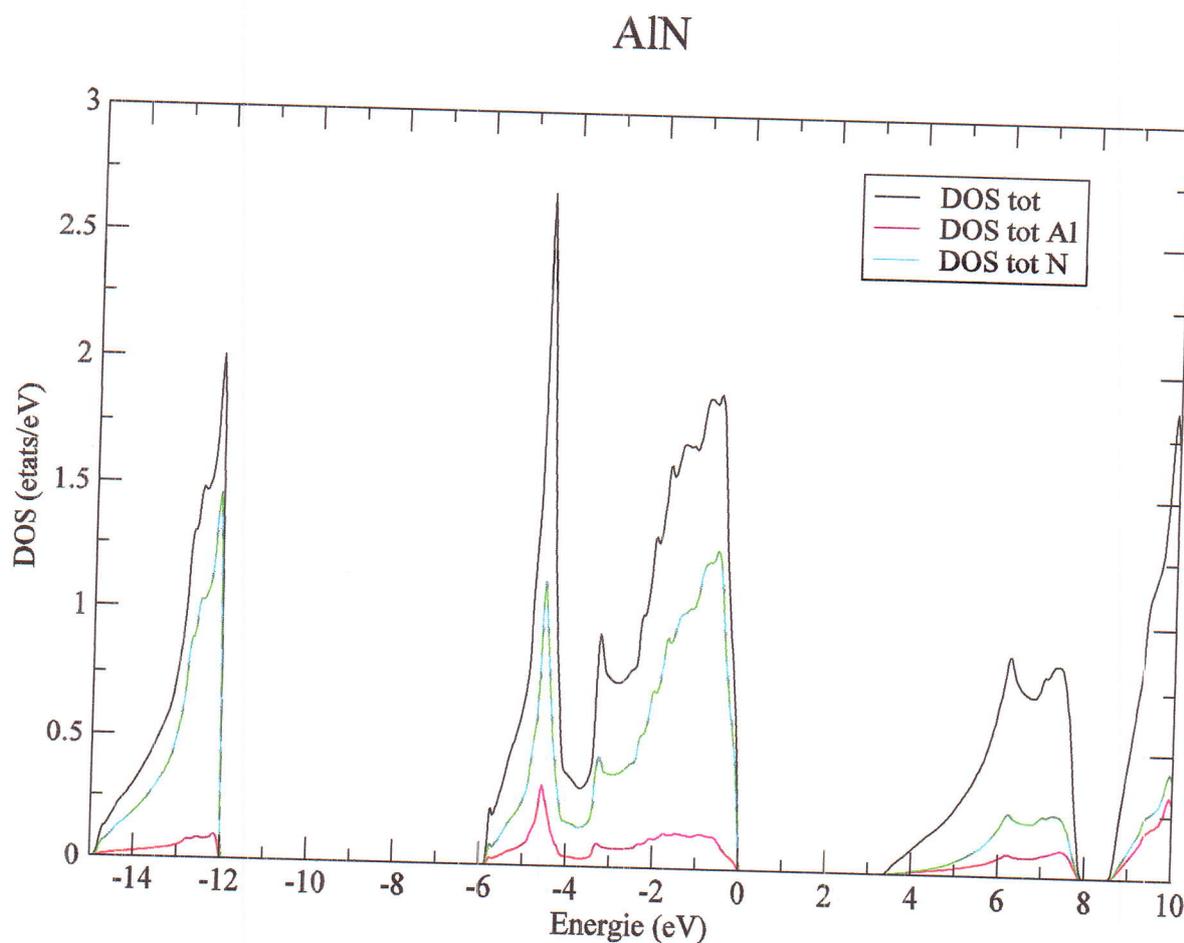


Fig. IV. 32. Densité d'états (DOS) totale de AlN (Zinc blende)

