

083



15/10/083

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**

Étude ab initio des propriétés électroniques des super-réseaux GaAs/GaP(001)

Option : Optique des Couches Minces
Par

Mr Hamidani Ali

DIRECTEUR DE MEMOIRE : Dr. B. BENNECER

Devant le jury:

Président : **A. BOUFEFEL**

Prof. Université de Guelma

Rapporteur : **B. BENNECER**

M.C. Université de Guelma

Examinateurs **H. BELKHIR**

Prof. Université de Annaba

H. MERADJI

M.C. Université de Annaba

S. DJEROUD

M.C. Université de Guelma



Résumé :

Nous avons calculé les propriétés électroniques des super-réseaux isolés $(\text{GaAs})_n/(\text{GaP})_n$ avec n allant de 1 jusqu'à 7 ainsi que la discontinuité des bandes de valence en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées. L'interaction spin-orbite est prise en compte.

Pour les binaires, les propriétés structurales, électroniques et élastiques sont étudiées. Les constantes élastiques obtenues sont utilisées pour calculer les paramètres de réseau des super-réseaux étudiés. L'étude de la variation des gaps d'énergie en fonction de la pression hydrostatique a permis de calculer les coefficients de la pression. Les gaps Γ - Γ et Γ -L augmentent avec la pression, tandis que le gap Γ -X diminue, ceci est en bon accord avec l'expérience et les résultats d'autres calculs.

L'effet de la déformation sur les bords de bandes de valence est évalué en utilisant une maille tétragonale et en variant le paramètre de réseau de la base de $a_{\text{GaP}}^{\text{ZB}}$ à $a_{\text{GaAs}}^{\text{ZB}}$. Pour le GaAs, l'état du trou lourd est situé au dessus de celui du trou léger, tandis qu'il est au dessous pour le GaP.

Tous les super-réseaux $(\text{GaAs})_n/(\text{GaP})_n$ ($1 \leq n \leq 7$) sont étudiés dans des mailles tétragonales. Ses paramètres de réseaux a_{\parallel} (parallèle) et a_{\perp} (perpendiculaire) à l'interface sont déterminés à l'aide de la théorie macroscopique de l'élasticité. De plus, l'optimisation de rapport $\frac{a_{\perp}}{a_{\parallel}}$, pour $n=1, 2$ et 3 , a donné des valeurs très proches de celles obtenues par la MTE.

Les positions atomiques sont relaxées en minimisant les forces (inférieures à 0.5 mRy/u.a.)

Les structures de bandes ainsi que les densités d'états sont calculées. Pour $n=1$, le gap est indirect au point M, il devient direct au point Γ pour $n > 1$ et diminue avec l'épaisseur des couches. Le gap au point Z coïncide avec celui au point Γ pour $n \geq 5$. L'effet de l'interface est analysé en comparant les densités d'états partielles des atomes à l'interface et dans le massif. Cet effet est remarquable sur les états s de l'atome P à l'interface.

Finalement, les discontinuités de la bande de valence naturelle et déformée sont calculées en utilisant une procédure similaire à celle utilisée en spectroscopie de la photoémission (XPS). Les valeurs obtenues sont en accord avec l'expérience et les résultats déterminés par d'autres calculs.

Sommaire

Introduction générale	1
I- Les super-réseaux	
I-1. Introduction	5
I-2. Les microstructures	5
I-3. Les super-réseaux déformés	6
I-4. La théorie d'alignement	9
Référence	11
II- Notions théoriques et méthodes de calcul	
II-1. Introduction	12
II-2. Approximation de Hartree-Fock	12
II-3. La théorie de la fonctionnelle de la densité	14
II-3.1. Les équations de Kohn-Sham	15
II-3.2. L'approximation de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA)	16
II-3.3. La résolution des équations de Kohn-Sham	16
II-4. Les méthodes de calcul	17
II-4.1. Le potentiel muffin-tin	17
II-4.2. La méthode APW	18
II-4.3. La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO)	21
II-4.4. La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO)	22
Référence	24
III- La méthode linéaire des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	
III-1. Introduction	25
III-2. Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW	25
III-3. La linéarisation	26
III-4. Détermination des fonctions de base	26
III-4.1. Les fonctions radiales non relativistes	27
III-4.2. Les fonctions radiales relativistes	28
III-4.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	32
III-5. La densité de charge et le potentiel	33
III-5.1. La construction des étoiles (Stars)	34
III-5.2. La construction des harmoniques du réseau	35
III-5.3. Le potentiel coulombien	37
III-5.4. Le potentiel d'échange et de corrélation	38
III-6. Les équations variationnelles	40
III-7. La structure du code de calcul Wien2k	40
III-7.1. L'initialisation	41
III-7.2. Le cycle auto-cohérent (SCF)	41
III-7.3. Le calcul des propriétés	41
Référence	43
IV- Résultats et discussions	
Partie I : les matériaux binaires	
IV-1. Détail de calcul	44
IV-2. Propriétés structurales	45
IV-3. Les propriétés élastiques	48

Introduction

Introduction

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui existent à l'état solide et liquide et qui possèdent une conductivité électronique intermédiaire entre les métaux et les isolants. Le progrès technologique des moyens de communication est lié au développement de ce genre de matériaux. La bande interdite directe des semi-conducteurs permet de les utiliser pour réaliser des dispositifs électroniques et optoélectroniques comme les diodes laser [1-3].

Les capacités qui sont offertes par les méthodes de fabrication de nouveaux matériaux ont donné naissance à une nouvelle forme de semi-conducteurs qui ne sont pas formés d'un seul type d'atomes mais par la combinaison de plusieurs matériaux. L'avantage des alliages semi-conducteurs est que leurs propriétés peuvent être étendues en variant la composition des semi-conducteurs ternaires et quaternaires [4]

Les nouvelles méthodes de synthèse des matériaux permettent de réaliser des empilements des couches minces à partir des matériaux dont le désaccord de maille peut atteindre 7% [5] pour former un matériau composite (multi-puits de potentiel et super-réseaux) dont les caractéristiques ne sont pas disponibles avec les matériaux massifs. Ces empilements créent des barrières ou des puits de potentiel électronique pour les électrons et les trous. Les électrons localisés dans un puit de potentiel de faibles dimensions ne peuvent appartenir qu'à des niveaux d'énergie discrets. Cette discrétisation des niveaux d'énergie est une caractéristique du confinement quantique et présente un intérêt considérable pour la réalisation des composants électroniques et optoélectroniques [6]. Le confinement quantique dans une direction est déjà largement utilisé dans la fabrication de dispositifs [7].

L'idée d'utiliser des hétérostructures dans l'électronique de semi-conducteur a été proposé au même temps que l'électronique [8-11]. En particulier, les super-réseaux des semi-conducteurs III-V ont attiré beaucoup d'intérêt, principalement dû à la possibilité d'adapter les gaps d'énergie et les structures de bandes, par la variation des paramètres simples comme la période du super-réseau, la direction de croissance et le matériau de substrat [12]. La déformation due au désaccord de maille, fournit un degré de liberté supplémentaire dans l'ingéniering des propriétés optiques et de transport des super-réseaux déformés. Elle a une influence sur l'élaboration des couches, ainsi que les valeurs des énergies, la discontinuité des bandes (band offset) et la mobilité des porteurs de charges [13]. Une des hétérostructures semi-conductrices la plus étudiée est le système $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Cette structure proposée pour la première fois par Esaki et Tsu en 1970 [14] et élaborée par Chang et al. en 1973 [15],

en déposant une couche de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sur un substrat de GaAs suivie par une couche mince (10^{-9}m) de GaAs , couverte par une autre couche de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Le super-réseau $(\text{GaAs})_n(\text{GaP})_n$ a été le sujet de nombreux travaux théoriques. Arriaga et al. [16] ont utilisé un modèle de la liaison forte empirique pour calculer les propriétés électroniques des super-réseaux (6,2), (6,4) et (6,6) élaborés dans la direction (001). Le calcul des propriétés optiques linéaires et non linéaires du super-réseau $(\text{GaAs})_n(\text{GaP})_n$ ($n=1, 2$) a été effectué par Ghahramani et al. [17] en utilisant la technique des orbitales gaussiennes (LCGO). Martin mozo et Arriaga [18] ont utilisé la méthode de la liaison forte empirique (ETB) pour étudier les propriétés électroniques de super-réseau GaAs/GaP élaborés dans les deux directions, (111) et (211). Di Ventra et al. [19] ont rapporté les résultats d'une étude pseudopotentielle auto-cohérente de la discontinuité de bande de valence à l'interface du super-réseau GaAs/GaP sous différentes configurations de contrainte. Récemment, Sharma et al. [20] ont calculé les propriétés optiques linéaires et non linéaires d'une monocouche du super-réseau en utilisant la méthode linéaire des ondes plane augmentées (LAPW).

Dans ce travail nous présentons une étude de premiers principes des propriétés structurales et électroniques ainsi que la détermination de la discontinuité de la bande de valence dans le super-réseau semi-conducteur déformé $(\text{GaAs})_n/(\text{GaP})_n$ (001) avec n allant de 1 à 7. Nous reportons aussi les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés binaires GaAs et GaP . Tous les calculs ont été effectués en utilisant la méthode FP-LAPW (Full potential linearized augmented plane wave method) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), en tenant compte du couplage spin-orbite.

Le travail présenté dans ce mémoire comprend quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré aux notions physiques de base des super-réseaux. Le second est destiné aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les méthodes de calcul utilisées pour l'étude des différentes propriétés des solides. Dans le troisième chapitre nous donnons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées, utilisée dans cette étude, ainsi qu'une description du code de calcul *wien2k*. Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus et leurs interprétation.

A la fin de ce mémoire nous avons résumé l'essentiel de cette étude dans une conclusion générale.

Référence :

- 1- *F. lozes Dupuy, S. Bonnefont, H. Martinot J. Phys. III France 4* 2379 (1994).
- 2- *F.pitard, E. Tournie, M. Mohou, G. Boissier, J. L. Lazzari, A. M. joullie C. Alibert A. joullie E. Goarin et J. Benoit, J. Phys. III France 1* 605 (1991).
- 3- *M. de Labachelerie, C. Latrasse, P. Kemssu et P. Cerez J. Phys. III France 2,* 1557 (1992).
- 4 *L. D. L. Brown, M. Jaros, Phys. Rev. B,* 37 4306 (1988).
- 5 - *R.M. Rubinger, G. M. Ribeiro, A. G. de Oliveira, H.A. Albuquerque, R. L. da Silva, W. N. Rodrigues, and M. V. B. Moreira, Brazilian, J. Phys.* 34, 626 (2004).
- 6- *F. Lozes-Dupuy, S. Bonnefont et H. martinot J. Phys. III France 4,* 2379-2389 (1994).
- 7- *R. Magri, A. Zunger IEEE Proc. Optoelectron vol.150, No. 4* (2003).
- 8- *W. Shokley, US Patent 2569347, September 25* (1951).
- 9- *H. Kroemer, Proc. JRE 45,* 1535, (1957).
- 10- *H. Kroemer, RCA. Rev.* 28, 332, (1957).
- 11- *H. Kroemer, Proc. IEEE,* 51, 1782 (1963).
- 12- *G. C. Osbourn. J. Vaccum Sci. Technol.* 21, 469, (1983).
- 13-*G. C. Osbourn, IEEE. J. Quant. Electro. QE- 22,* 1677 (1986).
- 14- *L. Esaki, R. Tsu. IBM J. Res. Devel.* 14, 61 (1970).
- 15- *L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, R. ludeke J. Vac. Sci. Technol.* 10, 11 (1973).
- 16- *J. Arriaga, M.C Munoz, V. R. Velasco et F. G. Moliner, Phys. Rev. B* 43, 9626 (1991).
- 17- *Ed. Ghahramani, D. J. Moss, and J. E. Sipe. Phys. Rev. B,* 43, 9269, (1991).
- 18- *J. Martin Mozo, J. Arriaga, J. Kor. Phys. Soc.* 39, 488, (2001).
- 19- *M. Di Ventra, M. Peressi A. Baldereschi, Phys. Rev. B,* 54, 5691, (1996).
- 20- *S. Sharma, J. K. Dewhurst, and C. Ambrosch-Draxl, cond mat,* 2, (2003).

Chapitre I

Les super-réseaux

I-1. Introduction

Au début des années 70 Léo Esaki et Raphaël Tsu [1,2] ont proposé une modification du système multi-puits quantiques; dans lequel les couches barrières sont développées suffisamment mince. L'idée initiale derrière cette proposition était l'obtention de la vitesse différentielle négative des porteurs de charge soumis à un champ électrique dans la direction de croissance et ceci peut résulter de la modification radicale de la structure de bande liée au changement de périodicité. Maintenant, ces hétérostructures (super-réseaux), dont la périodicité est contrôlée artificiellement au cours de l'épitaxie, constituent les modules de plusieurs dispositifs optoélectroniques plus avancées comme les cellules solaires [3] et les diodes lasers [4], ainsi que leurs utilité de plus en plus dans les unités numériques et logiques à grande vitesse et de haute fréquence [5].

I-2. Les microstructures

Lorsqu'on considère une jonction entre deux massifs semi infinis de deux matériaux semi-conducteurs *A* et *B* dont la composition chimique est différente, on forme ce qu'on appelle une hétérojonction. Un système de ce type peut être fabriqué par plusieurs processus expérimentaux, comme les méthodes de dépôts Chimiques en Phase Vapeur (CVD) et de dépôts Physiques en Phase Vapeur (PVD), dans lesquelles des couches atomiques des matériaux sont déposées l'une sur l'autre. Si les deux massifs sont développés suffisamment minces, ils forment un système nommé super-réseau (*superlattice*).

