

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université de Guelma
Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'étude
2^{ème} année master



Spécialité : PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE

Présenté par :

SAADNA SAIDA

Structure électronique des semi-conducteurs

$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$

Sous la Direction de :

Dr. BELFARHI BRAHIM

Juin 2014

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier Allah qui m'a donné la force , la volonté et le courage pour achever ce travail.

A travers ce modeste travail, je tiens à remercier vivement mon encadreur **Dr. Belferhi. Brahim**, pour ses conseils précieux et pour tous les commodités et aisances qu'il m'a apportée durant mon étude et pour la réalisation de ce projet.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur **K. Zanat** pour son aide, sa générosité et grande patience dont il a su faire preuve.

J'exprime également ma gratitude à tous les professeurs et enseignants qu'ont collaboré à ma formation depuis mon premier cycle d'étude jusqu'à la fin de mon cycle universitaire.

Sans oublier bien sur de remercier profondément tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation du présent travail .

Saadna Saïda

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à tous ceux qui m'ont encouragé

A ma mère

A mon père

A Mes frères : Hichem, Faysal, Mohcen, Nasro et Me seur Wahida

A Mon mari

A ma belle famille

A toute ma famille sans oublier mes neveux *Abed Rahman, Younes*.

La petite fille **Rania** et **Amina**

A toutes mes amies et mes collègues : Lamy, Hadjer, Mariam, Assia, Sarah, Yasmina, Chama et Hanau.

Saadna Saïda

Sommaire

Liste de figures

Liste de tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1 Introduction	3
I.2 L'équation de Schrödinger	3
I.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	4
I.4 L'approximation Hartree-Fock	5
I.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité	7
<i>I.5.1 Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....</i>	<i>7</i>
<i>I.5.2 L'équation de Kohn-Sham</i>	<i>8</i>
I.6 Les effets d'échange et de corrélation électronique.....	9
<i>I.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA)</i>	<i>10</i>
<i>I.6.2 L'approximation du gradient généralisé(GGA)</i>	<i>10</i>
Conclusion	12

Chapitre II : La Méthode des Ondes planes augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

II.1 Introduction.....	13
II.2 La Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)	13
II.3 La Méthode des Ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	15
<i>II.3.1 Les bases de (FP-LAPW)</i>	<i>15</i>
II.4 Les rôles des énergies de linéarisation (E _l)	16

II.5 Construction des fonctions radiales.....	17
II.5.1 Les fonctions radiales non relativiste.....	17
II.5.2 Les fonctions radiales relativistes.....	18
II.6 La résolution de l'équation de Poisson.....	20
II.7 Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	22
II.7.1 Les fenêtres d'énergie multiple.....	22
II.8 Traitement des effets de spin-orbite.....	23
II.8.1 Elk.....	23

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 but du travail	24
III.2 Les propriétés de l'Indium et de l'Antimoine	24
III.3 Test de convergence	25
III.4 Propriétés structurales.....	26
III.5 Les propriétés électroniques des semi-conducteurs	28
III.5.1 Structure de bande d'énergie	28
III.5.2 Les densités d'états (DOS).....	30
III.6 Etude du semi-conducteur InSb dopé avec du Manganèse (Mn)	33
III.7 Propriété de Moment magnétique.....	36
Conclusion général.....	37

Références bibliographiques.

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
Figure (I.1)	diagramme du cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	11
Figure(II.1)	potentiel « Muffin-tin »(MT).	13
Figure(II.2)	la fenêtre d'énergie multiple.	22
Figure(III.1)	Maille élémentaire de la structure d'InSb (zinc blende).	24
Figure(III.2)	La variation de l'énergie totale en fonction de NKpoint de InSb dans la phase ZB.	25
Figure(III.3)	La variation de l'énergie totale en fonction de RKmax de InSb dans la phase ZB.	25
Figure(III.4)	la variation de l'énergie totale en fonction de volume d'InSb dans les deux approximations GGA et LDA.	27
Figure (III.5)	La structure de bandes du composé InSb utilisant l'approximation LDA, GGA.	29
Figure (III.6)	La densité d'état électronique totale d'InSb utilisant l'approximation LDA.	31
Figure(III.7)	La densité d'état Partielle de In et Sb en utilisant l'approximation LDA.	31
Figure (III.8)	La densité d'état électronique totale d'InSb utilisant l'approximation GGA.	32
Figure(III.9)	La densité d'états Partielle de In et Sb en utilisant la GGA.	32
Figure (III.10)	la structure cristalline de L'Indium et de l'Antimoine dopés : le manganèse en position (0. 0. 0).	33
Figure(III.11)	la structure de bandes du composé $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ en utilisant l'approximation LDA	34
Figure (III.12)	la densité d'état totale de $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ en utilisant l'approximationLDA.	34
Figure (III.13)	la densité d'états partielle de Mn en utilisant l'approximation LDA.	35
Figure(III.14)	la densité d'états partielle d'In en utilisant l'approximation LDA.	35
Figure (III.15)	la densité d'états partielle de Sb en utilisant l'approximation LDA.	35

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
Tableau(III.1)	Les propriétés structurales du InSb : paramètre du réseau d'équilibre $a(\text{Å})$, le module de compression B(GPa) et la dérive B' dans la phase zinc- blend	27
Tableau(III.2)	le moment magnétique total d'InSb dopé	36

Résumé

Le but de ce travail est l'étude des structures électroniques des semi-conducteurs InSb dopés par Mn concentration 0.25 ($\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$) dans la phase Zinc-Blende.

Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code elk.

Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et corrélation (xc).

Dans le but de calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

Mots Clés :

Semi-conducteurs, propriétés électroniques, propriétés structurales, propriétés magnétiques, dopage.

المخلص

هدف هذا البحث هو دراسة البنية الالكترونية لنصف الناقل InSb مطعم بعنصر المنغنيز بتركيز 0.25 بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالية (DFT) الموجودة في المفتاح الحسابي elk . وقد استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (xc) بغية حساب الخواص البنوية والخواص الالكترونية والمغناطيسية.

الكلمات المفتاحية :

أنصاف النواقل, الخواص البنوية, الخواص المغناطيسية والالكترونية, التطعيم.

Abstract

The structural, and the Electronic properties of the semi-conductor InSb dopy by the Mn a concentration of 0.25 ($\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$) in the phase Zinc-Blende.

Have been investingated by using of the full potential Linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW) within density functional theory.

Weemployed the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation (XC) potential. The equilibrium lattice constants.

Key words :

Semi-conductors, électroniques propriétés, structural propriétés, magnétiques propriétés, dopy.

Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants tels que les métaux et semi-conducteurs. Elle joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Ceci donne une nouvelle altitude salutaire aux chercheurs pour mettre au point de nouveaux matériaux ayant des qualités particulières recherchées. Dans les milieux des matériaux semi-conducteurs on parle ainsi des III-V pour désigner des semi-conducteurs binaires faisant intervenir des éléments de la table périodique de la colonne III et la colonne V.

