

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



047

Faculté des Sciences et de l'Ingénierie  
Département des Sciences Exactes  
Université 08 mai 1945

### Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

**Option : Physique de la matière condensée**

Présenté par : M<sup>elle</sup> El Hassasna Amira

---

---

**Les propriétés structurales et électroniques des super-réseaux  
(BP)<sub>n</sub>/(BAs)<sub>n</sub> et (BP)<sub>n</sub>/(GaN)<sub>n</sub>.**

---

---

Sous la direction de: Prof. B. Bennecer

Devant le jury :

Président : A. Boufelfel  
Rapporteur : B. Bennecer  
Examineurs : H. Belkhir  
S. Djeroud  
Invité : B. Ellagoune

Prof. Université de Guelma  
Prof. Université de Guelma  
Prof. Université de Annaba  
M.C. Université de Guelma  
C.C. Université de Guelma

2008



# Remerciements

*A l'occasion de la présentation de mon mémoire, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur monsieur **B. Bennecer** professeur à l'université de Guelma pour ses conseils le long de la réalisation de ce travail.*

*Je tiens également à remercier **Mr A. Boufelfel** professeur à l'université de Guelma et directeur du laboratoire « LPG », qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury.*

*Je tiens à exprimer également ma reconnaissance à **Mr H. Belkhir**, professeur à l'université d'Annaba, madame **S. Djieroud**, maître de conférence à l'université de Guelma, d'avoir voulu s'intéresser à ce travail et participer au jury.*

*Je remercie sincèrement madame **B. Ellagoune** maître assistante chargée de cour à l'université de Guelma d'avoir accepté l'invitation.*

*Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire « LPG » et plus particulièrement **K. Zanate**, **L. Kalarasse** et **A. Hamidani** pour leur aide tout au long de la réalisation de ce travail.*

## ***Résumé :***

Nous avons calculé les propriétés structurales et électroniques des éléments binaires BP, BAs et GaN et leurs super-réseaux  $(BP)_n/(BAs)_n$  et  $(BP)_n/(GaN)_n$  dans le mode libre de croissance (Free standing mode) avec  $n$  allant de 1 jusqu'à 4, et le super-réseau  $(BP)_n/(GaN)_m$  avec  $n=1$  et  $m=3$  avec (BP) comme substrat; en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Les paramètres structuraux d'équilibre pour les composés binaires sont obtenus en minimisant l'énergie totale en fonction du volume et pour les super-réseaux, la théorie de l'élasticité ainsi que la minimisation de l'énergie totale et les forces interatomiques sont utilisées.

Les coefficients de la pression sont calculés à partir de la variation des gaps d'énergie en fonction de la pression hydrostatique pour les composés binaires.

L'effet de la déformation bidimensionnelle sur les bords des bandes de valence est évalué par la variation des paramètres de réseau. Les structures de bande calculées indiquent que les super-réseaux  $(BP)_n/(BAs)_n$  ( $n=1-4$ ) sont des semiconducteurs, par contre  $(BP)_n/(GaN)_n$  sont des semi-métaux.

## ***Abstract:***

We have studied the structural and electronic properties of the binary compounds BP, BAs and GaN and their super-lattices  $(BP)_n/(BAs)_n$  and  $(BP)_n/(GaN)_n$  in the free standing mode with  $n$  ranging from 1 to 4 and  $(BP)_n/(GaN)_m$  one having BP as substrate with  $n=1$  and  $m=3$  using the linear augmented plane wave method (LAPW). The equilibrium structural parameters for the binaries are obtained by minimising the total energy and for the superlattices, the standard theory of the elasticity, the minimisation of the total energy and interatomic forces are used. The effect of the hydrostatic pressure on the band gaps is calculated and the coefficients are evaluated for the binary compounds. The effect of the biaxial strain on the edges of the top valence bands is evaluated for the variation of the parallel lattice constants. Our calculated band structures indicate that super-lattices  $(BP)_n/(BAs)_n$  are semiconductors, while the ones  $(BP)_n/(GaN)_n$  and  $(BP)_n/(GaN)_m$  are semimetals.

## ملخص :

لقد قمنا بدراسة الخواص البنيوية و الإلكترونية للمركبات الثنائية BP , BAs , GaN و كذلك لمتعددات الطبقات المعزولة (super-reseaux)  $(BP)_n/(GaN)_n$  و  $(BP)_n/(BAs)_n$  حيث  $n$  تتغير من 1 إلى 4 و  $(BP)_n/(GaN)_n$  حيث  $n = 1$  و  $m = 3$  و ذلك بإستعمال طريقة الأمواج المستوية المزداة خطيا (FP-LAPW)، كمون التبادل و التعلق تم تقديره بإستعمال تقريب الكثافة المحلية (LDA) .

قمنا بدراسة معاملات الضغط عن طريق تغيير الفواصل الطاقية بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي. تأثير التشوه الثنائي على حواف عصابات التكافؤ تم تقديره بتغيير ثوابت الشبكة .

الدراسة بينت أن متعددات الطبقات المعزولة  $(BP)_n/(BAs)_n$  عبارة عن أنصاف نواقل أما بالنسبة لمتعددات الطبقات  $(BP)_n/(GaN)_n$  و  $(BP)_n/(GaN)_m$  لها خواص أنصاف المعادن.

## Sommaire

Introduction générale.....	1
Référence.....	3
1- Les Super -réseaux.....	4
1-1-Introduction.....	4
1-2-Les hétérojonctions et le désaccord de maille.....	4
1-3-Les super-réseaux déformés.....	5
1-4 les discontinuités de bande.....	7
Référence.....	10
2- La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	11
2-1 Introduction.....	11
2-1-1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	12
2-1-2 L 'approximation de Hartree.....	12
2-1-3 L 'approximation de Hartree-Fock.....	13
2-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	14
2-2-1 Les équations de Kohn-Sham.....	15
2-2-2 L 'approximation de la densité locale (LDA).....	16
2-2-3 L 'approximation du gradient généralisé GGA.....	17
2-2-4 La résolution de l'équation de Kohn-Sham.....	17
2-3 Les méthodes de calcul.....	18
2-3-1 la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (Méthode	
de liaisons fortes LCA.....	18
2-3-2 le potentiel Muffin-tin.....	20
2-3-3 La méthode des orbitales Muffin-tin (LMTO).....	20
2-3-4 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	21
Référence.....	24
3- La méthode linéaire des ondes planes augmentées ( FP- LAPW ).....	25
3-1 Introduction.....	25
3-2 Principes de la méthode FP-LAPW.....	25
3-3 Les énergies de linéarisation $E_l$ .....	26
3-4 Détermination des fonctions de base.....	27
3-4-1 Les fonctions radiales non relativistes.....	27
3-4-2 Les fonctions radiales relativistes.....	29
3-4-3 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	34
3-5 Représentation de la densité de charge et du potentiel.....	36
3-5-1 La construction des étoiles (stars).....	36
3-5-2 La construction des harmoniques du réseau.....	39
3-5 Le potentiel coulombien.....	41
3-6 Le potentiel d'échange et de corrélation.....	45
3-7 Synthèse de l'amiltonien et des matrices de chevauchement.....	46
3-8 Traitement des effets spin-orbite.....	47
3-9 La structure du code WIEN2K.....	47
Référence.....	50
4 - Résultats et discussions.....	50
4-1 Détails de calcul.....	51
4-2 Les propriétés structurales de BP, BAs et GaN.....	54
4-2-1 BP et BAs.....	54
4-2-2 GaN.....	56

4-3 Les propriétés électroniques .....	58
4-3-1 BP et BAs.....	58
4-3-2 GaN.....	64
4-4 L'effet de la pression.....	67
4-5 Les constantes élastiques.....	69
4-6 L'effet de la déformation bidimensionnelle sur les niveaux énergétiques au point $\Gamma$	70
4-7 Propriétés structurales des super-réseaux.....	74
4-7-1 Super-réseaux $(BP)_n / (BAs)_n$ .....	74
4-7-2 Super-réseau $(BP)_n / (GaN)_n$ .....	77
4-7-3 Super-réseau $(BP)_1 / (GaN)_3$ (001) avec BP comme substrat .....	82
4-8 Propriétés électroniques.....	83
4-8-1 Super- réseau $(BP)_n / (BAs)_n$ .....	83
4-8-2 Super-réseau $(BP)_n / (GaN)_n$ .....	90
4-8-3 Super-réseau $(BP)_1 / (GaN)_3$ .....	94
Référence.....	95
Conclusion générale.....	96

## Liste Des Tableaux :

---

4.1:	Le paramètre de maille $a$ ( $\text{\AA}$ ), le module de compression $B$ (GPa) et sa dérivé $B'$ pour les éléments BP, BAs.....	56
4.2:	Le paramètre de maille $a$ ( $\text{\AA}$ ), le module de compression $B$ (GPa) et sa dérivée $B'$ pour GaN.....	57
4.3:	Valeurs expérimentales et théoriques des différents gaps d'énergie en (eV) pour le composé BP.....	60
4.4:	Valeurs expérimentales et théoriques des différents gaps d'énergie en (eV) pour lcomposé BAs.....	61
4.5:	Valeurs expérimentales et théoriques des différents gaps d'énergies en (eV) pour le composé GaN.....	64
4.6:	Les coefficients de pression en (eV/Mbar) pour les gaps $\Gamma$ - $\Gamma$ , $\Gamma$ -X et $\Gamma$ -L.....	67
4.7:	Les constantes élastiques (en GPa) des composées binaires BP, BAs et GaN.....	69
4.8:	Les paramètres de l'ajustement des énergies propres (équations 4.6, 4.7, 4.8 et 4.9).....	73
4.9:	Les propriétés structurales de super-réseau $(BP)_n/(BAs)_n$ .....	77
4.10:	paramètres de maille et constantes élastiques de GaP et BN.....	79
4.11:	Les propriétés structurales du super-réseau $(BP)_n/(GaN)_n$ .....	79
4.12:	Les propriétés structurales de super-réseau $(BP)_1/(GaN)_3$ .....	83
4.13:	Les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin du super-réseau $(BP)_n/(BAs)_n$ .....	84

## Table Des Figures

---

1.1: Les différents types d'alignements des bandes.....	9
2.1: Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham.....	18
2.2: Le potentiel muffin-tin.....	20
3.1: Construction des étoiles.....	38
3.2: Construction des harmoniques du réseau.....	41
3.3: La résolution de l'équation de poisson par la méthode de pseudo-charge.....	43
3.4: Le potentiel d'échange et de corrélation.....	45
3.5: Les programmes du calcul auto-cohérent du code de code Wien2K.....	49
4.1: La variation de l'énergie totale en fonction de paramètre nkpt pour les composés BP, BAs et GaN.....	52
4.2: La variation de l'énergie totale en fonction de paramètre RKmax pour les composés BP, BAs et GaN.....	53
4.3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés BP et Bas .....	55
4.4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé GaN.....	57
4.5: La structure de bande des composés BP et Bas sans spin-orbite.....	58
4.6: La structure de bande de BP et BAs avec spin-orbite.....	62
4.7: Densité d'état totale des composés BP et BAs sans spin-orbite.....	63
4.8: Densité d'états partielle des composés BP et BAs sans spin-orbite.....	63
4.9: La structure de bande de GaN, (a) sans spin-orbite et (b) avec spin-orbite.....	65
4.10: Densité d'état totale de GaN sans spin-orbite.....	66
4.11: Densité d'état partielle de GaN sans spin-orbite.....	66
4.12 La variation des gaps en fonction de la pression.....	68
4.13: La variation d'énergie du minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence (HH, LH et SO) sou l'effet de la déformation bidimensionnelle pour les éléments BP, BAs et GaN.....	72
4.14: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le super-réseau (BP) <sub>n</sub> /(BAs) <sub>n</sub> avec n= 1 et 2 .....	75
4.15: Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $c/a_{  }$ pour (BP) <sub>n</sub> /(BAs) <sub>n</sub> avec n=1 et 2 .....	76
4.16: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour (BP) <sub>n</sub> /(GaN) <sub>n</sub> avec n= 1 et 2.....	80
4.17: La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $c/a_{  }$ pour (BP) <sub>n</sub> /(GaN) <sub>n</sub> avec n=1 et 2.....	81
4.18: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour (BP) <sub>1</sub> /(GaN) <sub>3</sub> .....	82

## Table Des Figures

---

4.19:	La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $c/a$ pour $(BP)_1/(GaN)_3$ .....	83
4.20:	Structure de bande pour $n=1, 2, 3,$ et $4$ .....	85
4.21 :	La densité d'état totale pour $n=1$ .....	86
4.22:	La densité d'état partielle pour $n=1$ .....	86
4.23:	La structure de bande d'énergie suivant la ligne $\Gamma$ -Z pour $1 \leq n \leq 4$ .....	88
4.24:	Les densités d'états totales des super-réseaux $(1\_1), (2\_2)$ et $(4\_4)$ .....	88
4.25:	Les couches atomiques dans le super-réseau $(BP)_3/ (BAs)_3$ .....	89
4.26:	Comparaison des PDOS des atomes à l'interface et dans le massif pour $n=3$ .....	89
4.27:	La variation des gaps d'énergie aux points $\Gamma, M, X$ et $Z$ en fonction de $n$ .....	90
4.28:	Structure de bande pour $n=1, 2, 3,$ et $4$ .....	91
4.29:	La densité d'état totale pour $n=1$ .....	92
4.30:	La densité partielle du super-réseau pour $n=1$ .....	92
4.31:	La structure de bande d'énergie suivant la ligne $\Gamma$ -Z pour $1 \leq n \leq 4$ .....	93
4.32:	Comparaison des PDOS des atomes B et P à l'interface et dans le massif pour $n=3$ .....	93
4.33:	Comparaison des PDOS des atomes Ga et N à l'interface et dans le massif pour $n=3$ .....	94
4.34:	Structure de bande pour le super-réseau $(BP)_1/(GaN)_3$ .....	94

# *Introduction générale*

## ***Introduction générale :***

De nombreux dispositifs optiques et optoélectroniques tels que les lasers et les diodes électroluminescentes sont entrés dans notre vie courante, ces dispositifs sont fabriqués à base des matériaux intéressants qui sont les semi-conducteurs [1.2].

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui possèdent une conductivité électronique intermédiaire entre les métaux et les isolants. Il existe plusieurs familles des semi-conducteurs classées suivant leurs natures chimiques et leurs propriétés physiques.

De nouvelles techniques sont utilisées pour réaliser des empilements des couches minces des matériaux semi-conducteurs, ces couches sont appelées les hétéro-structures qui forment des barrières ou des puits de potentiel électronique pour les électrons et les trous.

Les hétéro-structures des semi-conducteurs III-V[3] attirent l'attention des expérimentateurs et les théoriciens, due à la possibilité d'adapter les gaps d'énergie et les structures de bande à partir de la variation de paramètres simples comme la direction de croissance, la période du super-réseau et le matériel de substrat[4]

De nombreuses méthodes ab-initio sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes, parmi ces méthodes, la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui est l'une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans ce travail nous avons déterminé les propriétés structurales et électroniques des éléments binaires à base de bore BP et BAs de la famille des semi-conducteurs III-V qui sont très intéressants à cause de la petite taille du cœur de l'atome de bore [5], ainsi qu'étudié les propriétés structurales et électroniques du composé GaN qui appartient au groupe des nitrures des éléments III et qui possède en générale un gap direct relativement élevé. Puis nous étudions les propriétés structurales et électroniques des super-réseaux déformés  $(BP)_n/(BAs)_n$  et  $(BP)_n / (GaN)_n$  dans la direction de croissance (001) avec n allant de 1 à 4.

Tous les calculs ont été effectués en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).

Le travail représenté dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous parlons de quelques notions physiques de base des super-réseaux, dans le second, nous décrivons les concepts de base de la DFT, ainsi que les méthodes de calcul utilisées pour l'étude des différentes propriétés des solides. Dans le troisième chapitre nous rappelons le principe de la méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW utilisée dans cette étude avec une description du code de calcul WIEN2K. Enfin, le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus et leurs interprétations suivi d'une conclusion générale.

## ***Référence :***

- [1] F. Lozes Dupuy, S. Bonnefont, H, Martinot J. Phy. III France 4 2379 (1994).
- [2] M. de Labachellerie, C. Latrassé, P. Kemssu et P. Cerz J. Phy. III France 2 1557 (1992).
- [3] R. Magri, A. Zunger IEEE Proc. Optoelectron , 4 150 (2003).
- [4] G. C. Osborn. J. Vacuum Sci. Technol .21 469 (1983).
- [5] A. Zaoui and F. El haj hassan, J. Phy, Condens. Matter 13, 253(2001).

# *Les super-réseaux*

## *1- Les Super réseaux*

### *1-1-Introduction :*

Lorsqu'on considère une structure cristalline multicouches constituée de l'empilement alterné de fines couches de l'ordre du nanomètre de compositions différentes, ces couches cohérentes construisent une structure super-périodique appelée super-réseau, celui ci joue un rôle très important dans la fabrication des modules de plusieurs dispositifs optoélectroniques comme les cellules solaires [1] et les diode lasers [2], ainsi que son utilité de plus en plus dans les unités numériques et logiques à grande vitesse et de haute fréquence [3].

### *1-2-Les hétérojonctions et le désaccord de maille :*

Les techniques modernes de croissance des cristaux semi-conducteurs, qui sont l'épitaxie par jet moléculaire MBE ( Molecular Beam Epitaxy ) et le dépôt en phase vapeur à partir d'organo-métalliques MO CVD ( Metal-Organic Chemical Vapour Deposition ), permettent de réaliser des couches monocristallines, ces techniques permettent aussi à partir des éléments constitutifs d'un matériau, de déposer ce matériau sur un substrat convenablement choisi, pratiquement couche atomique par couche atomique afin de réaliser des hétéro-structures constituées par la juxtaposition des couches de matériaux différents.

La discontinuité d'une couche à l'autre s'étend typiquement sur une épaisseur de l'ordre de la mono couche atomique. Il est nécessaire pour réaliser une bonne hétéro-structure d'un semi conducteur A sur un semi conducteur B, que les deux matériaux aient d'une part la même structure cristalline et d'autre part, les mêmes paramètres de maille.

Si les paramètres de maille sont différents, il apparaît un désaccord de maille qui peut causer des défauts de dislocation, ce qui dégrade la mobilité des porteurs de charge, mais ce désaccord peut être modifié par une déformation élastique du réseau (sans aucune dislocation).

Des différents types des semi-conducteurs, tels que les composés III-V et leurs alliages respectifs, peuvent être épitaxiés les uns sur les autres pour former des différents types d'hétéro-structures.

Les hétéro-structures les plus simples sont les hétérojonctions entre deux semi-conducteurs différents.

### ***1-3-Les super-réseaux déformés :***

Si on couple deux semi-conducteurs sélectionnés avec soins, il est possible d'avoir une déviation relative entre les deux paramètres de maille, on l'appelle désaccord de maille.

$$f = \frac{(a_1 - a_2)}{a_2} \quad (1.1)$$

où  $a_i (i = 1,2)$ : sont les paramètres de réseau des deux semi-conducteurs.

Si  $f$  est grand le second semi-conducteur déposé sur le premier développe une grande énergie élastique de déformation, qui ne peut être supportée que si la deuxième couche est très mince.

Si  $f$  est petit le désaccord de maille est négligeable, dans ce cas le super réseau qu'on a est non déformé.

Le désaccord de maille est complètement accommodé par une déformation de réseau, les paramètres de maille parallèles à l'interface  $a_{//}$ , sont ajustés de telle sorte qu'un accord parfait entre les deux matériaux est obtenu, et pour les paramètres de réseaux perpendiculaires à l'interface,  $a_{\perp}$  (selon la direction de croissance) change pour les deux matériaux dans le but de minimiser l'énergie élastique.

Donc on peut dire que dans les super-réseaux déformés les couches des constituants subissent des déformations bidimensionnelles.

Selon la théorie macroscopique de l'élasticité [4], les déformations dans les couches des super réseaux peuvent être déterminées en minimisant l'énergie élastique macroscopique sous la contrainte de la conservation de la même valeur pour  $a_{//}$  à travers toute la structure.

Considérons un système de deux matériaux 1 et 2 avec les épaisseurs des couches  $h_1$  et  $h_2$  respectivement, les paramètres de réseaux  $a_{//}$  et  $a_{\perp}$  sont donnés par les expressions suivantes :

$$a_{//} = \frac{a_1 G_1 h_1 + a_2 G_2 h_2}{G_1 h_1 + G_2 h_2} \quad (1.2)$$

$$a_i^\perp = a_i \left[ 1 - D^{ijk} \left( \frac{a_{||}}{a_\perp} - 1 \right) \right] \quad (1.3)$$

où :

$i$  : désigne le matériau (1 ou 2).

$a_i$  : Paramètre de maille de chaque matériau.

$h_i$  : L'épaisseur de la couche.

$G_i$  : Le module de cisaillement.

$$G_i = 2(c_{11} + 2c_{12}) \left( 1 - \frac{D^{ijk}}{2} \right) \quad (1.4)$$

La constante  $D^{ijk}$  dépend des constantes élastiques  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  et  $c_{44}$  des deux matériaux :

$$D^{001} = 2 \frac{c_{12}}{c_{11}} \quad (1.5)$$

$$D^{110} = \frac{c_{11} + 2c_{12} - 2c_{44}}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}} \quad (1.6)$$

$$D^{111} = \frac{c_{11} + 2c_{12} - 2c_{44}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} \quad (1.7)$$

Le rapport entre  $a_{||}$  ( $a_\perp$ ) et le paramètre de réseau d'équilibre du matériau non déformé détermine la composante du tenseur de déformation parallèle et perpendiculaire à l'interface.

$$\varepsilon_{||} = \frac{a_{||}}{a_i} - 1 \quad (1.8)$$

$$\varepsilon_i^\perp = \frac{a_{i^\perp}}{a_i} - 1 \quad (1.9)$$

D'après l'expression de  $a_{//}$  on conclut que lorsque  $\frac{h_1}{h_2} \rightarrow \infty$ , alors :  $a_{//} = a_1$  ceci correspond à un substrat du premier matériau avec le deuxième au dessus, et si  $\frac{h_2}{h_1} \rightarrow \infty$  dans ce cas  $a_{//} = a_2$  correspond à un substrat du deuxième matériau.

### **1-4 les discontinuités de bande :**

Lorsqu'on met les deux semi-conducteurs A et B avec un large décalage des deux bandes de conduction en contact, il y aura un déplacement des électrons de manière à aligner leurs niveaux de fermi, et on remarque un changement du potentiel cristallin d'un matériau à l'autre, le transfert des charges crée un dipôle interfacial et part conséquent un saut de potentiel électrostatique d'un coté à l'autre de l'interface, qui superpose aux potentiels cristallins.

Hors de cette zone transitoire on remarque qu'il y a une discontinuité des bandes de valence a cause du transfert des charges.

Plusieurs méthodes théoriques sont utilisées pour calculer la discontinuité de la bande de valence [5, 6, 7, 8, 9], ces approches ne fournissent pas une description complète de la distribution électronique à l'interface, par contre le modèle proposé par Wei et Zunger [10] qui utilise des calculs qui tiennent compte de tous les effets causés par l'interface et suit la même procédure que celle utilisée en expérience.

Dans le modèle la discontinuité de la bande de valence  $\Delta E_v$  et donnée par :

$$\Delta E_v \left( \frac{A}{B} \right) = \Delta E_{v,c'}^B - \Delta E_{v,c}^A + \Delta E_{c,c'}^{A/B} \quad (1.10)$$

où :

$$\Delta E_{v,c}^A = E_v^A - E_c^A \quad (1.11)$$

$$\Delta E_{v,c'}^B = E_v^B - E_{c'}^B \quad (1.12)$$

## 1-Les super-réseaux

---

(1.11) et (1.12) sont les séparations d'énergie entre les niveaux du cœur ( $c$  et  $c'$ ) et le maximum des bandes de valence pour les composés  $A$  et  $B$ .

Le terme : 
$$\Delta E_{c,c'}^{A/B} = E_{c'}^B - E_c^A \quad (1.13)$$

est la différence d'énergie de liaison de niveau du cœur entre les deux composés dans l'hétérojonction  $A/B$ .

Pour calculer  $\Delta E_v$  non déformée [9],  $\Delta E_{v,c}^A$  et  $\Delta E_{v,c'}^B$ , sont calculées pour A et B en phase d'équilibre avec leurs paramètres de réseaux d'équilibre. Mais pour calculer  $\Delta E_v$  déformée on utilise des structures tétraogonales (déformées) pour évaluer  $\Delta E_{v,c}^A$  et  $\Delta E_{v,c'}^B$ .

La différence entre les niveaux du cœur  $\Delta E_c^{A/B}$  est obtenue à partir du calcul effectué pour  $(A)_n / (B)_n$  où la période  $n$  doit être large ( $n \geq 3$ ).

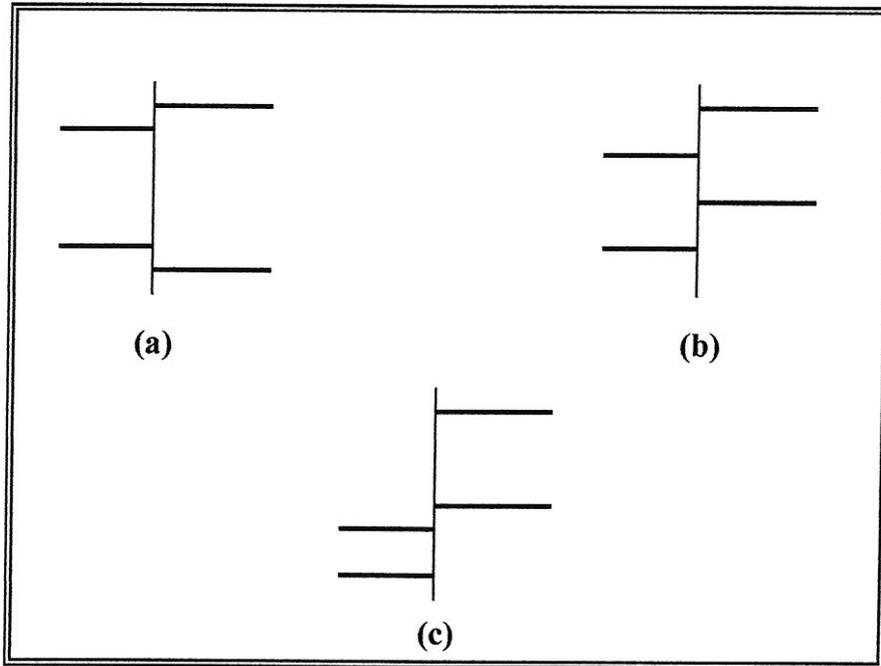
Si on connaît la discontinuité des bandes de valence, la discontinuité entre les bandes de conduction  $\Delta E_c$  se déduit après la connaissance des gaps des matériaux. Elle est donnée par :

$$\Delta E_c^{A/B} = \Delta E_v^{A/B} + \Delta E_g \quad (1.14)$$

où :

$$\Delta E_g = E_g^A - E_g^B \quad (1.15)$$

On peut considérer deux types d'hétéro-structures selon la discontinuité de la bande de valence et la valeur du gap. Comme montré dans la figure 1.1.