L'alignement des deux matériaux sur une échelle absolue d'énergie crée en général une discontinuité entre les bords des bandes de valence ainsi que ceux de conduction. La figure I-1a montre l'alignement relatif des bandes dans une hétérostructure. Cette discontinuité représente une barrière de potentiel pour les porteurs de charge qui sont les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence. Si, par exemple la valeur de la discontinuité des bandes de conduction est assez grande les électrons deviennent confinés dans le matériau de la plus basse bande. Si on ajoute maintenant une autre couche du matériau *A*, dans cet ordre ABA, comme il est illustré sur la figure I-1b, les discontinuités prennent la forme d'un puit quantique pour les porteurs de charge. Les états électroniques de ces derniers dans le puit sont discrets, indiquant ainsi leurs confinements. Si le système est répété, de telle sorte que les barrières sont suffisamment épaisses, une structure de multi-puits quantiques est formée, figure I-1c. Dans ce genre de système les couches alternées des matériaux ayant

des gaps d'énergie différents forment des puits et des barrières pour les porteurs. Les fonctions d'ondes de ces dernières ne pénètrent pas assez loin dans les barrières et par conséquent leurs chevauchements avec ceux des puits adjacents sont réduits. Par contre, dans les super-réseaux, où l'épaisseur des barrières est petite, le chevauchement est considérable. La figure I-1d montre la structure d'un super-réseau dont la période est désignée par une paire des couches A et B. La possibilité d'avoir les propriétés électroniques et optiques intéressantes est un résultat de la réduction du nombre de degrés de liberté du mouvement des porteurs de charge dans les super-réseaux.

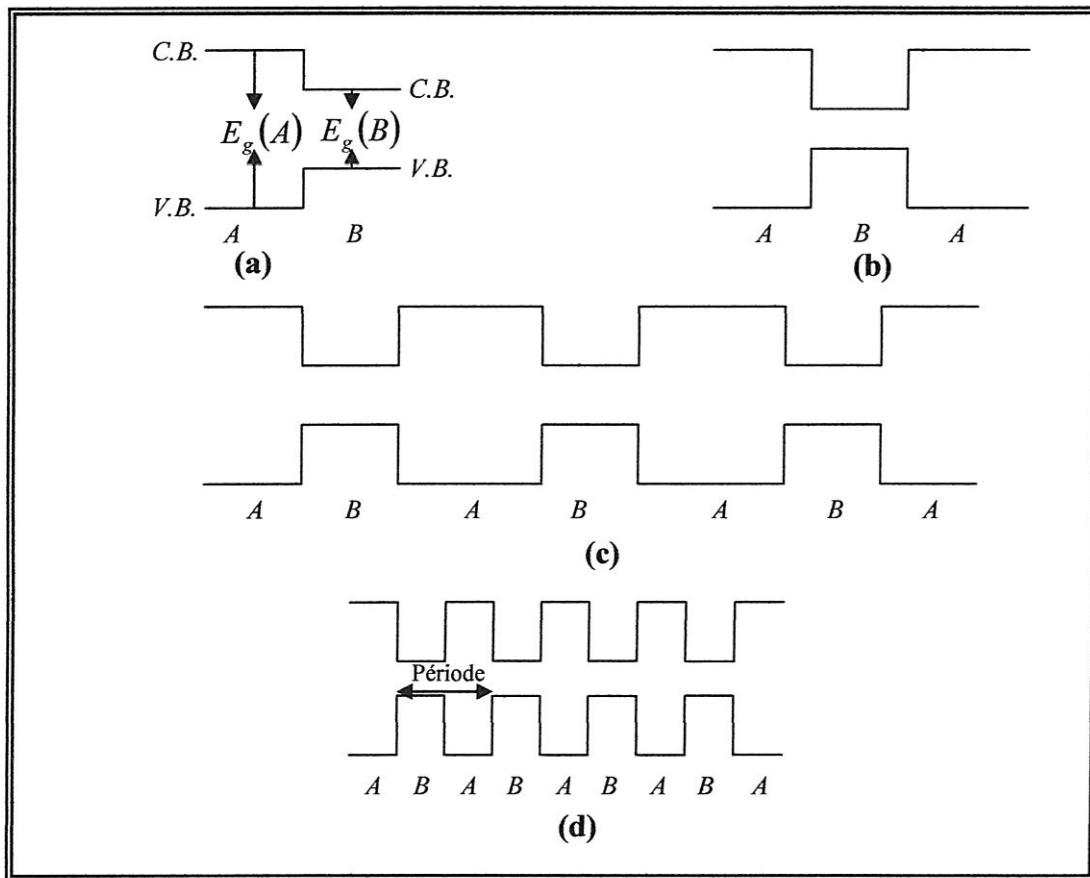


Figure I-1: Les types des microstructures

I-3. Les super-réseaux déformés

En ce qui concerne le désaccord de maille, $f = \frac{a_1 - a_2}{a_1}$, où a_i ($i=1,2$) sont les paramètres de réseau des deux constituants, on distingue deux groupes de super-réseaux

figure I-2. Dans le premier, f est petit, comme par exemple le cas du système (GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs) [6]. Pour le second, le désaccord de maille est considérable et qui peut atteindre 7%, comme dans le cas du (InAs/GaAs) [7]. Ce type de hétérostructures peut être élaboré, en utilisant la technique d'épitaxie à jet moléculaire (MBE), sans la

génération des défauts si les couches sont suffisamment minces, le désaccord de maille est complètement accommodé par une déformation de réseau [8]. Les paramètres de maille parallèles à l'interface, a_{\parallel} , sont ajustées de telle sorte qu'un accord parfait entre les deux matériaux est obtenu. Pour compenser cette déformation, les paramètres de réseaux perpendiculaires à l'interface, a_i^{\perp} , s'adaptent indépendamment pour les deux matériaux dans le but de minimiser l'énergie élastique. Ces effets apparaissent quand une couche mince est déposée sur un substrat avec un paramètre de réseau différent [9] et dans les super-réseaux à couche déformés (strained superlattice) [10]. Le contrôle des déformations dans la couche se fait soit par l'élaboration sur des substrats ayant des paramètres de réseaux différentes ou en variant le rapport de leurs épaisseurs dans les super-réseaux isolés (free standing superlattices) et ceci a un effet significatif sur les propriétés électroniques.

Selon la théorie macroscopique de l'élasticité (TME) [9,11], 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_{\parallel} à travers toute la structure. Pour un système dans lequel h_1 et h_2 sont respectivement les épaisseurs des couches (non déformées) des matériaux 1 et 2. Les paramètres de réseaux a_{\parallel} et a_i^{\perp} sont donnés par les expressions suivantes :

$$a_{\parallel} = \frac{a_1 G_1 h_1 + a_2 G_2 h_2}{G_1 h_1 + G_2 h_2} \quad (\text{II-1})$$

$$a_i^{\perp} = a_i \left[1 - D^{ijk} \left(\frac{a_{\parallel}}{a_i} - 1 \right) \right] \quad (\text{II-2})$$

où i désigne les matériaux 1 et 2, a_i les constantes des réseaux non déformés et G_i le module de cisaillement,

$$G_i = 2 \left(c_{11} + 2c_{12} \right) \left(1 - \frac{D^{ijk}}{2} \right) \quad (\text{II-3})$$

La constante D^{ijk} dépend des constantes élastiques c_{11} , c_{12} et c_{44} des deux matériaux, et l'orientation de l'interface,

$$D^{001} = 2 \frac{c_{12}}{c_{11}} \quad (\text{II-4a})$$

$$D^{110} = \frac{c_{11} + 3c_{12} - 2c_{44}}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}} \quad (\text{II-4b})$$

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

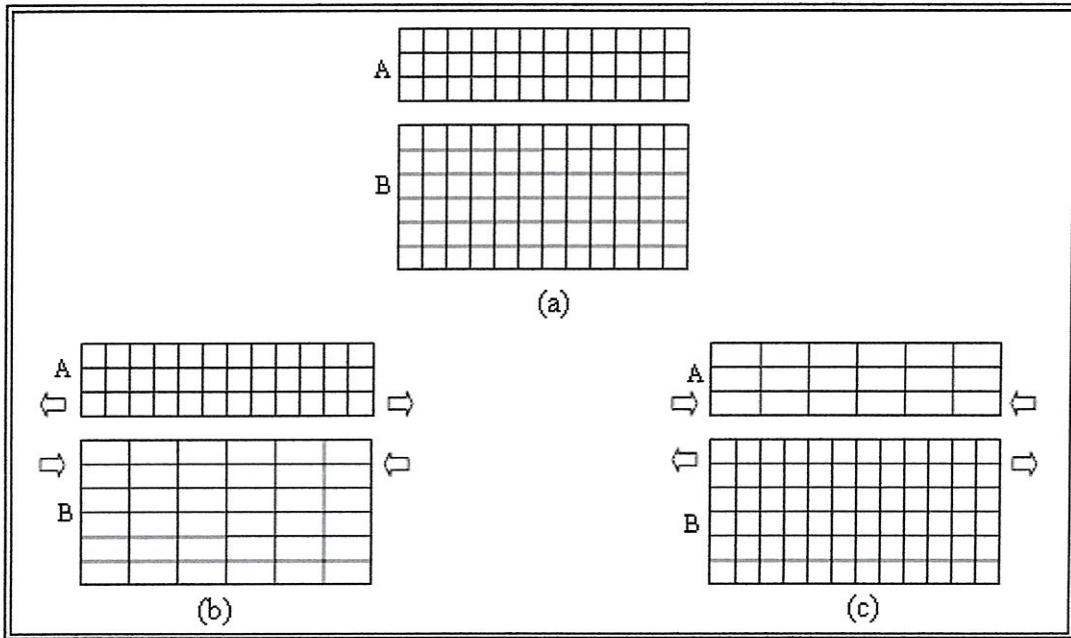


Figure I-2 Les différents types de hétérostructures : (a) accord de maille, (b) $a_A < a_B$ et (c) $a_A > a_B$.

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

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{\parallel}}{a_i} - 1 \quad (\text{II-5a})$$

$$\varepsilon_i^{\perp} = \frac{a_{i\perp}}{a_i} - 1 \quad (\text{II-5b})$$

Il est bien clair de l'équation (II-1) que lorsque $\frac{h_1}{h_2} \rightarrow \infty$, alors $a_{\parallel} = a_1$; ceci

correspond à un substrat du matériau 1 avec le matériau 2 au dessus. Similairement, si

$\frac{h_2}{h_1} \rightarrow \infty$, dans ce cas $a_{\parallel} = a_2$ correspondant à un substrat du matériau 2. En général, si

les couches sont déposées sur un substrat, la valeur de a_{\parallel} est déterminée par ce dernier.

Cependant, pour les super-réseaux isolés « free standing superlattices », le a_{\parallel} doit être déterminé en utilisant l'équation (II-1). Une fois, a_{\parallel} est connu, $a_i \perp$ peut être obtenu en utilisant l'équation (II-2).

I-4. La théorie d'alignement

Les paramètres les plus importants caractérisant les super-réseaux sont les discontinuités de la bande de valence et celle de conduction. Elles peuvent former des barrières de potentiel pour les porteurs de charge à travers l'interface. La connaissance de ces quantités est donc essentielle pour le calcul des propriétés de transport à l'interface et le potentiel électrostatique dans un dispositif à base de super-réseau. Les valeurs expérimentales mesurées pour les discontinuités ne sont pas bien établies encore, malgré les progrès considérables qui ont été réalisé dans les techniques de croissance et d'analyse.

Tout au long des années 80, des études pilotes sont concentrées sur la possibilité de moduler la discontinuité de la bande de valence et de celle de conduction, en examinant l'effet des différentes températures de croissance et le nombre des couches d'un super-réseau. Un certain nombre de modèles théoriques ont été proposés et utilisés pour l'étude du problèmes des hétérojonctions ; ceux de Frenslay et Kroemer [12], Harrison [13], Tejedor et Flores [14-15] et Tersoff. [16].

Tous ces modèles dépendent sur des hypothèses pour définir un niveau de référence d'énergie pour chaque semi-conducteur, qui est utilisé après dans l'alignement des structures de bandes. Ces approches ne fournissent pas une description complète de la distribution électronique à l'interface. Pour cette raison, le seul moyen de tenir compte de tous les effets sur la structure électronique de l'interface est d'effectuer un calcul auto-cohérent [17-18]. Ces genres de calcul permettent aux électrons de s'adapter à l'environnement spécifique crée par l'interface et par conséquent décrivent correctement le décalage des énergies et le potentiel électronique qui déterminent les discontinuités des bandes. La méthode la plus récente et la plus précise est celle utilisée par Zunger et al. [19-20], dont laquelle on utilise les niveaux des électrons du cœur comme référence d'énergie. Cette méthode est similaire à la procédure utilisée en spectroscopie de la photoémission [21-23]. La discontinuité de la bande de valence ΔE_v est donnée par :

$$E_v(AX / BY) = \Delta E_{v,C}^{BY} - \Delta E_{v,C}^{AX} + \Delta E_{C,C'}^{AX/BY} \quad (I-6)$$

avec

$$\Delta E_{v,C}^{AX} = \Delta E_v^{AX} - \Delta E_C^{AX} \quad (I-7a)$$

$$\Delta E_{v,C'}^{BY} = \Delta E_v^{BY} - \Delta E_{C'}^{AX} \quad (I-7b)$$

sont les séparations d'énergie entre les niveaux du cœur (C et C') et les maximum de la

bande de valence pour les composés purs AX et BY , tandis que

$$\Delta E_{C,C}^{AX/BY} = \Delta E_C^{BY} - \Delta E_C^{AX} \quad (I-8)$$

est la différence d'énergie de liaison des niveaux du cœur entre les deux composés AX et BY à l'interface de AX / BY . Pour obtenir ΔE_v non déformée (naturelle), $\Delta E_{v,C}^{AX}$ et $\Delta E_{v,C}^{BY}$ sont calculées pour les composés AX et BY avec les paramètres de réseaux d'équilibre dans leurs structures non déformées (zinc blende). La différence entre les niveaux du cœur $\Delta E_{C,C}^{AX/BY}$ est obtenue à partir du calcul pour $(AX)_n / (BY)_n$, avec $n \geq 3$. La discontinuité des bandes de conduction peut être obtenue à partir de ΔE_v en ajoutant la différence entre les valeurs des gaps d'énergie pour les deux composés

$$\Delta E_C = \Delta E_{v,C} + \Delta E_g \quad (I-9)$$

Les hétérostructures sont classées en trois classes selon l'alignement des bandes des deux semi-conducteurs. Les trois différents alignements des bandes de conduction et de valence ainsi que du gap sont montrés dans la figure I-3. La figure I-3a montre l'alignement le plus connu comme l'alignement enjambé (*straddled alignment*) ou l'alignement de type I. La figure I-3b montre l'alignement décalé « *staggered alignment* ». Dans cet alignement, les marches dans les bandes de conduction et de valence vont dans la même direction. L'alignement le plus extrême est celui du gap cassé « *broken gap alignment* » montré dans la figure I-3c. Les deux derniers types sont du type II.