Les composés III-V sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont générale une bande interdite directe assez large avec un gap supérieur à 2 eV.

Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou « des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donne est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

Le semi-conducteur InSb se cristallise dans la phase zinc blende.

Dans se travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de $In_{1-x}Mn_xSb$ pour ($x= 0.25$).

Le travail effectué par l'utilisation de la méthode des ondes plans augmentées (FP-LAPW), elle est basée sur la théorie moderne de la fonctionnelle de densité (DFT) qui est basée deux théorèmes de Hohenberg et Kohn sur les et implémentées respectivement dans le code de calcul *elk* qui nous a permis d'étudier les propriétés structurales, et électroniques, de nos systèmes.

Ce mémoire comprend trois chapitres avec une introduction et une conclusion générale.

*le premier chapitre est consacré à un rappel de principe de la théorie de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

*Dans le deuxième chapitre rappel sur la méthode utilisée dans le calcul (FP-LAPW).

*Le dernier chapitre contient résultat numérique obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétique du semi-conducteur $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$. ainsi leurs comparaisons avec les résultats expérimentaux trouvés. Les grandeurs calculés sont les suivants : paramètre de maille, énergie totale, structure électronique.

Enfin nous présentons une conclusion générale résumant les résultats obtenus.

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont des branches qui s'intéressent à la compréhension et l'exploitation des systèmes des électrons en interaction entre eux et avec les noyaux. Le calcul de l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, chaque particule interagit avec toutes les autres particules.

De plus, l'interaction Coulombienne est de longue portée et écrantée, en raison de fortes corrélations entre les électrons. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble.

Plusieurs approximations ont été faites pour palier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

I.2 L'équation de Schrödinger

La résolution de l'équation de Schrödinger permet la connaissance de la structure électronique de la matière comme proposée par *Schrödinger* [2] en 1929 :

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

Où : Ψ la fonction d'onde.

E : l'énergie totale de ce système.

H : l'hamiltonien exact pour un système qui contient M noyaux et N électrons décrit par la formule suivante :

$$H = -\sum_{k=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_K} \nabla_{\vec{R}_K}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{k_1} Z_{k_2} e^2}{|\vec{R}_{k_1} - \vec{R}_{k_2}|} - \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_{i_2}|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|} \quad (I.2)$$

Où : e la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

M_k : la masse du noyau.

m_e : la masse de l'électron.

\vec{r}_i : la position des électrons.

\vec{R}_k : la position des noyaux.

Z_{K_1}, Z_{K_2} Sont les nombres atomique des noyaux k_1 et k_2 .

D'une façon condensée. H s'écrit :

$$H = T_{c,n} + T_{c,e} + V_{p,n-n} + V_{p,e-e} + V_{p,n-e} \quad (I.3)$$

L'hamiltonien total composé de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie cinétique des électrons, l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux, l'énergie potentielle d'interaction électron-électron, énergie potentielle d'interaction noyau-électron.

Les diverses méthodes de calcul de la structure des bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières années 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 [3]. 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, On néglige aussi l'énergie cinétique $T_{c,n}$ des noyaux et l'énergie potentielle $V_{p,n-n}$ noyaux-noyaux qui devient une constante et dévient la nouvelle origine des énergies, et l'équation (1.3) prend la forme suivante :

$$H_T = T_{c,e} + V_{p,e-e} + V_{p,n-e} \quad (I.4)$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation de Schrödinger reste difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème [4].

I.4 L'approximation Hartree-Fock

Cette approximation suppose que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation réduit le problème de plusieurs électrons en interaction à un problème d'électrons indépendants.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltonien d'écrivant un seul électron comme suit [5] :

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

Avec

$$H_i = -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2m_e} + V_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.6})$$

Où

$$V_i(\vec{r}_i) = -\sum_K \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|} \quad (\text{I.7})$$

$V_i(\vec{r}_i)$: est l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ de tous les noyaux K .

$$U_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.8})$$

Où : $U_i(\vec{r}_i)$ est le champ effectif de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff} = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{I.9})$$

Où : V_H le potentiel de Hartree.

V_H : Le potentiel d'interaction électron-toutes autres noyaux.

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

$$-\frac{\hbar^2}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 \Psi(\vec{r}_i) + V_{eff}(\vec{r}_i) \Psi(\vec{r}_i) = \epsilon_i \Psi(\vec{r}_i) \quad (\text{I.10})$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de N fonctions d'ondes de chacun des électrons :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)\Psi_3(\vec{r}_3) \dots \dots \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{I.11})$$

Et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons

$$E_e = \sum_{i=1}^N E_i \quad (\text{I.12})$$

L'équation (I.12) est une solution de l'équation (I.11) mais elle ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de *Hartree-Fock* [10.11] a été introduite en prenant compte pour résoudre 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 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 :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_a, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_b, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{I.13})$$

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

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.14})$$

Les méthodes de *Hartree-Fock* basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est *la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)* (1964).

1.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Le concept fondamental de la fonctionnelle de 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] en 1927.

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 d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1].

1.5.1 Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la DFT a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [1]. Les deux théorèmes de base de la DFT sont comme suit:

- *Théorème 1 :*

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. Cette fonctionnelle peut s'écrire donc, sous cette forme :

$$E[\rho] = F[\rho] \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \geq E_{EF} \quad (\text{I.15})$$

$F[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ elle est inconnue mais universelle dans le sens où elle ne dépend pas du système ni du potentiel extérieur.

- *Théorème 2 :*

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond [8] à la densité exacte de l'état fondamental.

La densité des particules de l'état fondamental vérifie :

$$E_{\rho_0} = \min E_{\rho} \quad (\text{I.16})$$

Peut s'écrire, aussi sous la forme :

$$\int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho_{EF}(\vec{r}) + F[\rho_{EF}] = E_{EF} \quad (\text{I.17})$$

L'état fondamental (E_F) peut être déterminé par l'énergie E_{EF} , la fonction d'onde Ψ_{EF} et la densité ρ_{EF} .

I.5.2 L'équation de Kohn-Sham

Kohn et Sham [9] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. Ils ont montré que la densité exacte est donnée par la solution *auto-cohérente* (self-consistent) d'une série des équations de Schrödinger d'une seule particule, connue comme les équations de *Kohn-Sham (KS)*, avec une densité qui dépend du potentiel.

$$[T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)]\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (I.18)$$

Où la densité est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (I.19)$$

Où : φ_i sont les orbitales de la particule.

ε_i Sont les valeurs propres correspondantes.

V_{ei} est le potentiel de coulomb du au noyau atomique.

V_H est le potentiel de Hartree.

V_{XC} est le potentiel d'échange-corrélation.