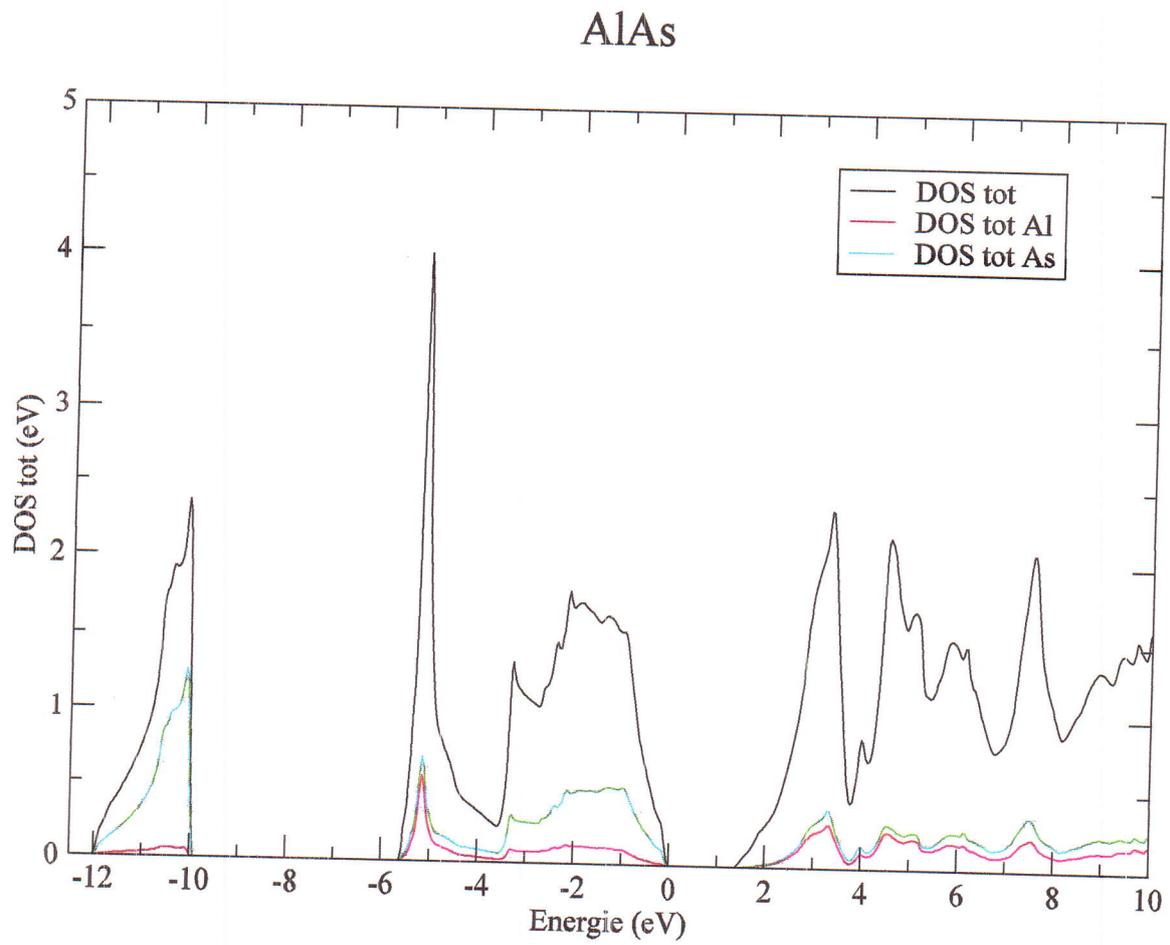


Fig. IV. 33. Densité d'états (DOS) totale de AlAs (Zinc blende)