**Figure 1.1 :** Les différents types d'alignements des bandes.

Si les extrema des bandes de valence et de conduction situés dans le même matériau, c'est-à-dire dans la même région de l'espace, ces hétéro-structures sont dites de type I (a).

Si les extrema sont spatialement séparés, ces hétéro-structures sont dites de type II (b), (c).

## ***Référence :***

- [1] R. Magri, A. Zunger IEEE proc. Optoelectron vol. 150.N 4 (2003).
- [2] F. Lozes-Dupuy, S. Bennefont et H. Martinot J. Phy. III France 4 2379-2389 (1994).
- [3] C. Dubon chevalier, F. Alexander E. Caquot, M. Bon J. Phy. III France 1,569 (1994).
- [4] C.G. Van De Walle, Phy. Rev. B 39, 1871 (1989).
- [5] W. R. Frensley and H. Kroemer, Phy. Rev. B 16 2642 (1977).
- [6] A. Harrison, "electronic structure and the properties of solids". ( Freeman, sanfrancisco, 1980), p 253.
- [7] C. Tejedor and F. Flores, J. Phy. C 11, L 19(1978).
- [8] F. Flores and C. Tejedor, ibid 12, 731 (1979).
- [9] S. H. Wei and A. Zunger, J. appl. Phy. 72. 2011 (1998).
- [10] A. Continenza, S. Mmassida and A. J. Freeman. Phy. Rev. B 42, 3469 (1990).

*La théorie de la  
fonctionnelle de la  
densité DFT*

## **2- La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :**

### **2-1 Introduction :**

Toutes les informations que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules où il y a des interactions entre les charges positives et les charges négatives, sont contenues dans la fonction d'onde  $\psi$  de ce système car elle permet d'obtenir un paramètre fondamental du système qui est la densité. Cette fonction est obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger suivante :

$$H\psi(r_i, R_\alpha) = E\psi(r_i, R_\alpha) \quad (2.1)$$

où  $E$  est l'énergie du système,  $\psi$  est la fonction d'onde et  $H$  est l'hamiltonien du système donné par :

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} - \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (2.2)$$

où :

$r_i$  : Le vecteur de position de l'électron  $i$ .

$R_\alpha$  : Le vecteur de position de l'ion.

$p_i$  : La quantité de mouvement de l'électron.

$p_\alpha$  : La quantité de mouvement de l'ion  $\alpha$ .

$m$  : la masse de l'électron.

$m_\alpha$  : La masse de l'ion.

$Z_\alpha$  : La charge de l'ion.

La résolution de l'équation de Schrödinger est impossible pour les solides (nombre de particules est trop élevé) donc il faut faire des approximations.

**2-1-1 L'approximation de Born-Oppenheimer :**

En 1927 Born et Openheimer [1] ont proposé une simplification de la résolution de l'équation (2.1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\psi$ . Cette approximation est basée sur le fait que l'électron se déplace beaucoup plus rapide que les noyaux, ceci étant due à la masse beaucoup plus faible des électrons. Cela permet d'écrire la fonction d'onde  $\psi$  comme produit de deux fonctions  $\phi$  pour les électrons et  $\psi$  pour les ions.

Donc l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right] \varphi_n = E_n \varphi_n \tag{2.3}$$

$R_\alpha$  : Ne sont pas des variables.

Cette approximation ne suffit pas pour résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons (présence des interactions électron -électron).

**2-1-2 L'approximation de Hartree :**

Cette approximation introduite par Hartree en 1928 [2], considère que les particules sont indépendantes de telle sorte que chaque électron se déplace dans un champ moyen crée par les noyaux, donc la fonction  $\varphi_i$  peut être écrite sous la forme d'un produit des fonctions d'ondes individuelles  $\phi_i$  de toutes les particules constituant le système.

$$\varphi[\{r_i\}] = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n). \tag{2.4}$$

Ce produit mène ont équation effective de Schrödinger, appelées équation de Hartree, pour chaque  $\phi_i$ .

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_{i \neq j} \int \frac{|\phi_j(r)|^2}{|r_i - r|} dr - e^2 \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \phi_i(r_i) = \varepsilon \phi_i(r_i) \tag{2.5}$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique, le deuxième représente le potentiel coulombien généré par tous les autres électrons et le troisième est le potentiel d'attraction coulombien généré par les ions.

Les fonctions d'ondes ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli [3] (pas plus de deux électrons dans un même état). Pour cela il faut incorporer le spin dans la fonction d'onde ce qui est l'approximation de Hartree-Fock.

### 3-1-3 L'approximation de Hartree-Fock :

Hartree et Fock ont montré que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [4] de N fonction  $\phi_i$ .

$$\varphi(r_i) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \dots & \phi_1(r_n) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \dots & \phi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(r_1) & \dots & \dots & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

La minimisation de l'énergie de l'hamiltonien (2.3) par rapport à la variation des  $\phi_i$  nous donne un autre hamiltonien effectif :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_j \int \frac{|\phi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} dr_j - e^2 \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \phi_i(r_i) - e^2 \sum_\alpha \int \frac{\phi_j^*(r_i) \phi_j(r_i) \phi_i(r_\alpha)}{|r_i - r_j|} dr_j = \varepsilon \phi_i(r_i) \quad (2.7)$$

Le dernier terme est appelé le terme d'échange, il est le résultat direct de la fonction d'onde antisymétrique et aussi de l'interaction coulombienne dans l'hamiltonien.

Malgré le terme d'échange cette approximation ignore la corrélation qui existe entre les électrons, l'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

## **2-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postula proposé par Thomas et Fermi [5, 6,7], qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelle de la densité électronique. Ils ont utilisé leur théorie pour la description des atomes et molécules.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [8], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E = [\rho(r)]$ , et que la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie et que toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

Pour un système d'électrons en interaction de spins non polarisés, l'énergie est donnée par :

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.8)$$

Et l'énergie de l'état fondamental qui minimise cette fonctionnelle est :

$$\left. \frac{\partial E(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (2.9)$$

$\rho_0$  : est la densité électronique exacte de l'état fondamental de N corps. Pour les systèmes magnétiques, l'énergie devient une fonctionnelle des deux densités du spin haut et bat ( $\rho \uparrow, \rho \downarrow$ ) de l'électron :

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (2.10)$$

Dans la DFT l'énergie totale est donnée par :

$$E = T + e^2 \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' - e^2 \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha}\rho(r)}{|R_{\alpha}-r|} + E_{xc}[\rho] \quad (2.11)$$

T : est la somme des énergies cinétiques de tous les électrons effectifs qui ce déplacent indépendamment dans un potentiel effectif.

$$T = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i n_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i(r) dr \quad (2.12)$$

Le second terme de l'équation (2.11) décrit la répulsion coulombienne entre les électrons.

### **2-2-1 Les équations de Kohn-Sham :**

Des applications pratiques, ont été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham [9] pour implémenter la DFT. Ils ont écrit la densité électronique comme une somme des densités à une particule et ont montré que la vraie densité est donnée par la résolution auto compatible (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, ces équations appelées les équations de Kohn Sham qui sont données par :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_c(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.13)$$

où :

$V_c$  : est le potentiel coulombien.

$$V_c = -e \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + e^2 \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha}-r|} \quad (2.14)$$

$V_{xc}$  : est le potentiel d'échange et de corrélation.

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \quad (2.15)$$

Les équations de Kohn-Sham sont probablement les plus importantes de la DFT, mais si on peut connaître l'énergie cinétique et l'énergie potentielle coulombienne, il n'y a aucune façon pour obtenir les énergies d'échange et de corrélation et le potentiel d'échange et de corrélation, pour cette raison, il est nécessaire d'utiliser des expressions approchées.

Plusieurs formes approchées ont été proposées et les approximations les plus utilisées sont l'approximation de la densité locale LDA (local density approximation) ou LSDA (local spin density approximation), et l'approximation du gradient généralisé de la densité GGA (generalised gradient approximation).

### **2-2-2 L'approximation de la densité locale (LDA) :**

La difficulté principale dans les équations de Kohn-Sham réside dans la construction de terme d'échange et de corrélation. L'approximation locale dite (LDA) considère que  $E_{xc}$  dépend uniquement de la valeur locale de  $\rho$  [10].

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(r) dr \quad (2.16)$$

Elle est valable dans les cas suivants :

- 1- l'échange et la corrélation sont dominés par la densité  $\rho(r)$  au voisinage du point r.
- 2- cet effet ne varie pas beaucoup avec la position.

Cette approximation a été étudiée pour un système d'électrons en interaction avec une densité de charge constante (cette charge est nommée : gaz électronique uniforme). Mais elle a échoué pour les systèmes où la variation de la densité est rapide.

Pour les systèmes de spin polarisé on se conduit naturellement à LSDA où S désigne le spin électronique alors la densité se décompose en deux parties  $\rho \uparrow$  et  $\rho \downarrow$ , par conséquent l'énergie  $E_{xc}$  sera écrite sous la forme :

$$E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow] \quad (2.17)$$

Il existe plusieurs paramètres pour l'énergie  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  et les plus utilisés sont de Kohn-Sham [9], Hadin et al [11] et Perdó et al [12]. De plus cette énergie peut être décomposée en deux termes le terme d'échange et le terme de corrélation.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(r) \quad (2.18)$$

### **2-2-3 L'approximation du gradient généralisé GGA :**

Les difficultés rencontrées avec LDA nécessitent la recherche d'une autre approximation, cette approximation est celle du gradient généralisé GGA [13]. Dans cette approximation l'énergie d'échange et de corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient et elle s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(r), \nabla\rho] dr \quad (2.19)$$

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) dr^3 \quad (2.20)$$

### **2-2-4 La résolution de l'équation de Kohn-Sham :**

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière auto cohérente (self consistent), c'est-à-dire, on commence par construire une densité de charge de départ, trouver le potentiel, résoudre les équations de Kohn-Sham, mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge.

Le cycle se répète jusqu'à la vérification de certains critères de convergence, il est illustré dans la figure 2.1.

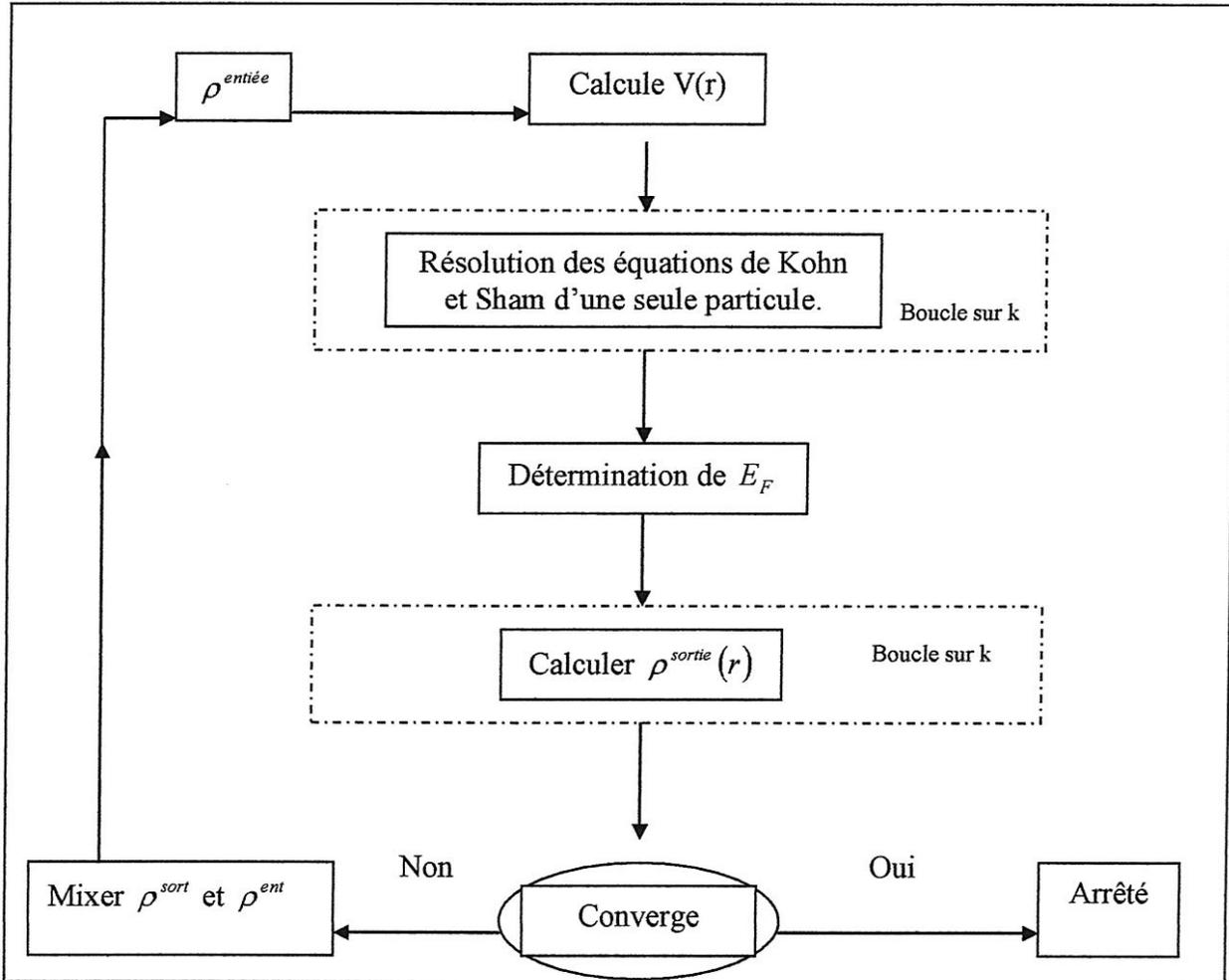


Figure 2.1 : Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham

### 2-3 Les méthodes de calcul :

Il existe plusieurs méthodes pour calculer les différentes propriétés des solides (structure de bandes, l'énergie de cohésion et la densité de charge.....etc.), on peut citer quelques une ci-dessous :

#### 2-3-1 la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques

##### (Méthode de liaisons fortes LCAO) :

Block [14] a été le premier qui a proposé l'approximation des liaisons fortes (LCAO), elle consiste à construire une combinaison linéaire d'orbitales atomiques situées sur différents atomes du cristal.

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{R_i} e^{i\vec{k}\vec{r}} \varphi_a(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.21)$$

où  $\vec{R}_i$  est le vecteur de position de l'atome  $i$  et  $a$  indique les nombres quantiques  $n, l$ , et  $m$ .

Cette fonction est appelée la sommation de Block, elle permet de décrire les électrons fortement liés aux atomes du réseau dans lequel le potentiel périodique est faible par rapport au potentiel atomique.

L'hamiltonien à un électron de l'ensemble du cristal est donné par :

$$H = H_{at} + \Delta u(\vec{r}) \quad (2.22)$$

où

$H_{at}$  : est l'hamiltonien atomique pour l'atome centré en  $R=0$

$$H_{at} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u_{at}(\vec{r}) \quad (2.23)$$

$\Delta u$  : est l'opérateur de perturbation.

$$\Delta u(\vec{r}) = u(\vec{r}) - u_{at}(\vec{r}) \quad (2.24)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$[H_{at} + \Delta u(\vec{r})] \psi_k(\vec{r}) = E(\vec{k}) \psi_k(\vec{r}) \quad (2.25)$$

$E(\vec{k})$  : est l'énergie d'un électron résultante des interactions entre seulement les premiers proches voisins séparés par  $R$  est donné par :

$$E(\vec{k}) = E_\alpha - \alpha - \beta \sum_R e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad (2.26)$$

où

$E_\alpha$  : L'énergie de l'atome isolé.

$\alpha$  : représente l'énergie électrostatique de l'électron.

$\beta$  : L'énergie de l'interaction entre les premiers proches voisins.

### 2-3-2 le potentiel muffin-tin :

L'idée de cette approximation est que le cristal est divisé en deux régions, une région sphérique et une autre interstitielle, comme il est montré dans la figure 2.2.

Cette approximation simple est efficace pour résoudre l'équation de Schrödinger.

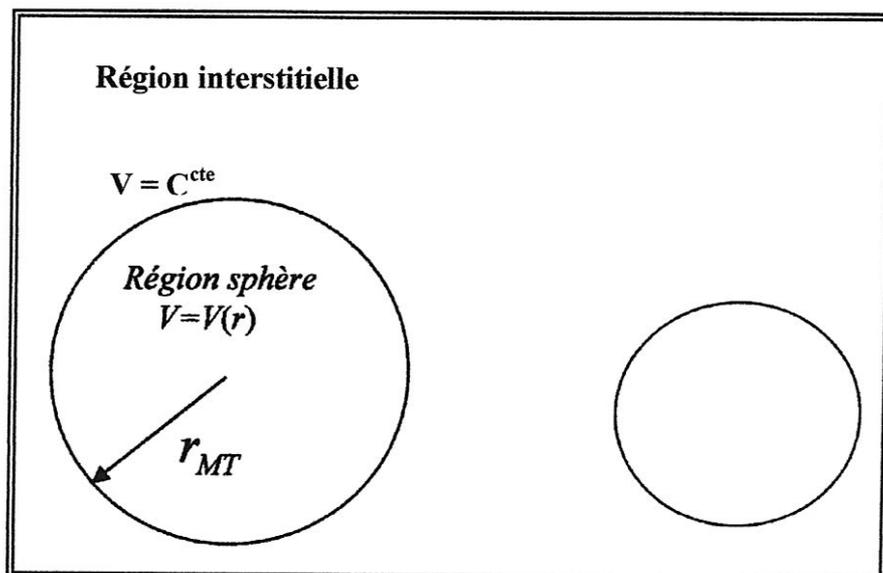


Figure 2.2 : Le potentiel muffin-tin

### 2-3-3 La méthode des orbitales Muffin-tin (LMTO) :

Cette méthode a été développée par Anderson en 1975 [15], elle est basée sur l'approximation Muffin-tin, le potentiel utilisé est sphérique à l'intérieur de la sphère MT et les fonctions ont été basées sont des combinaisons linéaires de la fonction radial est sa dérivée, et pour la région interstitielle le potentiel est constant et les fonctions de base sont des solutions de l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 \tilde{\chi}_{lm} = 0 \quad (2.27)$$

Où  $\tilde{\chi}_{lm}$  est représentée par les harmoniques sphériques :

$$\tilde{\chi}_{lm} = r^{-l-1} i^l Y_{lm}(\vec{r}) \quad (2.28)$$

La fonction  $\chi_{lm}$  est utilisée dans la région sphérique de rayons  $r_s$  et  $\tilde{\chi}_{lm}$  et  $\chi_{lm}$  est égale à la limite des sphères, donc  $\chi_{lm}$  s'écrit sous la forme :

$$\chi_{lm}(\vec{r}) = \chi_{lm}(\vec{r}) + \left[ \chi_{lm}(\vec{r}) - \tilde{\chi}_{lm}(\vec{r}) \right] \theta(\vec{r}) \quad (2.29)$$

avec

$$\theta(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & r < r_b \\ 0 & r > r_b \end{cases} \quad (2.30)$$

La densité de charge électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \sum_{lm, l'm'} A_{l'm'}^* A_{lm} \left[ \tilde{\chi}_{l'm'}^* \tilde{\chi}_{l'm'} + (\chi_{l'm'}^* \chi_{lm} - \tilde{\chi}_{lm}^* \tilde{\chi}_{lm}) \theta(\vec{r}) \right] \quad (2.31)$$

### 2-3-4 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode APW (Augmented Plane Waves) est exposée par Slater en 1937 dans son article [16], elle utilise l'idée du potentiel Muffin-tin.

Le potentiel est développé sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r < r_{MT} \\ 0 & r > r_{MT} \end{cases} \quad (2.32)$$

Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée. Solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et des ondes planes dans la région interstitielle.

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi^{(1)} = \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_{MT} \\ \phi^{(2)} = \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_{MT} \end{cases} \quad (2.33)$$

## 2-La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

---

$\Omega$  : Le volume de la cellule élémentaire.

$C_G$  : Coefficients de développement en ondes planes

$A_{lm}$  : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

La fonction  $u_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (2.34)$$

$V(r)$  : est le potentiel muffin-tin.

$E_l$  : est l'énergie de linéarisation.

Les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de la condition de continuité de la fonction d'onde  $\phi(r)$  à la limite des sphères MT.

Pour vérifier cette condition on développe les ondes planes en fonction des harmoniques sphériques, sachant que :

$$\exp i[\vec{r} + \vec{g}]\vec{r} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-l}^{+l} i^l j_l(|\vec{K} + \vec{g}|) Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}}) \quad (2.35)$$

où  $|\vec{K} + \vec{g}|$ ,  $(\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}})$  : sont les coordonnées sphériques du vecteur  $(\vec{K} + \vec{g})$ .

$j_l$  : sont les fonctions de Bessel sphériques.

Introduisons l'équation (2.35) dans l'équation (2.33) en faisant  $r = r_{MT}$  et  $\phi^{(1)} = \phi^{(2)}$  on peut déterminer les coefficients  $A_{lm}$  :

$$A_{lm} = \frac{2\pi^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} u_l(r)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (2.36)$$

Donc les solutions sont de la forme :

$$\phi_g^{(2)}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\Omega_0^{\frac{1}{2}}} \sum_{l,m} i^l \frac{j_l\left(\left|\vec{K} + \vec{g}\right|\vec{r}\right)}{u_l(\varepsilon, r)} u_l(\varepsilon, r) Y_{lm} Y_{lm}^*(\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}}) \quad (2.37)$$

La solution (2.33) est appelée l'onde plane augmentée, à l'intérieur des sphères, elle représente des solutions de l'équation de Schrödinger qui n'est pas le cas dans la région interstitielle, par conséquent la fonction ne représente pas une solution de cette équation pour le cristal entier.

La méthode APW présente des difficultés liées à la fonction  $u_l(R_a)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (2.37). Plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [17] et par Anderson [15].

Les modifications consistent à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{u}(r)$ . Ces modifications ont donné naissance à la méthode FP-LAPW.

## ***Référence :***

- [1] M. Born. J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87.457 (1927).
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Comb.Phil.Soc.* 24 , 89 (1928).
- [3] W. Pauli. *Phys. Rev* 58, 719 (1940).
- [4] J. C. Slater, *Phys. Rev* 81, 385 (1951) .
- [5] L. H. Thomas.*Proc.Combridge Phil.Soc* 23, 452 (1927).
- [6] L.H. Fermi. *Phys* 48,73 (1928) .
- [7] Á. Nagy, *Density functional théory and application to atoms and molecuels. PHYSICS REPORTS , ELSEVIER* (1998).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 136, 864 (1964).
- [9] W. Kohen, L. J. SHAM, *Phys. B.* 140, 1133 (1965).
- [10] J. P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev.B.* 45,13244 (1992).
- [11] J. P. Perdew,A. Zunger. *Phys. Rev. B ,*23, 5048 (1981).
- [12] J. P. Perdew, S, Burke. M. Ernzerhof, *Phys.Rev. lett* 77, 3865 (1996).
- [13] J. P. Perdew, Y. Wang , *Phys, Rev. B* 45 13244 (1992).
- [14] F. Bloch, *Z, Phys.* 52, 555 (1928).
- [15] O. K. Anderson, *Phys, Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [16] C. Slater, *Phys, Rev,* 51, 846 (1937).
- [17] D. D. Koelling and B. NHormon, *J. Phys. C* 10, 3107 (1977).

*La méthode linéaire  
des ondes planes  
augmentées  
FP- LAPW*

### **3- La méthode linéaire des ondes planes augmentées FP- LAPW :**

#### **3-1 Introduction :**

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) [1], est une modification de la méthode APW pour résoudre les problèmes rencontrés dans cette dernière. Parmi ces problèmes on cite :

- Le manque de liberté variationnelle : les APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger seulement pour  $E = \varepsilon_l$ .
- les expressions des coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U$  au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie  $\varepsilon$  à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction  $U$  s'annule, dans ce cas les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

#### **3-2 Principes de la méthode FP-LAPW :**

La méthode LAPW propose que pour résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW, la modification des fonctions de base.

En 1957 Anderson [2] a utilisé des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_l$  et leurs dérivées  $\dot{u}_l$  par rapport à l'énergie à l'intérieur des sphères.

Les fonctions  $u_l$  sont définies comme dans la méthode APW. Par contre la fonction  $\dot{u}_l$  doit satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (3.1)$$

Ces fonctions radiales  $u_l$  et  $\dot{u}_l$  assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'ondes sont définies comme des ondes planes augmentées linéairement (LAPW) s'écrivent :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G \exp[i(K+G)r] & r > r_{MT} \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm} & r < r_{MT} \end{cases} \quad (3.2)$$

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{u}_l$ , ils sont de même nature que  $A_{lm}$ . Si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire produira mieux la fonction radiale. Alors, on peut écrire la fonction  $u_l$  en fonction de sa dérivée  $\dot{u}_l$  et de l'énergie  $E_l$

$$u_l(r) = u_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) r \dot{u}_l(r) + 0((\varepsilon - E_l)^2) \quad (3.3)$$

où

$0((\varepsilon - E_l)^2)$  Représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT, mais le calcul perd sa précision par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement. Alors les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande sont respectivement  $(\varepsilon - E_l)^2$  et  $(\varepsilon - E_l)^4$ .