Les deux derniers potentiels V_H et V_{XC} s'écrivent en fonction de ρ :

$$V_H(r) = e^2 \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (I.20)$$

Et

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.21)$$

Donc les équations de Kohn-Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\Psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (I.22)$$

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

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{xc}(r) \int \frac{1}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} \rho(r_j) dr_j + V_{xc}(r) \quad (I.23)$$

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

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij}\phi_j(\vec{r}) \quad (I.24)$$

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

La solution de l'équation de Kohn-Sham est obtenue pour les coefficients C_{ij} pour Les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale, la résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première Zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent.

On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H - \varepsilon_i S)C_i = 0$ (tel que H représente la matrice hamiltonien et S la matrice de recouvrement).

Dans la formalisation (I.22) de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associe, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation, qui est source de problèmes.

Ce terme $E_{xc}[\rho]$ n'est pas connu exactement même s'il apparait comme un Terme correctif dans tous les cas, on doit recourir à diverses approximations dont nous allons parler maintenant.

I.6 Les effets d'échange et de corrélation électronique

Les effets résultant des interactions entre les électrons sont répertoriés selon deux catégories : l'échange et la corrélation.

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

Les effets de **corrélation** désignent les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne en $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$. Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange cette contribution est due à la charge de l'électron et indépendante de la nature du spin.

I.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} est celle de la densité locale (LDA) [10.11]. L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électron homogène. En autre terme, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{unif}[\rho(\vec{r})] dr \quad (I.25)$$

L'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz uniforme $\varepsilon_{XC}^{unif}(\rho)$ peut être décomposée en deux contributions.

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (I.26)$$

ε_x : est l'énergie d'échange.

ε_c : L'énergie de corrélation.

I.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de LDA [12.13]. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (I.27)$$

-La GGA conduit à une augmentation successive du paramètre du réseau de quelques matériaux qui contiennent les éléments lourds, et ceci détériore la qualité des résultats relatifs à la LDA.

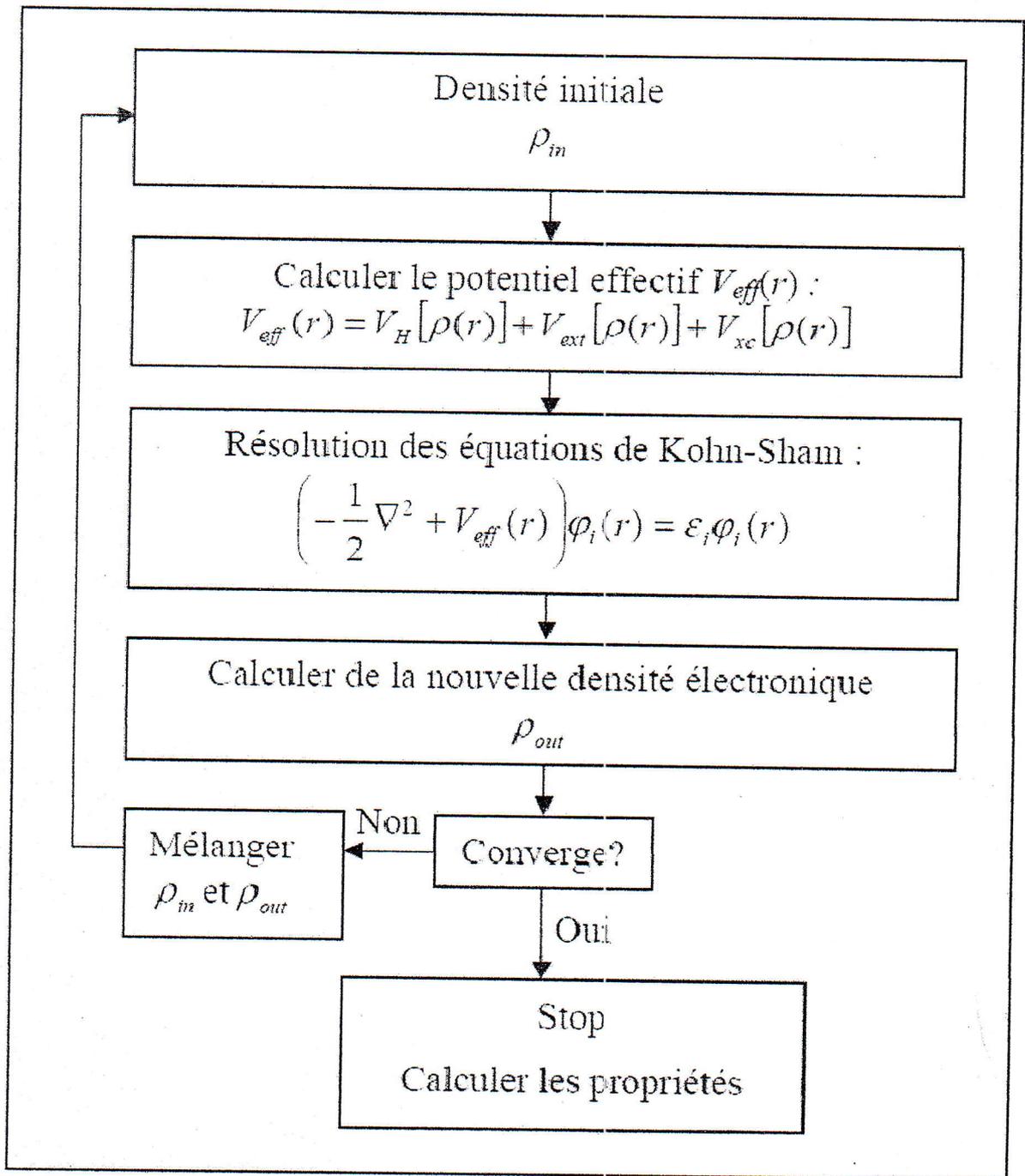


Figure I.1: diagramme du cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham [8].

Conclusion

Dans ce chapitre ; on a présenté l'étude sur l'équation de Schrödinger à commencer par approximation B-O qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau alors qu'avec Hartree le traitement consiste à réduire le problème de N_e corps à seule particule ce qui aboutit à l'approximation de Slater du terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. L'énergie d'un système d'électron en interaction dans un potentiel dépend de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. Kohn-Sham(KS) ont formulé l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel V_{ext} dépendant uniquement de la densité électronique $\rho(r)$. Avec l'approximation LDA les énergies cinétiques calculées sont nettement moins bonnes comparées à celles tirées des équations de Kohn-Sham. Pour la GGA les corrections d'ordre supérieur sont difficiles à calculer.

Références du chapitre I

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] Mémoire de magister université d'Abou-bekr belkaid de Tlemcen par Badaoui Abdelhamid, 2008.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys.87. 457 (1927).
- [4] Meriem Messiad, Mémoire de magister Univ Guelma, (2012).
- [5] S.J.Lee, T.S. Kwon, Nahm, C.K. Kim, J. Phys. Condens. Matter 2(19990)3253.
- [6] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927).
- [7] E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
- [8] Thèse de Doctorat université Badji Mokhtar-Annaba par Amel Meziani.
- [9] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [10] K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67,139 (1996).
- [11] R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [12] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [13] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77, 3865 (1996).