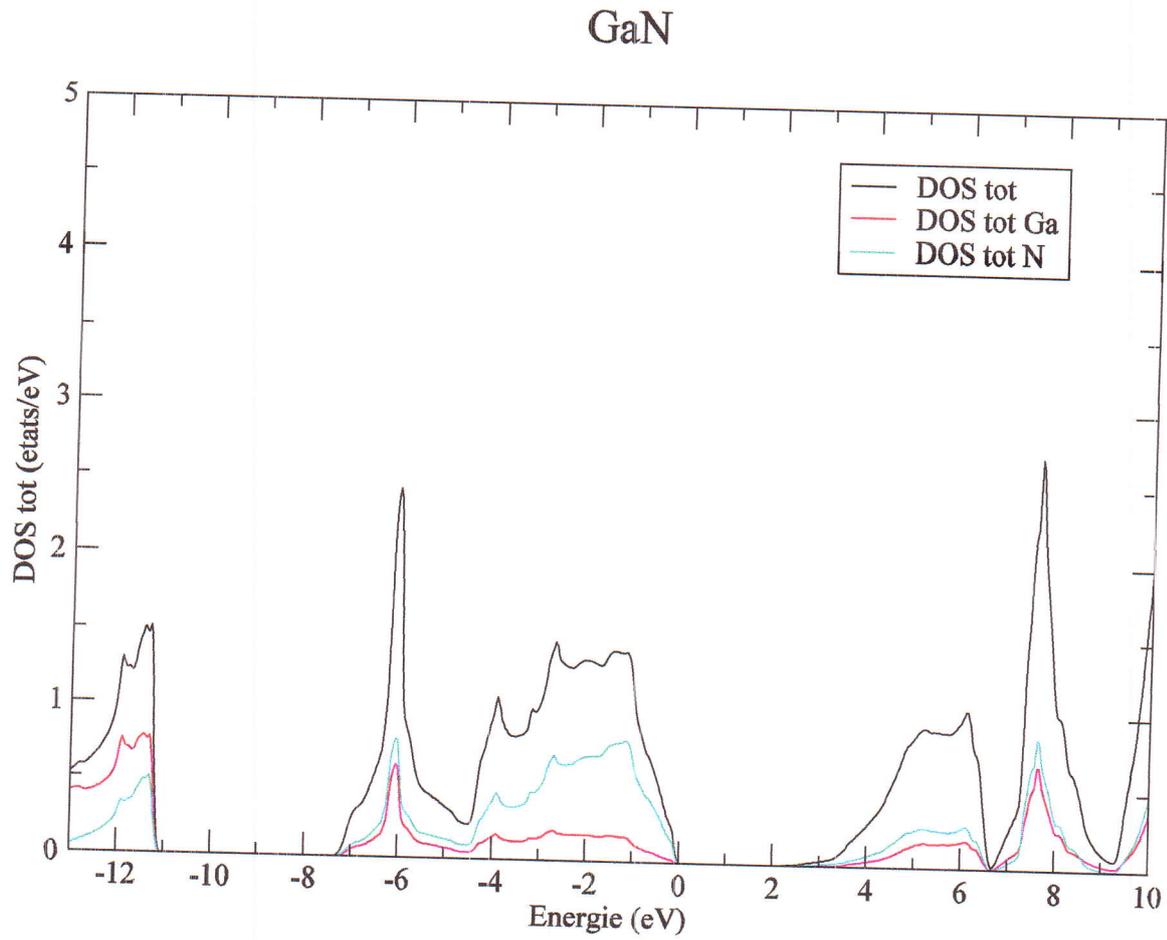


Fig. IV. 34. Densité d'états (DOS) totale de GaN (Zinc blende)