### 3-3 Les énergies de linéarisation $E_l$ :

L'énergie de linéarisation  $E_l$  joue un rôle très important dans la méthode FP-LAPW, mais le choix de ce paramètre n'est pas toujours facile, si  $E_l$  est égale à l'énergie de la bande  $E$  considérée, LAPW se réduit à APW et les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et sur les énergies de bande sont de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ , ceci indique que le meilleur choix de paramètre  $E_l$  doit être au centre de la bande si on veut obtenir de bon résultat. On peut optimiser le choix de ce paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$ , et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Mais cette condition n'est pas toujours satisfaite, dans certains cas à cause de la présence des états du cœur étendus appelés les états semi cœur posent un problème et les calculs vont échouer. Pour les états du cœur complètement confinés dans les sphères, les

fonctions  $u_l Y_{lm}$  et  $\dot{u}_l Y_{lm}$  sont orthogonales s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire  $l$ . Si cette condition n'est pas satisfaite donc ces états ne sont pas orthogonaux. Dans certains cas il y aura un chevauchement entre les fonctions de la base LAPW et les états du cœur, et il apparaît ce qu'on appelle la bande fantôme dans le spectre d'énergie. La solution de ce problème consiste à augmenter les rayons des sphères Muffin-tin.

### ***3-4 Détermination des fonctions de base :***

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle et des fonctions radiales et leurs dérivées à l'intérieure de la sphère MT.

La construction des fonctions de base de cette méthode revient à déterminer :

- les fonctions radiales  $u_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{u}_l(r)$ .
- les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ .

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

#### ***3-4-1 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 pour une énergie de linéarisation  $E_l$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (3.4)$$

où :

$V(r)$  est la partie radiale du potentiel dans la sphère MT  $l=0$ .

En appliquant la condition aux limites  $r u_l(r) = 0$ , la dérivée par rapport à l'énergie  $E_l$  satisfait l'équation :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (3.5)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 u_l^2(r) dr = 1 \quad (3.6)$$

$u_l$  : est une solution homogène de l'équation inhomogène (3.5)

$R_\alpha$  : le rayon de la sphère Muffin-tin

$$h_l \dot{u}_l - E \dot{u}_l = u_l \quad (3.7)$$

D'après la condition de normalisation (3.6), il est bien clair que la fonction et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 u_l^2(r) \dot{u}_l(r) dr = 0 \quad (3.8)$$

La fonction  $\dot{u}_l$  est normalisée :

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} \left[ r \dot{u}_l(r) \right]^2 dr = 1 \quad (3.9)$$

Cette équation peut être remplacée par :

$$R_\alpha^2 \left[ u_l'(R_\alpha) \dot{u}_l(R_\alpha) - u_l(R_\alpha) \dot{u}_l'(R_\alpha) \right] = 1 \quad (3.10)$$

avec :

$$u_l'(E, r) \equiv \left( \frac{\partial u_l(E, r)}{\partial r} \right) \quad (3.11)$$

$$\dot{u}_l(E, r) \equiv \left( \frac{\partial u_l(E, r)}{\partial E} \right) \quad (3.12)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $u_l$  et  $\dot{u}_l$ , on peut développer

$u_l$  sous la forme :

$$u_l(E + \delta) = u_l(E) + \delta \dot{u}_l(E) + \dots \quad (3.13)$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{u}_l$ , soit  $\|\dot{u}_l\|$  indique l'ordre de grandeur de l'énergie de

linéarisation est acceptable selon Anderson [2] quand :

$$\|\dot{u}_l\| |E_l - E| \leq 1 \quad (3.14)$$

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

- diviser le domaine d'énergie en fenêtres, traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_i$  appartenant à chaque état.
- utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales.
- réduire la taille des sphères, ce qui revient à la norme de la dérivé de  $u_i(r)$ .

Les deux premières options sont les plus utilisées.

### **3-4-2 Les fonctions radiales relativistes :**

Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieure de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle [3], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut off dans l'espace des K [4].

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (3.5) et (3.6) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = c\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (3.15)$$

où :

$c$  : est la vitesse de la lumière,

$p$  : est l'impulsion

$m$  : La masse des électrons

$\alpha$  et  $\beta$  : sont deux matrices données par

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}; \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

où  $\sigma$  est la matrice de Pauli.

Si  $\psi$  sont les vecteurs propres de  $H_D$ , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions  $\phi$  et  $\chi$  :

$$\psi = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix}$$

$\phi$  est appelée la grande composante de la fonction d'onde et  $\chi$  la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (3.17)$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (3.18)$$

A partir de ces deux équations, on obtient :

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mV^2}\right)^{-1}(\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad (3.19)$$

En utilisant l'approximation :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mV^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (3.20)$$

avec :  $pV = Vp - i\hbar\nabla V$  (3.21)

Et

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (3.22)$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par  $\phi$  :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{2m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^4c^2}(\sigma[\nabla V, p]\phi) = \varepsilon\phi \quad (3.23)$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (3.23) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\vec{s})\right]\phi = \varepsilon\phi \quad (3.24)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent de la correction de masse et celle de Darwin [3] respectivement. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. À cause de ce dernier terme,  $\psi$  n'est pas plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère devient :

$$\psi_{nk} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{nk} \\ -f_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (3.25)$$

Et les fonctions  $f_k$  et  $g_k$  vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} = f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k+1}{r}\right)f_k \quad (3.26)$$

$$\frac{dg_k}{dr} = g'_k = -\left(\frac{k+1}{r}\right)g_k + 2Mcf_k \quad (3.27)$$

où

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (3.28)$$

$k$ , est le nombre relativiste donné par  $l$  et  $j$ ,  $\chi_{k\mu}$  est l'opérateur de spin.

Le traitement des deux équations couplées (3.26) et (3.27) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[ g_k'' + \frac{2}{r}g_k' - \frac{l(l+1)}{r}g_k \right] - \frac{V'g_k'}{4M^4c^2} + Vg_k - \frac{k+1}{r} \frac{V'g_k'}{4M^4c^2} = Eg_k \quad (3.29)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de  $k(k=l)$  ou  $(k=-(l+1))$  est négligé dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique on utilise une technique présentée par Koelling et Harmon, Macdonald et al [4]. Dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g_k' \quad (3.30)$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (3.27) :

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mcr}(k+1)g_k' \quad (3.31)$$

A partir de l'équation (3.29), en néglige le dernier terme et en remplaçant  $g'_k$  par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_l = \frac{-2}{r} \phi'_r + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c}(V-E) \right] g_l \quad (3.32)$$

Dans laquelle on remplace l'indice k par l. les équations (3.30) et (3.31) forment un système d'équations couplées dont la résolution est la même que celle utilisée pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (3.25) devient :

$$\psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} \tilde{\phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{\mu k} \\ -i \left( -\phi_l + \frac{k+1}{2Mcr} g_l \right) \sigma_r \chi_{\mu k} \end{bmatrix} \quad (3.33)$$

Et l'équation (4.33) écrite avec les nombres quantiques l, m :

$$\psi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2mc} \sigma_r \left( -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (3.34)$$

où  $\chi_s$  est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (3.31) et (3.32) Louks [5] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} P_l = rg_l \\ Q_l = rc\phi_l \end{cases} \quad (3.35)$$

Qui donne :

$$P'_l = 2MQ - \frac{1}{r} P_l \quad (3.36)$$

$$Q'_l = \frac{1}{r} Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V-E) \right] P_l \quad (3.37)$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que celle utilisée pour l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[ l(l+1) + 1 - \left( \frac{2Z}{c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1}{\left( \frac{2Z}{c} \right)} \quad (3.38)$$

Le terme du spin-orbite :

$$\left( \frac{V'}{4M^2 c^2} \right) (k+1) p$$

est alors ajouté à l'équation (3.37). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste :

$$P'_i = 2 \left( \dot{M} Q_i + M \dot{Q}_L \right) + \frac{1}{r} \dot{P}_i \quad (3.39)$$

$$\dot{Q}_i = \frac{-1}{r} \dot{Q}_i \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_L) \right] \dot{P}_i - \left[ \frac{l(l+1)M}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_i \quad (3.40)$$

On détermine les composantes  $g_l$  et  $f_l$  à partir des solutions de  $P_i$  et  $Q_i$ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité  $U^2$  est remplacée dans l'équation (3.6) par  $g_l^2 + f_l^2$ . Cependant, à la surface de la sphère, la composante  $f_l$  disparaît et ne reste que la composante  $g_l$  et sa dérivée.

Dans le cas où on tient compte des effets spin-orbite, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle lms | H | l'm's' \rangle = \varepsilon_{lms} \langle lms | l'm's' \rangle + \delta_{\mu'} \int d^3 r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left( \frac{1}{r} V' \right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (3.41)$$

$$N_l \equiv \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ g_l' + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (3.42)$$

et

$$s_l \equiv \int dr r^2 \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ 2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right] \quad (3.43)$$

En conclusion, le deuxième terme des équations (3.41) et (3.42) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

### **3-4-3 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ :**

Dans la méthode FP-LAPW les fonctions de base et leurs dérivées sont continues aux limites des sphères MT, ceci permet de déterminer les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  pour chaque vecteur d'onde plane et pour chaque atome [5].

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (3.44)$$

avec  $k_n = k + K_n$

et

$\Omega$  : est le volume de la cellule élémentaire

$k$  : est le vecteur d'onde

$K_n$  : est un vecteur du réseau réciproque

Dans la région, elles s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_{lm}(E_l) + B_{lm} \dot{U}_{lm}(E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (3.46)$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh [4].

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (3.47)$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (3.48)$$

$$a_l = \frac{\dot{u} \left( \frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - \left( \frac{d \dot{u}}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left( \frac{du_l}{dr} \right) \dot{u}_l - u_l \left( \frac{d \dot{u}}{dr} \right) \right]} \quad (3.49)$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (3.50)$$

$$b_l = \frac{\left( \frac{du_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - u_l \left( \frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left( \frac{du_l}{dr} \right) \dot{u}_l - u_l \left( \frac{d \dot{u}}{dr} \right) \right]} \quad (3.51)$$

Et compte tenu de l'équation (3.13), les équations (3.48, 3.49, 3.50 et 3.51) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (3.52)$$

$$a_l(k_n) = \left[ \dot{u}_l j_l'(n) - u_l j_l(n) \right] \quad (3.53)$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (3.54)$$

$$b_l(k_n) = [u'_l j_l(n) - u_l j'_l(n)] \quad (3.55)$$

où  $j_l(k_n R_\alpha)$  et remplacé par  $j_l(n)$ .

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

### **3-5 Représentation de la densité de charge et du potentiel :**

Le potentiel utilise dans les équations de Kohn-Sham [6], comprend le terme d'échange et de corrélation, le terme coulombien  $V_H(r)$  et le potentiel nucléaire et il est représenté de la manière suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \end{cases} \quad (3.56)$$

Cette forme assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin. Afin de simplifier la construction de la densité de charge et réduire la matrice de l'hamiltonien ainsi que le temps de calcul ; l'utilisation des symétries du réseau est nécessaire. Dans la méthode LAPW on considère que la densité de charge :

- 1- possède la symétrie du site à l'intérieur des sphères ;
- 2- possède la symétrie du groupe d'espace dans la région interstitielle ;
- 3- la densité est une quantité réelle ;
- 4- la densité est identique à l'intérieur des atomes équivalents (atomes reliés par opération de symétrie).

Pratiquement on tient compte de ces considérations par l'utilisation des étoiles dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau à l'intérieur des sphères.

### 3-5-1 La construction des étoiles (stars) :

L'ensemble des vecteurs non équivalents forme ce qu'on appelle l'étoile (star) du vecteur d'onde en question [7].

Les étoiles sont données par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R \exp[iRG(r-t_r)] = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m \exp[iR_m Gr] \quad (3.57)$$

où :

$R$  : sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial.

$N_{op}$  : est le nombre des opérations du groupe d'espace.

$m_s$  : est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile, et qui peut être inférieur à  $N_{op}$ .

$\varphi_m$  : est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

On peut noter par la suite :

- Une onde plane donnée se produit seulement dans une étoile à cause des propriétés du groupe.
- Dans le cas d'un réseau à haute symétrie, les étoiles sont nombreuses par rapport aux ondes planes.
- Toutes les composantes de l'étoile ont le même  $|G|$ , mais l'inverse n'est pas toujours juste c'est-à-dire que toutes les ondes planes qui ont le même  $|G|$  ne sont pas forcément tous de la même étoile.
- Toute fonction qui possède la symétrie du réseau peut être développée en étoiles.

En plus les étoiles sont aussi orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_{s'} d^3 r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (3.58)$$

La boîte qui contient toutes les ondes planes jusqu'à  $G_{\max}$  (le vecteur d'onde de coupure) et qui vérifie la condition  $|G_i| \leq G_{\max}$  est construite dans l'espace réciproque. Après

l'examen tous les  $G_i$ , en les classe dans des listes selon leur longueur (on note que les éléments de la même étoile ont la même longueur). Chaque liste est déviée en sous listes, chacune contient des ondes planes dont les vecteurs d'onde ont la même longueur.

Ensuite, chaque sous liste est divisée en listes des ondes planes reliées par la symétrie en appliquant les opérations du groupe sur les ondes planes. Ceci forme les étoiles  $\phi_s$ . Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations du groupe spatial.

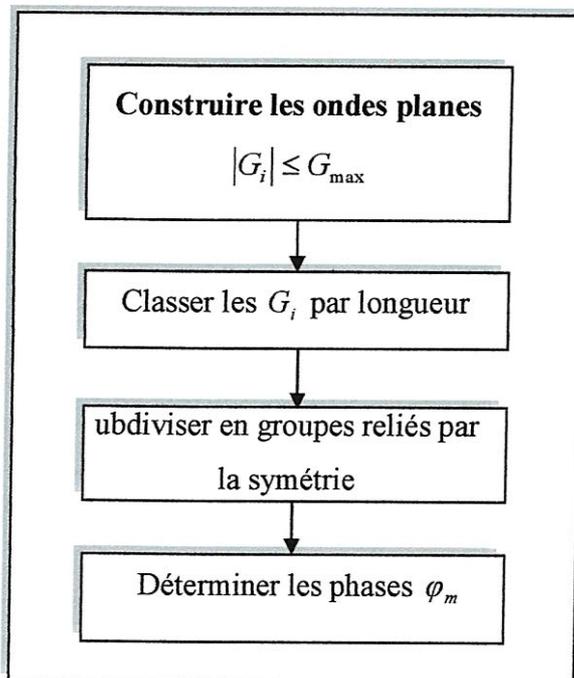
$$\left\{ \frac{R}{t} \right\} = Rr + t \tag{3.59}$$

D'après l'équation (3.58) on a :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} \exp[-iR.Gt] \tag{3.60}$$

La somme est sur toutes les opérations du groupe spatial qui transforment  $G$  en  $RG$ .

Pour les réseaux possédant l'inversion, l'origine de la cellule élémentaire peut être choisie sur le site d'inversion, et dans ce cas, les phases sont choisies tel que les étoiles sont des fonctions réelles, par conséquent les coefficients de la densité et du potentiel sont aussi réels. Pour les réseaux qui n'ont pas d'inversion ceci est impossible, car l'étoile qui contient  $G$  ne contient pas  $-G$ , alors les coefficients de développement de l'étoile sont complexes. La construction des étoiles montrées dans la figure 3.1.



**Figure 3.1 : Construction des étoiles.**

### 3-5-2 La construction des harmoniques du réseau :

Les harmoniques du réseau  $K_v$  sont de symétrie sphérique, elles sont référencées au centre de sphère MT car elles sont construites en exploitant la symétrie du site (l'opération qui conserve la position atomique). Elles sont données par :

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (3.61)$$

$R_\alpha$  : est la position du centre de l'atome  $\alpha$

Il faut que les harmoniques sphériques soient orthogonales, réelles et invariantes sous les opérations de rotation correspondantes au site considéré, afin de déterminer les coefficients  $C_{v,m}^\alpha$ .

Les  $K_v$  sont construits à partir de la matrice de rotation suivante :

$$D(R) = (-1)^p D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (3.62)$$

$\alpha, \beta, \gamma$ , sont les angles d'Euler.

$p$  : est le déterminant de  $R$  qui peut prendre une des deux valeurs  $\pm 1$ .

L'harmonique du réseau  $l = 0$  est toujours présente, et elle possède un seul coefficient.

Pour les composantes avec  $l \neq 0$  on peut les négligées.

Les éléments de matrice D sont données par :

$$D_{m,m'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{m,m'}(B) e^{-im'\alpha} \quad (3.63)$$

avec

$$d_{m,m'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l+m')]^{\frac{1}{2}}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!(t+m'-m)!} \times \left[ \cos \frac{B}{2} \right]^{2l+m-m'-2t} \left[ \sin \frac{B}{2} \right]^{2t+m'-m} \quad (3.64)$$

La sommation sur  $l$  est limitée aux arguments non négatifs des factoriels dans le dénominateur.

Les harmoniques du réseau sont obtenues par l'application de toutes les opérations de rotations aux harmoniques sphérique réelles et la sommation sur tous les  $R$

$$C_m^M = \begin{cases} \sum R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum R^i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M \leq 0 \end{cases} \quad (3.65)$$

$C_m^M$  : sont les coefficients de Gramm-Schmidt orthogonalités et ceux qui ont une norme nulle sont écartés et les coefficients restants sont exactement les  $C_\nu$ . Où  $\nu$  est juste un nombre séquentiel des  $C_m^M$  restant.

Les densités de charge sphériques sont développées en harmoniques de réseau dans une maille radiale  $r_i$  qui est la même que celle des fonctions d'ondes.

La représentation des harmoniques sphériques nécessitent un nombre suffisant d'harmoniques sphériques et une maille radiale suffisamment dense.

Pratiquement, on utilise la maille logarithmique :  $r_{i+1} = r_j e^{\Delta x} = r_i e^{\Delta x}$

avec  $r_{im} = R_\alpha$  est le dernier point de la maille.

Un degré élevé de convergence est atteint avec  $\delta_x \approx 0.03$  .

On utilise cette maille logarithmique pour l'intégration et les solutions numériques des équations différentielles. La construction des harmoniques du réseau est montrée dans la figure 3.2.

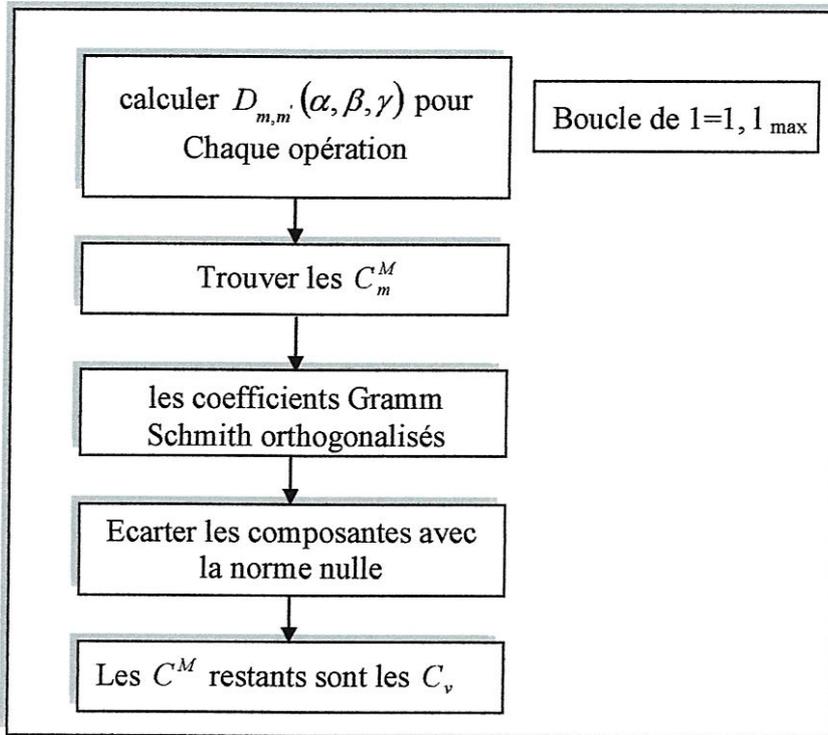


Figure 3.2 : construction des harmoniques du réseau

### 3-5 Le potentiel coulombien :

La somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire, le terme coulombien  $V_c(r)$  est déterminée par l'équation de poisson à partir de la densité de charge.

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (3.67)$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de pseudo charge [4], basée sur deux observations :

- la densité de charge est continue, elle varie rapidement dans la région sphérique et lentement dans la région interstitielle.
- Dans la région interstitielle, le potentiel coulombien dépend à la fois de la charge interstitielle et des multipôles de la charge.

### 3- La méthode linéaire des ondes planes augmentées FP-LAPW

A l'intérieur de la sphère l'intégration de l'équation de poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (3.68)$$

Les ondes planes sont exprimées en termes des fonctions de Bessel  $j_l$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(G_r) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(G_r)}{G_r} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (3.69)$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r-r_\alpha) \quad (3.70)$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  est la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$  est son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (3.71)$$

Le potentiel interstitiel  $V_{pw}$  est donné par :

$$V_{pw} \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (3.72)$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (3.73)$$

$K_v(r)$ , sont les harmoniques sphériques symétriques (les harmoniques du réseau).

Donc :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (3.74)$$

On utilise la fonction de Green pour déterminer le potentiel à l'intérieur de la sphère MT

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r' \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v \right\} \quad (3.75)$$

Où  $\rho_v(r)$  : est la partie radiales de la densité de charge.

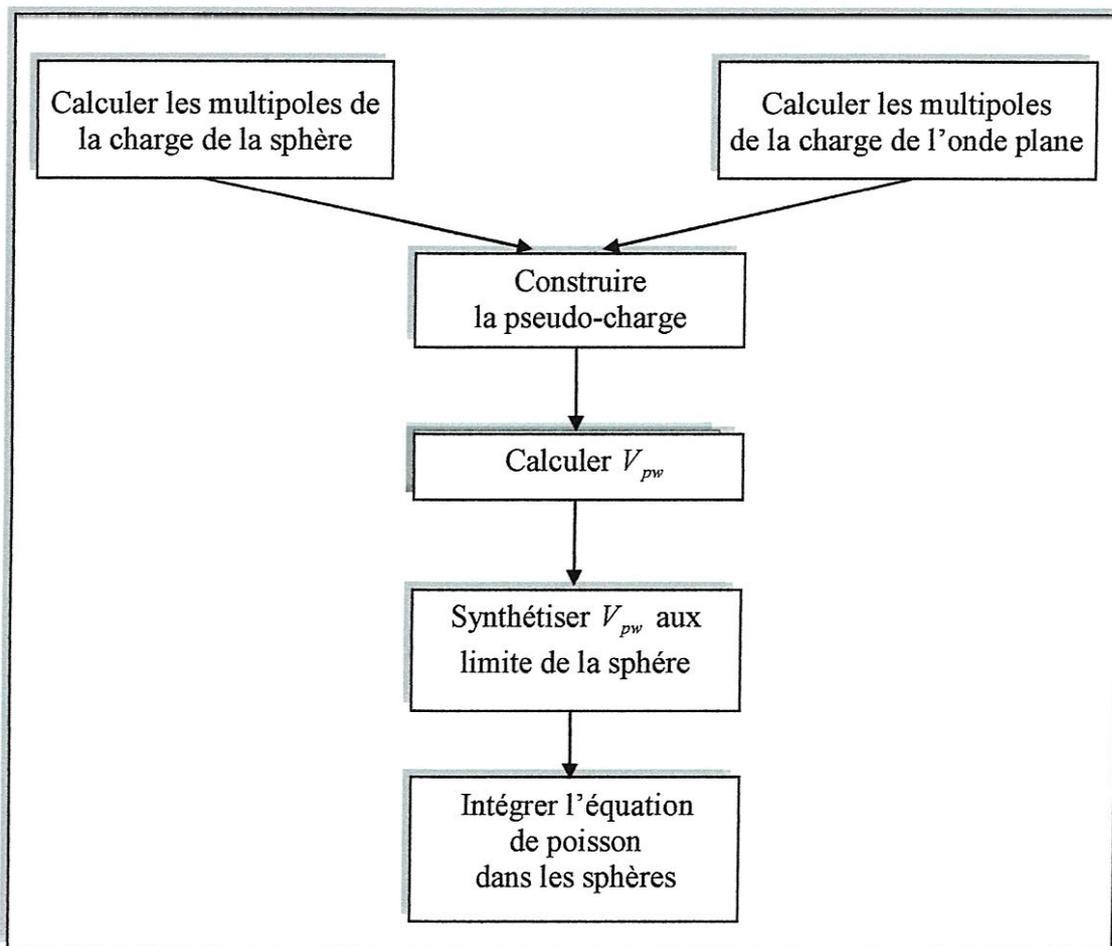


Figure 3.3 : la résolution de l'équation de poisson par la méthode de pseudo-charge.

### ***3-6 Le potentiel d'échange et de corrélation :***

On peut résoudre le potentiel en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), ce potentiel qui est différent du potentiel coulombien. Donc il doit calculer dans l'espace réel ou il est diagonal. La procédure est illustrée dans la figure 3.4, ou on transforme la densité de charge dans l'espace réel pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  et par la suite on le transforme par la représentation LAPW.

Mais dans le cas des matériaux magnétique, on généralise la procédure précédente avec l'introduction de spins polarisés .cette dernière consiste à transformer les deux densités de spin haut (up  $\uparrow$ ) et spin bas (down  $\downarrow$ ) à l'espace réel, en calculant les deux composante de  $V_{xc}$  et les transformant par la suite à la représentation LAPW.