Chapitre II : La Méthode des Ondes planes augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

II.1 Introduction

Il existe plusieurs approches pour calculer les propriétés de l'état fondamental ; ces méthodes sont différentes dans le choix de la base, la forme de potentiel et la méthode mathématique utilisée pour l'équation à un électron.

La méthode à laquelle nous nous intéressons dans ce travail est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linéarised augmented plane wave). Elle a été développée par Andersen [1], suite à une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées la APW développée par Slater [2]. Donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

II.2 La Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

En 1937, Slater [2] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron ; cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions :

1. Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_a .
2. Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères voir (figure(II.1)).

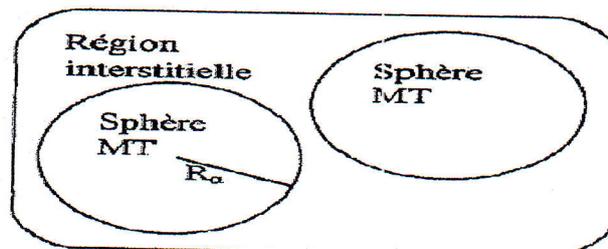


Figure II.1 : potentiel « Muffin-tin »(MT) [3].

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

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : coefficients du développement.

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

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

Où E_l : paramètre d'énergie.

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

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 [2]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.3})$$

U_1 et U_2 Sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 recouvrement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas d'un potentiel sphérique, Donc, il prouve que E_l est égale à 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 $\varnothing(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [4], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_a)} \sum_G C_{Gjl} (|K + g| R_a) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.4})$$

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

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

Pour l'énergie E_l .Les fonctions *APW* sont des solutions de l'équation de *Schrödinger*, avec E_l Est égale à la bande d'énergie d'indice par G . Ceci signifiait que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

la fonction $U_l(R_a)$ qui apparaît dans l'équation (II.3).est dépendante de E_l , et peut devenir nulle 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 apportés sur la méthode *APW*. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson, ainsi que celui de *Koelling* et *Andersen* [5].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

II.3 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.

II.3.1- Les bases de (FP-LAPW)

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère *MT* sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales et leurs dérivées $\dot{U}(r)Y(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.5})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

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

B_{lm} : Sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{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 [4] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.7})$$

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.

II.4- Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont de l'ordre de $O((E - E_l)^2)$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de

$O((E - E_l)^4)$. Ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande ou on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l

En calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l 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 terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}$ et $\dot{U}_{lm}(r)Y_{lm}(r)$ 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 au choix de E_l . 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 dernières 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 E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

II.5. Construction des fonctions radiales

Dans la méthode (FP-LAPW) Les fonctions de base sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT, avec la condition que les fonctions radiales et leurs dérivées 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 $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- 2- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites permettent 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 $R_a G_{max} = l_{max}$ qui est très bien suivi en pratique.

II.5.1 Les fonctions radiales non relativistes

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.8})$$

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

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.9})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_a} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{II.10})$$

Avec ce choix, la norme $\|\dot{U}_l\|$ 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 Andersen [II.11] quand :

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II.11})$$

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 :

- a) Diviser l'intervalle d'énergie en fenêtres, et on les traite séparément.
- b) Utiliser un développement des orbitales locales (la méthode quadratique).
- c) Réduire la taille de la sphère, c'est à dire, réduire la norme $\dot{U}_l(r)$.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième appliquée par Goedecker [6].

II.5.2 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-8) et (II.9) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [7] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbite (Roskey [8], Wood et Boring [9] Takeda [10], Macdonald [11]).

$$\Phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \mathcal{X}_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \mathcal{X}_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II.12})$$

k : le numéro quantique relativiste.

$\mathcal{X}_{k\mu}$: est le spin-orbite à deux composants et les coordonnées radiales a été supprimé.

Koelling et Harmon [7] utilisent une nouvelle fonction :

$$\Phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II.13})$$

g'_k : Est la dérivée radiale de g_k .

M : est la masse.

c : est la vitesse de la lumière dans le vide.

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle lm (II.12) s'écrit comme suit :

$$\Phi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \mathcal{X}_s \\ -\frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \mathcal{X}_s \end{bmatrix} \quad (\text{II.15})$$

Ou \mathcal{X}_s : est le spin-orbit non relativiste.

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

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II.16})$$

et

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II.17})$$

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.

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{c} \right)^2 \right]^{1/2} - 1}{\left(\frac{2Z}{c} \right)} \quad (\text{II.18})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme $-\left(\frac{v'}{2M^2 c^2} \right) (k+1)P$ (au membre droite de l'équation (II.14)).

La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste .

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l + \frac{1}{r} \dot{P}_l) \quad (\text{II.19})$$

Et

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II.20})$$

Les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et Φ_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 la quantité U_l^2 est remplacée dans l'équation (II.10) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$.

II.6 La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_c(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ($V_H(r)$) et du potentiel nucléaire.

$V_c(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [11] et Weinert [12] ont proposé une méthode de résolution dite « pseudo-charge », elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

- 1-La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- 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 :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II.22})$$

Le développement de la fonction de Bessel permet de calculer les ondes planes e^{iGr} .

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

Alors

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II.24})$$

Ou r : est la coordonnée radiale.

r_α : est la position de la sphère.

Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II.25})$$

En intégrant l'équation (II.26), on trouve :

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{pw}(r) K_v(r) \quad (\text{II.26})$$

V_{pw} : le potentiel interstitiel.

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II.27})$$

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

$$V_r(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II.28})$$

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

II.7 Amélioration de la méthode FP-LAPW

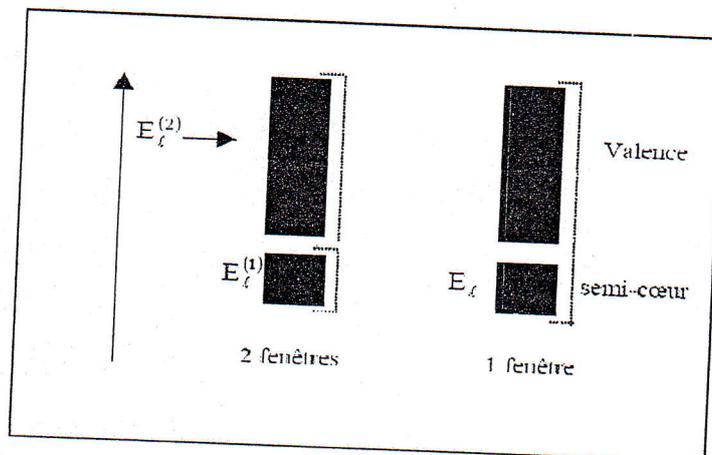
L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie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

II.7.1 Les fenêtres d'énergie multiple

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 [13]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (II.2).