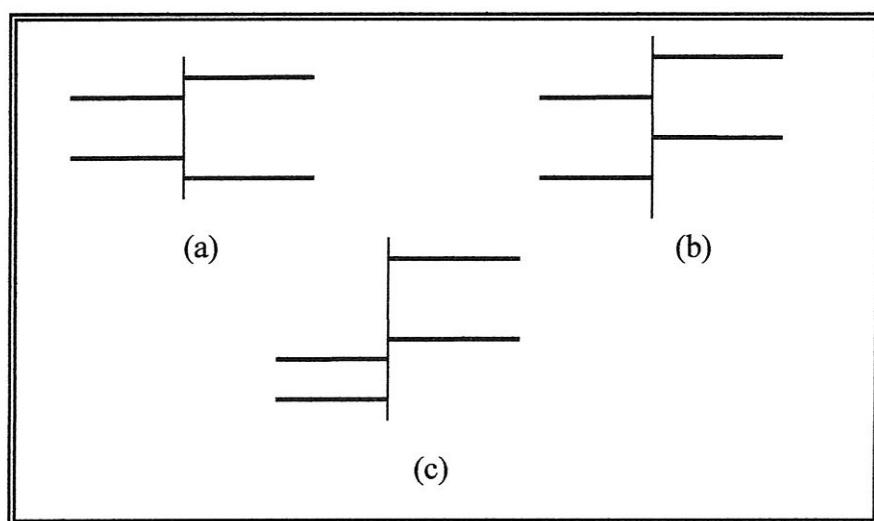


Figure I-3: Les divers types d'alignements des bandes

II-1. Introduction

Les solides sont une association d'un très grand nombre d'électrons et d'ions en interaction. L'étude des différentes propriétés de ces genres de système fait toujours appelle à la fameuse équation de Schrödinger, qui s'écrit pour les états stationnaires comme suit:

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

où Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées de toutes les particules. L'opérateur hamiltonien H , qui doit inclure toutes les interactions entre les particules constituant le système, est donné par

$$H = \sum_{i(\text{noyaux})} -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2M_i} + \sum_{k(\text{electrons})} -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j(\text{noyaux})} \frac{z_i z_j}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l(\text{electrons})} \frac{e^2}{|r_k - r_l|} - \sum_{i,k} \frac{z_i e^2}{|r_i - R_k|} \quad (\text{II-2})$$

Les deux premiers termes sont les énergies cinétiques et les trois derniers termes sont les opérateurs énergie d'interaction noyau-noyau, électron-électron et noyau-électron. La résolution analytique de l'équation de Schrödinger n'est possible que dans certains systèmes simples, vu le nombre important des paramètres qu'elle contient.

Le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. La première approximation est celle de Born Oppenheimer [1] et qui consiste à découpler les mouvements des noyaux de ceux des électrons. Elle est basée sur le fait que les électrons, dont la masse est plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. De plus, les termes dans l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés et cet opérateur s'écrit :

$$H = \sum_{k(\text{electrons})} -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l(\text{electrons})} \frac{e^2}{|r_k - r_l|} - \sum_{i,k} \frac{z_i e^2}{|r_i - R_k|} \quad (\text{II-3})$$

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux fixes et ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons ; la présence des interactions électron-électron. Le second type d'approximation est de remplacer le problème à N corps par celui d'un seul corps.

II-2. Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation [2,3], est une généralisation de celle de Hartree [4]. Elle tient compte du principe de Pauli qui apparaît naturellement par l'introduction des fonctions de spin dans la fonction d'onde qui devrait être antisymétrique. Dans l'approximation de Hartree-Fock la

fonction d'onde multiélectronique est exprimée comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions monoélectroniques ψ_i .

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_n(x_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_n) & \dots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-4})$$

où $\psi_j(x) = \varphi_j(r_j)\chi(\xi_j)$ avec ξ_j la variable de spin, et les fonctions de spin sont orthonormées ;

$$\sum_{\xi_i \xi_j} \chi^*(\xi_i)\chi(\xi_j) = \delta(\xi_i, \xi_j)$$

On impose à la fonction d'onde d'être normalisée. L'expression d'énergie est donnée comme la moyenne de l'hamiltonien dans l'état Ψ

$$E_e = \sum_j \varphi_j(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + V_C(j) \right) \varphi_j(r) dr^3 + E_H + E_X \quad (\text{II-5})$$

où

$$E_H = \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j(r')}{|r - r'|} dr^3 dr'^3 \quad (\text{II-6})$$

$$E_X = -\frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \delta(\xi_i, \xi_j) \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j(r')}{|r - r'|} dr^3 dr'^3 \quad (\text{II-7})$$

Le principe variationnel permet d'obtenir les équations de Hartree-Fock qui s'écrivent comme suit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_j(r) + (V_C(r) + V_H(r) + V_X^j(r)) \varphi_j(r) = \varepsilon_j \varphi_j(r) \quad (\text{II-8})$$

où V_C est l'énergie potentielle d'interaction entre l'électron j et les ions du système.

V_H : L'énergie potentielle de l'électron j placé dans le potentiel crée par tous les autres électrons

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\varphi_i^*(r') \varphi_i(r')}{|r - r'|} dr'^3 \quad (\text{II-9})$$

et le potentiel d'échange

$$V_X^j(r) = e^2 \int \frac{n_j^*(r, r')}{|r - r'|} dr'^3 \quad (\text{II-10})$$

Avec la densité d'échange définie par

$$n_j^*(r, r') = -\frac{\sum_i \delta(\xi_i, \xi_j) \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \varphi_j^*(r') \varphi_j(r')}{\varphi_j^*(r) \varphi_j(r')} \quad (\text{II-11})$$

L'énergie totale peut être écrite en fonction des valeurs propres des équations de Hartree-Fock comme suit

$$E_e = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X \quad (\text{II-12})$$

Dans la méthode de Hartree-Fock, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Elle tient compte de l'énergie d'échange, mais ignore la corrélation existante entre les électrons. L'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II-3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur la considération que les propriétés de l'état fondamental sont exprimées en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ ou de la densité de spin, $\rho_\sigma(r)$. Hohenberg, Kohn et Sham ont repris l'idée de Thomas [5] et Fermi [6] et ont proposé une théorie plus élaborée que nous allons décrire ci-dessous. Dans la DFT le problème à N corps est simplifié, car on n'a pas besoin de connaître toutes les fonctions d'onde monoélectroniques mais seulement les densités électroniques. En conséquence, l'énergie totale, E , d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel externe est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique,

$$E = E(\rho) \quad (\text{II-13})$$

Hohenberg-Kohn [7] ont montré que la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II-14})$$

Pour les systèmes magnétiques, la notion de spin polarisé est introduite au niveau de la forme totale de l'énergie. Donc, elle devient une fonctionnelle des deux densités du spin de l'électron, haut et bas ($\rho^\uparrow, \rho^\downarrow$) :

$$E = E(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (\text{II-15})$$

Ils ont montré aussi que l'énergie totale pour un solide est donnée par :

$$E(\rho) = T(\rho) + \int V_{ext} \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')drdr'}{|r-r'|} + E_{xc}(\rho) \quad (\text{II-16})$$

ou

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{Ne}(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (\text{II-17})$$

où V_{ext} est le potentiel créé par les noyaux, $E_{Ne}(\rho)$ l'énergie d'attraction électrons-noyaux

$T(\rho)$ est l'énergie cinétique des électrons, $E_{ee}(\rho)$ est l'énergie de répulsion des électrons et $E_{XC}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation dont l'expression exacte n'est pas connue.

II-3.1. Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [8] ont écrit la densité électronique comme une somme des densités à une particule, et ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'état fondamental du système. Ils 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, appelées équations de Kohn-Sham, qui sont données par :

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)]\psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II-18})$$

où le potentiel de Hartree-Fock et le potentiel d'échange et de corrélation sont respectivement écrits :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (\text{II-19})$$

et

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-20})$$

V_{ion} : est le potentiel ionique qui est une fonction locale réelle de r .

L'énergie totale peut être déduite directement de la solution des équations de Kohn-Sham à l'aide de l'expression algébrique suivante :

$$E(\rho) = \sum_{i\text{occup}} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC} - \int V_{XC}(r)\rho(r) dr \quad (\text{II-21})$$

où la densité électronique s'écrit comme étant la somme des densités des particules libres sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i\text{occup}} |\psi_i|^2 \quad (\text{II-22})$$

Les équations de Kohn-Sham ne sont pas directement utilisables car la dépendance explicite de la forme analytique de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, E_{XC} , sur la densité électronique n'est pas connue. Pour cette raison, il est nécessaire d'introduire une expression pour E_{XC} .

II-3.2. L'approximation de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA)

Parmi les expressions utilisées pour résoudre le problème de la fonctionnelle de la densité d'échange et de corrélation sont celles provenant de l'approximation de la densité locale (LDA) (*Local density approximation*) [8] qui est basée sur l'hypothèse d'un gaz uniforme d'électrons.

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (\text{II-23})$$

où ε_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation d'un électron dans un gaz d'électron uniforme. L'énergie E_{xc} est une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(r)$ c'est-à-dire elle dépend seulement de la densité en r .

Les paramétrages de l'énergie $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ les plus utilisées sont celles de Kohn-Sham [8], Hedin et al. [9] et Perdew et al. [10], de plus cette énergie peut être décomposée en deux termes ; le terme d'échange et le terme de corrélation.

La généralisation du LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte, conduit naturellement à LSDA (*local spin density approximation*) où S désigne le spin électronique. Cette approximation consiste à introduire les deux types de populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$, ces derniers conduisent à reformuler l'équation (II-23).

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) d^3r \quad (\text{II-24})$$

Les difficultés rencontrées avec LDA, nécessitent la recherche d'autres approximations. La nouvelle approximation existante est celle du gradient généralisé GGA [12]. Dans cette approximation l'énergie d'échange et corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient et elle s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) d^3r \quad (\text{II-25})$$

Différentes formules ont été proposées pour le potentiel d'échange et corrélation ; Perdew-Burke-Ernzerhof [11] et Perdew et al. [12].

II-3.3. La résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière auto-cohérent (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 du départ. Le cycle du calcul se répète jusqu'à la vérification d'un certain critère de convergence. Ce cycle est décrit dans la figure II-1.

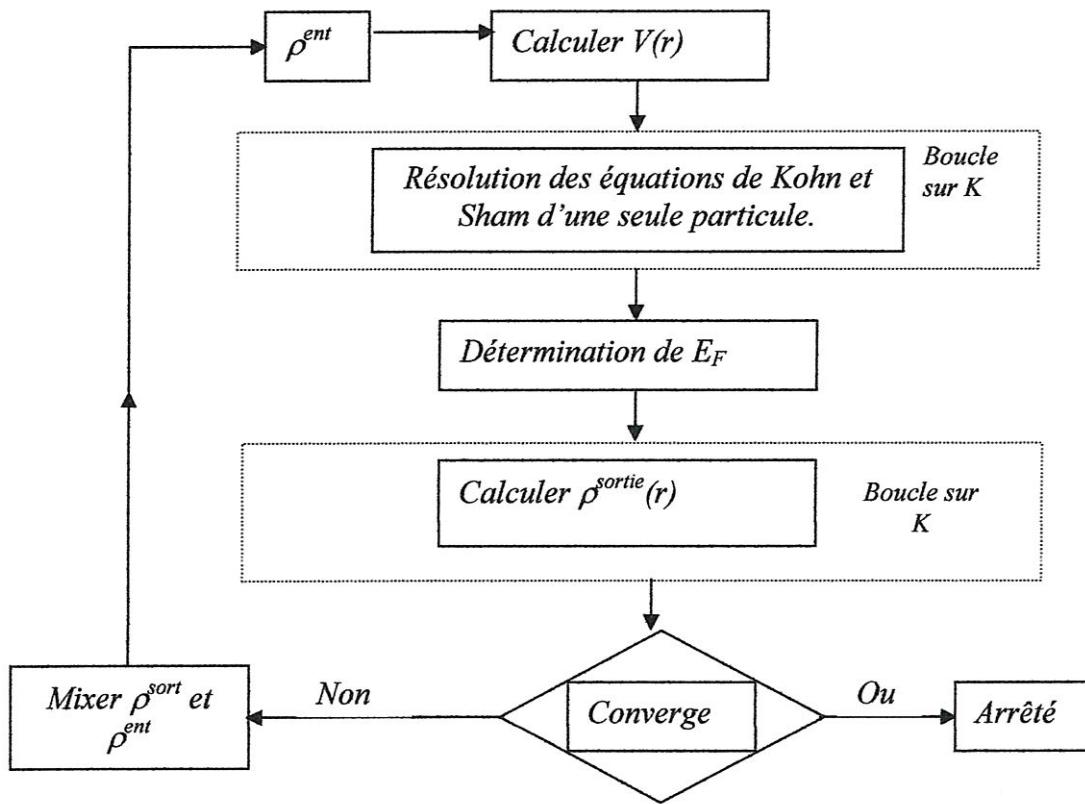


Figure II-1 : diagramme de résolution des équations de Kohn-Sham.

II-4. Les méthodes de calcul

L'étude quantitative des solides, comme la détermination des structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge, ...etc., est l'un des problèmes les plus ardu. Cependant, plusieurs méthodes ont été formulées dans le but de calculer toutes ces propriétés, et précisément la structure de bandes. Parmi elles on cite : la méthode des ondes planes augmentées (APW) [13], la méthode linéaire de la combinaison des orbitale atomiques (LCAO) [14] et la méthode linéaires des orbitales muffin-tin (LMTO) [15-16].

II-4.1. Le potentiel muffin-tin

L'idée générale exprimée dans cette approximation est que le cristal est divisé en deux régions (figure II-2) ; une région sphérique et une autre interstitielle. Cette approximation donne un outil efficace et simple pour résoudre l'équation de Schrödinger



Partie II

Super-réseau

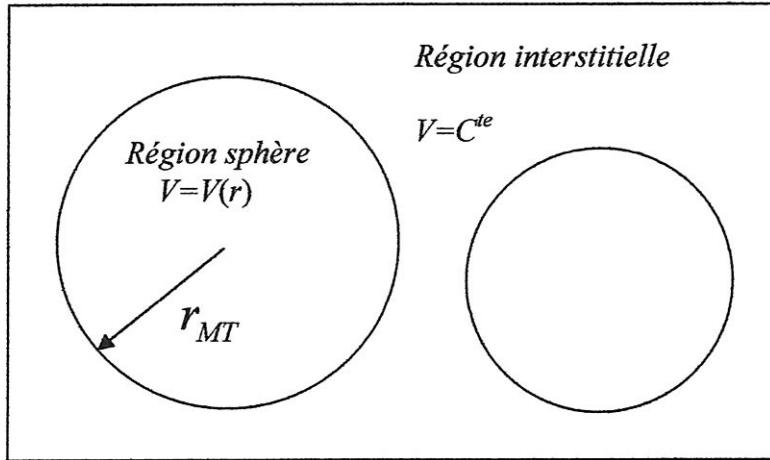


Figure II-2 : l'approximation muffin-tin.