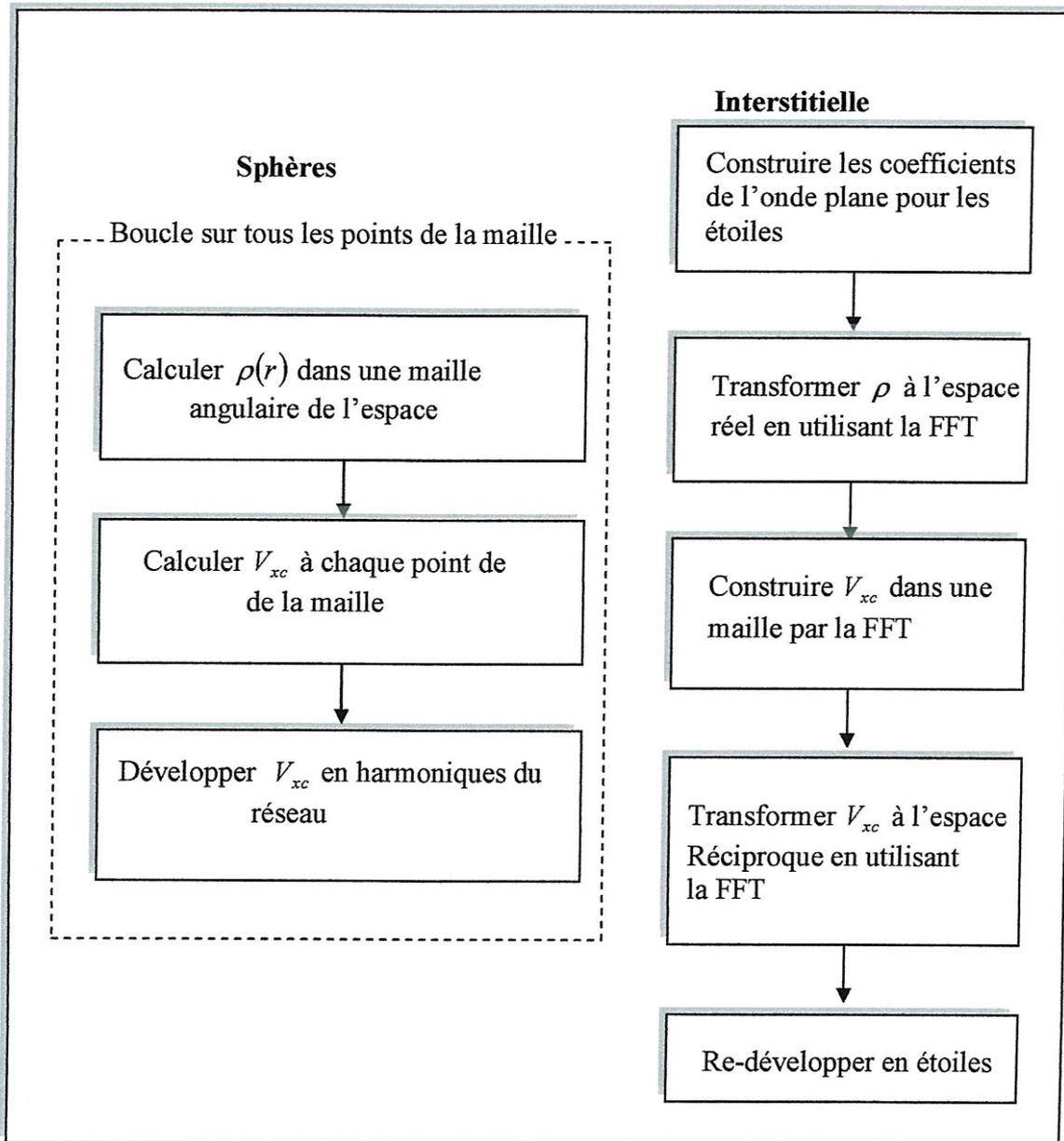


Figure 3.4 : le potentiel d'échange et de corrélation.

Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque point de la maille. en utilisant la transformé de fourrée rapide (FFT) pour obtenir la représentation de l'espace réel de la charge interstitielle et par la suite pour transformer  $V_{xc}$  de l'espace réel à la représentation d'onde plane, dans la quelle les coefficients des étoiles sont obtenues.

A l'intérieur des sphères la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de  $\rho$  et un potentiel à symétrie sphérique.

La transformation directe ( $K_v$  dans l'espace réel) est faite en évaluant l'équation (3.61) à chaque point de la grille radiale. La transformation inverse pour obtenir la représentation harmonique du réseau de  $V_{xc}$  en utilisant un ajustement par la méthode des moindres carrés.

### 3-7 Synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait par la méthode variationnelle en utilisant la solution générale :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (3.76)$$

Cette solution satisfait à la fois les conditions aux limites des cellules et aux conditions de liaison à la surface des sphères muffin-tin.

La solution de l'équation :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (3.78)$$

Revient à résoudre le déterminant séculaire dont les éléments de matrice,  $S_{GG'}$  et  $H_{GG'}$ ,

Sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (3.79)$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (3.80)$$

où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (3.81)$$

Le premier terme correspond à la région interstitielle, et le deuxième terme correspond à la région sphérique.

Pour  $HH_{GG'}$  est :

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G'-G)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'-G)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (3.82)$$

Le premier terme représente les régions interstitielles,  $T$  et l'opérateur énergie cinétique,  $\Theta(r)$  une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro dans la région sphérique et à un dans la région interstitielle, le second terme représente la somme de l'hamiltonien  $H$  et le potentiel non sphérique  $V^{NS}$ .

Pour simplifier les calculs on choisit l'origine de la maille primitive au centre d'inversion pour rendre les matrices  $H$  et  $S$  des matrices réelles symétriques.

### 3-8 Traitement des effets spin-orbite

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bandes et les propriétés électroniques des matériaux surtout les semi-conducteurs.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés comme suit :

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_G^\sigma | H^{SO} | \phi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm'l'm'} [A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle] + \\
 & B_{LM}^*(g) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\
 & A_{LM}^*(g) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\
 & B_{LM}^*(g) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle
 \end{aligned} \tag{3.82}$$

Soit

$$\langle U_{lm}^\sigma | H | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi \delta_{ll'} (\chi_{lm}^+ Y_{lm}^* \sigma L Y_{l'm'} \chi_{\sigma'}) \times \int dr P_l P_{l'} \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \tag{3.83}$$

$P_l$  : Est la partie la plus importante de la fonction radiale  $U_l$  et  $V$  la partie sphérique du potentiel.

### 3-9 La structure du code WIEN2K :

Les simulations numériques permettent aujourd'hui de connaître les propriétés structurales et électroniques de la matière étudiée, parmi ces méthodes ab initio on a la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui a utilisé pour calculer les structures électroniques. Cette méthode est introduite dans le code wien2k qui est développé par Blaha et ces collaborations [8].

Les différentes étapes de ce programme sont montrées dans la figure 3.5, le calcul se fait en trois étapes :

#### ***3-9-1 L'initialisation :***

- La création du fichier case.structe qui contient le paramètre de réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline.
- *NN* : Calcul de la distance entre les plus proches voisins jusqu'à une distance indiquée pour vérifier le non chevauchement des sphères muffin-tin.
- *LSTART* : pour le choix du potentiel d'échange et de corrélation.
- *SYMMETRY* : génération et vérification des opérations de symétrie spatiale.
- *KGEN* : génère des points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.
- *DSTART* : calcul de la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques.
- 

#### ***3-9-2 Le cycle auto-cohérent (SCF) :***

Les étapes de l'initialisation sont établies pour la préparation du cycle auto-cohérent (SCF), qui se fait avec un script des programmes comme suit :

- *LAPW0* : calcule le potentiel à partir de la densité calculée par *LSTART*.
- *LAPW1* : calcule les valeurs et les vecteurs propres.
- *LAPW2* : calcule la densité de charge de valence.
- *LCORE* : calcule les états du cœur.

#### ***3-9-3 Le calcul des propriétés :***

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes suivants :

- *OPTIMIZE* : ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre de réseau et le module de compressibilité.
- *LAPW5* : ce programme génère la densité de charge.
- *TETRA* : ce programme détermine la densité d'état totale et partielle.
- *SPAGHETTI* : ce programme calcule la structure de bandes.
- *OPTIC* : calcule les propriétés optiques.

3- La méthode linéaire des ondes planes augmentées FP-LAPW

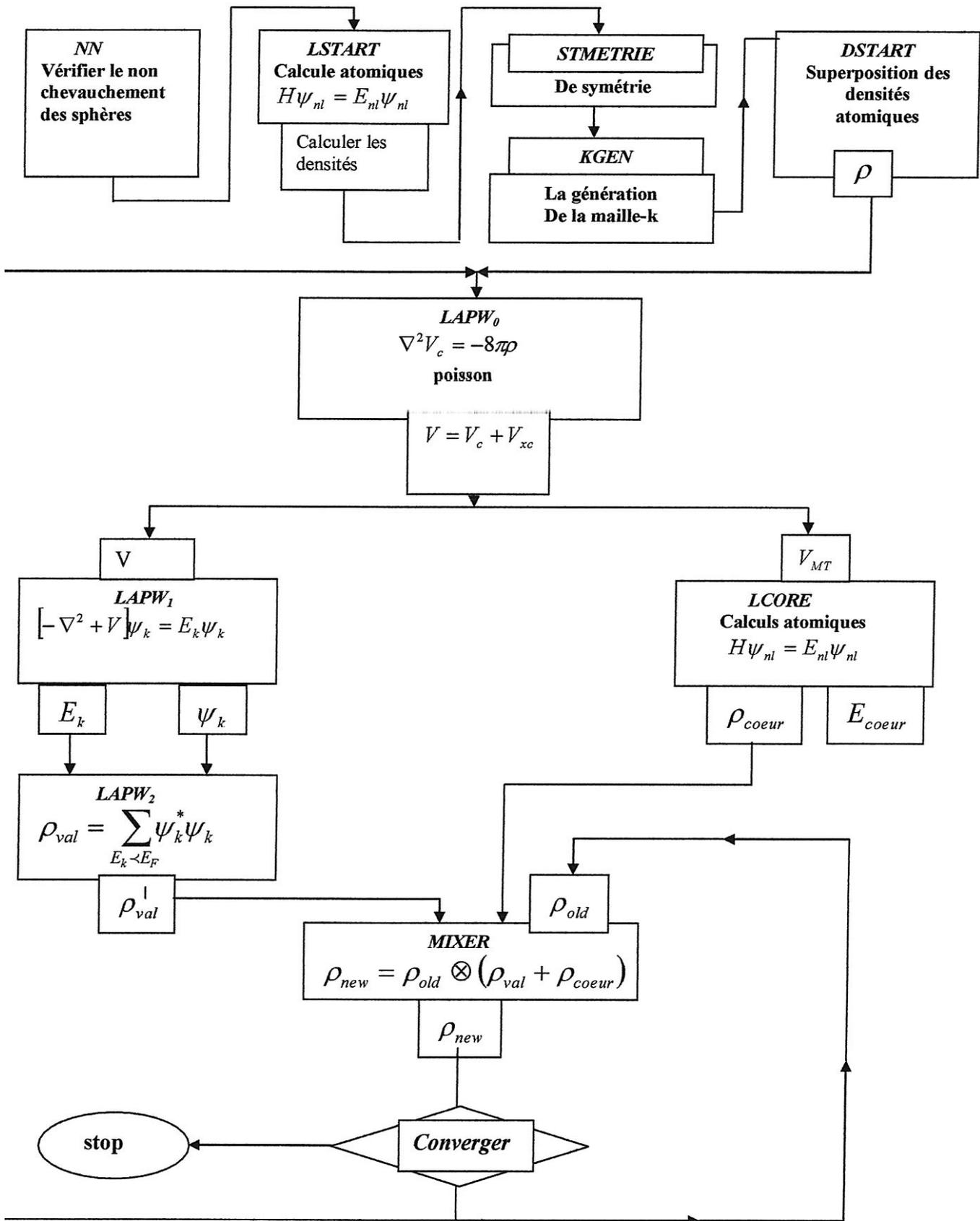


Figure 3.5: Les programmes du calcul auto-cohérent du code de code Wien2K

## ***Référence:***

- [1] D. Singh, planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method, (Klumar Academic Publishers 1994).
- [2] O. K. Andersen, Phys. Rev .B 12,3060 (1975).
- [3] P. Novak. “Calculation of spin-orbit coupling”, Institute of physics, Cukrovanick 10, 16253 praha 6, Gzech Republique.
- [4] El haj Hassan. Fouad, contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composes à base de bore et de cuivre, thèse de doctorat Metz 2000.
- [5] T. L. Louks “The Augmented plane Wave Method “ (Benjamin, New York) (1967).
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, Phy. Rev. B140, 1133 (1965).
- [7] A. W. Joshi. Element of groupe theory for physics, 3ieme édition, (Wiley Easten Limited) 1975.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, P. I Sorantin, S. B. Trickey, Compt. Phy. Commun, (WIEN2K c'est le mis ajour du code WIEN).

# *Résultats et discussions*

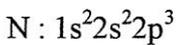
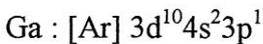
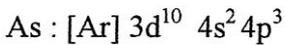
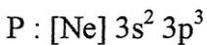
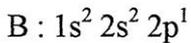
***Partie I :***  
***Les composés binaires***

## **4 - Résultats et discussions :**

### **4-1 Détails de calcul :**

Tous les calculs sont effectués en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) [1], comme elle est implantée dans le code Wien 2K [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) [3]. La densité d'électrons et le potentiel sont développés en combinaisons des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-tin jusqu'à  $l = 10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle.

Les composés binaires BP, BAs, GaN se cristallisent dans la structure Zinc blende, les configurations électroniques des atomes sont les suivantes :



Les rayons Muffin-tin sont choisis de telle sorte que les sphères ne chevauchent pas, ils sont : 1.5, 1.8, 2, 1.9, 1.6 Bohr pour le B, P, As, Ga, N respectivement.

Pour obtenir des bons résultats on a vérifié la convergence de nos calculs, premièrement on a calculé la variation de l'énergie totale pour les matériaux en fonction de nombre des points (nkpt) figure 4.1, on voit que la variation de l'énergie est presque négligeable lorsque  $\text{nkpt} \geq 35$  points dans la zone irréductible de Brillouin qui correspond à  $9 \times 9 \times 9$  dans la zone de Brillouin.

Deuxièmement, on a calculé l'énergie totale en fonction de paramètre  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$  ( $R_{\text{MT}}$  est le plus petit des rayons MT et  $K_{\text{max}}$  et le vecteur d'onde de coupure des ondes planes qui contrôle la taille des base) figure 4.2, on trouve que la valeur  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}=8$  donne une bonne convergence pour les trois éléments binaires, Les résultats sont obtenus avec les paramètres des réseaux expérimentaux.

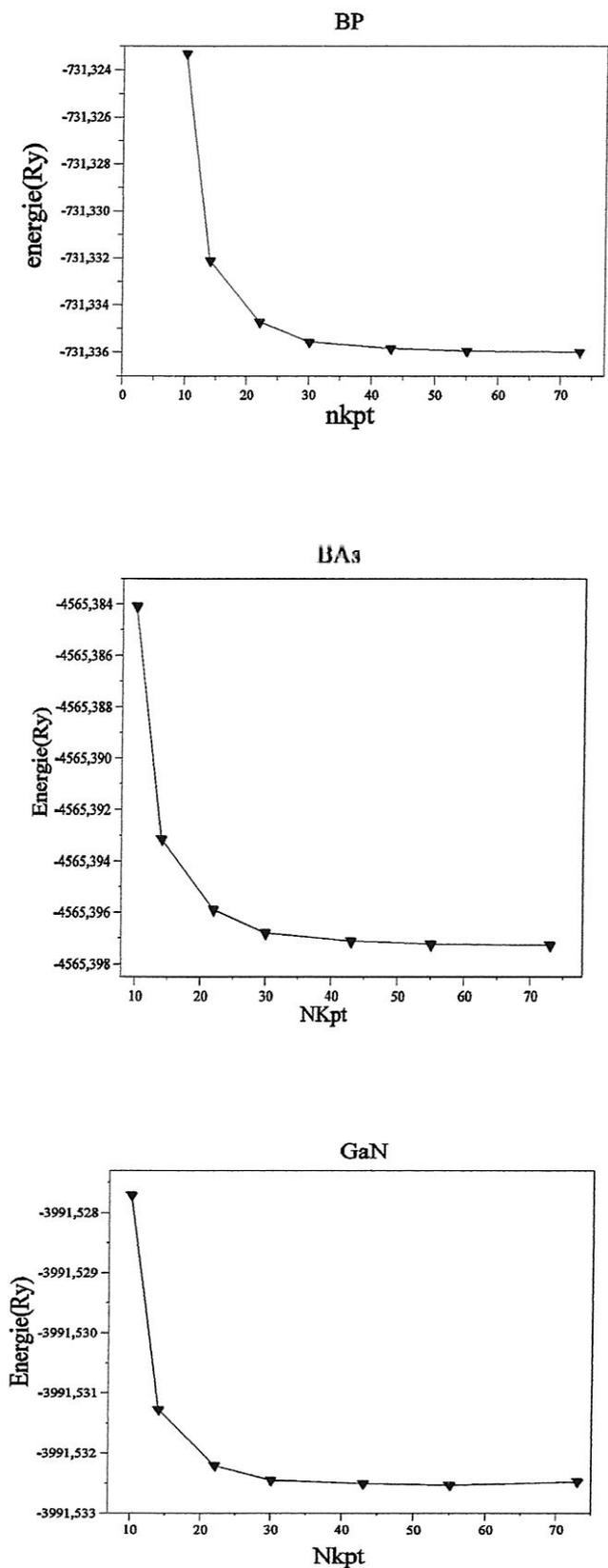


Figure 4.1 : La variation de l'énergie totale en fonction de paramètre nkpt pour les composés BP, BA3 et GaN.

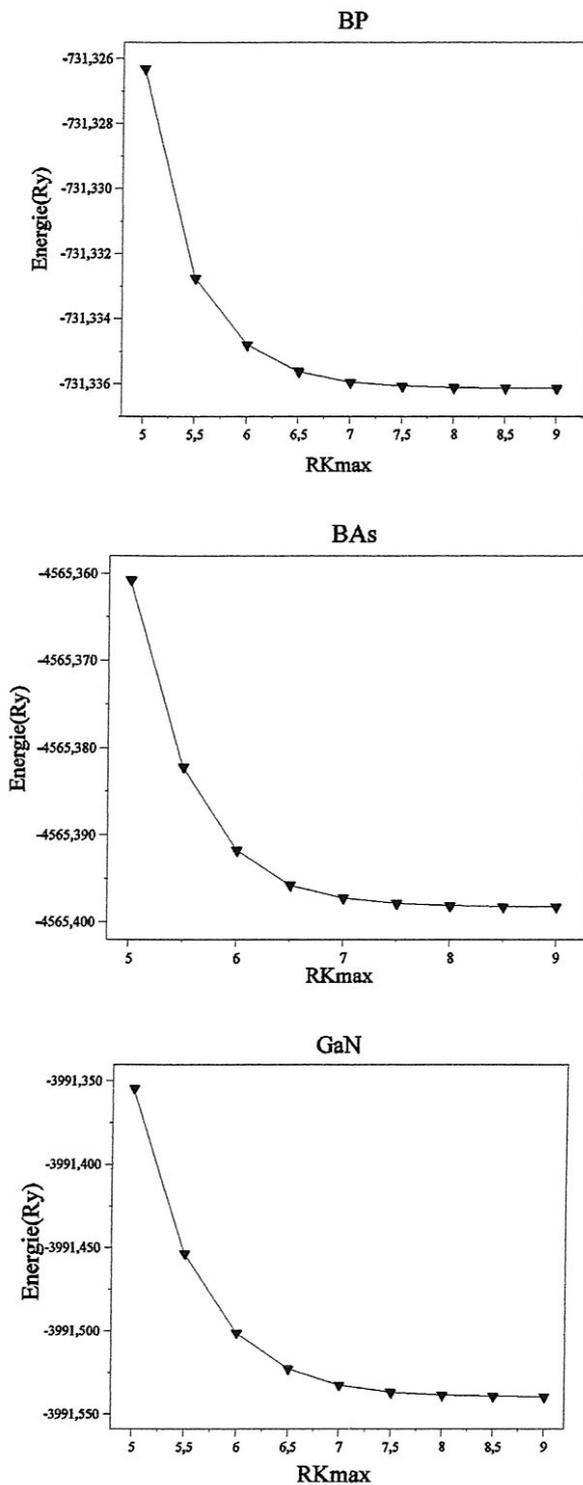


Figure 4.2 : La variation de l'énergie totale en fonction de paramètre  $R_{MT}K_{max}$  pour les composés BP, BAs et GaN.

## 4-2 Les propriétés structurales de BP, BAs et GaN :

Pour étudier les propriétés structurales des composés BP, BAs et GaN il faut déterminer le paramètre de maille  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , on peut obtenir ces quantités par l'ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation de Murnaghan[7].

$$E(v) = \frac{Bv}{B'} \left[ \frac{\left(\frac{v_0}{v}\right)^{B'} - 1}{B' - 1} \right] + cst \quad (4.1)$$

avec

$$B = v \frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \quad (4.2)$$

et

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[ \left(\frac{v_0}{v}\right)^{B'} - v_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (v - v_0) \quad (4.3)$$

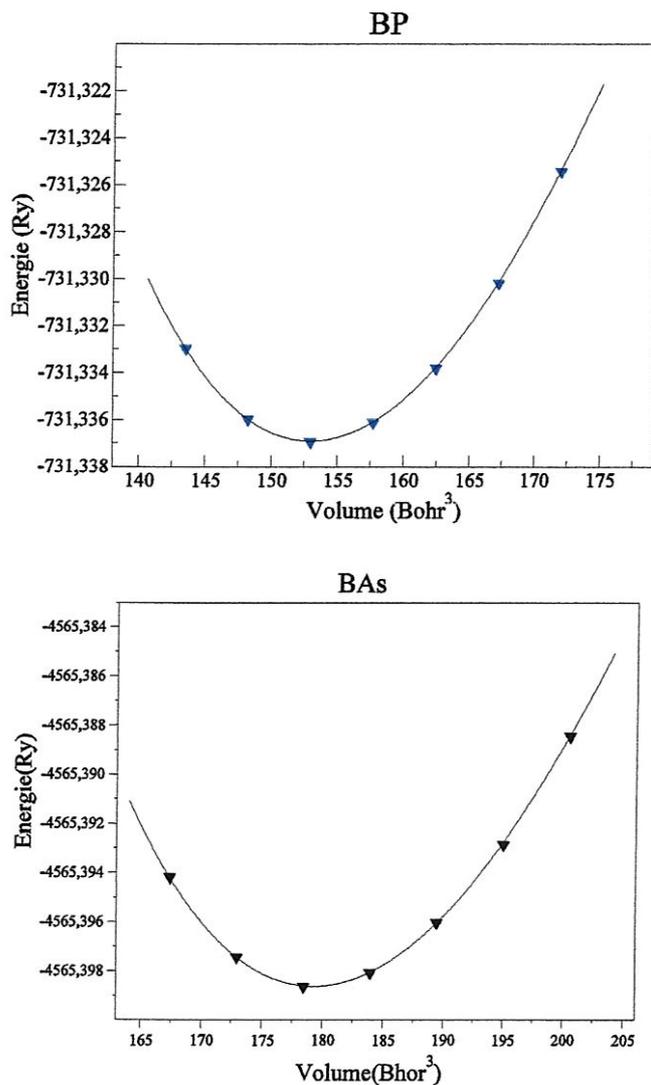
### 4-2-1 BP et BAs :

Les composés à base de bore appartiennent à la famille des semi-conducteurs III-V, ils sont très importants dans la recherche technologique à cause de leurs applications dans le domaine des températures élevées et leurs application électronique et optique [4,5].

On va étudier les composés BP et BAs qui se cristallisent dans la structure zinc-blende, cette structure est synthétisée en 1957[6].

L'énergie totale à été calculée d'une façon auto-cohérente avec 35 points dans la zone de Brillouin en utilisant l'approximation LDA.

La figure 4.3 montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés BP et BAs, les paramètres de réseau sont :  $4.492 \text{ \AA}^0$  et  $4.736 \text{ \AA}^0$  respectivement, on voit que la variation des paramètres de réseau est liée avec la variation des tailles des atomes dans ces composés.



**Figure 4.3 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés BP et BAs.

Dans le tableau 4.1 nous résumons nos résultats calculés et les comparés avec ceux obtenus avec d'autres calculs. La valeur du paramètre de maille obtenue est sous estimée par 1% et 0.8% pour le BP, BAs respectivement par rapport à celle mesurée, et aussi pour le module de compressibilité calculé est surestimé par 1.6% pour le BP par rapport à la valeur expérimentale.

#### 4-Résultats et discussions

**Tableau 4.1 :** Le paramètre de maille  $a$  (Å), le module de compression  $B$  (GPa) et sa dérivée  $B'$  pour les composés BP, BAs.

	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$
BP			
Notre calcul	4.492	175.915	3.942
Expérience	4.538 <sup>a</sup>	173 <sup>a</sup>	
D'autres calculs	4.501 <sup>b</sup>	176 <sup>b</sup>	3.6 <sup>b</sup>
	4.558 <sup>c</sup>	166 <sup>c</sup>	
	4.475 <sup>d</sup>	172 <sup>d</sup>	3.76 <sup>d</sup>
	4.51 <sup>e</sup>	172 <sup>e</sup>	3.7 <sup>e</sup>
	4.456 <sup>f</sup>	170 <sup>f</sup>	3.07 <sup>f</sup>
BAs			
Notre calcul	4.736	145.567	4.384
Expérience	4.777 <sup>a</sup>		
D'autres calculs	4.743 <sup>b</sup>	152 <sup>b</sup>	3.65 <sup>b</sup>
	4.777 <sup>c</sup>	145 <sup>c</sup>	
	4.728 <sup>d</sup>	144 <sup>d</sup>	4.00 <sup>d</sup>
	4.784 <sup>f</sup>	137 <sup>f</sup>	3.49 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Référence [8,12], <sup>b</sup> Référence [9], <sup>c</sup> Référence [4], <sup>d</sup> Référence[10], <sup>e</sup> Référence [11],  
<sup>f</sup> Référence [5].

En conclusion, on remarque que nos résultats sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales et d'autres valeurs théoriques disponibles.

#### 4-2-2 GaN :

Les nitrures III-V sont des semi-conducteurs à large bande interdite qui les rend très intéressants dans les domaines opto- et microélectronique. Les composés les plus connus et les plus utilisés du groupe de nitrure des éléments III sont AlN, GaN et InN.

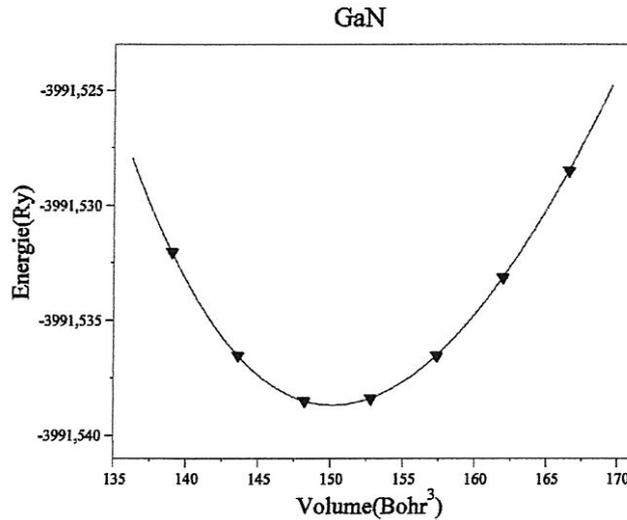
Dans ce travail on va étudier le composé GaN dans la structure zinc blende.