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 LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_1(\vec{r})$ et $\dot{U}_1(\vec{r})$ 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 ya la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.



Figure(II.2) : la fenêtre d'énergie multiple [3].

II.8- 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 :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_G^{\sigma'} \rangle = & \sum_{\ell m \ell' m'} [A_{\ell m}^*(G) A_{\ell' m'}(G') \langle U_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | U_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle + \\ & B_{\ell m}^*(G) A_{\ell' m'}(G') \langle \dot{U}_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | U_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle + \\ & A_{\ell m}^*(G) B_{\ell' m'}(G') \langle U_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle + \\ & B_{\ell m}^*(G) B_{\ell' m'}(G') \langle \dot{U}_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \quad (II.29)$$

$$\langle U_{\ell m}^\sigma | H^{SO} | U_{\ell' m'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi \delta_{\ell \ell'} (\chi_\sigma^+ Y_{\ell m}^* \sigma_L Y_{\ell' m'} \chi_{\sigma'}) \int dr P_\ell P_{\ell'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (II.30)$$

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

Cette méthode est implémentée dans le code **elk**.

II.8.1 Elk

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code **elk** pour la détermination des propriétés d'un solide cristallin.

Le développement du code originel vers un code simple qui peut aider les utilisateurs sans compromis dans ces capacités était le souhait qui inspire les autres scientifiques pour implanter d'autres développements dans le domaine de la DFT et au code.

Références du chapitre II

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [3] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [4] 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, université de Tlemcen.
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [6] S. Goedecker, Phys. Rev. B47, 9881(1993).
- [7] D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10, (1977)3107.
- [8] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B9, 2971 (1976).
- [9] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [10] T. Takeda, J. Phys. F9, (1979)815.
- [11] A.H. MacDonald, W. E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C13, 2675(1980).
- [12] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [13] R. Gaspar, Acta Phys. Hung. 3, 85 (1954).

Chapitre III : Résultats et Discussions

III-1 but du travail

Dans notre travail, nous avons effectué, l'étude du composé semi-conducteur *InSb*, à l'aide d'un calcul de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code *elk* [1]. Pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation nous avons utilisé les deux approximations: l'approximation de la densité locale (LDA) [2] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [3].

L'*InSb* (III-V) famille cristallise dans la structure Zinc blende, dont La maille formée de l'interprétation de deux réseaux cubiques à faces centrées (cfc).

Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de semi conducteur *InSb* dopé par un élément de transition (Mn).

III-2 Les propriétés de l'Indium et de l'Antimoine

InSb cristallise dans la structure Zinc blende, dont le réseau est cubique à faces centrées (cfc) (Figure III.1). Les atomes de l'Antimoine et les atomes de L'Indium forment deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart suivant la grande diagonale du cube.

Dans la structure Zinc-blende, la maille élémentaire comporte quatre molécules du composé (III-V) : Les atomes du groupe III occupent les sites : $(0, 0, 0)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 0)$, tandis que les sites des atomes du groupe suit V : $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$.

La base de la maille primitive de la structure Zinc blende contient deux atomes : l'un dans la position $(0, 0, 0)$ et l'autre dans la position $(1/4, 1/4, 1/4)$ [4].

Les vecteurs fondamentaux sont donnés par leurs composantes: $\vec{a} = (0, 1/2, 1/2) a$, $\vec{b} = (1/2, 0, 1/2) a$, $\vec{c} = (0, 1/2, 1/2) a$.

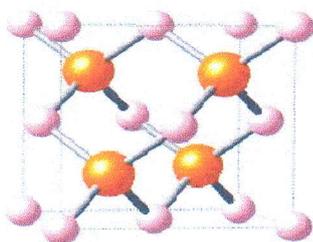
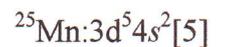
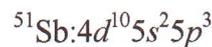
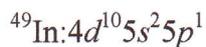


Figure (III.1): Maille élémentaire de la structure d'*InSb* (zinc blende) [6].

III.5 Les propriétés électroniques des semi-conducteurs

III.5.1 Structure de bande d'énergie

Les électrons d'un atome isolé prennent des niveaux discrets d'énergie qui sont en fait constitués de sous niveaux (ou sous couches) mais lorsqu'on rapproche deux atomes, ces niveaux vont se dédoubler. En étendant ce raisonnement à n atomes, cette dégénérescence fait apparaître des bandes d'énergie permises, qui peuvent « s'interpénétrer » et se séparer à nouveau lorsque la direction interatomique diminue, donnant des bandes d'énergie interdite, d'une largeur appelée (le gap).

Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les lignes de plus haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont traitées.

L'InSb est un semi-conducteur à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ sur la figure III.5), nous pouvons dire que les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction.

Ce calcul a été fait à 0 K - Les S-C à 0K se comportent comme des isolants, donc il n'y a aucun é libre dans la bande de conduction.

La sous-estimation du Gap dans le calcul par rapport à l'expérimental est due aux conditions de l'étude :

- Le calcul a été fait à 0 K donc le système est dans son état fondamental.
- L'expérimentale se fait à Température ambiante donc le système est dans un état excité

Les 2 états ne sont pas identiques, donc on s'attend à trouver un écart entre les 2.

Les structures de bandes calculées sont données sur la figure(III.5).