## Bibliographie

- [1] C. Kittel. Introduction to Solide State Physis. 7ed (1996, by Wiley and sons, Inc.)
- [2] Perdew, J. P. and Wang Y., *Phys. Rev.*, **B45**, 13244 (1992).
- [3] K. Schwarz and P. Blaha in *Lecture Notes in Chemistry* **67**, 139 (1996).
- [4] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, *Phys. Rev.* **B32**, 7792 (1985).
- [5] F. D. Murnaghan, *Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **30**, 5390 (1994)
- [6] S.Froyen, M.L. Cohen, *Phys.REV .B*, 28,3258 (1983).
- [7]V. Fiorentini, *Physis, Rev. B* 46 2086 (1992).
- [8] J.A. Majewski S. Birner, A. Trellakis, M Sabathil, P Vogl, *Phys. Stat. Sol* 8, 200320027 (2004).
- [9]S. – H. Wei, L. G. Ferreira, A. Zunger, *Phys.Rev.*41 8240 (1989).
- [10] N .E. Christensen, *Phys. Rev. B* 30 5753 (1985)
- [11]F.Kalarasse, B Bennecer et Mellouki, optical properties of the filled tetrahedral semi-conducteurs LiMgX(X=N, Pet As), *J, Phys*7237-7247
- [12]Yu L H, Yao KL AND Zhu Z6Z 2003 Chin, *Phys.lett* 20 114
- [13]Yu P Y and Cardona M 2001 Fundamentals of semiconductors 3rd edn (Berlin : Springer)
- [14] Jorge Serrano, Angel Rubio, E .Hernandez, A .Munoz, *Phys .Rev.* 62(2000)
- [15]K. KIM, W.R.L. Iambrecht AND B.Segali, *Phys. Rev .B*53 (1996) 16310
- [16] Chami Sabah.2006 universités de m'sila, memoire de magistère.
- [17]A.E. Merad, M.B. kanoun, j .Cibert, H Aourag, G Mera .*Materials Chemistry and physics* 82 (2003) 471-477.
- [18]A.F. da Silva. S.Dantas, J,S. de Almeida, R.Ahuja and C. Person *J. Cryt Growth* 281 (2005) 151.
- [19] les propriétés structurales de bn, bp, bas et bsb. effet de la pression,thesesel\_ hajhassan



.fouad.univ-metz.fr, 2000.

[20] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, and J. T. Devreese, *Phys. Stat. Sol. (b)* 146, 573 (1988).

[21] R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 34, 1071 (1986).

[22] R. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and Fui K. Lam, *Phys. Rev. B* 36,6058 (1987).

[23] E. Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, *Nature (london)* 337, 349 (1989).

[24] Numerical Data and Functional Relationships in science and Technology, Physics of Group IV Elements and III-V Compounds, edited by O. Madelung, Landolt-Bornstein, New series, Group III, Vol. 17, Pt. a (Springer-Verlag, Berlin, 1982).

[25] Numerical Data and Functional Relationships in science and Technology---Crystal and solid state physics, Vol. III of Landolt-Bornstein, edited by O. Madelung (Springer, Berlin, 1972).

[26] V. A. Pesin, *Sverktverd. Mater.*, 6, (1980), 5.

[27] W. Sekkal, B. Bouhafs, H. Aourag, and M. Certier, *J. Phys. Condens. Matter.*, 10, (1998), 4975.

[28] M. Fuchs, J. L. Da Silva, C. Stampfl, J. Neugebauer and M. Scheffler, *Phys. Rev.*, **B65**, (2002), 245212.

[29] Electronic and Structural Properties of Zinblende, Abdelhadi LACHEBI and Hamza ABID Applied materials laboratory, university of Sidi Bel Abbes, 22000-AIGERIA.

[30] F. Chiker, B. Abbar, B. Bouhafs and P. Ruterana, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 241, (2004), 305.

[31] R. M. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, B 34, (1986), 1071.

[32] I. H. Yu, K. I. Liu, *Solide State Communications* 135 (2005) 124-128

[33] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram -Mohan, *J. Appl. Phys.*