II-4.2. La méthode APW

Cette approche due à J.C Slater [13], consiste à représenter les fonctions d'onde $\psi(r)$ et le potentiel au voisinage du noyau atomique comme ceux d'un atome isolé. Ils sont presque sphériques. Par contre, dans la région interstitielle (entre les atomes) ils sont représentés sous la forme d'une superposition d'un nombre fini d'ondes planes. Par conséquent, deux différentes bases sont utilisées. Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi^{(1)} = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_{MT} \\ \phi^{(2)}(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm} U_l(\varepsilon, r) Y_{lm}(\theta, \phi) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-26})$$

R_{MT} : représente le rayon de la sphère MT.

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

C_G et A_{lm} : sont les coefficients de développement.

$Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques et les $U_l(\varepsilon, r)$ sont les fonctions radiales déterminées par la résolution de l'équation de Schrödinger suivante:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} [r \frac{dU_l}{dr}] + [\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r)] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{II-27})$$

La solution $U_l(\varepsilon, r)$ dépend de l'énergie ε et de l'état considéré, comme paramètre, et comme il y a deux solutions linéairement indépendantes de l'équation (II-27) pour chaque valeur de ε et une seule conditions aux limites : les fonctions d'ondes doivent être régulières à l'origine des coordonnées. Donc il n'y a aucune condition imposée au paramètre ε , et les coefficients A_{lm}

sont aussi arbitraires. La recherche des coefficients A_{lm} , se fait avec la condition de continuité des fonctions d'ondes à la limite des sphères MT . Pour vérifier cette condition on développe les ondes planes en fonction des harmoniques sphériques, sachant que :

$$e^{i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{g}|r) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta_{\vec{g}}, \phi_{\vec{g}}) \quad (\text{II-28})$$

où $|\vec{k} + \vec{g}|$, $\theta_{\vec{g}}$, $\phi_{\vec{g}}$ sont les coordonnées sphériques du vecteur $\vec{k} + \vec{g}$. $J_l(x)$ est la fonction de Bessel sphérique.

Légalité des coefficients des harmoniques correspondantes dans le développement (II-28) et ceux de la deuxième équation de (II-26) pour $r = r_{MT}$ conduit à l'expression de A_{lm} suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-29})$$

En substituant ces valeurs dans l'équation (II-26), on aura :

$$\phi_{\vec{g}}^{(2)}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_{l,m} i^l \frac{j_l(|\vec{k} + \vec{g}|r_s)}{U_l(\varepsilon, r_s)} U_l(\varepsilon, r) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta_{\vec{g}}, \phi_{\vec{g}}) \quad (\text{II-30})$$

La solution (II-26) est appelée l'onde plane augmentée, et elle satisfait la condition de périodicité de Bloch.

A l'intérieur des sphères $\phi^{(2)}(r)$ représente des solutions de l'équation de Schrödinger, mais dans la région interstitielle $\phi^{(1)}(r)$ ne satisfait pas cette dernière, par conséquent la fonction $\phi_{\vec{g}}(\vec{r})$ ne représente pas une solution de cette équation pour le cristal entier. Pour résoudre ce problème, la solution de l'équation de Schrödinger va être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire des ondes planes augmentées $\phi_{\vec{g}}(\vec{r})$:

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} b_{\vec{g}} \phi_{\vec{g}}(\vec{r}) \quad (\text{II-31})$$

Les coefficients $b_{\vec{g}}$ sont déterminés de telle façon que la fonction $\psi_k(\vec{r})$ doit satisfaire l'équation de Schrödinger. Dans le but de calculer l'énergie ε par la méthode variationnelle, on utilise les fonctions d'ondes (II-31). À partir du choix de la fonctionnelle Λ et des conditions de sa minimisation, on peut obtenir les valeurs propres de l'équation de Schrödinger :

$$\Lambda = \int_{\Omega_0} (L - \varepsilon \psi \psi^*) d\vec{r} \quad (\text{II-32})$$

avec

$$L = \nabla \psi \nabla \psi^* + U \psi^* \psi \quad (\text{II-33})$$

En substituant dans l'Eq. (II-26), on obtient une forme quadratique pour les coefficients $b_{\vec{g}}$, et par minimisation de la fonctionnelle Λ [$\delta\Lambda=0$], on arrive à un système d'équations linéaires homogène algébriquement :

$$\sum_{\vec{g}'} [L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}] b_{\vec{g}'} = 0 \quad (\text{II-34})$$

La résolution de ce système, donne naissance à une équation séculaire qui est utilisée dans le détermination des valeurs propres de ε en fonction de vecteur k :

$$\det[L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}] = 0 \quad (\text{II-35})$$

avec

$$L_{\vec{g}\vec{g}'} = \int_{\Omega_0} (\nabla \phi_{\vec{g}}^+ \phi_{\vec{g}'} + U \phi_{\vec{g}}^+ \phi_{\vec{g}'}) d\vec{r} \quad (\text{II-36})$$

et

$$S_{\vec{g}\vec{g}'} = \int_{\Omega_0} \phi_{\vec{g}}^+ \phi_{\vec{g}'} d\vec{r} \quad (\text{II-37})$$

Dans l'équation (II-26), l'intégration se fait sur le volume de la cellule unité Ω_0 , mais on peut le subdivise en deux parties, l'intégration sur le volume des régions interstitielles $\Omega_0 \Omega_{MT}$

$$\text{et l'intégration sur le volume des sphères } \Omega_{MT} = \frac{4}{3} \pi r_{MT}^3 .$$

L'intégrale sur le volume de la région interstitielle est :

$$\int_{\Omega_0 - \Omega_s} (\nabla \phi_{\vec{g}}^{(2)*} \nabla \phi_{\vec{g}'}^{(2)} - \varepsilon \phi_{\vec{g}}^{(2)*} \phi_{\vec{g}'}^{(2)}) d\vec{r} = [(\vec{k} + \vec{g})(\vec{k} + \vec{g}') - \varepsilon] (\delta_{\vec{g}\vec{g}'} - \frac{4\pi r_{MT}^2}{\Omega_0} \frac{j_l(|\vec{g} - \vec{g}'| r_{MT})}{|\vec{g} - \vec{g}'|}) \quad (\text{II-38})$$

Dans la région sphérique, on fait appel à la formule de Green qui permet le passage de l'intégrale sur le volume à l'intégrale sur la surface.

$$\int_{r_s} (\nabla \phi_{\vec{g}}^{(1)*} \nabla \phi_{\vec{g}'}^{(1)} + (U - \varepsilon) \phi_{\vec{g}}^{(1)*} \phi_{\vec{g}'}^{(1)}) d\vec{r} = \int_{\Omega_s} \phi_{\vec{g}}^{(1)*} (-\nabla^2 + U - \varepsilon) \phi_{\vec{g}'}^{(1)} d\vec{r} + \int_{\Sigma} \phi_{\vec{g}}^{(1)*} \nabla \phi_{\vec{g}'}^{(1)} d\vec{r} \quad (\text{II-39})$$

où Σ est la surface de la sphère.

l'intégrale sur la surface peut être donnée sous la forme :

$$\frac{4\pi}{\Omega_0} r_{MT}^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta_{\vec{g}\vec{g}'}) j_l(|\vec{k} + \vec{g}| r_{MT}) j_l(|\vec{k} + \vec{g}'| r_{MT}) L_l(\varepsilon, r_{MT}) \quad (\text{II-40})$$

où $P_l(\cos \theta_{\vec{g}\vec{g}'})$ est le polynôme de Legendre, $\theta_{\vec{g}\vec{g}'}$ est l'angle entre le vecteur $(\vec{k} + \vec{g})$ et le vecteur $(\vec{k} + \vec{g}')$, et :

$$L_l(\varepsilon, r_s) = \left\{ \frac{d}{dr} \ln U_l(\varepsilon, r) \right\}_{r=r_s} \quad (\text{II-41})$$

La sommation des équations (II-38) et (II-40) nous donne une expression simplifiée pour les éléments de matrice de l'équation séculaire (II-35) :

$$(L_{\vec{g}\vec{g}'} - \varepsilon S_{\vec{g}\vec{g}'}) = [(\vec{k} + \vec{g})(\vec{k} + \vec{g}') - \varepsilon] \delta_{\vec{g}\vec{g}'} + \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} \quad (\text{II-42})$$

où

$$\Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} = \frac{4\pi}{\Omega_0} r_s^2 \left\{ \begin{aligned} & -[(\vec{k} + \vec{g})(\vec{k} + \vec{g}') - \varepsilon] \frac{j_l(|\vec{g} - \vec{g}'| r_s)}{|\vec{g} - \vec{g}'|} \\ & + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta_{\vec{g}\vec{g}'}) j_l(|\vec{k} + \vec{g}| r_s) j_l(|\vec{k} + \vec{g}'| r_s) L_l(\varepsilon, r_s) \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-43})$$

dans les équations (II-42) et (II-43), le système d'équation (II-34) prend la forme :

$$[(\vec{k} + \vec{g})^2 - \varepsilon] b_{\vec{g}} + \sum_{\vec{g}'} \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} b_{\vec{g}'} = 0 \quad (\text{II-44})$$

Les fonctions d'onde peuvent être déterminées à partir du système d'équation linéaire homogène (II-44). En annulant le déterminant de cette équation, on obtient l'équation séculaire (II-35) :

$$\det [(\vec{k} + \vec{g})^2 - \varepsilon] \delta_{\vec{g}\vec{g}'} + \Gamma_{\vec{g}\vec{g}'} = 0 \quad (\text{II-45})$$

l'équation (II-45) est utilisée pour déterminer le spectre des valeurs propres de l'énergie d'électron $\varepsilon(\vec{k})$. Afin de trouver $\varepsilon(\vec{k})$, on donne une valeur à \vec{k} , puis on calcule le déterminant séculaire pour une valeur de ε donnée, puis on fait varier ε pour obtenir la solution du déterminant séculaire. Les valeurs de ε trouvées pour les différentes valeurs de \vec{k} forment la relation de dispersion $\varepsilon(\vec{k})$.

II-4.3. La méthode des orbitales muffin-tin linéarisée (LMTO)

La méthode LMTO [15-16] est l'une des méthodes utilisées pour représenter numériquement le potentiel et la densité de charge pour des solides de symétrie périodique. Elle utilise une base minimale qui donne un rendement élevé et rend des calculs possibles pour une grande cellule unitaire. Ainsi qu'elle traite tous les éléments de la même manière de telle sorte que les matériaux d, f et les atomes ayant un grand nombre d'états de cœur peuvent être considérés. Cette méthode est très précise en raison du procédé d'augmentation qui donne à la fonction d'onde une forme correcte près du noyau.

Le principe de la méthode LMTO est basé sur l'approximation muffin-tin ; le potentiel utilisé est sphérique à l'intérieur des sphères muffin-tin, et constant dans la région intersticielle. Les fonctions de base sont des combinaisons linéaires de la fonction radiale et sa dérivée dans la région sphérique, et des solutions de *Laplace* dans la région intersticielle.

A l'intérieur des sphères, le potentiel est donné par une combinaison linéaire des harmoniques du réseau :

$$V_\alpha = \sum_h V_{\alpha,h}(r) D_{\alpha,h}(\hat{r}) \quad (\text{II-46})$$

où les fonctions $D_{\alpha,h}$ sont les harmoniques du réseau invariants sous les opérations du groupe ponctuel et α couvre toutes les sphères non équivalentes dans la cellule unité. Dans la région interstitielle le potentiel est donné par :

$$V_i(r) = \sum_G e^{iG \cdot r} V(G) \quad (\text{II-47})$$

Les états de base sont définis par une somme de Bloch :

$$\psi_{\kappa,\alpha L} = \sum_R e^{i\kappa \cdot R} \phi_{\kappa,\alpha,L}(r - \rho\alpha - R) \quad (\text{II-48})$$

où L représente les nombres quantiques l et m et ρ_α est la position de la $\alpha^{\text{ème}}$ sphère dans la cellule unité. Les orbitales muffin-tin Φ sont :

$$\Phi_{\kappa,\alpha,L}(r) = \begin{cases} [A\phi_{\kappa,\alpha,L}(r_\alpha) + B\phi_{\kappa,\alpha,L}^*(r_\alpha)]Y_L(\hat{r}) & (1) \\ [-\kappa^{l+1}n_l(\kappa r)]Y_L(\hat{r}) & (2) \\ \sum_{l'}^{\max} \sum_{m'} [C\phi_{\kappa,\beta,l'}(r_\beta) + D\phi_{\kappa,\beta,l'}^*(r_\beta)]Y_{l'}(\hat{r}) & (3) \end{cases} \quad (\text{II-49})$$

La fonction (1) représente la $\alpha^{\text{ème}}$ sphère muffin-tin à $R=0$, (2) celle dans la région interstitielle et (3) représente la fonction dans les autres sphères. Les orbitales muffin-tin dans les sphères sont une combinaison linéaire des fonctions $\phi(r)$, solutions de l'équation semi-relativiste de Dirac, et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les coefficients A, B, C et D sont choisis de telle sorte que les états de base et leur premières dérivées soient continus. Les Y_L sont les harmoniques sphériques, et $n_l(\kappa r)$ est la fonction de Neumann de l'énergie cinétique κ^2 .

II-4.4. La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO)

La méthode linéaire de la combinaison d'orbitales atomiques (*Linear Combination of atomic orbitals*) ou méthode des liaisons fortes, consiste à construire une combinaison linéaire d'orbitales atomiques situées sur différents atomes du cristal.

$$[-\nabla^2 + U(r)]\psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II-50})$$

où $U(r)$ est un potentiel périodique exercé sur les électrons dans le cristal.