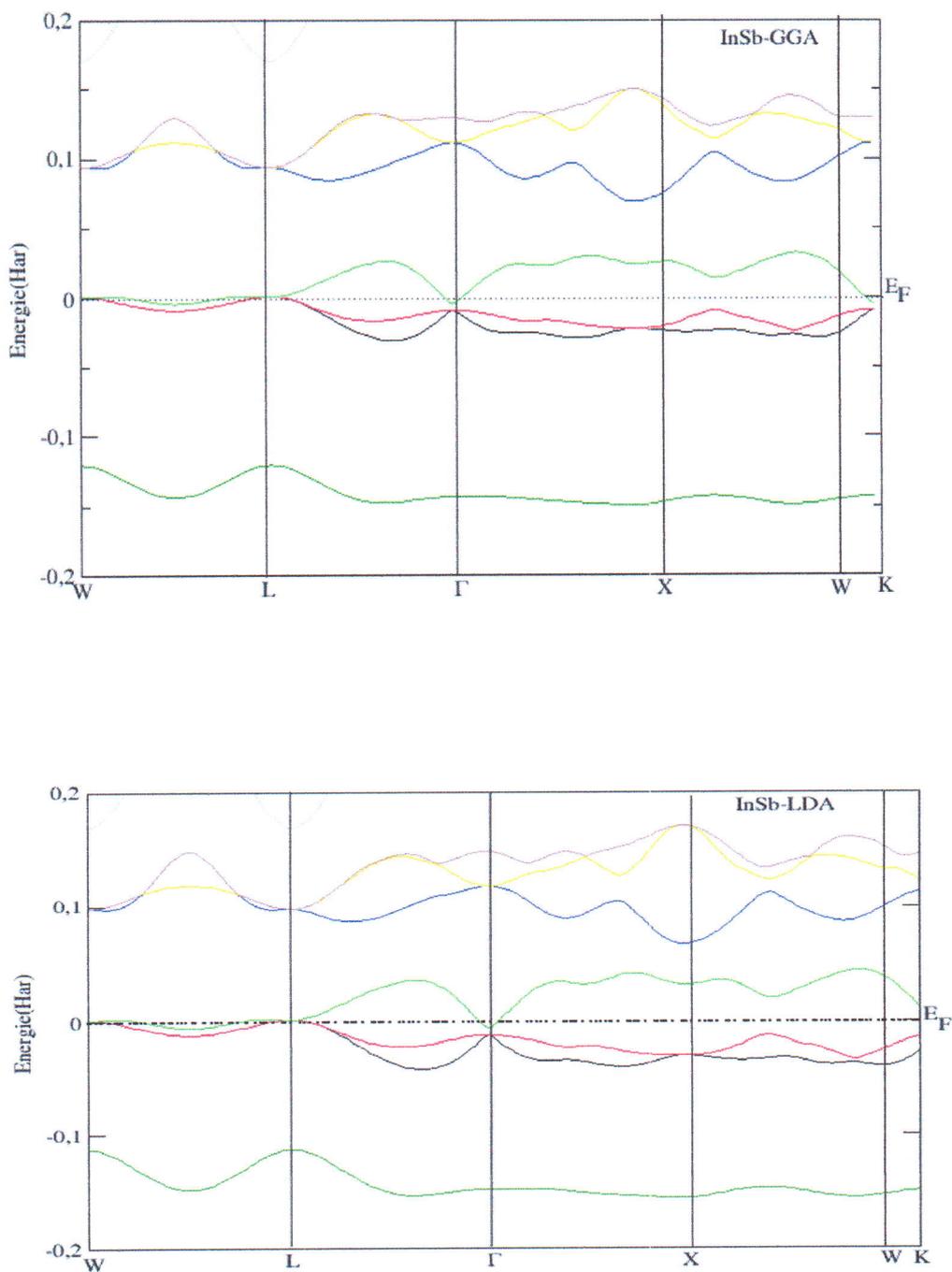


Figure (III.5): La structure de bandes du composé InSb utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Semi-conducteur ; Gap direct

III.5.2 Les densités d'états (DOS)

La densité d'états électroniques est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction.

La densité d'état électronique, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E+dE$ par unité de volume du solide. La densité d'états (DOS) pour une bande d'indice n , est nommée par $N_n(E)$,

Défini comme suit [10] :

$$N_n(E) = \int \frac{d^3K}{4\pi^3} \delta(E - E_n(K)) \quad (\text{III.5})$$

Où, $E_n(K)$ décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminée sur toute la zone de Brillouin.

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé la densité d'état (DOS) totale et partielle d'InSb.

Les figures suivantes illustrent les densités d'états totales et partielles obtenues par les deux approximations LDA et GGA du composé InSb.

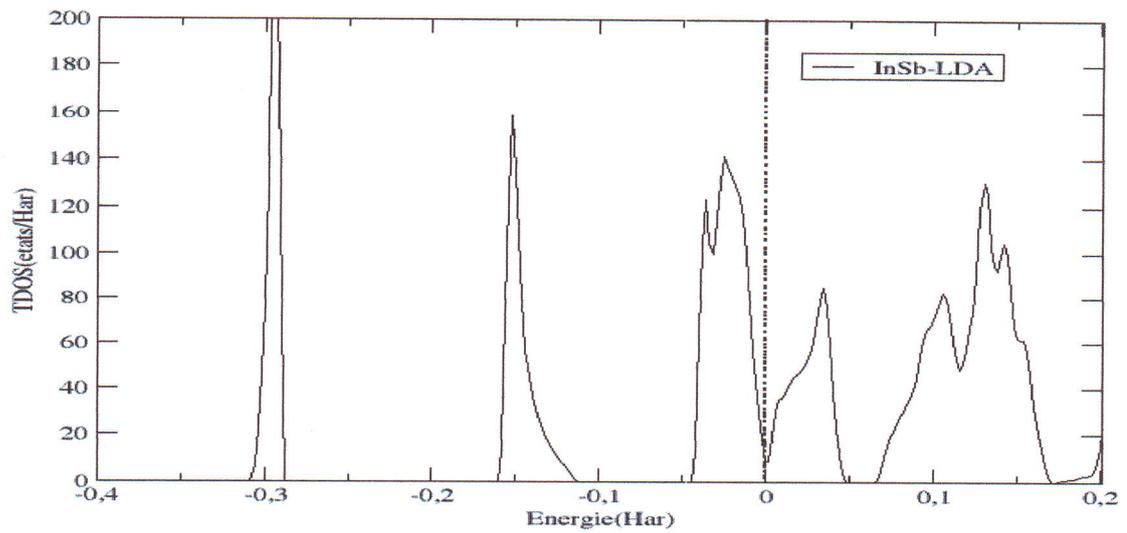
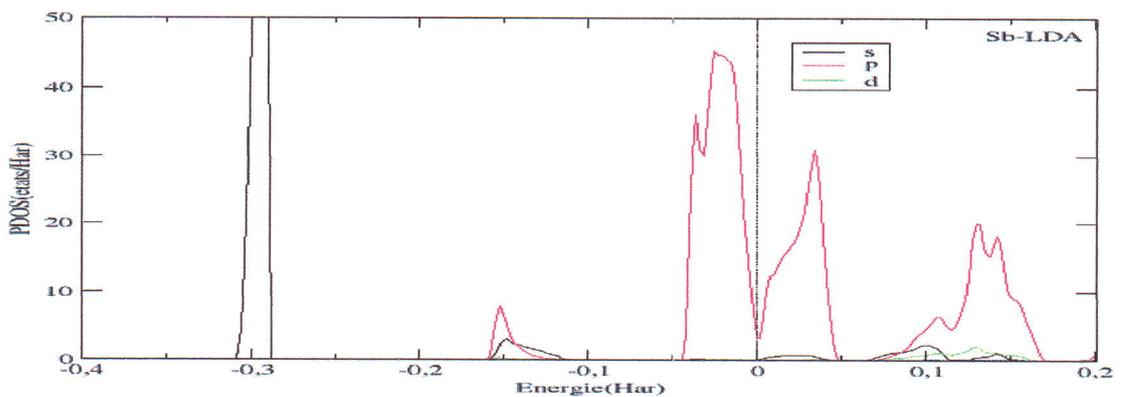
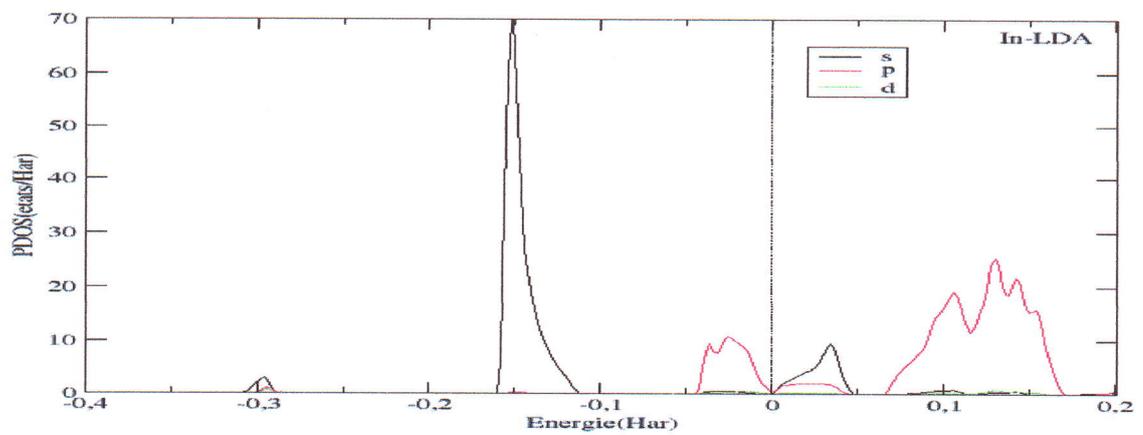
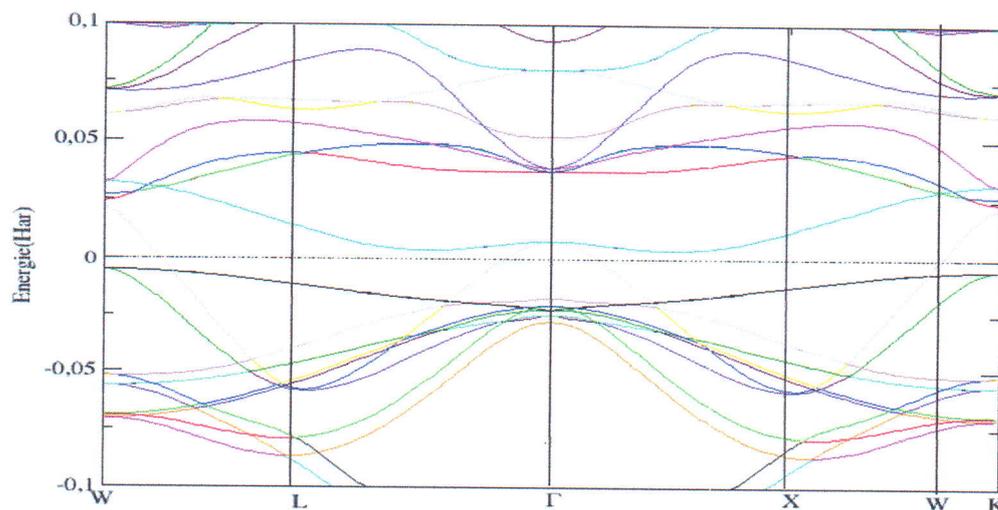