Nous avons tracé l'énergie totale en fonction du volume de GaN figure 4.4, cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [7], pour trouver le paramètre de maille  $a$ , le module de compressibilité  $B$  est sa dérivée  $B'$ . Les résultats sont donnés dans le

#### 4-Résultats et discussions

tableau 4.2 et sont comparés avec des mesures expérimentales et les résultats d'autres calculs.

Le paramètre de maille est égal à  $4.464 \text{ \AA}$ , cette valeur est en bon accord avec les résultats théoriques disponibles, elle est sous estimée par 0.6% par rapport au résultat expérimental. Le module de compressibilité est sur estimé par 6% par rapport à la valeur expérimentale.



**Figure 4.4 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé GaN.

**Tableau 4.2 :** Le paramètre de maille  $a$  ( $\text{\AA}$ ), le module de compression  $B$  (GPa) et sa dérivée  $B'$  pour GaN.

	$a$ ( $\text{\AA}$ )	$B$ (GPa)	$B'$
GaN			
Notre calcul	4.46	203.981	4.529
Expérience	4.50 <sup>a</sup>	190 <sup>a</sup>	
D'autre calcul	4.461 <sup>a</sup>	202 <sup>a</sup>	4.32 <sup>a</sup>
	4.45 <sup>b</sup>	184 <sup>b</sup>	3.9 <sup>b</sup>
	4.537 <sup>b</sup>	207 <sup>b</sup>	4.6 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Référence [14].

<sup>b</sup> Référence [15].

### 4-3 Les propriétés électroniques :

#### 4-3-1 BP et BAs :

Les composés BP et BAs appartiennent au groupe III-V qui se cristallisent dans la structure zinc blende. Les structures de bande ont été calculées avec le paramètre de réseau d'équilibre selon les lignes de haute symétrie incluent les points W, L,  $\Gamma$ , X et K.

Les figures 4.5 (a) et (b) représentent respectivement les structures de bande pour les composés BP et BAs.

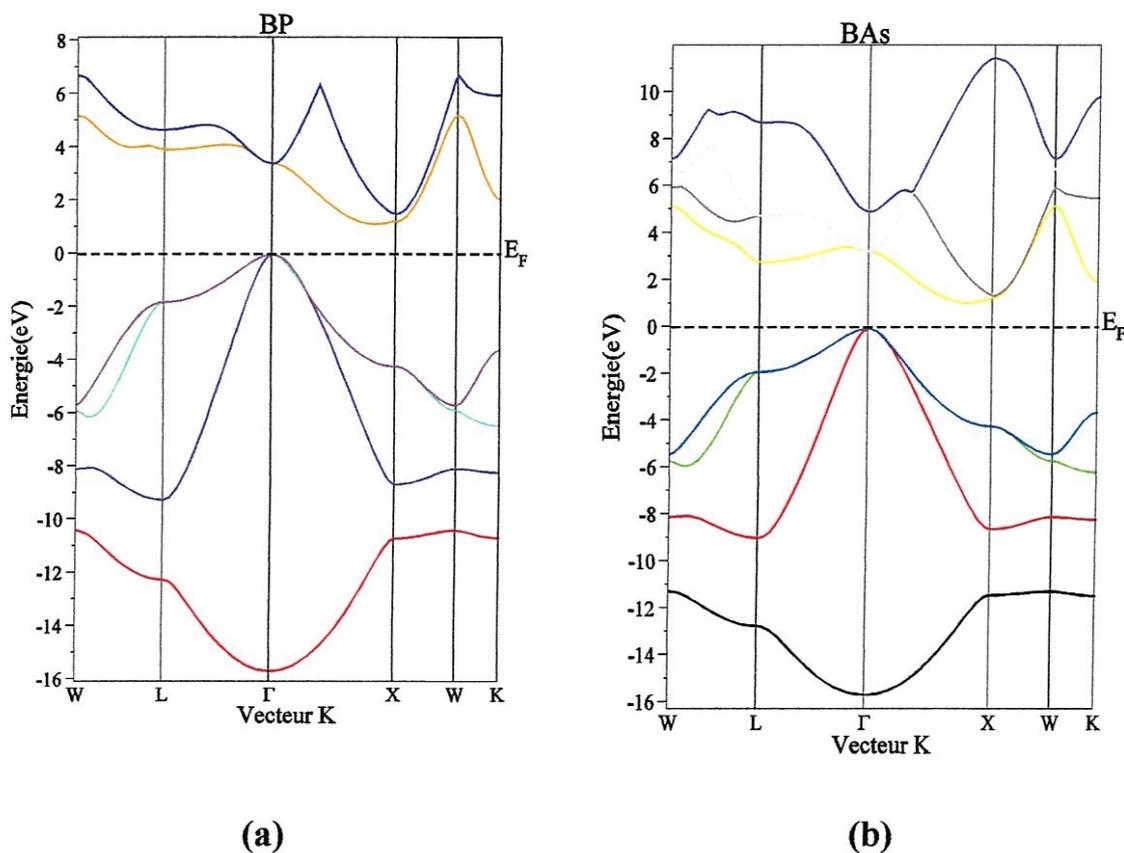


Figure 4.5 : La structure de bande des composés BP et BAs sans spin-orbite.

On voit qu'il existe un gap indirect de 1.15 eV et 1.11 eV pour le BP et BAs respectivement, on a évalué aussi la largeur de la bande de valence, elle est de 15.65 eV pour le BP et 15.61 eV pour BAs.

On remarque que les structures de bande de BP et BAs sont similaires dans la région au dessous du niveau de Fermi, cette région est divisée en deux parties:

Les parties basses des bandes de valence sont dérivées des états p des atomes P et As, les parties supérieures sont dues aux états p des atomes P et As, avec une petite contribution des états d des atomes P et As. Les états s de l'atome B contribuent dans les deux parties des bandes de valence.

Les tableaux 4.3 et 4.4 montrent les différents paramètres des bandes qui sont comparés avec d'autres résultats pour les composés BP et BAs.

#### 4-Résultats et discussions

**Tableau 4.3 :** Valeurs expérimentales et théoriques des différents gaps d'énergie en (eV) pour le composé BP.

		Sans spin-orbite	Avec spin-orbite
BP			
Gap direct $E_g(\Gamma^V - \Gamma^c)$	Notre calcul	3.413	3.372
	Expérience	5.0 <sup>a</sup>	
	Autre calcul	3.37 <sup>a</sup>	
		3.55 <sup>b</sup>	
		3.45 <sup>c</sup>	
$E_g(\Gamma^V - X^c)$	Notre calcul	1.237	1.224
	Autre calcul	1.66 <sup>a</sup>	
$E_g(\Gamma^V - L^c)$	Notre calcul	3.94	3.93
	Autre calcul	10.09 <sup>a</sup>	
		2.0 <sup>b</sup>	
		7.24 <sup>c</sup>	
Gap indirect	Notre calcul	1.15	
	Expérience	2.4 <sup>a</sup>	
	Autre calcul	1.25 <sup>a</sup>	
		1.9 <sup>b</sup>	
la largeur de la bande de valence	Notre calcul	15.65	
	Expérience	<17 <sup>a</sup>	
	Autre calcul	15.40 <sup>a</sup>	
		15.38 <sup>b</sup>	
$\Delta_{so}$			0.041

<sup>a</sup> Référence [5].

<sup>b</sup> Référence [4].

<sup>c</sup> Référence [16].

#### 4-Résultats et discussions

**Tableau 4.4 :** Valeurs expérimentales et théoriques des différents gaps d'énergie en (eV) pour le composé BAs.

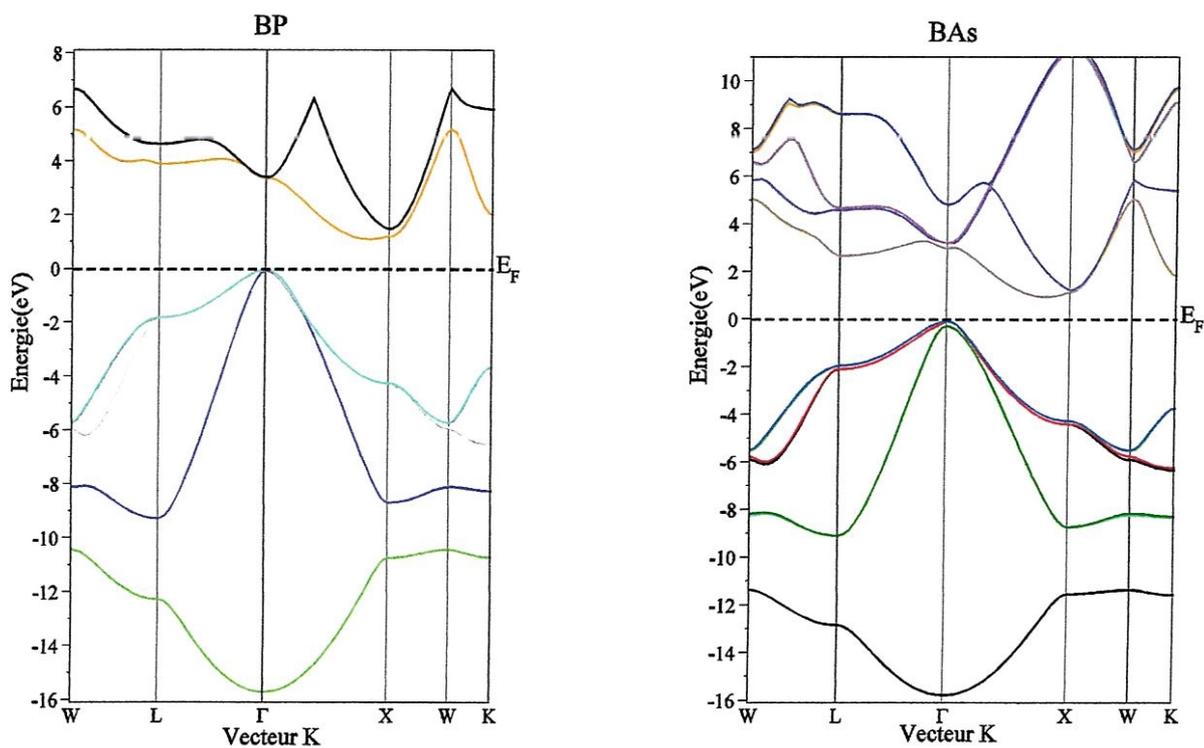
		Sans spin-orbite	Avec spin-orbite
BAs			
Gap direct	Notre calcul	3.277	2.992
$E_g(\Gamma^V - \Gamma^c)$	Expérience	1.46 <sup>a</sup>	
	Autre calcul	3.25 <sup>a</sup>	
		3.38 <sup>b</sup>	
$E_g(\Gamma^V - X^c)$	Notre calcul	1.305	1.237
	Autre calcul	1.5 <sup>a</sup>	
$E_g(\Gamma^V - L^c)$	Notre calcul	2.72	2.747
	Autre calcul	2.58 <sup>a</sup>	
Gap indirect	Notre calcul	1.11	
	Expérience	0.67 <sup>a</sup>	
	Autre calcul	1.23 <sup>b</sup>	
		1.20 <sup>b</sup>	
la largeur de la bande de valence	Notre calcul	15.61	
	Expérience	16 <sup>a</sup>	
	Autre calcul	15.22 <sup>a</sup>	
		15.21 <sup>b</sup>	
$\Delta_{so}$			0.211

<sup>a</sup> Référence [5], <sup>b</sup> Référence [16].

#### 4-Résultats et discussions

L'introduction du couplage spin-orbite lève la dégénérescence de quelques états énergétiques, on remarque que la valeur de l'énergie du splitting est trop petite  $\Delta_{so}=0.041$  eV et  $\Delta_{so}=0.211$  eV pour les composés BP, BAs respectivement ; la figure 4.6 présente les structures des bandes des composés BP et BAs avec le couplage spin-orbite.

Les densités d'états totale (DOS) et partielle des composés BP et BAs à l'équilibre sont exposées dans les figures 4.7 et 4.8.



**Figure 4.6 :** La structure de bande de BP et BAs avec spin-orbite.

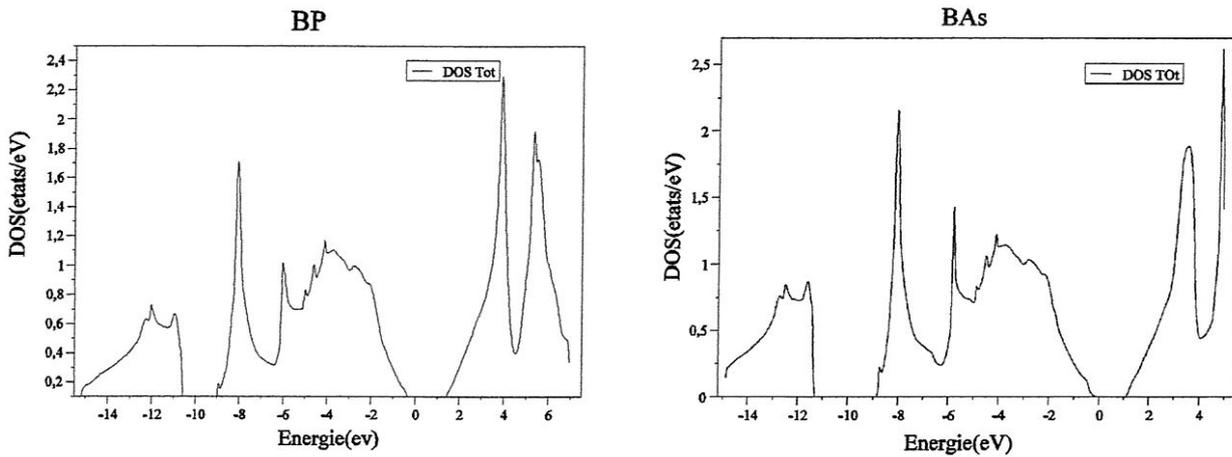


Figure 4.7 : Densité d'état totale des composés BP et BA5 sans spin-orbite.

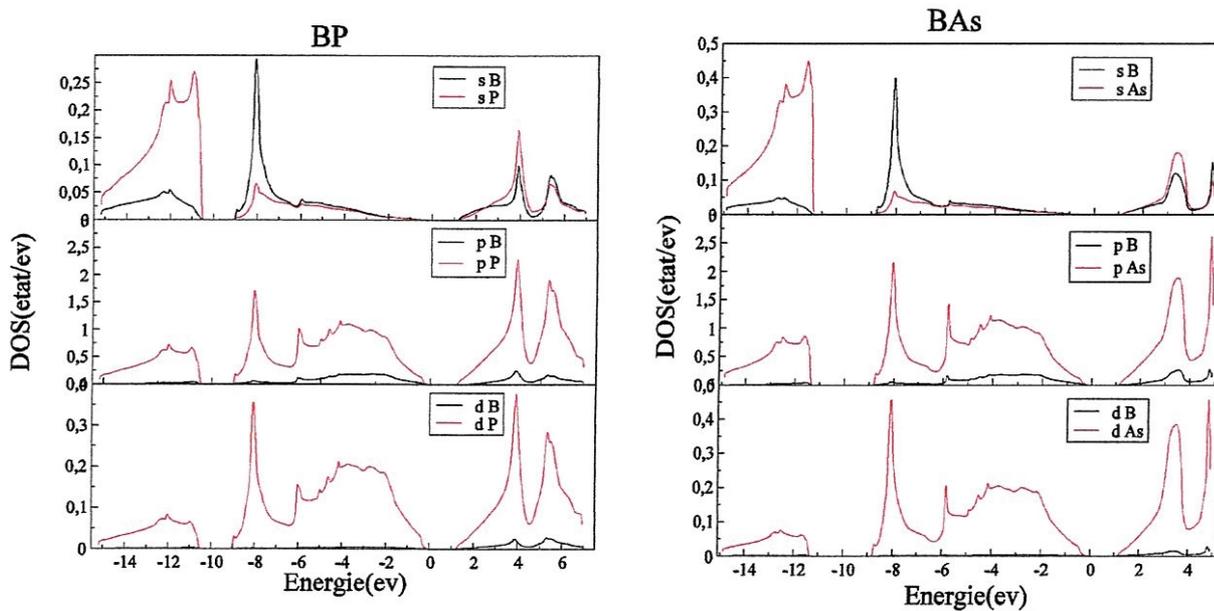


Figure 4.8 : Densité d'états partielles des composés BP et BA5 sans spin-orbite.

4-3-2 GaN :

Nous avons étudié le composé GaN dans la structure zinc-blende. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4.5 présenté dans la figure 4.9, (a) sans spin-orbite et (b) avec spin-orbite.

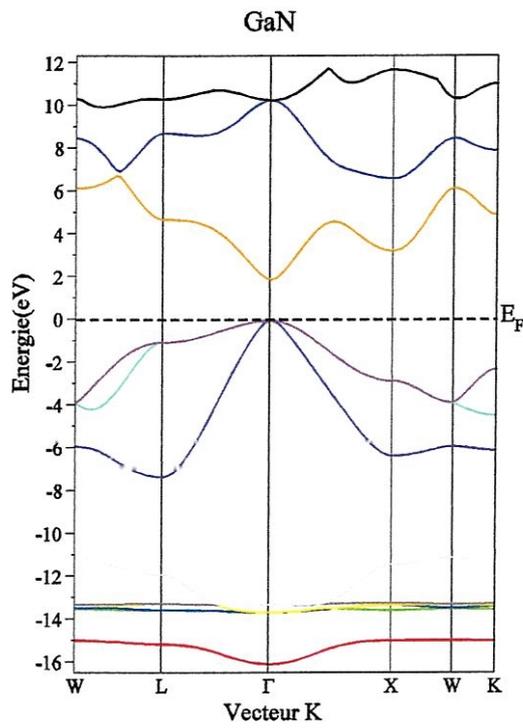
D'après la figure 4.9 il existe un gap direct d'une largeur de 1.91 eV et une bande de valence d'une largeur de 16.05 eV, on voit aussi qu'il existe deux régions de valence importante à partir de l'origine des énergies, la région basse est due aux états d de l'atome Ga, la deuxième région de la bande de valence dérive des états p de l'atome N avec une petite contribution des états s de l'atome Ga.

La structure de bande de GaN avec spin-orbite est presque similaire à celle sans spin-orbite avec une petite différence dans la plus haute bande de valence ; on remarque une dégénérescence de quelques états énergétiques d'une valeur de splitting  $\Delta_{so} = 0.116$  eV. Les densités d'états totale et partielle sont montrées dans les figures 4.10, 4.11 respectivement.

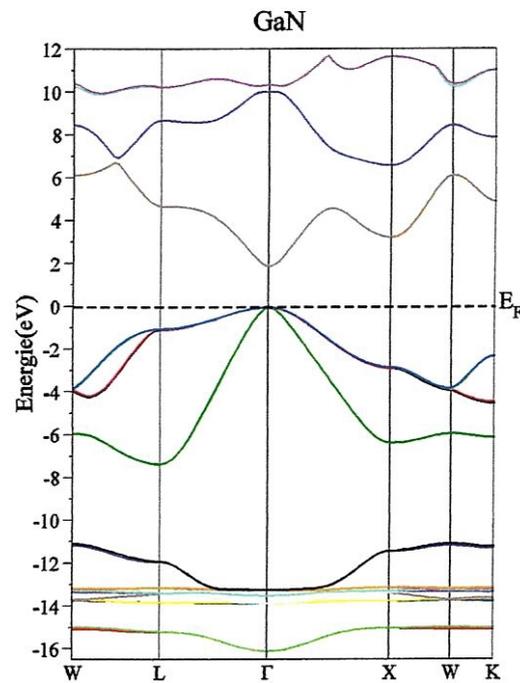
**Tableau 4.5 :** Valeurs expérimentales et théoriques des différents gaps d'énergies en (eV) pour le GaN.

	Sans spin-orbite	Avec spin-orbite
GaN		
Gap direct	1.917	1.904
$E_g(\Gamma^v - \Gamma^c)$	1.5 <sup>a</sup>	
$E_g(\Gamma^v - X^c)$	3.250 5.6 <sup>a</sup>	3.250
$E_g(\Gamma^v - L^c)$	4.719 4.8 <sup>a</sup>	2.705
la largeur de la bande de valence	16.05	
$\Delta_{so}$		0.116

<sup>a</sup> Référence [17].



(a)



(b)

Figure 4.9 : La structure de bande de GaN, (a) sans spin-orbite et (b) avec spin-orbite.

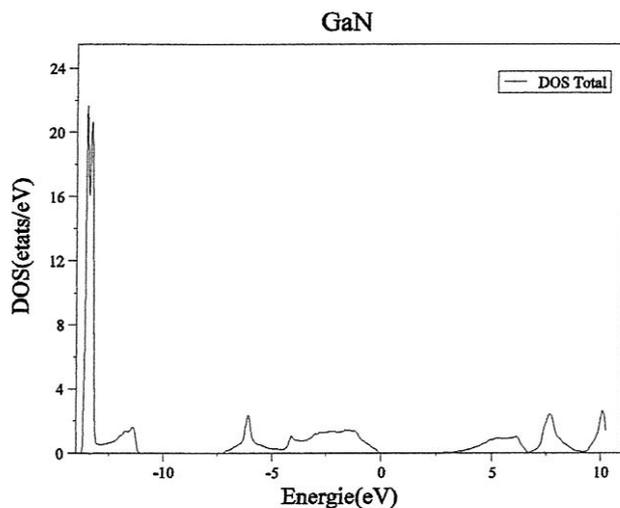


Figure 4.10 : densité d'état totale du composé GaN sans spin-orbite.

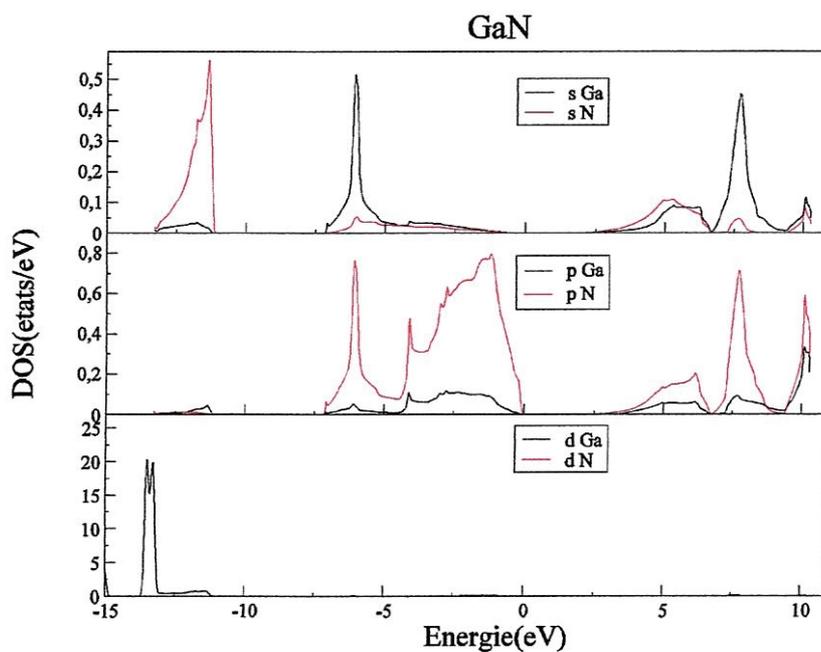


Figure 4.11 : Densité d'état partielle de GaN sans spin-orbite.

#### 4-4 L'effet de la pression :

D'ans notre travail nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les structures des bandes des composés étudiés BP, BAs et GaN, on a observé que les états électroniques sont très sensibles à la pression. Les résultats sont montrés dans la figure 4.12.

Les gaps d'énergie  $\Gamma$ - $\Gamma$  et  $\Gamma$ -L augmentent, tandis que celui au gap  $\Gamma$ -X diminue avec la pression pour les composés BP et BAs, par contre les trois gaps énergétiques  $\Gamma$ - $\Gamma$ ,  $\Gamma$ -L et  $\Gamma$ -X de GaN augmentent avec la pression.

Nous avons calculées les coefficients de la pression pour les composés BP, BAs et GaN.

Les valeurs des coefficients linéaires  $a_p$  et quadratiques  $b_p$  sont calculées, en ajustant les valeurs des énergies des gaps en fonction de la pression P au polynôme quadratique :

$$E(p) = E_0 + a_p p + b_p p^2 \quad (4.4)$$

Le coefficient du volume est donné par :  $a_V = -Ba_p$  Les résultats pour  $a_p$  sont montrés dans le tableau 4.6.

**Tableau 4.6** : les coefficients de pression en (eV/Mbar) pour les gaps  $\Gamma$ - $\Gamma$ ,  $\Gamma$ -X et  $\Gamma$ -L.

	$a_p^{\Gamma-\Gamma}$	$a_p^{\Gamma-X}$	$a_p^{\Gamma-L}$
BP	0.94	-1.04	3.4
	1.01 <sup>a</sup>	-1.03 <sup>a</sup>	3.98 <sup>a</sup>
BAs	0.91	-0.50	4.12
	0.79 <sup>a</sup>	-0.52 <sup>a</sup>	3.99 <sup>a</sup>
GaN	3.18	0.13	3.38
	3.2 <sup>b</sup>		

<sup>a</sup> Référence [10].

<sup>b</sup> Référence [17].