Pour résoudre l'équation (II-50), il faut développer ψ_i dans une base d'autres fonctions connues. Ceci peut être fait en employant les fonctions propres $\varphi_i(r)$ des états liés d'un atome

libre :

$$\psi(r) = \sum_i^{\infty} c_i \varphi_i(r) \quad (\text{II-51})$$

Puisqu'on ne peut pas employer une base infiniment grande, en pratique, on sélectionne un certain ensemble, pas nécessairement complet de fonction, $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_l$ qui convient au problème et qui satisfait les conditions aux limites. On construit donc une combinaison linéaire de ces fonctions :

$$\psi(r) = \sum_i^l c_i \varphi_i(r) \quad (\text{II-52})$$

Pour un état quelconque caractérisé par une symétrie physique, l'énergie E_k d'un électron résultante des interactions entre seulement les premiers proches voisins séparés par R_0 est donnée par :

$$E(k) = E_\alpha - \alpha - \beta \sum_{R_0} \exp(ikR_0) \quad (\text{II-53})$$

où E_α c'est l'énergie de l'atome isolé, α représente l'énergie électrostatique de l'électron dans l'état φ_α , et β est l'énergie de l'interaction entre les premiers proches voisins.

En résumé que cette méthode est bien adaptée au calcul des bandes profondes, moins adapter au calcul des bandes de valence et de conduction.

III-1. Introduction

Comme il a été mentionné dans le chapitre II, la méthode APW [1-3] est basée sur l'approximation Muffin-tin dans laquelle le potentiel est constant dans la région interstitielle et a une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères. Cette approximation est très bonne pour les matériaux compacts (fcc, hcp, etc.). Mais, dans son application quelques difficultés sont rencontrées :

- Si le paramètre E_l est fixe au lieu d'être variationnel cela entraîne un manque de liberté variationnel, comme les APW ne sont pas des solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère que pour $E = E_l$, et cela qui implique l'impossibilité d'obtenir toutes les énergies à un point fixe (k) à partir d'une seule diagonalisation.
- Les $U_l(r)$ apparaissent dans le dénominateur des coefficients A_{lm} , cependant il y a des valeurs de l'énergie E_l pour lesquelles $U_l(r)$ s'annule à la limite de la sphère causant ainsi un découplément des ondes planes. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

III-2. Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW

En 1975 Anderson a proposé la méthode LAPW [4], pour résoudre le problème de l'asymptote rencontré dans la méthode APW, en modifiant les fonctions de la base. Il a ajouté à la fonction radiale sa première dérivée par rapport à l'énergie dans la région sphérique, ainsi la nouvelle base (LAPW) s'écrit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(G+K)r] & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{III-2})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante:

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

Les coefficients B_{lm} sont déterminés de la même manière que celle utilisée pour obtenir les coefficients A_{lm} .

Référence :

1. *M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).*
2. *J. Hafner, Acta Mater. 48 71-92 (2000).*
3. *V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1927).*
4. *D. R. Hartree, proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89 (1928).*
5. *L. H. Thomas, proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927).*
6. *E. Fermi, Zeits. F. Physik 48, 73 (1928).*
7. *P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864 (1964).*
8. *W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. B, 140, 1133 (1965).*
9. *L. Hedin, B. Lundqvist, J. Phys C 4, 2064 (1971)*
10. *J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).*
11. *J. P. Perdew, S. Burke. M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).*
12. *J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).*
13. *C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).*
14. *O. K. Andersen, R. V. Kasowski, Phys. Rev. B 4, 1064 (1971).*
15. *O. K. Andersen, Solid State commun. 13, 133 (1973), Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).*
16. *H. L. Skriver, “The LMTO Method” (Springer, Heidelberg, 1983).*

Chapitre III

La méthode linéaire des ondes
planes augmentées et
linéarisées
(FP-LAPW)

A l'intérieur des sphères les fonctions LAPW décrivent l'état du système mieux que les fonctions APW. Dans le cas où E_l diffère un petit peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire peut représenter mieux la fonction radiale, et on peut écrire :

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{III-4})$$

Mais avec cette procédure on perd un peu la précision des calculs, par rapport à la méthode APW les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande sont de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement.

III-3. La linéarisation

Les énergies de linéarisation E_l jouent un rôle très important dans la méthode LAPW, lorsque E_l est égale à l'énergie de la bande considérée LAPW se réduit à APW, le choix de ce paramètre n'est pas toujours facile, dans certains cas la présence des états du cœur étendus appelés les états semi-cœur pose un problème et les calculs vont échouer. Pour les états du cœur complètement confinés dans les sphères, les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire l . Si cette condition n'est pas satisfaite il y aura un composant des états de cœur étendus et contenus dans les fonctions d'ondes des états de valence, 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 (Ghost-band) dans le spectre de l'énergie. La meilleure solution à ce problème est d'utiliser un développement en orbitales locales [5], mais cette solution n'est pas disponible dans tous les codes. Une autre solution consiste à augmenter les rayons des sphères muffin-tin.

III-4. Détermination des fonctions de base

Comme nous avons vu dans la section précédente, la méthode LAPW utilise différentes représentations pour les différentes régions. La construction des fonctions de bases de cette méthode revient à déterminer :

1. Les fonctions radiales $U_{lm}(r)$ et $\dot{U}_{lm}(r)$.
2. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} .

Remarquons aussi qu'il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

III-4.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions $U_{lm}(r)$ sont des solutions de l'équation radiale de Schrödinger, avec un potentiel à symétrie sphérique et une énergie E_l , si on utilise les unités atomiques on a :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III-5})$$

où : $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère muffin-tin pour $l = 0$.

En appliquant la condition aux limites $r U_l(0) = 0$.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

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

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère muffin-tin.

$$\int_0^{R_\alpha} [r U_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{III-7})$$

$U_l(r)$ est une solution de l'équation inhomogène (III-6) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (\text{III-8})$$

A partir de la condition de normalisation (III-7) il est évident que la fonction $U_l(r)$ et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{III-9})$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée,

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} [\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{III-10})$$

Cette équation peut être remplacée par :

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{III-11})$$

avec

$$U'_l(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right) \quad \text{et} \quad \dot{U}_l \equiv \left(\frac{\partial U(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation est pour déterminer les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ numériquement, et la fonction $U_l(r)$ peut être développée sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{III-12})$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$, soit $\|\dot{U}_l\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l , en particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen quand :

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1$$

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

1. Utiliser plusieurs fenêtres d'énergie, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appropriée à chaque état.
2. Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
3. Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de $U_l(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées.

III-4.2. Les fonctions radiales relativistes

Dans la méthode **FP-LAPW** les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle [6], 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 cutoff dans l'espace des k [7].

Donc pour traiter les effets relativistes, les équations (III-6) et (III-7) doivent être remplacées par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = c \alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{III-13})$$

où : c est la vitesse de la lumière, p est l'impulsion, m est la masse de l'électron et les deux matrices α et β sont données par :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{III-14})$$

où σ est la matrice de spin de Pauli.

Si les ψ 's sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix}$$

où : Φ et χ sont appelées respectivement la grande et la petite composante de la fonction d'onde.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (\text{III-15})$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{III-16})$$

A partir de ces deux équations, il vient :

$$\frac{1}{2m}(\sigma.p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma.p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-17})$$

En utilisant l'approximation :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{III-18})$$

avec

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{III-19})$$

et

$$(\sigma.\nabla V)(\sigma.p) = (\sigma.\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{III-20})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V \nabla \Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-21})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (IV-21) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}.\vec{s})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{III-22})$$

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 [6] respectivement. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

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

$$\psi_{nk} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{III-23})$$

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

$$\frac{df_\kappa}{dr} \equiv f'_\kappa = \frac{1}{c}(V - E)g_\kappa + \left(\frac{\kappa - 1}{r}\right)f_\kappa \quad (\text{III-24})$$

$$\frac{dg_\kappa}{dr} \equiv g'_\kappa = -\frac{(\kappa + 1)}{r}g_\kappa + 2Mc f_\kappa \quad (\text{III-25})$$

où $M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V)$ (III-26)

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

Le traitement des deux équations couplées (III-24) et (III-25) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right)\left[g''_\kappa + \frac{2}{r}g'_\kappa - \frac{l(l+1)}{r}g_\kappa\right] - V'g'_\kappa \left/ 4M^4c^2 + Vg_\kappa - \frac{\kappa+1}{r}V'g'_\kappa \right/ 4M^4c^2 = Eg_\kappa \quad (\text{III-27})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de κ ($\kappa = l$ ou $\kappa = -(l+1)$) 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, Takeda, Macdonald et al. [7]*. Dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_k \equiv \frac{1}{2Mc}g'_k \quad (\text{III-28})$$

qui donne, compte tenu de l'équation (III-25) :

$$f_\kappa = \phi_\kappa + \frac{1}{2Mcr}(\kappa + 1)g_\kappa \quad (\text{III-29})$$

à partir de l'équation (III-27), en (III-14) négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_κ par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_l = -\frac{2}{r}\phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c}(V - E)\right]g_l \quad (\text{III-30})$$

dans laquelle on a remplacé l'indice κ par l . Les équations (III-28) et (III-29) forment un système d'équations couplées dont la résolution est la même que celle utilisée pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (III-23) devient :

$$\psi_{k\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{k\mu} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{(\kappa+1)}{2Mcr} g_l \right) \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{III-31})$$

et l'équation (III-31) s'écrit avec les nombres quantiques lm :

$$\psi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r (-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma_r \cdot L) y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{III-32})$$

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

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (III-29) et (III-30) Louks [8] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} P_l = rg_l \\ Q_l = rC\phi_l \end{cases} \quad (\text{III-33})$$

qui donne :

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r}P_l \quad (\text{III-34})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r}Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_l \quad (\text{III-35})$$

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 :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{1}{(2Z/C)} ([l(l+1) + 1 - (2Z/C)^2]^{1/2} - 1) \quad (\text{III-36})$$

Le terme du spin-orbite $(\frac{V'}{4M^2c^2})(k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (III.35). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{III-37})$$

$$\dot{Q}_l = \frac{-1}{r}\dot{Q}_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{III-38})$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . 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 (III-7) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_l disparaît et il 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 :

$$\langle lms | H | l'm's' \rangle = \varepsilon_{lms} \langle lms | l'm's' \rangle + \delta_{\mu'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) \left(\chi_s^* Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'} \right) \quad (\text{III-39})$$

Où la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms | l'm's' \rangle = \delta_{\mu'} \left(4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_l - S_l \int d^3r \chi_s^* Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'} \right) \quad (\text{III-40})$$

avec

$$N_l \equiv \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (\text{III-41})$$

et

$$S_l \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_l g'_l + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \quad (\text{III-42})$$

En résumé, le deuxième terme dans l'équation (III-39) et (III-41) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait du utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et .spin-bas).

III-4.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées d'être continues aux limites des sphères muffin-tin [9, 7].

Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

- Dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp ik_n r \quad (\text{III-43})$$

avec $k_n \equiv k + K_n$

- Dans la région sphérique :

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{III-44})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule élémentaire, k est le vecteur d'onde, et K_n est un vecteur du réseau réciproque.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh [7].

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(K_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{III-45})$$

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

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(K_n) a_l(k_n) \quad (\text{III-46})$$

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{III-47})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{III-48})$$

$$b_l(k_n) = \frac{(dU_l/dr)j_l(k_n R_\alpha) - U_l(d/dr)j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{III-49})$$

et, compte tenu de l'équation (III-11), les équations (III-46), (III-47), (III-48) et (III-49) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{III-50})$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}'_l j_l(n)] \quad (\text{III-51})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{III-52})$$

$$b_l(k_n) = [U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n)] \quad (\text{III-53})$$

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

La méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

III-5. La densité de charge et le potentiel

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham* [10], il faut faire un choix judicieux pour le potentiel effectif, qui comprend le terme coulombien $V_c(\mathbf{r})$ et le terme d'échange et corrélation. De plus dans la méthode LAPW le potentiel est à tous électrons (*Full-potentiel*) [11] :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-54})$$

Cette forme assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin.

L'utilisation de la symétrie du réseau est fructueuse dans la représentation de la densité de charge et du potentiel, et aide beaucoup à simplifier et réduire le temps de calcul. Dans la méthode LAPW on considère que la densité de charge:

- possède la symétrie du site à l'intérieur des sphères ;
- possède la symétrie du groupe d'espace dans la région interstitielle.
- la densité est une quantité réelle ;
- est identique à l'intérieur des atomes équivalents.

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.

III-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 [24].

Les étoiles sont données par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R \exp[iRG(r - t_r)] = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m \exp[iR_m G.r] \quad (\text{III-55})$$

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} .

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

De ce qui précède on tire les conclusions suivantes :

Une onde plane donnée se produit seulement dans une étoile une étoile à cause des propriétés du groupe.

- Pour un réseau de haute symétrie on a plus d'étoiles que d'ondes planes.
- Toutes les composantes de l'étoile ont le même $|G|$, mais l'inverse n'est pas toujours juste.
- Toute fonction qui possède la symétrie du réseau peut être développée en étoiles.

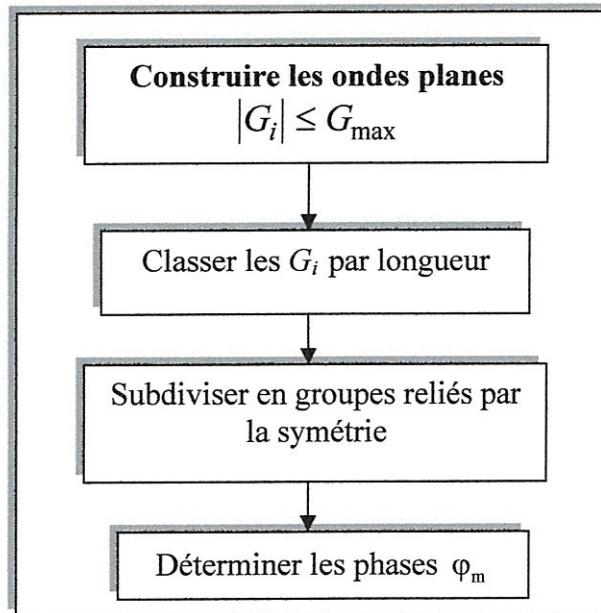


Figure III.1 : Construction des étoiles.