Figure (III-6) : La densité d'états électroniques totale d'InSb utilisant l'approximation LDA.



Figure(III.7) : La densité d'états Partielle de In et Sb en utilisant l'approximation LDA



Figure(III.11) : la structure de bandes du composé $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ en utilisant l'approximation LDA.

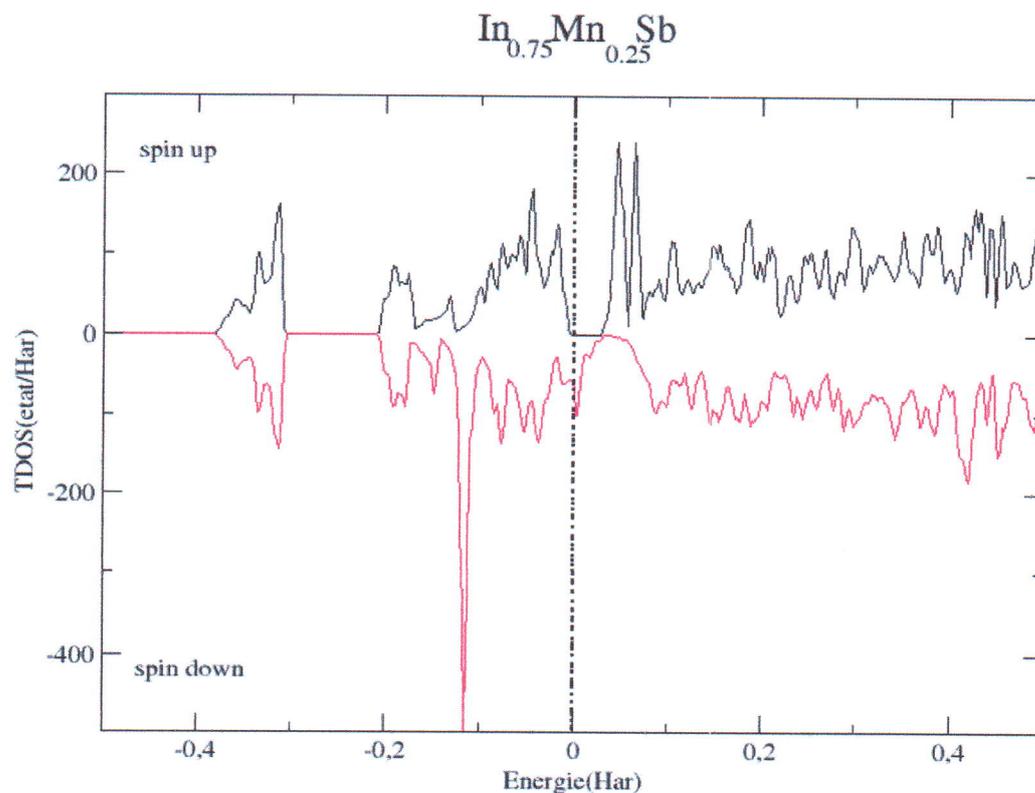


Figure (III.12) : la densité d'états totale de $In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ en utilisant l'approximation LDA.