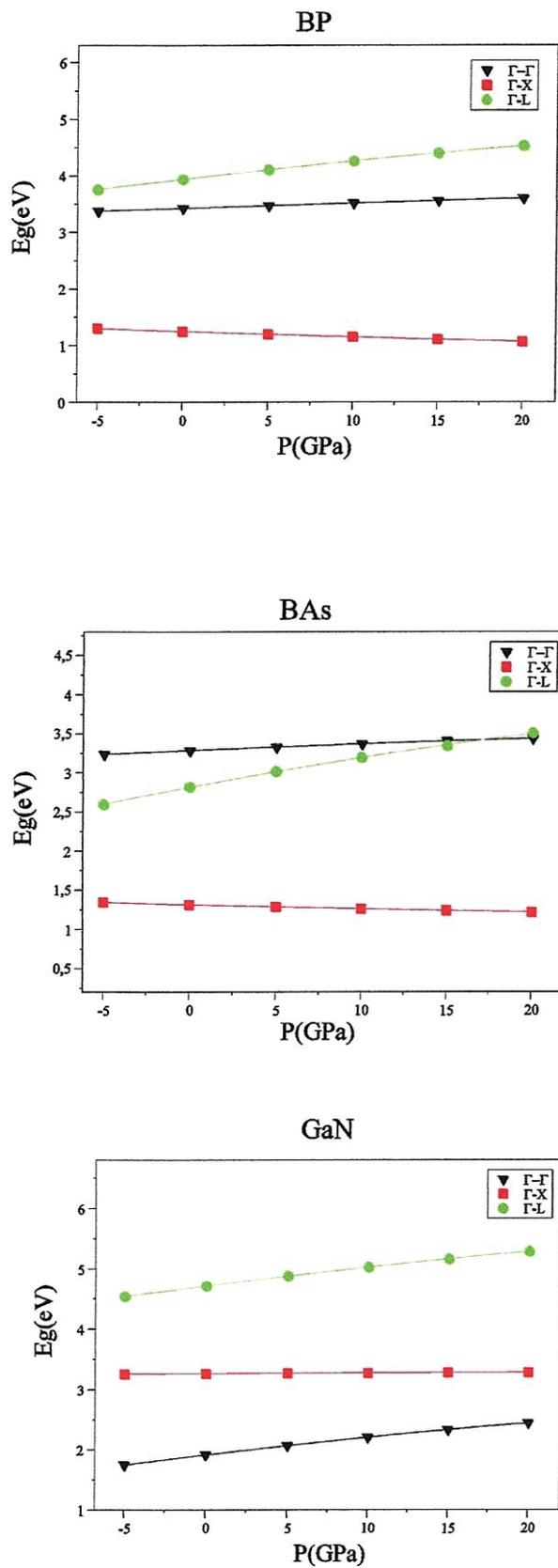


Figure 4.12 : La variation des gaps en fonction de la pression.

**4-5 Les constantes élastiques :**

Nous avons besoins d'un calcul très précis des constantes élastiques, parce quelles entrent dans la détermination des paramètres de maille élémentaire tétragonale utilisée pour l'étude des super réseaux.

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

Pour calculer les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , on a utilisé une déformation tétragonale à volume conservatif et une déformation rhomboédrique pour calculer la constante  $C_{44}$  [18].

Le module de compressibilité est lié aux constantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  selon l'équation :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (4.5)$$

Les résultats sont montrés dans le tableau 4.7 et comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

**Tableau 4.7** : les constantes élastiques (en GPa) des composées binaires BP, BAs et GaN.

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
BP	356.597	85.940	216.708
	357 <sup>a</sup>	87 <sup>a</sup>	150 <sup>a</sup>
BAs	288.239	73.781	177.404
	295 <sup>a</sup>	78 <sup>a</sup>	150 <sup>a</sup>
GaN	285.598	164.583	219.618
	274.2 <sup>b</sup>	166.1 <sup>b</sup>	199 <sup>b</sup>
	296 <sup>c</sup>	154 <sup>c</sup>	206 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Référence [9].

<sup>b</sup> Référence [14].

<sup>c</sup> Référence [17].

***Partie II :***  
***Les super-réseaux***

### ***Les super-réseaux :***

Le super réseau se réalise par la croissance de multicouches alternées des semi-conducteurs dans une direction déterminée, ces couches obéissent à une déformation bidimensionnelle, elles ont le même paramètre de réseau parallèle ( $a_{\parallel}$ ) et deux différents paramètres de réseau perpendiculaire ( $a_{\perp}$ ) à l'interface, c'est-à-dire il y a une compression ou une dilatation dans la direction perpendiculaire.

### ***4-6 L'effet de la déformation bidimensionnelle sur les niveaux énergétiques au point $\Gamma$ :***

Dans les structures zinc-blende les niveaux énergétiques de la plus basse bande de conduction et la plus haute bande de valence peut avoir un changement dû à l'application de la pression et de la déformation bidimensionnelle, ce changement des énergies est très important dans l'étude des super-réseaux.

Lorsqu'on applique une déformation bidimensionnelle sur un super-réseau et sous l'effet de l'interaction spin-orbite, les états énergétiques de la plus haute bande de valence au point  $\Gamma$  s'éclate en trois niveaux ; trou lourd (HH), trou léger (LH) et split-off (SO), ce dernier est séparé du plus bas niveau HH et LH par une valeur d'énergie noté par  $\Delta_{SO}$ .

Pour étudier l'effet de la déformation bidimensionnelle sur les structures de bande des composés BP, BAs et GaN, nous considérons une maille tétragonale avec un paramètre de réseau qui varie de  $a_{BP}$  à  $a_{BAs}$  pour le super-réseau  $(BP)_n / (BAs)_n$  et de  $a_{BP}$  à  $a_{GaN}$  pour le super-réseau  $(BP)_n / (GaN)_n$ .

Pour chaque valeur de paramètre de maille parallèle correspond une valeur de paramètre de maille perpendiculaire qui est calculée par la théorie macroscopique de l'élasticité (TME) en utilisant les équations du chapitre 1.

Les résultats obtenus des énergies sont ajustés à des polynômes de la forme :

$$E_{SO} = \Delta SO + C_1x + C_2x^2 + C_3x^3 \quad (4.6)$$

$$E_{HH} = C_1x + C_2x^2 + C_3x^3 \quad (4.7)$$

$$E_{LH} = C_1x + C_2x^2 + C_3x^3 \quad (4.8)$$

$$E_{CBM} = E_{gap} + C_1x + C_2x^2 + C_3x^3 \quad (4.9)$$

Ces polynôme sont de l'ordre 3 où  $x = a_{//} - a_0$  et  $a_0$  est le paramètre de maille à l'équilibre. Les coefficients du fitting sont montrés dans le tableau 4.8 et les variations des états énergétiques sont montrées dans la figure 4.13 pour les composés BP, BAs et GaN.

La référence d'énergie est prise égale au maximum de la bande de valence dans les matériaux binaire non déformés.

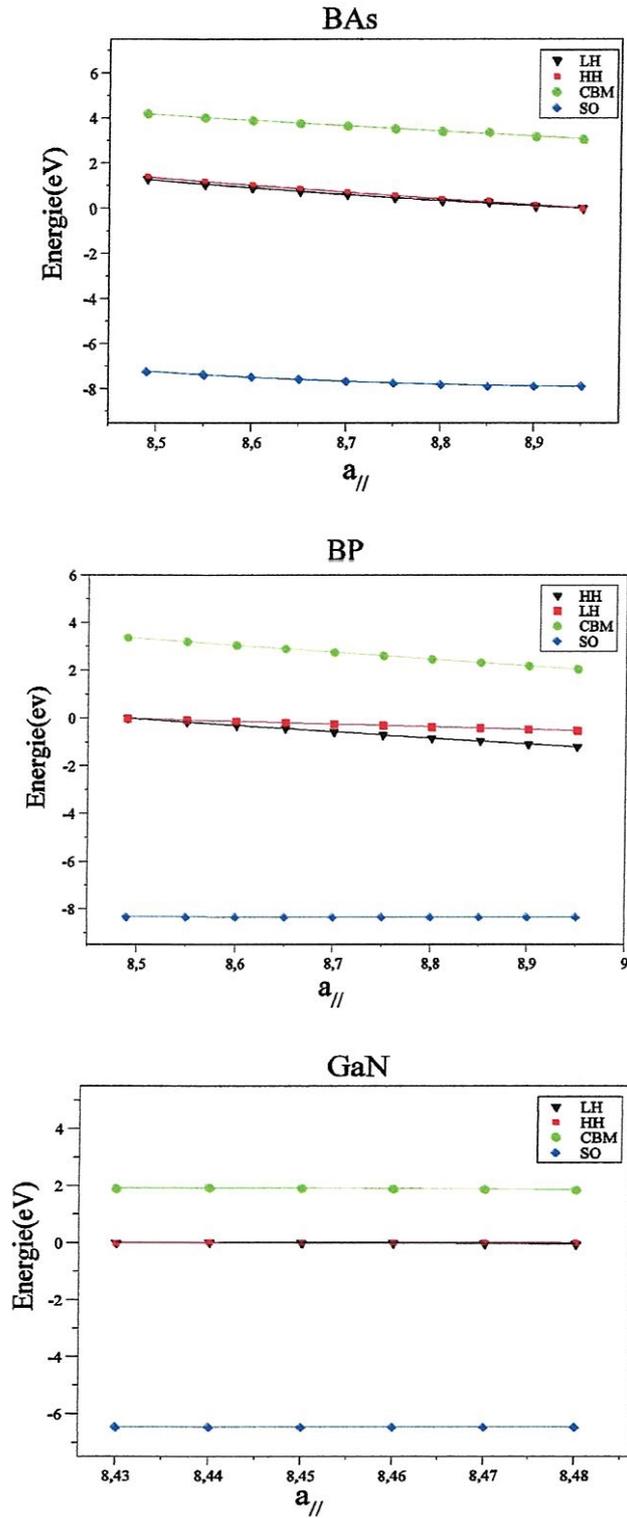


Figure 4.13 : La variation d'énergie du minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence (HH, LH et SO) sous l'effet de la déformation bidimensionnelle pour les composés BAs, BP et GaN.

#### 4-Résultats et discussions

D'après la figure 4.13 on remarque que pour l'élément BAs, l'état HH se trouve au dessus de l'état LH (déformation compressive), par contre pour le BP l'état LH se trouve au dessus de HH (déformation de dilatation).

Pour la variation du paramètre de maille  $a_{BP}$  à  $a_{GaN}$  et d'après la figure 4.13, on voit une très petite séparation entre les niveaux LH et HH. Les valeurs des coefficients sont montrées au tableau 4.8.

**Tableau 4.8 :** Les paramètres de l'ajustement des énergies propres (équations 4.6, 4.7, 4.8 et 4.9)

		$C_1$	$C_2$	$C_3$
<b>BP</b>				
	SO	-1.8908	0.104671	0.000228
	LH	2.99913	-0.569703	0.025490
	HH	8.96247	-1.78208	0.085563
	CBM	7.60087	-1.43649	0.0637722
<b>BAs</b>				
	SO	22.592	-5.32252	0.301348
	LH	21.0512	-4.48815	0.238678
	HH	13.3256	-2.6862	0.133802
	CBM	8.20699	-1.5881	0.075025
<b>GaN</b>				
			-	
	SO	17.359	4.37227	0.263581
	LH	-226.687	53.62610	3.171480
	HH	-237.505	56.31780	-3.39854
	CBM	-358.277	84.98100	-5.02855

## 4-7 Propriétés structurales des super-réseaux :

### 4-7-1 Super-réseaux $(BP)_n / (BAs)_n$ :

Nous avons étudié les propriétés structurales du super-réseau  $(BP)_n / (BAs)_n$  (001) dans le mode libre de croissance (free standing mode) et dans les structures des mailles tétraogonales avec des paramètres de réseau  $a_{//}$  pour les directions x, y et c pour la direction z (directions de croissance).

Les vecteurs primitifs des mailles tétraogonales du supé-réseau  $(BP)_n / (BAs)_n$  sont donnés comme suit :

$$a_1 = \frac{a_{//}}{2}(1,1,0) \quad (4.10a)$$

$$a_2 = \frac{a_{//}}{2}(-1,1,0) \quad (4.10b)$$

$$a_3 = c(0,0,1) \quad (4.10c)$$

$$c = \frac{n}{2}(a_{BP}^\perp + a_{BAs}^\perp) \quad (4.11)$$

On stabilise les structures étudiées par la relaxation des atomes avec la minimisation des forces pour avoir les positions exactes des atomes.

Après la détermination exacte des positions des atomes qui donne la structure la plus stable, on a effectué plusieurs calculs pour avoir les paramètres de réseau  $a_{//}$  et c en minimisant l'énergie en fonction du volume, les résultats sont montrés dans la figure 4.14.

Après on optimise le paramètre  $c/a_{//}$  (paramètre de distorsion tétraogonale) figure 4.15.

Les valeurs obtenues du paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, le paramètre  $c/a_{//}$ , sont montrés dans le tableau 4.9.

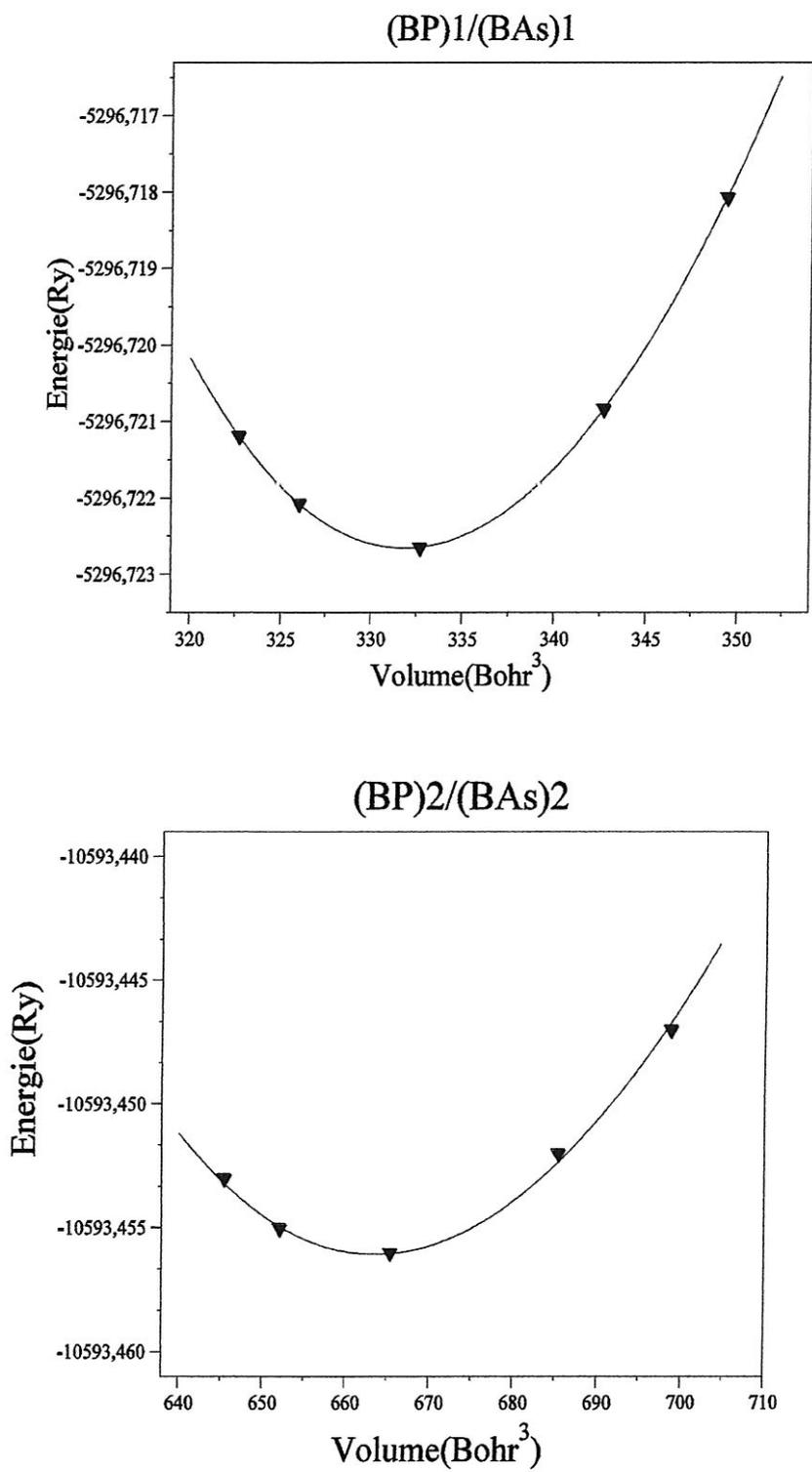


Figure 4.14 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour n= 1 et 2.

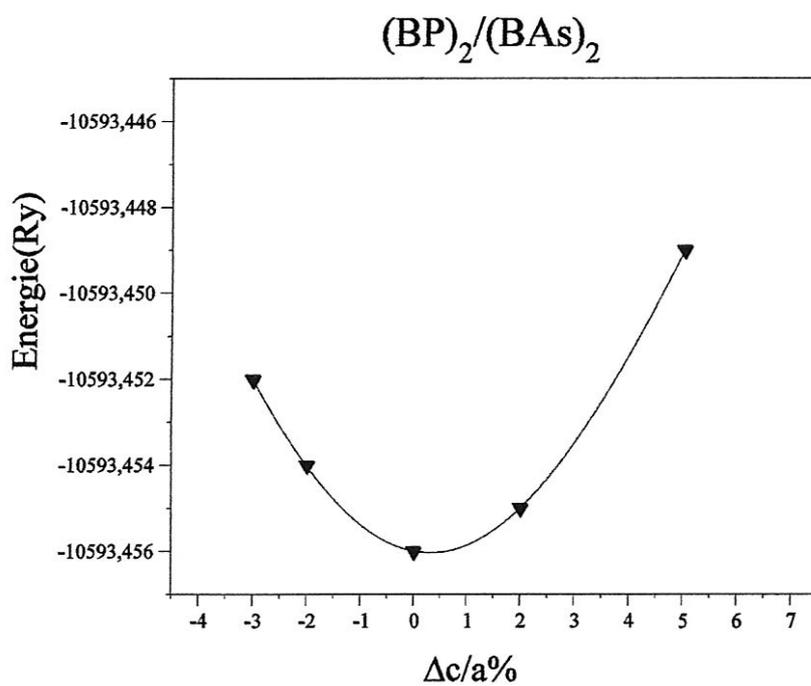
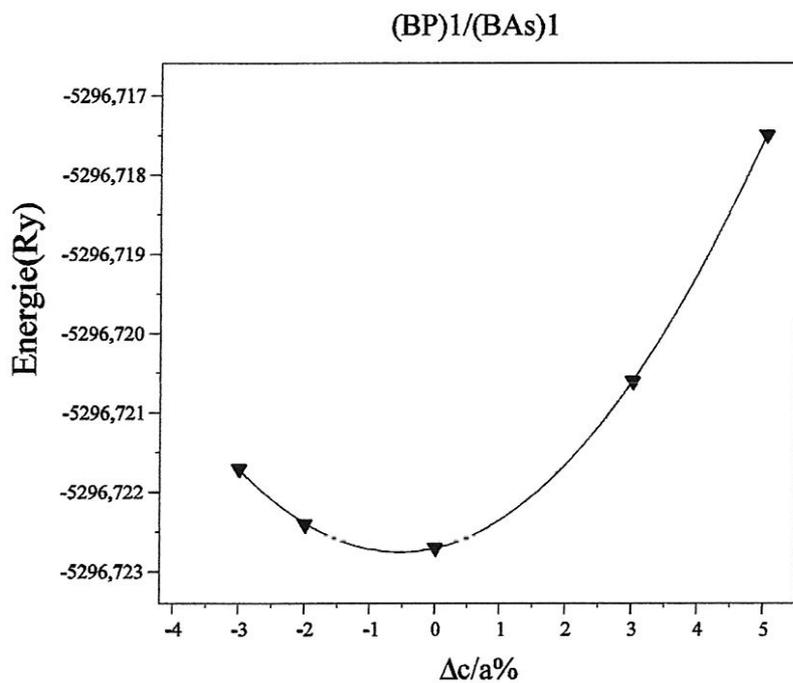


Figure 4.15 : variation de l'énergie totale en fonction du paramètre  $c/a_{||}$  pour  $n=1$  et  $2$ .

#### 4-Résultats et discussions

**Tableau 4.9 :** Les propriétés structurales de super-réseau  $(BP)_n/(BAs)_n$

	a (Å)	B (GPa)	B'	c/a
<b><math>(BP)_1/(BAs)_1</math></b>				
MTE	3.265			1.41
Optimisé	3.268	161.73	4.43	1.40
<b><math>(BP)_2/(BAs)_2</math></b>				
MTE	3.265			2.83
Optimisé	3.263	161.85	4.09	2.82
<b><math>(BP)_3/(BAs)_3</math></b>				
MTE	3.265			4.24
Optimisé	3.263	161.48	4.09	4.24
<b><math>(BP)_4/(BAs)_4</math></b>				
MTE	3.265			5.66
Optimisé	3.263	160.842	3.93	5.68

Les valeurs obtenues sont utilisées dans le calcul des structures des bandes et des densités d'états.

#### 4-7-2 Super-réseau $(BP)_n/(GaN)_n$ :

Pour étudier les propriétés structurales du super réseau  $(BP)_n/(GaN)_n$ , il faut d'abord bien définir les positions exactes des atomes. Les structures étudiées dans les mailles tétraogonales dans le mode libre de croissance (free standing).

Les vecteurs primitifs sont calculés comme dans le premier super réseau :

$$a_1 = \frac{a_{//}}{2}(1,1,0) \quad (4.12a)$$

$$a_2 = \frac{a_{//}}{2}(-1,1,0) \quad (4.12b)$$

$$a_3 = c(0,0,1) \quad (4.12c)$$

Le paramètre du réseau  $a_{//}$  est déterminé à l'aide des relations données au chapitre 1, mais le paramètre du réseau  $c$  est calculé d'une manière différente au calcul du super-réseau précédent. Ce paramètre du réseau  $c$  est calculé par la sommation des distances entre les couches atomiques.

Pour évaluer les distances entre les atomes  $a_{\perp}$ , il faut connaître aussi les paramètres du réseau des éléments GaP, BN et leurs constantes élastiques qui sont donnés dans le tableau 4.10. Les paramètres du réseau parallèle  $a_{//}$  et perpendiculaire  $a_{\perp}$  sont calculés à partir des relations de la théorie d'élasticité.

Après la détermination des paramètres  $a_1$ ,  $a_2$  et  $c$  on stabilise la structure par la relaxation des atomes avec la minimisation d'énergie des forces.

La figure 4.16 montre la variation d'énergie en fonction du volume pour  $n=1, 2$ , pour avoir les paramètres du réseau  $a$  et  $c$  à l'énergie minimale.

La figure 4.17 représente l'optimisation du paramètre  $c/a$  pour  $n=1, 2$ , les résultats calculés sont résumés dans le tableau 4.11 pour les utiliser dans l'étude des propriétés électroniques.

#### 4-Résultats et discussions

**Tableau 4.10** : paramètres de maille et constantes élastiques de GaP et BN.

	A (Å)	C <sub>11</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> (GPa)	C <sub>44</sub> (GPa)
GaP	5.398 <sup>a</sup>	127.39 <sup>a</sup>	71.94 <sup>a</sup>	94.5 <sup>a</sup>
BN				
Notre calcul	3.585	840.949	198.510	495.425
Expérience	3.615 <sup>b</sup>	820 <sup>c</sup>	190 <sup>c</sup>	494.7 <sup>c</sup>
Autres calculs	3.623 <sup>d</sup>	834 <sup>c</sup>	139.5 <sup>c</sup>	494.7 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> référence [19], <sup>b</sup> Référence [4], <sup>c</sup> Référence [14], <sup>d</sup> référence [5].

**Tableau 4.11** : Les propriétés structurales du super-réseau (BP)<sub>n</sub>/(GaN)<sub>n</sub>

	a (Å)	B (GPa)	B'	c/a
(BP) <sub>1</sub> /(GaN) <sub>1</sub>				
MTE	3.178			1.45
Optimisé	3.126	172.490	4.454	1.50
(BP) <sub>2</sub> /(GaN) <sub>2</sub>				
MTE	3.178			2.84
Optimisé	3.148	182.760	3.747	2.92
(BP) <sub>3</sub> /(GaN) <sub>3</sub>				
MTE	3.178			4.22
Optimisé	3.163	182.976	3.930	4.30
(BP) <sub>4</sub> /(GaN) <sub>4</sub>				
MTE	3.178			5.607
Optimisé	3.164	184.237	3.985	5.716

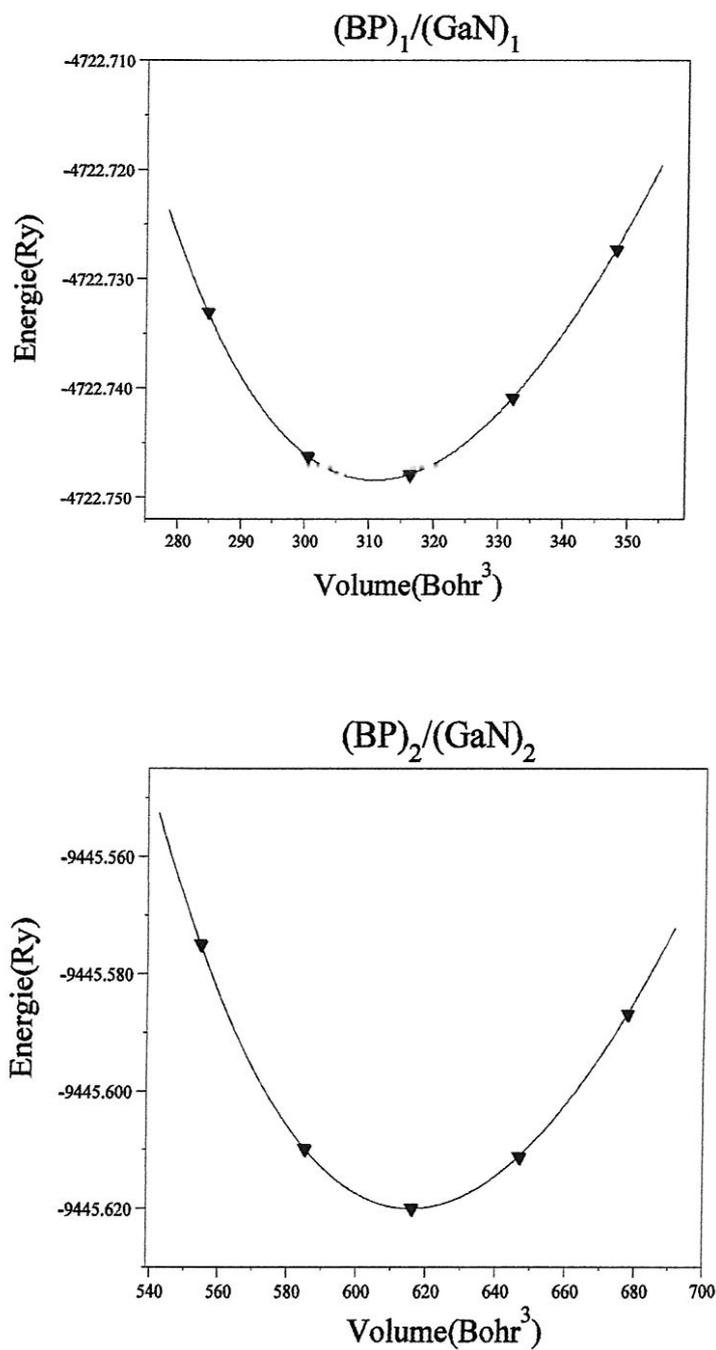


Figure 4.16 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour n= 1 et 2.