Les étoiles sont aussi orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_{s'} d^3 r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (\text{III-56})$$

où Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

La boite qui contient toutes les ondes planes dont le vecteur d'onde est inférieur ou égal à celui de la coupure G_{max} est construite dans l'espace réciproque. On examine tous les G_i , on les classe dans des listes selon leur longueur (sachant que les éléments de la même étoile ont la même longueur). Chaque liste est divisée en sous listes, chacune contient des ondes planes dont les vecteurs d'ondes ont la même longueur. Ensuite, chaque sous liste est divisée en listes des ondes planes reliées par la symétrie. Ceci forme les étoiles ϕ_s . Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations du groupe spatial.

$$\{R/t\}r = Rr + t \quad (\text{III-57})$$

Donc

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} \exp[-iR.Gt] \quad (\text{III-58})$$

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

III-5.2. La construction des harmoniques du réseau

Les harmoniques du réseau K_v sont les harmoniques sphériques symétriques utilisées pour la représentation sphérique. Elles sont référencées au centre de la sphère en question, puisqu'elles sont construites en respectant la symétrie du site.

Les harmoniques du réseau s'expriment sous la forme :

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (\text{III-59})$$

R_α : est la position du centre de l'atome α .

Les coefficients $C_{v,m}^\alpha$ sont déterminés de telle sorte que les harmoniques sphériques soient réelles et invariantes sous les opérations de rotation correspondant au site considéré et qu'elles soient orthogonales.

Les K_v sont construites à partir de la matrice de rotation suivante :

$$D(R) = (-1)^{lp} D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{III-60})$$

α, β, γ : sont les angles d'Euler.

p : est le déterminant de R qui peut prendre l'une des deux valeurs ± 1 .

Notons que, l'harmonique du réseau $l=0$ est toujours présente, et elle possède un seul coefficient. Ceci est avantageux car la composante sphérique qu'elle représente peut être calculée séparément autant que la densité de charge et le potentiel est presque sphérique au voisinage du noyau (à l'intérieur des sphères), les composantes avec $l \neq 0$ peuvent être négligées.

Les éléments de matrice D sont donnés par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(B) e^{-im'\alpha} \quad (\text{III-61})$$

avec :

$$d_{mm'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!]^{1/2}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!(t+m'-m)!} [\cos \frac{B}{2}]^a [\sin \frac{B}{2}]^b \quad (\text{III-62})$$

où

$$a = 2l + m - m' - 2t \text{ et } b = 2t + m' - m$$

La sommation sur t 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 sphériques réelles et la sommation sur tous les R

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum_R i[D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (\text{III-63})$$

Les C_m^M sont les coefficients de *Gramm-Schmidt* orthogonalisés, et ceux qui ont une norme nulle sont écartés, et les coefficients restants sont exactement les C_v , où v 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 , la même que celle des fonctions d'ondes. Pour une présentation exacte il faut utiliser un nombre suffisant d'harmoniques sphériques et une maille radiale suffisamment dense. Pratiquement, on utilise la maille logarithmique.

$$r_{i+1} = r_i e^{\delta x} = r_i e^{\delta x} \quad (\text{III-64})$$

avec le dernier point de maille $r_{im} = R_\alpha$. Un degré élevé de convergence est atteint avec $\delta x \approx 0.03$. L'utilisation de cette maille est particulièrement pratique pour l'intégration des équations différentielles.

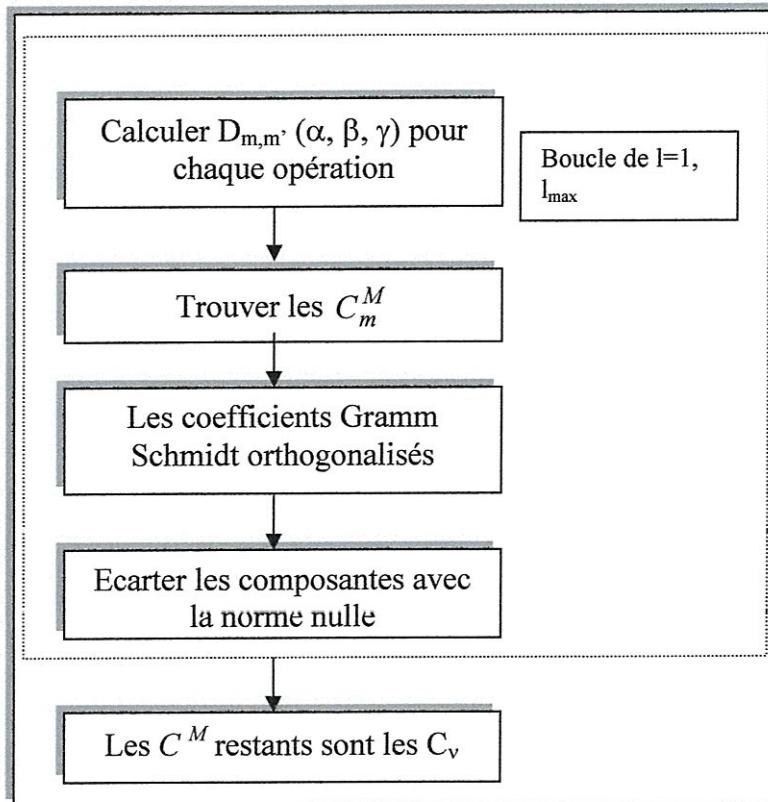


Figure III-2 : La construction des harmoniques du réseau.

III-5.3. Le potentiel coulombien

Le terme coulombien est la somme du potentiel de *Hartree* et du potentiel nucléaire. $V_C(r)$ est déterminé par l'équation de *Poisson* à partir de la densité de charge $\rho(r)$.

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III-65})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de Pseudo-charge [7], basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue, elle varie lentement dans la région interstitielle par contre sa variation est rapide dans la région sphérique.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi pôle de la charge à 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*

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{III-66})$$

Les ondes planes e^{iGr} sont exprimées en termes des fonctions de *Bessel* j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III-67})$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G| |r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{III-68})$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α est la position de la sphère α et R_α est son rayon.

$$V_C(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{III-69})$$

Le potentiel interstitiel V_{pw} est donné par :

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{pw}(r) K_{\nu}(r) \quad (\text{III-70})$$

Soit :

$$K_{\nu}(r) = \sum_m C_{\nu m} Y_{lm}(r) \quad (\text{III-71})$$

$K_{\nu}(r)$, sont les harmoniques sphériques symétriques (les harmoniques du réseau).

Donc :

$$V_{\nu}^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{\nu m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{III-72})$$

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

$$V_{\nu}(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') + r' \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_{\nu}(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_{\nu}(r') \right\} \quad (\text{III-73})$$

Où les $\rho_{\nu}(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

III-5.4. Le potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'équation de *Kohn-Sham* le potentiel effectif V_{eff} contient le terme du potentiel d'échange et corrélation. Au contraire du terme de coulomb ce terme va être calculé dans l'espace réel, puisqu'il est linéaire et diagonal dans cet espace.

Donc le problème revient à transformer la densité de charge dans l'espace réel, calculer le potentiel V_{eff} puis transformer à nouveau dans la représentation de LAPW. Cette procédure est illustrée dans la figure III-4.

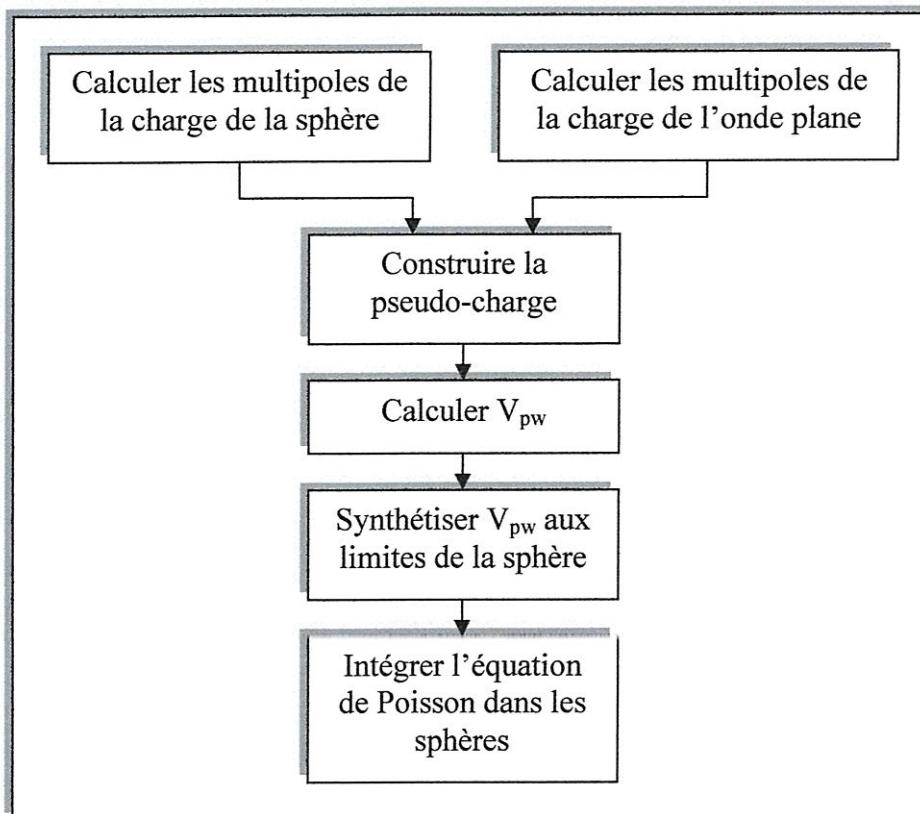


Figure III-3 : La résolution de l'équation de poisson par la méthode de pseudo-charge.

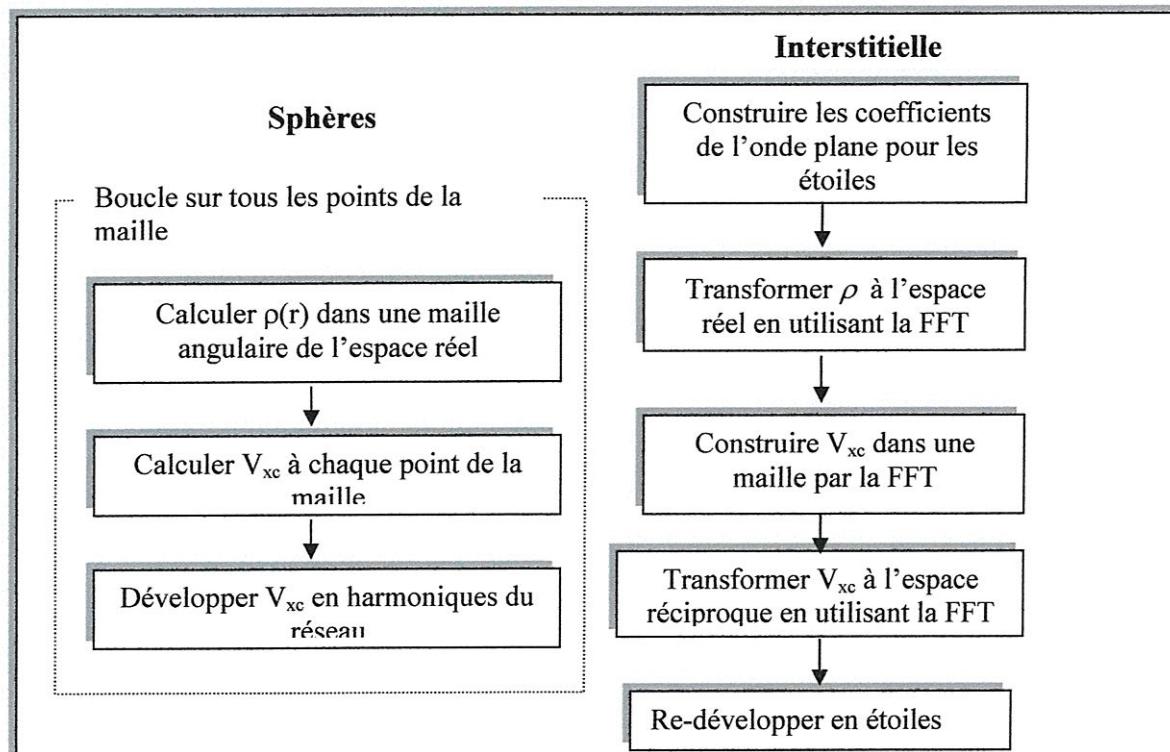


Figure III-4 : le potentiel d'échange et corrélation.

Chapitre IV

Résultats et discussions

III-6. Les équations variationnelles

Comme dans la méthode APW, la résolution des équations de *Kohn-Sham* se fait par la méthode variationnelle en utilisant la solution générale :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (\text{III-74})$$

qui satisfait à la fois aux conditions aux limites des cellules et aux conditions de liaison à la surface des sphères muffin-tin. La solution de l'équation :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (\text{III-75})$$

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

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{III-76})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{III-77})$$

où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G-G').r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{III-78})$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r \Theta(r) e^{-i(G+k).r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k).r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{III-79})$$

Dans l'expression de $S_{GG'}$, le premier terme correspond à la région interstitielle, et le deuxième terme correspond à la région sphérique.

Dans l'expression de $H_{GG'}$ le premier terme représente les régions interstitielles, T est 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 un potentiel non sphérique V^{NS} .

Pour profiter de l'opération de la symétrie d'inversion, on choisit l'origine de la maille primitive au centre d'inversion, cela simplifie beaucoup les calculs en rendant les matrices H et S des matrices réelles symétriques.

Donc en résumé on a trois termes qui contribuent aux éléments des matrices, des termes sphériques, interstitielles et non sphériques.

III-7. La structure du code de calcul Wien2k

La méthode des ondes plane augmentées et linéarisées (LAPW) est l'une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie

fonctionnelle de la densité. Cette méthode est implémentée dans le code de calcul Wien2k développé par Blaha et ses collaborateurs [9]. WIEN2k est écrit en Fortran 90 et exige le système d'exploitation LUNIX. Les tâches de ces différents programmes sont représentées sur la figure III-5. Le calcul se fait en trois étapes :

III-7.1. *L'initialisation*

Après que les deux dossiers d'entrée de base aient été créés (case.inst et case.struct), l'initialisation du calcul est faite par une série des programmes.

NN : calcul la distance entre les plus proches voisins jusqu'à une distance indiquée et aide aussi à déterminer les rayons atomiques de sphère muffin-tin

LSTART : donne les densités atomiques et détermine comment les orbitales sont traitées dans les calculs de structure de bande

SGROUP : calcul les groupes spatial et ponctuel pour la structure donnée.