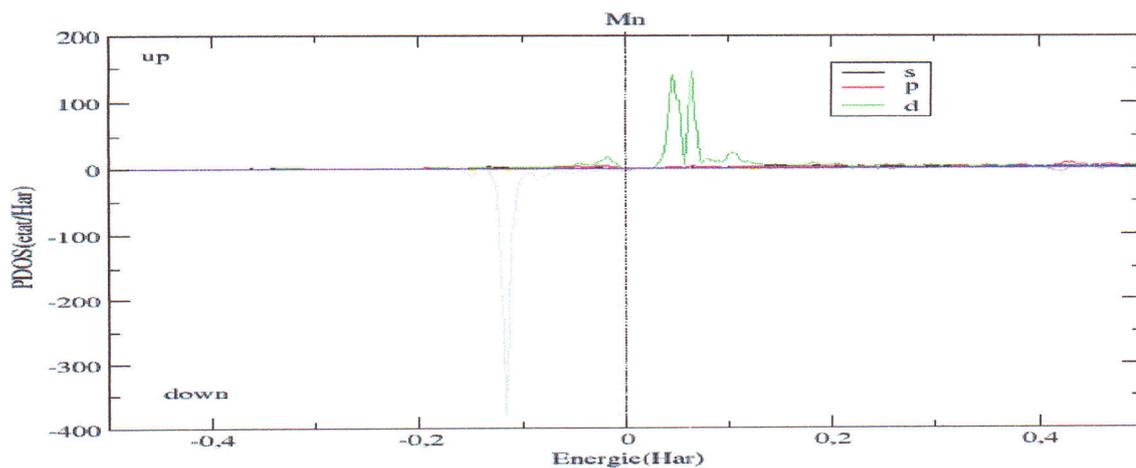


Figure (III.13) : la densité d'états partielle de Mn en utilisant l'approximation LDA.

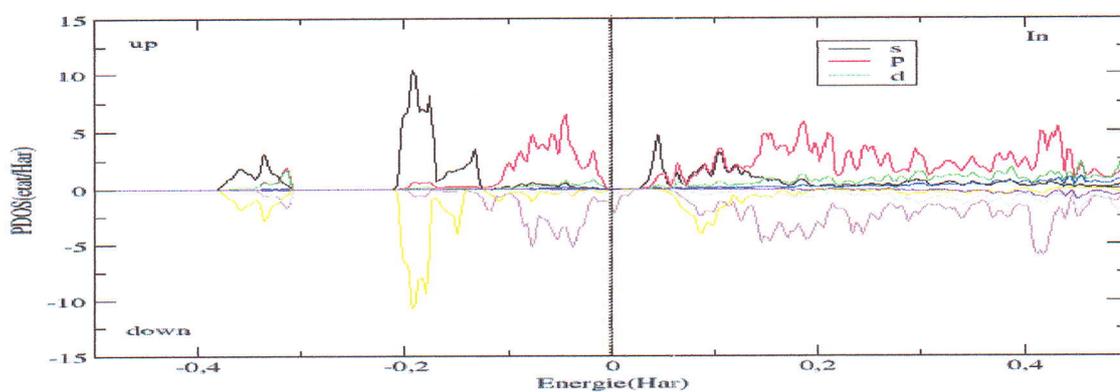


Figure (III.14) : la densité d'états partielle d'In en utilisant l'approximation LDA.

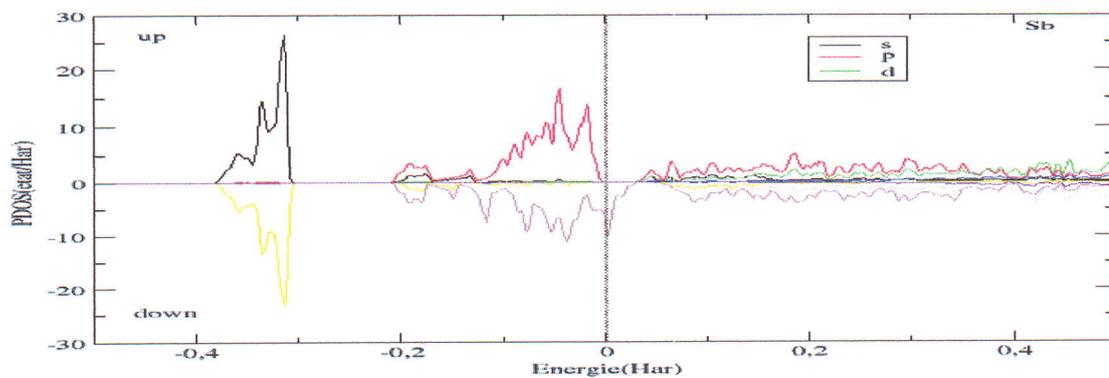


Figure (III.15) : la densité d'états partielle de Sb en utilisant l'approximation LDA.

III.7 Propriétés de Moment magnétique

Les moments magnétiques de l'atome de Mn dans la structure d'InSb, pour une Concentration de 25% sont représentés dans le tableau suivants :

Moment Magnétique (μ_B)	$In_{0.75}Mn_{0.25}Sb$
Le moment magnétique Mn	-4.12358
Moment magnétique Sb	0.8771 E-01
Moment magnétique In	-0.2046 E-02
Moment total	-4.0013
Interstitial muffin-tins	-0.2224
Total muffin-tins	-3.7785

Tableau(III.2) : le moment magnétique total d'InSb dopé.

Références du chapitre III

- [1] J. K. Dewhurst, S. Sharma
L. Nordstrom, F. Cricchio, F. Bultmark
E. K. U. Gross
- [2] Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77(1996) 3865.
- [3] E. Engel and S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [4] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd Edition, Krieger, Malabar (1986); O. Madelung, Semiconductors: Data Handbook, Springer, Berlin (2004); O. Madelung, Numerical data and Functional Relationships in Science and Technology, Springer, Berlin (1982); <http://cstwww.nrl.navy.mil/lattice/>.
- [5] First-Principle calculations of structural and electronic properties of In-V semiconductors
E-Mail : benali_rerbal@yahoo.fr
- [6] Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures.
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **30**, 5390 (1944).
- [8] S.Q. Wang and H.Q. Ye, J. Phys.: Condens. Matter 14(2002) 9579.
- [9] M. Causa, R. Dovesi, and C. Roetti, Phys. Rev. B 43(1991) 11937.
- [10] S. Kalvoda, B. Paulus, P. Fulde, and H. Stoll, Phys. Rev. B 55 (1997) 4027.
- [11] mémoire de master 2. physique ; Amari. I. juin 2012 ; p-51.
- [12] APCTP_5_DMS.pdf.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons étudiés les propriétés structurale telles que le paramètre de réseau, le module de rigidité ainsi que l'énergie totale d'énergie totale d'équilibre, les propriétés électroniques (structure de bande, densité d'état) de composé InSb dopé par Mn néanmoins on n'a pas pu calculer les propriétés magnétique de composé dopé.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité(DFT), et pour déterminer le potentiel d'échanges et de corrélation, on a utilisé l'approximation LDA et GGA pour le composé InSb et le LDA pour le composé dopé.

Le calcul de la structure de bande démontre que l'InSb et le composé, possèdent un gap d'énergie direct au point de haute symétrie Γ .

L'origine de bande de valence et de conduction de binaire InSb a été étudiée et analysées en calculant la densité d'états totale et partielle.