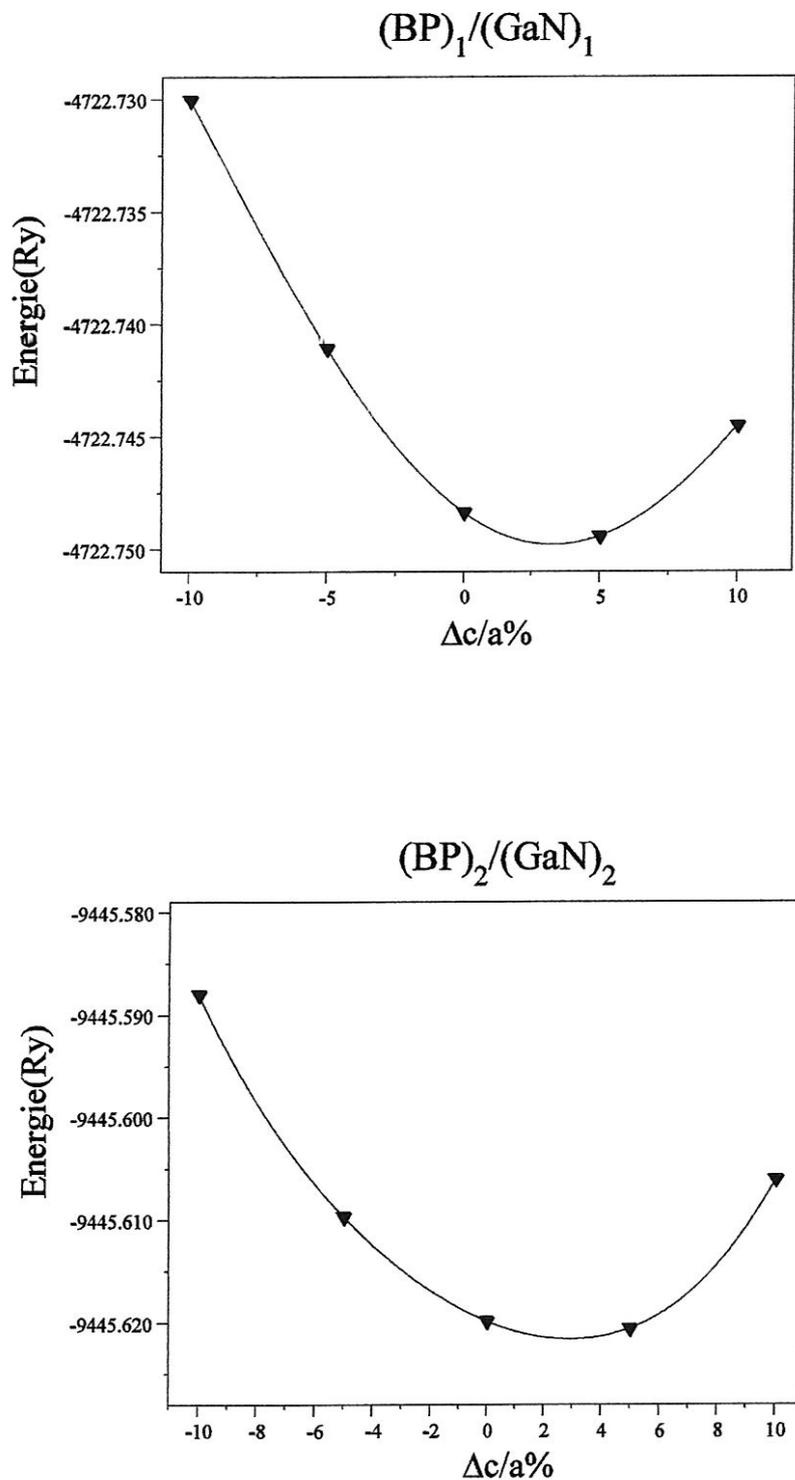


Figure 4.17 : La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre  $c/a_{||}$  pour  $n=1$  et  $2$ .

4-7-3 super-réseau  $(BP)_1/(GaN)_3$  (001) avec BP comme substrat :

Pour étudier les propriétés structurales des super-réseaux  $(BP)_n/(GaN)_m$  avec  $n \neq m$  avec (BP) comme substrat.

Il faut tout d'abord définir les positions exactes des atomes. Les vecteurs primitifs des mailles tétraogonales sont définis par les équations (12.a, b et c), la différence de calcul des propriétés structurales entre le mode libre de croissance et les substrats se trouve dans la détermination des paramètres du réseau.

Le paramètre du réseau parallèle  $a_{//}$  est égal au paramètre du réseau du substrat  $a_{//BP}$ .

Le paramètre du réseau c est premièrement déterminé par la sommation des distances entre les couches atomiques ( $a_{\perp}$  entre les atomes dans la direction de croissance) sauf  $a_{\perp BP}$  on le prend égale à  $a_{//BP}$ . Les paramètres  $a_{//}$  et  $a_{\perp}$  sont déterminés à l'aide des équations données au chapitre 1. Après la détermination des paramètres du réseau, on stabilise les structures étudiées pour trouver la structure la plus stable avec la relaxation des atomes en minimisant les force puit on effectue des calculs pour avoir les paramètres  $a_{//}$  et c dans la structure stable, cela est fait en minimisant l'énergie en fonction du volume et en optimisant le paramètre c/a. Les résultats obtenus sont montrés dans les figures 4.18, 4.19 respectivement et dans le tableau 4.12 pour le super-réseau  $(BP)_1/(GaN)_3$ .

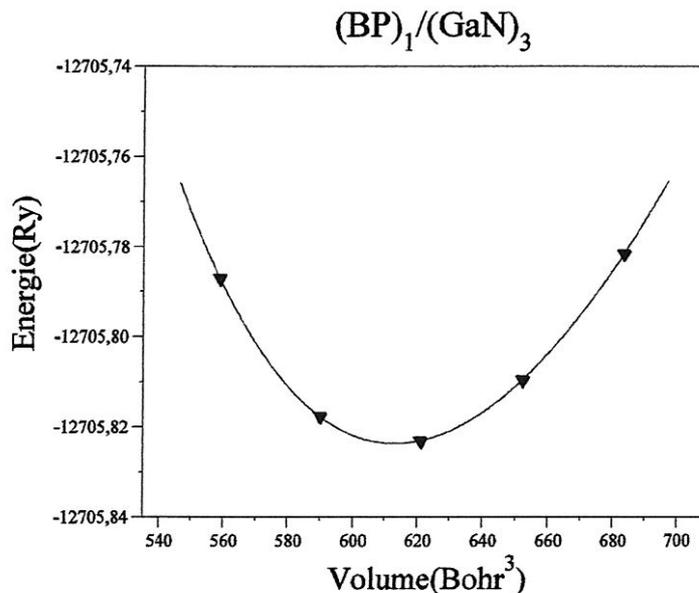


Figure 4.18 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $(BP)_1/(GaN)_3$ .

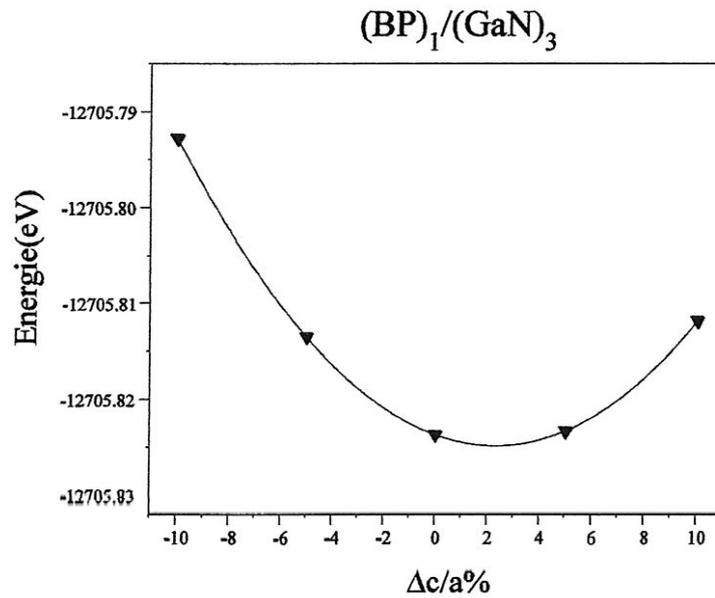


Figure 4.19: La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre c/a pour  $(BP)_1/(GaN)_3$ .

Tableau 4.12 : Les propriétés structurales de super-réseau  $(BP)_1/(GaN)_3$ .

	a (Å)	B (GPa)	B'	c/a
$(BP)_1/(GaN)_3$				
MTE	3.186			2.843
Optimisé	3.148	188.594	4.4556	2.911

### 4-8 Propriétés électroniques :

#### 4-8-1 Super- réseau $(BP)_n/(BAs)_n$ :

Les super-réseaux  $(BP)_n / (BAs)_n$  sont déformés par une déformation bidimensionnelle de compression et de dilatation ( $a_{BP} \leq a_{||} \leq a_{BAs}$ ). Les structures des bandes sont calculées sans spin-orbite selon les directions de haute symétrie liant les points  $\Gamma$ , Z, A, X et R dans la zone de Brillouin qui sont représentés dans le tableau 4.13.

**Tableau 4.13 :** Les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin du super-réseau  $(BP)_n/(BAs)_n$

Point	location
$\Gamma$	$\frac{2\pi}{a_{\parallel}}(0,0,0)$
X	$\frac{2\pi}{a_{\parallel}}\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$
M	$\frac{2\pi}{a_{\parallel}}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$
A	$\frac{2\pi}{a_{\parallel}}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{a_{\parallel}}{nc}\right)$
Z	$\frac{2\pi}{a_{\parallel}}\left(0, 0, \frac{a_{\parallel}}{nc}\right)$
R	$\frac{2\pi}{a_{\parallel}}\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{a_{\parallel}}{nc}\right)$

---

La figure 4.20 présente les structures des bandes pour  $n=1, 2, 3$  et  $4$ , les densités d'états totale (DOS) et partielle pour le super-réseau  $(BP)_1/(BAs)_1$  sont montrées respectivement sur les figure 4.21 et 4.22.

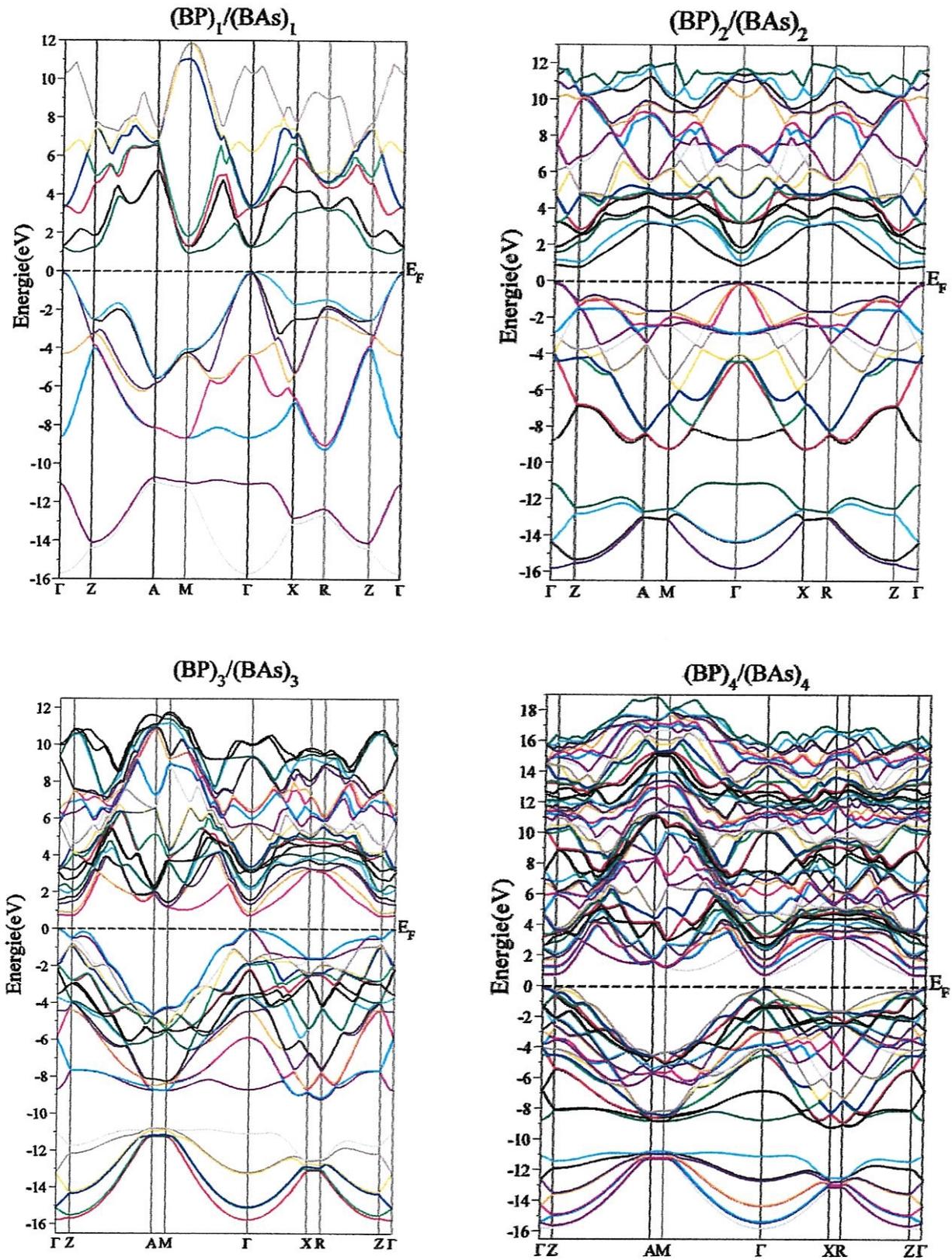


Figure 4.20 : Structure de bande pour  $n=1, 2, 3$ , et 4.

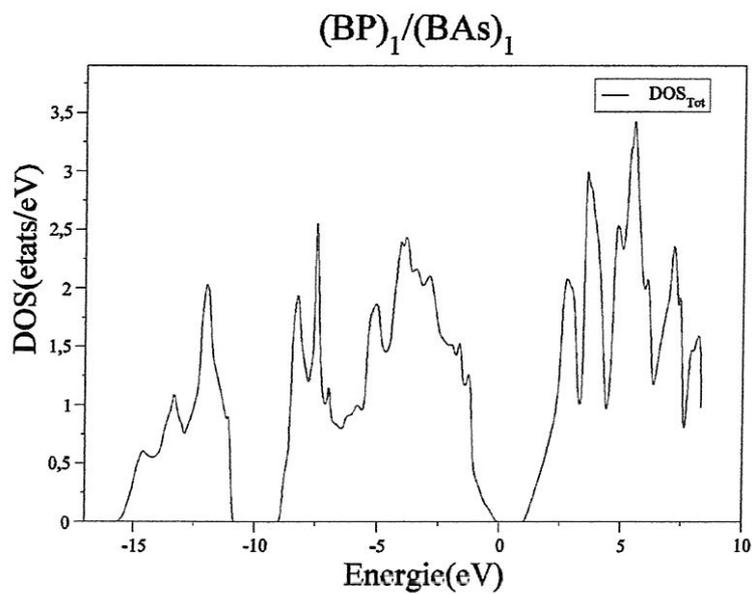


Figure 4.21 : La densité d'état total pour  $n=1$ .

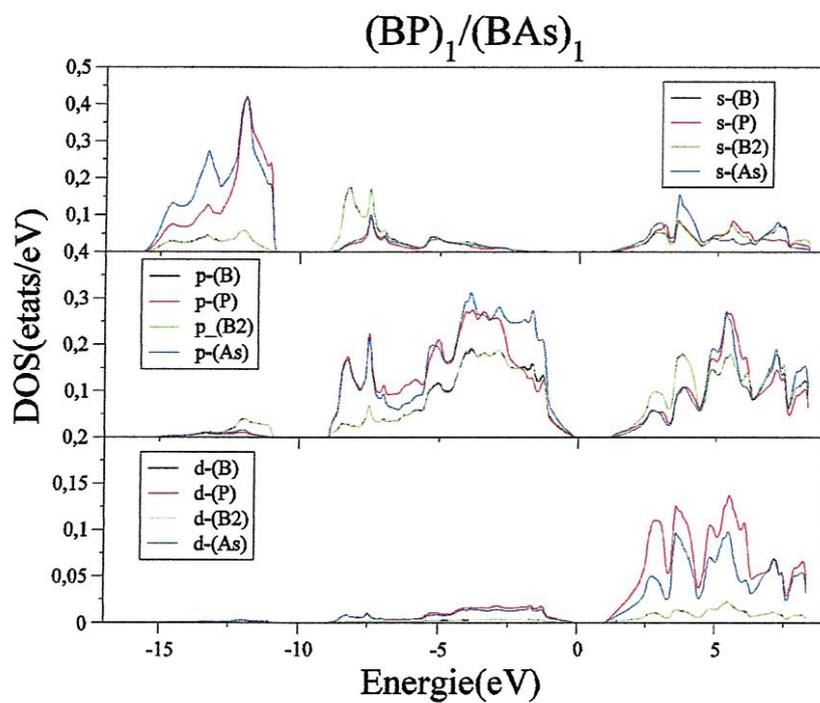


Figure 4.22 : La densité partielle de super-réseau pour  $n=1$ .

À partir des figures 4.20, 4.21 et 4.22 on distingue trois régions séparées, les deux régions les plus basses constituent de la bande de valence et la région la plus élevée est la bande de conduction.

La partie inférieure de la bande de valence dérive des états s des atomes As et P avec une petite contribution des états s du deuxième atome de bore, la partie supérieure de la bande de valence est constituée essentiellement des états p des atomes As et P respectivement avec une contribution des états s et p des deux atomes de bore.

La troisième région est celle de la bande de conduction, qui est constituée des états p des atomes As et P et un mélange des états s, p et d des atomes B, As et P.

On remarque aussi à partir des figures de structures des bandes que les structures étudiées sont des semi-conducteurs à gap indirect pour  $n = 1, 2, 3$  et gap direct pour  $n = 4$ .

Pour  $n=1$ , il existe un gap indirect au point M de largeur égale à 0.96 eV, mais pour les structures des bandes de  $n=2, 3$  on distingue un gap indirect au point Z dont les valeurs sont égales à 0.85 eV, 0.75eV respectivement et un gap direct pour  $n=4$  au point  $\Gamma$  dont la valeur est égale à 0.68 eV. On remarque que lorsque  $n$  augmente la valeur du gap diminue.

Lorsque l'épaisseur des couches  $n$  augmente on constate qu'il y a une réduction de la zone de Brillouin, de trois vers deux dimensions ; le point Z est presque plié sur celui de  $\Gamma$ .

On constate aussi que les caractéristiques des bandes de valence et de conduction changent par la diminution de dispersion des bandes, à cause du confinement quantique dû à la réduction des dimensions de la zone de Brillouin. La figure 4.23 montre la structure de bande suivant la direction  $\Gamma - Z$  (direction de croissance).

Lorsque  $n$  augmente les structures des densités d'états totales restent les mêmes que celle du super-réseau ( $1 \times 1$ ), mais la largeur des bandes de valence et de conduction augmente, aussi la valeur de gap diminue figure 4.24.

Pour étudier l'effet de l'interface dans les super-réseau figure 4.25, on a fait une comparaison des densités d'états partielles des atomes à l'interface et dans le massif dans la structure  $(BP)_3/(BAs)_3$  dans la figure 4.26, on remarque que les densités d'états des atomes P et As à l'interface sont similaires aux états des atomes dans le massif, on remarque que seules les densités d'états des atomes du bore à l'interface changent.

La figure 4.27 montre la variation des gaps d'énergie calculés aux points :  $\Gamma$ , M, X et Z, en fonction de l'épaisseur des couches n. Pour n=1, le gap est indirect au point M ; pour n=2 et 3 le gap d'énergie est indirect au point Z, mais pour n=4 le gap devient direct.

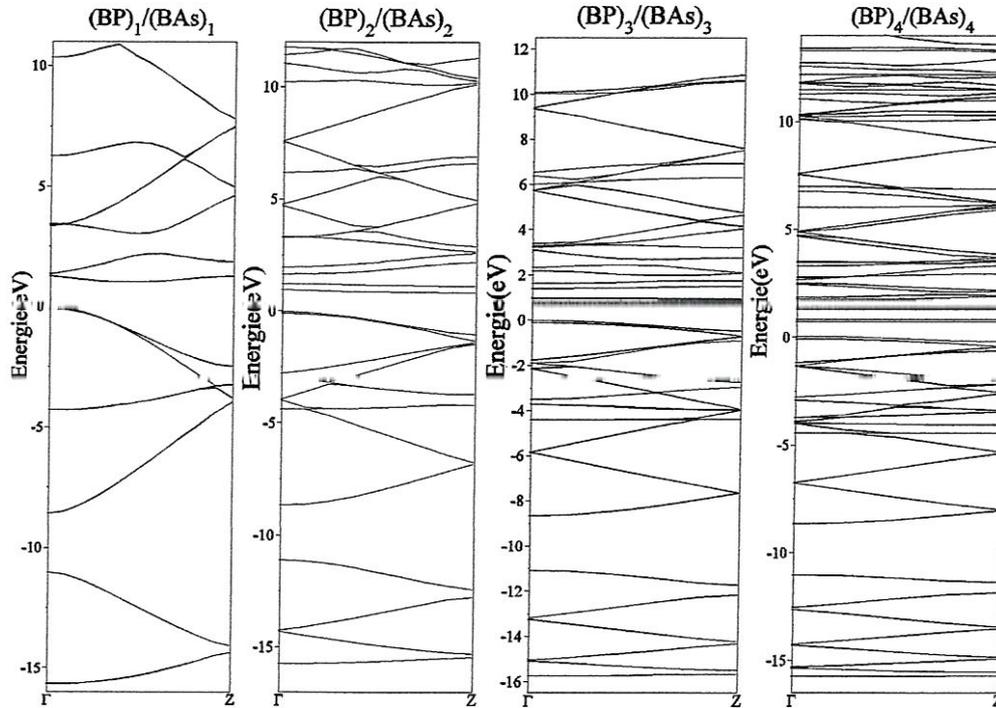


Figure 4.23 : La structure de bande d'énergie suivant la ligne  $\Gamma$ -Z pour  $1 \leq n \leq 4$ .

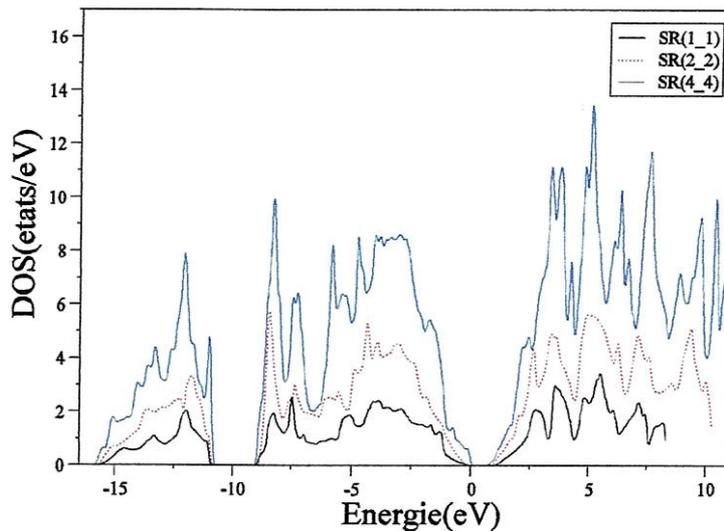


Figure 4.24 : Les densités d'états totales des super-réseaux (1\_1), (2\_2) et (4\_4).

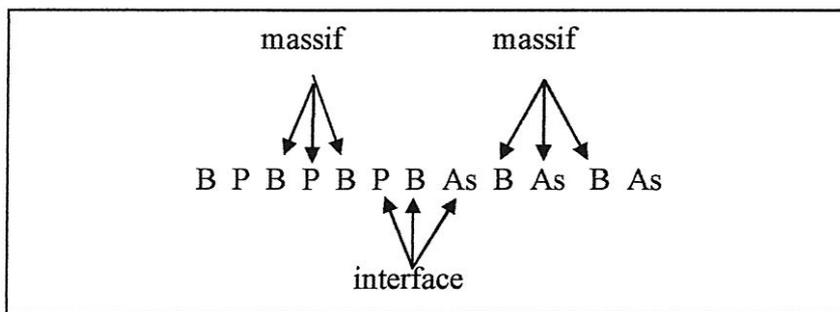


Figure 4.25 : Les couches atomiques dans le super-réseau  $(BP)_3/(BA)_3$ .