SYMMETRY : génère à partir le dossier case.struct des opérations de symétrie de groupe spatial, détermine le groupe de ponctuel des différents emplacements atomiques, produire les expansions LM pour les harmoniques de réseau et les matrices locales de rotation

KGEN : génère une maille de K dans la zone de Brillouin.

DSTART : engendre une densité de départ pour le cycle de SCF par la superposition des densités atomiques produites dans le LSTART

III-7.2. *Le cycle auto-cohérent (SCF)*

Après que l'initialisation est établi, il faut lancer un cycle auto-cohérent « SCF ». Ceci est exécuté à travers un script, avec les options désirées. Le SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité calculée par DSTART

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir les vecteurs propres

LCORE : calcule la densité et les états du cœur.

III-7.3. *Le calcul des propriétés*

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

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre de réseau et le module de compressibilité.

LAPW5 : génère la densité de charge.

TETRA : détermine la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

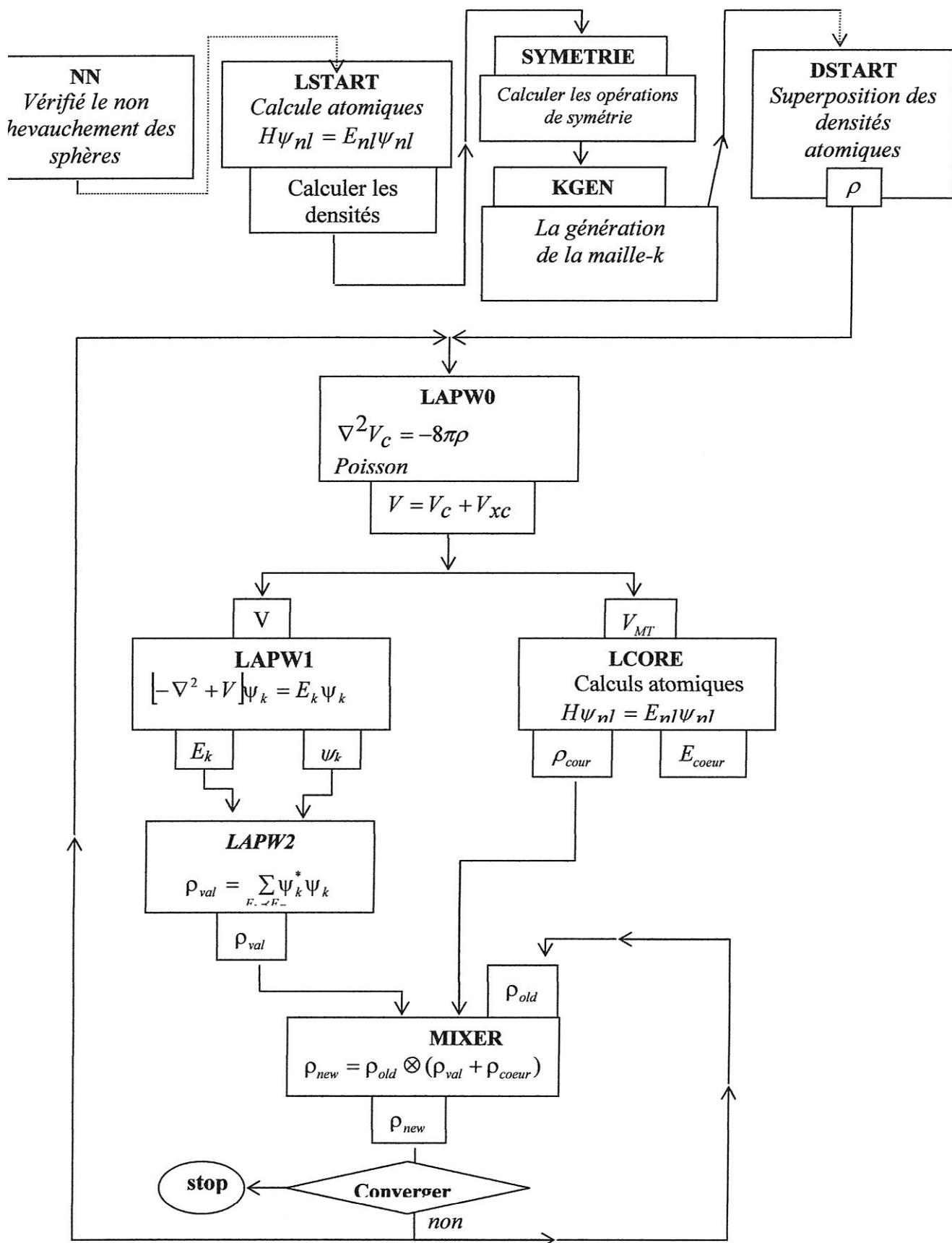


Figure III-5 : les programmes du code Wien2K

Référence :

1. *J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)*
2. *J. C. Slater, Advances in quantum Chemistry 1, 35 (1964).*
3. *J. C. Slater, Methods of computational Physics, Vol. 8, B. Alder, S Frenbach and Rotenberg, eds (Academic, New York, 1968).*
4. *O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).*
5. *D. Singh, "Planes waves, pseudopotentials and the LAPW method", Kluwer Academic Publishers (1994).*
6. *P. Novak, "calculation of spin-orbit coupling", Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 praha 6, Gzech Republique.*
7. *Elhaj Hassan. Fouad. Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composites à base de bore et de cuivre, these de Doctorat Metz 2000.*
8. *T. L. Loucks, "The Augmented Plane Wave Method" (Benjamin, New York) (1967).*
9. *P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin, S. B. Trickey, compt. Phys. Commun, (WIEN2k c'est le mis à jour du code WIEN).*
10. *W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. B, 140, 1133 (1965).*
11. *Max Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler. P. Blaha, K. Schwarz, Computer Physics Communication 126, 294 (2000).*

IV-1. Détail de calcul

Dans ce travail, on a utilisé la méthode des onde planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [1], décrite dans le chapitre précédent, comme elle est implémentée dans le code WIEN2K [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est évalué en utilisant l'approximation de la densité locale de spin (LDA) paramétré par Perdew et Wang [3]. Dans cette méthode l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) non chevauchées séparées par une région intersticielle, dans ce contexte les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphère MT jusqu'à $L_{\max}=10$ et en série de Fourier dans la région intersticielle. Le paramètre $R_{MT}K_{\max}$ (R_{MT} est le plus petit des rayons MT et K_{\max} est le vecteur d'onde de coupure des ondes planes qui contrôle la taille des bases) est pris égal à 9. Les composés binaires GaAs et GaP se cristallisent dans la structure blende de zinc. Dans cette étude, les états Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$), As ($3d^{10} 4s^2 4p^3$) et P ($3s^2 3p^3$) sont traités comme des états de valence, et les rayons de muffin-tin sont 2.1 pour le Ga et le As et 2 pour le phosphore. Les électrons du cour et de ceux de valence sont traités respectivement d'une manière relativiste et semi-relativiste. L'intégration dans la zone de Brillouin est effectuée avec une maille de $8 \times 8 \times 8$ points k pour les binaires et $5 \times 5 \times 3$ points k pour les super-réseaux, qui correspond respectivement à 43 et 16 points k dans la zone irréductible de Brillouin.

Il est important d'indiquer que dans tout calcul ab initio, le choix de certains paramètres est crucial pour l'obtention des bons résultats. Dans le but de vérifier la convergence de nos calculs, premièrement on a calculé la variation de l'énergie totale pour les deux matériaux binaires GaAs et GaP en fonction de nombre de points (N_{kpt}) utilisé pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin. Les résultats obtenus avec les paramètres de réseaux expérimentaux

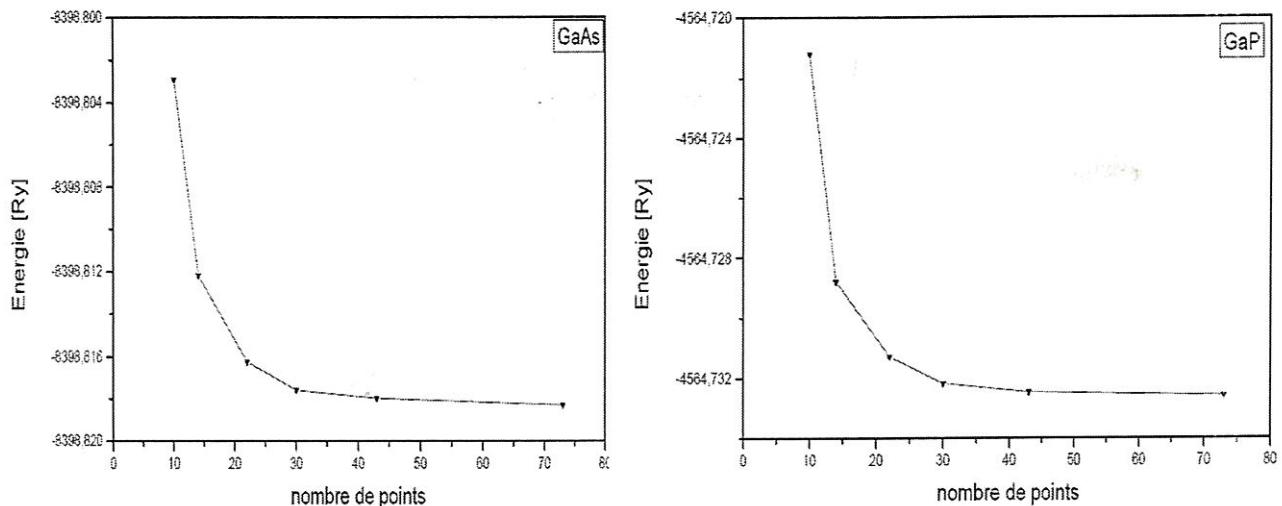


Figure IV-1: La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de point d'intégration, N_{kpt} , pour les composés GaAs et GaP.

sont montrés sur la figure IV-1. La variation de l'énergie totale est pratiquement négligeable lorsque $N_{kpt} \geq 43$. Deuxièmement, on a calculé l'énergie en fonction de $R_{MT}K_{max}$ (figure IV-2) avec le paramètre de réseau expérimental et $N_{kpt}=43$, la valeur de 9 a donné une bonne convergence. Tous les calculs auto-cohérents (self consistent) sont considérés d'être convergents quand la variation de l'énergie totale est à moins de 0.01 mRy.

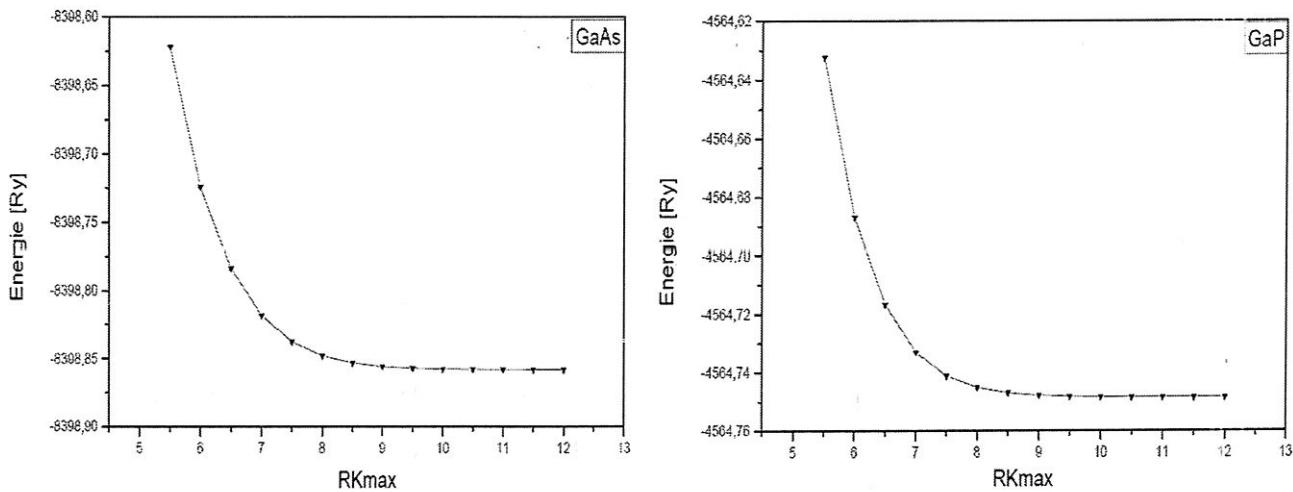


Figure IV-2: La variation de l'énergie totale en fonction de $RKmax$ pour les composés *GaAs* et *GaP*.

IV-2. Propriétés structurales

La première étape dans les méthodes de premiers principes est la détermination des propriétés statiques d'équilibre, à savoir le paramètre de réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' . Afin de les évaluer, on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre de réseau au voisinage de sa valeur expérimentale. Les courbes d'énergie totale en fonction de a sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghann [4], donnée par :

$$E(v) = \frac{Bv}{B'} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{B'} - 1 \right] + C^{st} \quad (\text{IV-1})$$

Où v_0 est le volume de la maille unitaire à l'état d'équilibre. Le paramètre de réseau à l'équilibre est donné par le minimum de $E_{tot}(a)$, tandis que B est déterminé à partir de la relation

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

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

$$E(\nu) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[\left(\frac{\nu_0}{\nu} \right)^{B'} - \nu_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (\nu - \nu_0) \quad (\text{IV-3})$$

où E_0 est l'énergie totale à l'équilibre.