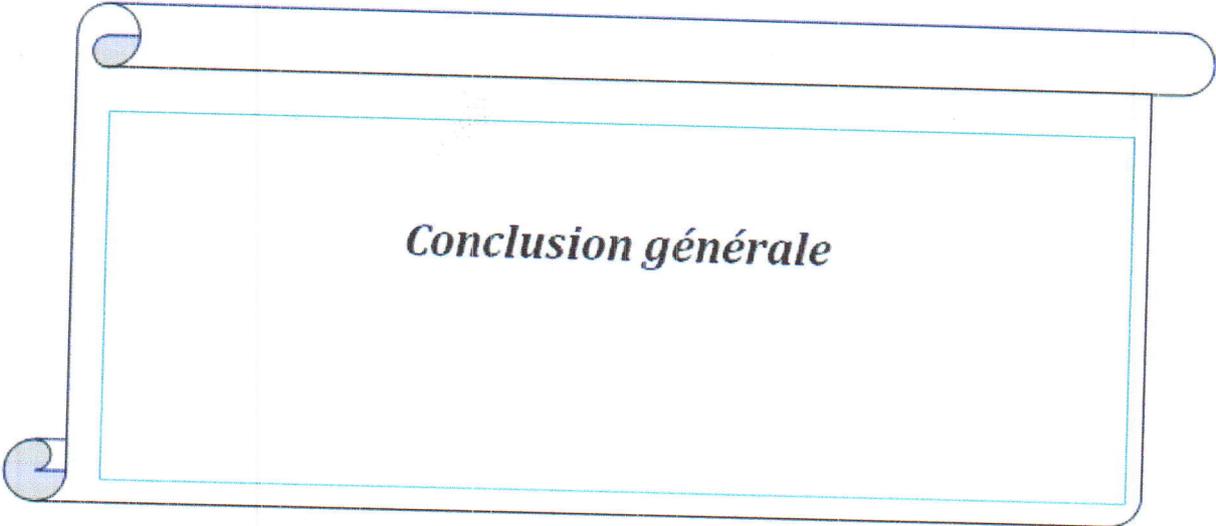
[34] Mezrag fadila, mémoire demagister, université m'sila 2003

[35] D. E. Aspnes, C. G. Olson, D.W. Lynch, *Phys. Rec. Lett.* 37 (1976) 766.

[36] A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohnen, E.L. Shirley, S.G. louie, *Phys. Rev.* B48 (1993) 11810.



- [37] M. Guadalupe, M. Armenta, A. R. Serrato, M. A. Borja, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 4890.
- [38] N. Y. Aouina, F. Merag, M. Boucenna, M. El-Farra, N. Bouarrissa. *Materials Science and Engineering B* **123** (2005) 87-93.
- [39] Henry Mathien, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Masson, Paris (1998).
- [40] I. Vurgaftmana and J. R. Meyer L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.*, **89**, (2001), 5815; I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.*, **94**, (2003), 3675
- [41] B. Amrani / *Superlattices and Microstructures*, **B 40** (2006) 65–76



*Conclusion générale*



### IV Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés à base des éléments des groupes IIIA et VA famille des semi-conducteurs cristallisant dans la structure zinc-blende. L'étude a été réalisée par la méthode FP-LAPW, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémentée dans le code Wien2K.

Nous avons réalisé nos calculs sur trois séries de composés :

- sur les composés à base des éléments des trois premières lignes des groupes III et V : BN, AlP et GaAs.
- Les composés à bases d'un élément de la troisième colonne et des éléments du groupe V : AlN, AlP et AlAs.
- les composés formés d'éléments du groupe III et un élément de la colonne V : BN, AlN et GaN.

Nos résultats montrent que les paramètres structuraux (la constante du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B_0'$  par rapport à la pression) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et d'autres méthodes *ab initio*.

Les structures de bandes et les densités d'états ont été également calculées.

Les calculs montrent que la structure zinc-blende présente un gap direct au point  $\Gamma$  pour (GaAs, GaN) et un gap indirect  $\Gamma$ -X pour (BN, AlP, AlN et AlAs).

On enregistre que le gap diminue lorsqu'on descend dans les colonnes des groupes III et V et ceci est dû certainement à l'augmentation du nombre atomique  $Z$ .

Pour l'application technologique de ces semi-conducteurs, le choix des éléments des premières lignes des groupes III-V donne un gap plus large.