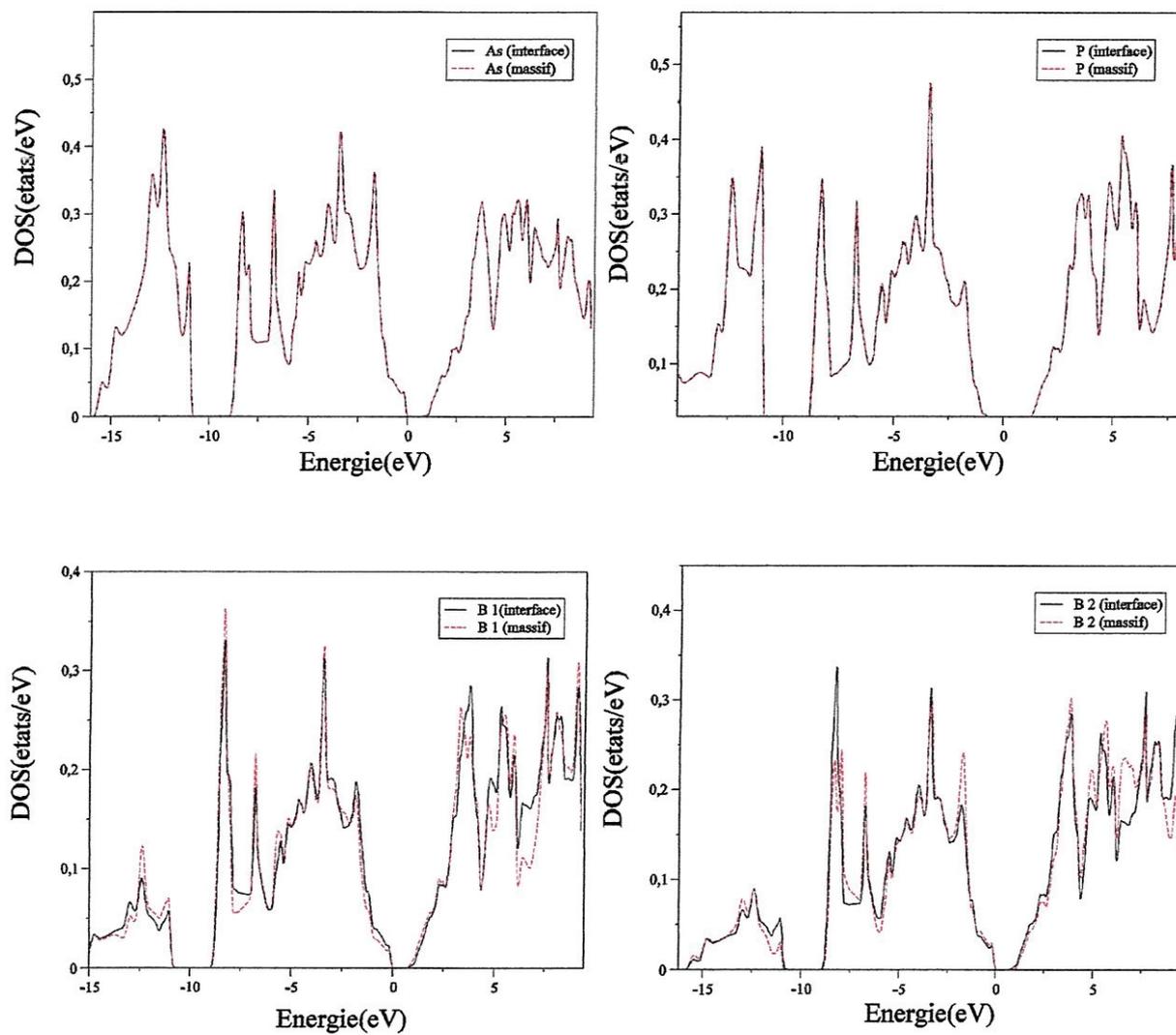


Figure 4.26 : Comparaison des PDOS des atomes à l'interface et dans le massif pour  $n=3$ .

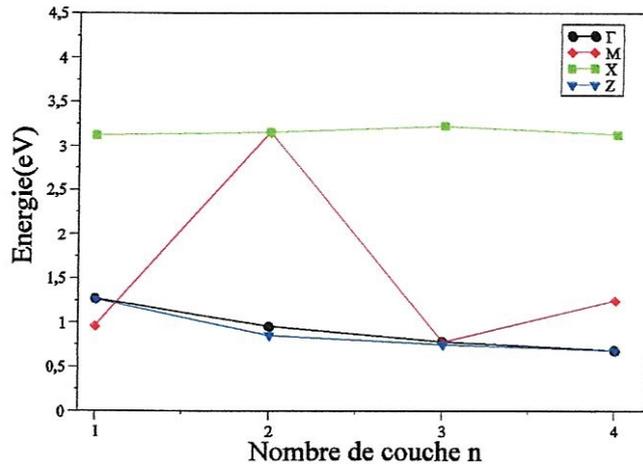


Figure 4.27 . La variation des gaps d'énergie aux points  $\Gamma$  , M, X et Z en fonction de n.

#### 4-8-2 super-réseau $(BP)_n/(GaN)_n$ :

Les structures des bandes des super-réseaux déformés  $(BP)_n/(GaN)_n$  pour n allant de 1 jusqu'à 4 sont calculées selon les lignes de haute symétrie liant les points  $\Gamma$  , Z , A, X et R dans la zone de Brillouin du réseau tétragonale . Les courbes sont représentées dans la figure 4.28. Les densités d'états totale et partielle du super-réseau pour n=1 sont montrées dans les figures 4.29, 4.30 respectivement.

D'après la figure 4.28, on remarque que l'énergie du minimum de la bande de conduction est inférieure à celle du maximum de la bande de valence, alors on peut dire que les super-réseaux étudiés ( $1 \leq n \leq 4$ ), sont des semi-métaux.

On voit aussi à partir des figures 4.29, 4.30 que les bandes de valence et de conduction ne sont pas séparées par un gap d'énergie, cette continuité due au états p des atomes P et N et une petite contribution des états p des atomes Ga et B, la région inférieure des bandes dérive des états d et s des atomes Ga et N respectivement avec une contribution des états s de l'atome P. La figure 4.31 montre les bandes d'énergies suivant la direction  $\Gamma$  et Z pour n= 1, 2, 3 et 4.

Les courbes des densités d'états partielles des atomes B et P, Ga et N qui sont représentées dans les figures 4.32, 4.33 respectivement pour la structure du super-réseau avec n=3 pour étudier l'effet de l'interface et pour faire une comparaison de PDOS des atomes à l'interface et dans le massif.

4-Résultats et discussions

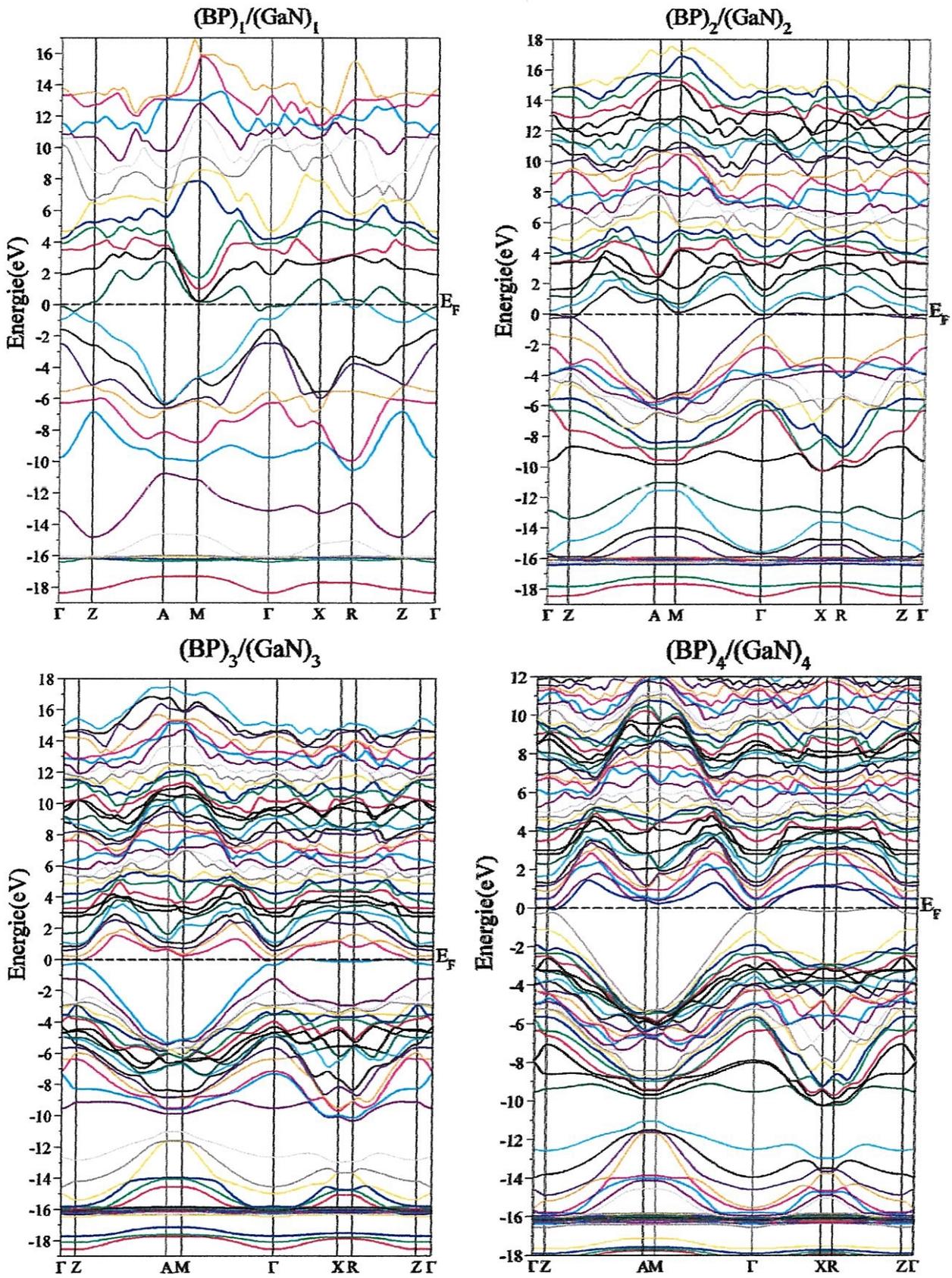


Figure 4.28 : structure de bande pour  $n=1, 2, 3$ , et 4.

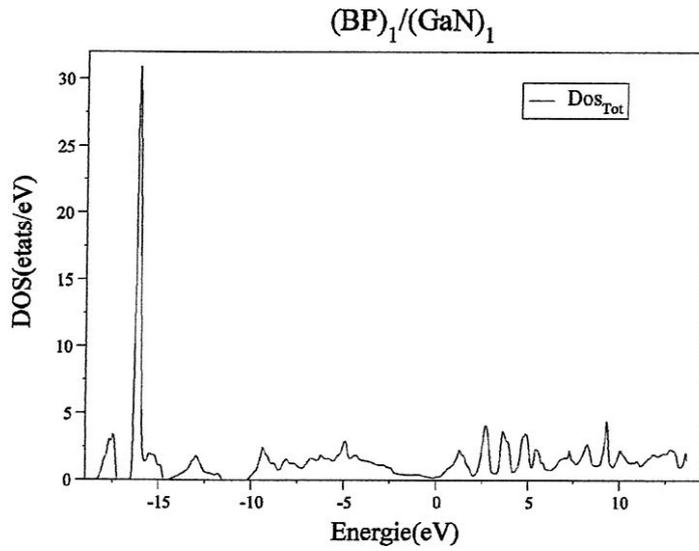


Figure 4.29 : La densité d'état totale pour n=1.

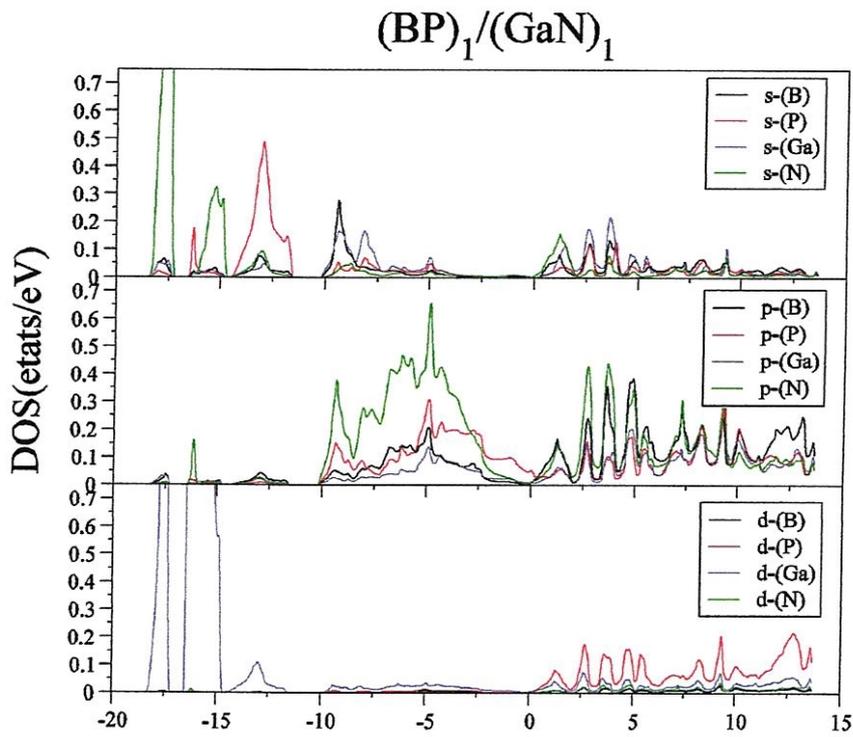


Figure 4.23 : La densité partielle du super-réseau pour n=1.

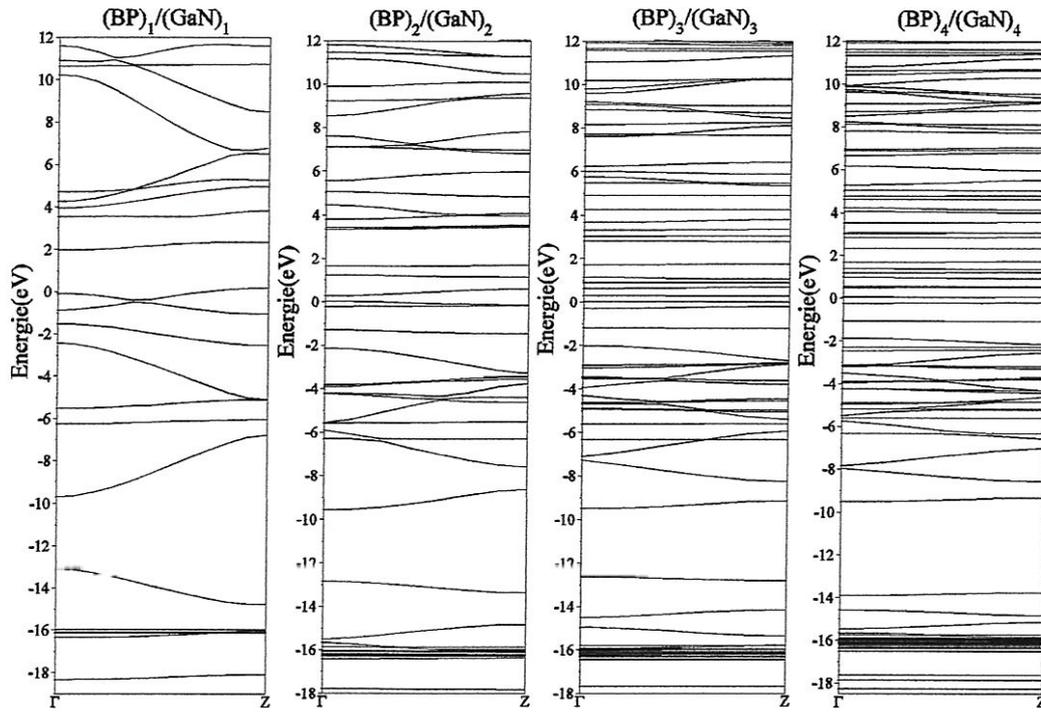


Figure 4.31 : La structure de bande d'énergie suivant la ligne  $\Gamma$ -Z pour  $1 \leq n \leq 4$ .

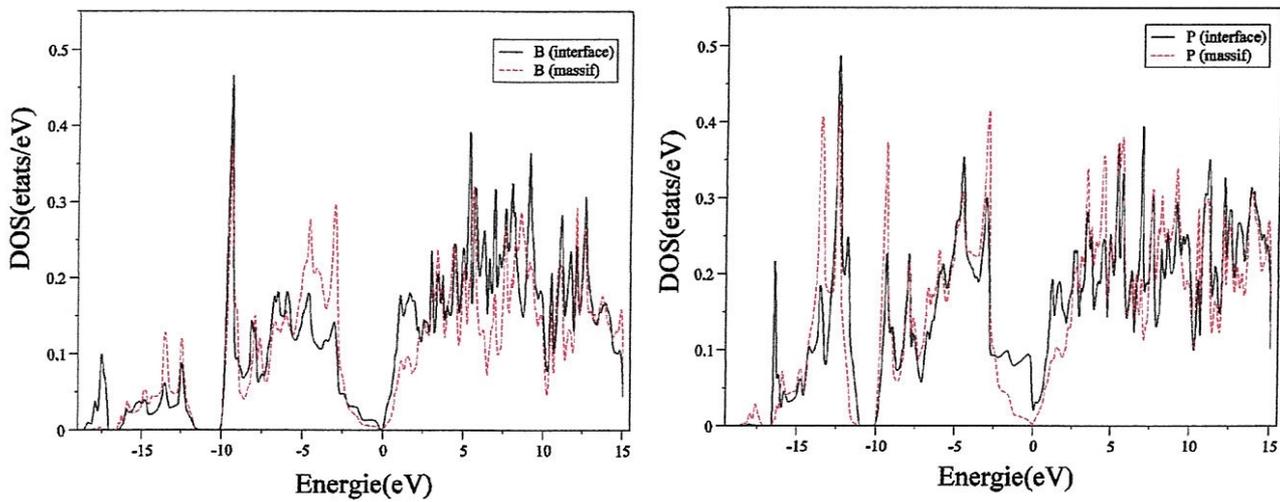


Figure 4.32 : Comparaison des PDOS des atomes B et P à l'interface et dans le massif pour  $n=3$ .

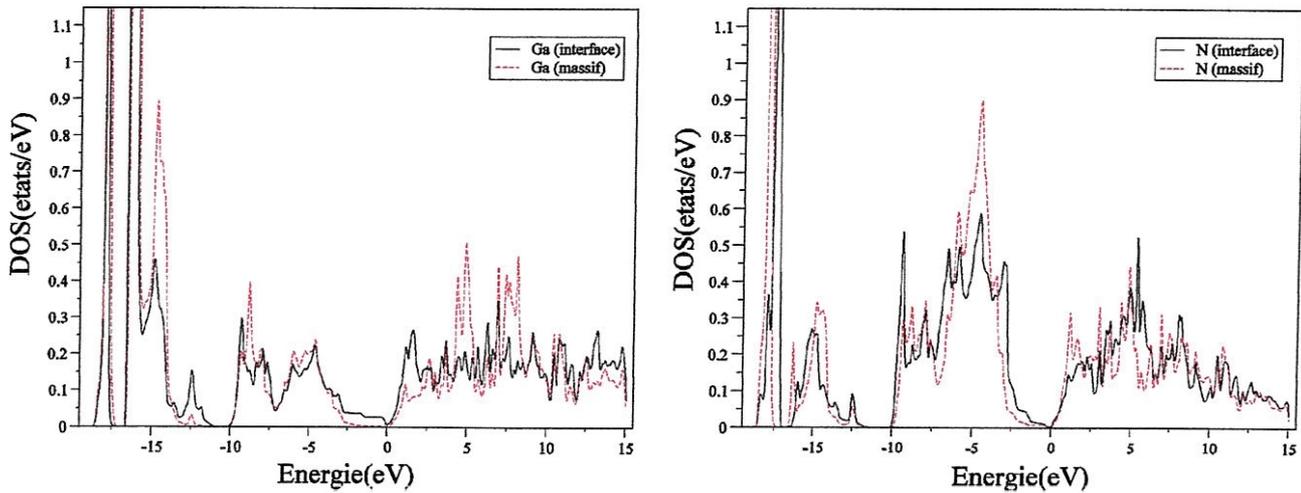


Figure 4.33 : Comparaison des PDOS des atomes Ga et N à l'interface et dans le massif pour  $n=3$ .

4-8-3 super-réseau  $(BP)_1/(GaN)_3$ :

A partir de la structure de bande du super-réseau  $(BP)_1/(GaN)_3$  montrée sur la figure 4.34 , on remarque que l'énergie du minimum de la bande de conduction est inférieure à celle du maximum de la bande de valence, alors on peut dire que le super-réseau est un semi-métal.

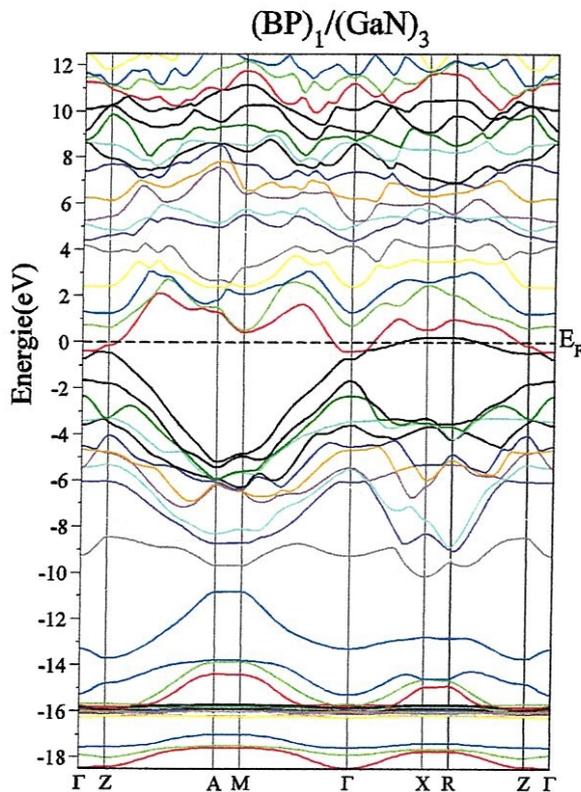


Figure 4.34 : structure de bande pour le super-réseau  $(BP)_1/(GaN)_3$

## ***Référence :***

- [1] O.K Andersen, *solide state commun.* 13,133(1973), *Phy. Rev.B* 12, 306 (1975).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, P. I Sorantin, S. B. Trickey, *Compt. Phy. Commun*, (WIEN2K c'est le mis a jour du code WIEN).
- [3] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phy. Rev, B* 45,13244(1992).
- [4] R. M. WentzCovitch, K. J. Chang and M. L. Cohen, *Phys, Rev. B* 34, 1071(1986).
- [5] A. Zaoui and F. El haj hassan, *J. Phy, condens. Matter* 13, 253(2001).
- [6] R. H. Wentorf, *J. Chem. Phy.* 26, 956(1957).
- [7] F. D. Murnaghan, *Proc.Natl Acad. Sci.USA* 30, 244(1944).
- [8] Knittele, R. M. Wenzcovitch, R. Jeanloz.and ML. Cohen. *Nature* 337, 349 (1989).
- [9] H. Meradji, S. Bradlia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhafs and A. Tadjer, *Phy. Stat. Sol (b)*. 1-5 (2004).  
G. K. H.Madsen, P. Blaha,K. Schwarz,E. Sjosted and L. Nordstrom, *Phy. Rev. B* 64.195134 (2001).
- [10] B. Bouhafs, H.Aourag, M. Ferhat and M. Certier, *J. Phy: Condens. Matter* 12, 5655 (2000).
- [11] W. R. L. Lambrecht and B. Segall, *Phy. Rev. B* 43,7070 (1991).
- [12] Landolt. Bornstein, New series, group III ,Vol. 17a, edited by O. Madlung (Springer-Verlag, Berlin ,1982).
- [13] Tranper A, Brandto. Ploog KH, In : Pankove JI , Moustakas TD, *Semiconductors and semimetals*,vol 50. Sandiego ; Academic ; 1998.
- [14] M. B. Kanoun, A. E. Merad, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag. *Solid state electronics* 48 .1601 (2004).
- [15] Karch K, Wegner JM , Bechstedt F. *Phy Rev B* 57,7043,1998.
- [16] K. Ghemid, H. Meradji, S. Dradlia, D. Heciri, R. Boulechfar,B. Abbar and B. Bouhafs. *International journal*. ISSN 1114-3800 (2006).
- [17] Kim K, Lambrecht WRL, Segall B. *Phys Rev B* 53, 16310, (1996).
- [18] F. Kalarasse, B. Bennecer, *J. Phys. Chem. Soli.* 67 846 (2006).
- [19] A. Hamidani, "Etude ab initio des propriétés électroniques des super-réseaux GaAs/GaP (001)", mémoire de magister (2006), niversité de Guelma.

## ***Conclusion générale :***

Ce travail est réalisé pour le but d'étudier les propriétés structurales et électroniques des super-réseaux  $(BP)_n/(BAs)_n$  et  $(BP)_n/(GaN)_n$  dans le modèle du mode libre de croissance et  $(BP)_n/(GaN)_m$  dans le modèle du substrat. Le calcul a été effectué en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel totale (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA).

Cette étude est divisée en deux parties :

Dans la première partie, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des composés binaires BP, BAs et GaN. Le paramètre de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivé, sont calculés et comparés aux résultats obtenus par d'autres calculs, les constantes élastiques sont évaluées qui servent à déterminer les paramètres de réseau des super-réseaux déformés étudiés.

Nous avons aussi étudié les structures des bandes et les densités d'états totales et partielles à l'équilibre dans la structure zinc blende. Les composés BP et BAs possèdent un gap indirect par contre GaN possède un gap direct au point  $\Gamma$ . L'effet de la pression hydrostatique sur les gaps aux points  $\Gamma$ , L, X et les coefficients de pression sont évalués et comparés avec les résultats obtenus par d'autres calculs.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'effet de la déformation bidimensionnelle sur les bords des bandes de valence en utilisant une maille tétragonale et en variant le paramètre de réseau parallèle de  $a_{BAs}^{ZB}$  à  $a_{BP}^{ZB}$  pour le BP, de  $a_{BP}^{ZB}$  à  $a_{BAs}^{ZB}$  pour le BAs et de  $a_{GaN}^{ZB}$  à  $a_{BP}^{ZB}$  pour le GaN. L'état énergétique (HH) se trouve au dessus de l'état (LH) pour le BAs et l'état (LH) se trouve au dessus de l'état (HH) pour le BP et pour le GaN on remarque qu'il y a seulement une petite séparation entre les niveaux (LH) et (HH).

Après, nous avons étudié les structures des super-réseaux. Les paramètres de réseaux  $a_{||}$  et  $a_{\perp}$  sont déterminés à l'aide de la théorie macroscopique de l'élasticité (MTE) et de l'optimisation de volume et de la distorsion tétragonale (c/a). Les positions des atomes sont déterminées par la minimisation des forces.

## Conclusion générale

---

Les structures des bandes et les densités d'états sont calculées pour les super-réseaux  $(BP)_n/(BAs)_n$  et  $(BP)_n/(GaN)_n$  ( $n=1-4$ ) dans le mode libre de croissance et pour le super-réseau  $(BP)_n/(GaN)_m$  avec  $n=1$  et  $m=3$  qui BP comme substrat.

Les super-réseaux  $(BP)_n/(BAs)_n$  sont des semi-conducteurs qui ont un gap indirect au point M pour  $n=1$  et indirect au point Z pour  $n=2, 3$ , mais pour  $n=4$  le gap devient direct, par contre les super-réseaux  $(BP)_n/(GaN)_n$  et  $(BP)_n/(GaN)_m$  ont les propriétés des semi-métaux. Nous avons fait une comparaison des PDOS des atomes à l'interface et dans les massifs pour évaluer l'effet de l'interface dans les super-réseaux étudiés.