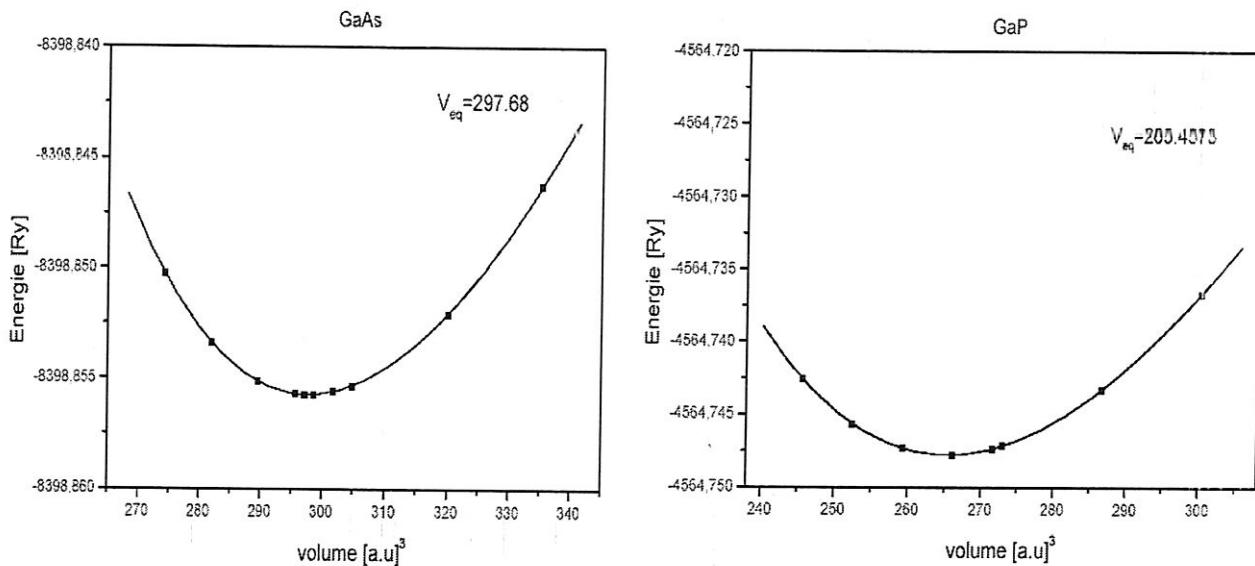


Figure IV-3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés GaAs et GaP.

Le volume est lié à la pression, P , par la relation suivante :

$$\nu = \nu_0 \left[1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{IV-4})$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille pour les composés GaAs et GaP dans la structure zinc blende est illustrée sur la figure IV-3. Les résultats numériques des propriétés structurales ainsi que ceux obtenus expérimentalement et d'autres résultats théoriques sont donnés dans le tableau IV-1. Le paramètre de réseau à l'équilibre calculé pour les composés GaAs et GaP est respectivement sous-estimé par rapport à celui déterminé expérimentalement de 0.81% et 0.91%. Mais, le module de compressibilité calculé est sous estimé pour le GaAs et surestimé pour le GaP par rapport à la valeur expérimentale. En général, on constate que nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales et les valeurs théoriques disponibles.

GaAs				GaP		
	Nos trav.	Expt.	Théo.	Nos trav.	Expt.	Théo.
a	5.607	5.653 [5]	5.57 [5] 5.51 [7]	5.398	5.451	5.34 [5]
			5.70 [6]			
B_0	74.28	74.8 [5]	74 [6] 85 [6]	90.25	88.7 [5]	89.7 [5]
			75.6 [8]		87.4 [10]	
B'	5.09		4 [8] 4.4 [9]	4.67	4.5 [10]	4.59 [8]

Tableau IV-1: Le paramètre de réseau, a , le module de compressibilité, B_0 , et sa dérivée B' pour les deux composés GaAs et GaP.

IV-3. Les propriétés élastiques

Les constantes élastiques des composés binaires entrent dans la détermination des paramètres de maille élémentaire tétragonale utilisée pour l'étude du super-réseau (GaAs)/(GaP) déformé. Comme il est bien connu que le tenseur élastique d'un cristal cubique a seulement trois constantes élastiques c_{11} , c_{12} et c_{44} . Par conséquent, un ensemble de trois équations est nécessaire pour les calculer. Leur détermination exige la connaissance de la courbe d'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Dans ce travail, nous adaptons la même procédure que celle utilisée par M. B. Kanoun et al. [11] et Kalarasse et Bennecer [12] :

- Les constantes élastiques c_{11} et c_{12} sont reliées au module de compression B et peuvent être calculées par l'équation d'état de Birch- Murnaghann [13].
- Une déformation tétragonale à volume conservatif pour calculer c_{11} - c_{12} .
- Une déformation rhomboédrique pour obtenir c_{44} .

GaAs			GaP		
	Nos trav.	Expt.	Théo.	Nos trav.	Expt.
C_{11}	130.17	118.8 [15]	123.0 [9]	127.39	141.2 [15]
C_{12}	47.24	53.2 [15]	54.8 [16]	71.94	62.5 [15]
C_{44}	90.62	59.4 [18]	59.9 [17]	94.5	70.5 [18]
B_0	74.88			90.42	

Tableau IV-2: Les constantes élastiques (en GPa) des composés binaires GaAs et GaP dans la structure blende de zinc et le module de compressibilité, B_0 .

Les constantes élastiques calculées sont données dans le tableau IV-2, dans lequel les valeurs expérimentales et d'autre résultats théoriques sont aussi reportés. Le module de compressibilité calculé à partir de l'expression $B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}$, est également montré dans ce tableau, ce dernier concorde bien avec celui déterminé à partir de l'équation d'état de Murnaghann. Ceci peut être une mesure de fiabilité pour nos calculs. Les constantes élastiques calculées satisfont les critères de stabilité mécanique pour un cristal cubique [14] ; $c_{11}-c_{12} > 0$, $c_{44} > 0$ et $B > 0$.

IV-4. Propriétés électroniques

Les calculs des structures de bandes pour les deux matériaux GaAs et GaP selon cinq lignes de haute symétrie incluant les points $W : \frac{2\pi}{a} \left(1, 0, \frac{1}{2}\right)$, $L : \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, $\Gamma : \frac{2\pi}{a} (0, 0, 0)$, $X : \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0)$ et $K : \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{2}, 0\right)$ dans la première zone de Brillouin ont été effectués en utilisant le paramètre de réseau d'équilibre.

Les figures IV-4 et IV-5 représentent respectivement les structures de bandes pour les deux composés étudiés. La densité d'états totale est montrée dans les figures IV-6. La plus basse bande de valence, au voisinage de 12 eV au dessous du niveau de Fermi, dérive de l'état s des anions As et P, comme il est clair des figures IV-7 et IV-8 donnant les densités partielles. Le prochain pic est du essentiellement aux états s du cation Ga. Le reste des bandes de valence est dominé par les états p des anions As et P, avec une petite contribution des états p du cation Ga. Les bandes de valence possèdent une dispersion maximale au voisinage du point Γ , et leurs largeurs sont respectivement égales à 13.08 eV et 12.77 eV pour le GaAs et GaP. Continuant en énergie croissante, il est clair que les deux matériaux sont des semi-conducteurs. Les bandes de conduction sont constituées d'un mélange des états s, p et d et la contribution de l'état s des cations Ga est grande dans les plus basses bandes.

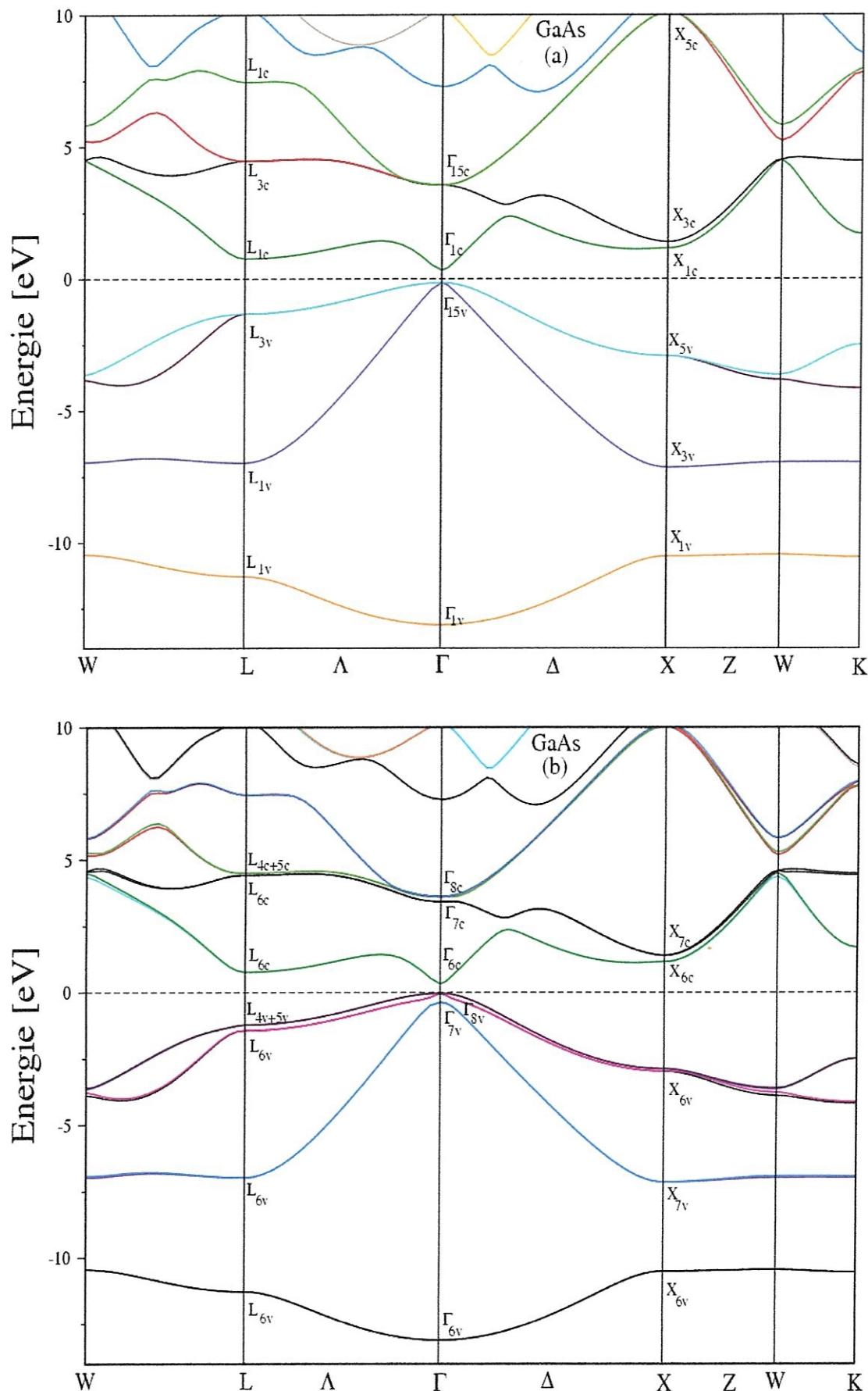


Figure IV-4: La structure de bande de composé GaAs : (a) sans spin orbite (b) avec spin orbite.

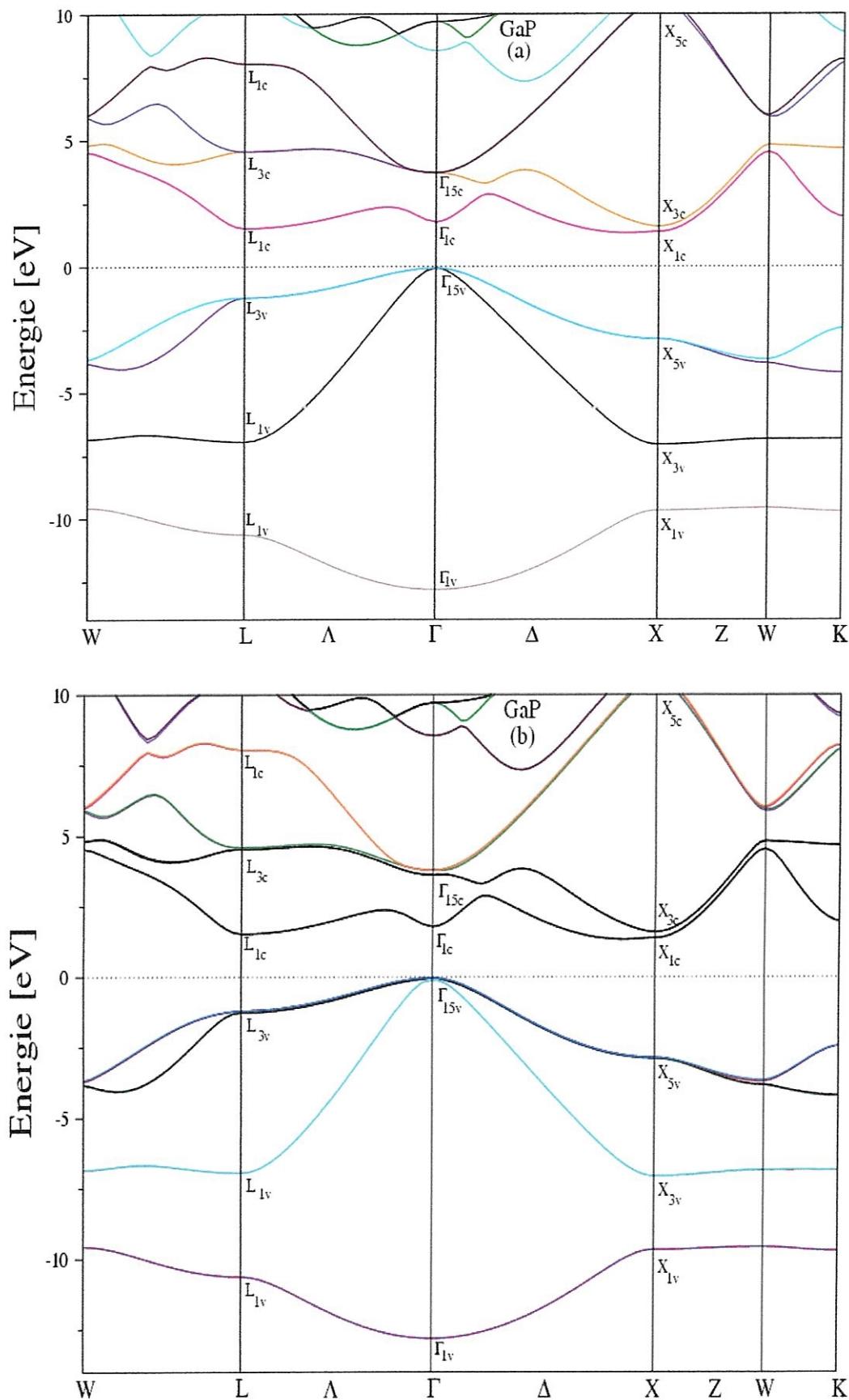


Figure IV-5: La même chose que dans la figure V-4, mais pour le composé GaP

L'introduction de l'interaction spin orbite lève la dégénérescence de certains états. Au centre de la première zone de Brillouin, la valeur de l'énergie du splitting, Δ_{so} , nommée bande split-off est positive et elle est petite pour le GaP (tableau IV-4). Finalement, des valeurs énergétiques caractérisant les structures de bandes obtenues dans cette étude sont comparées avec celles obtenues expérimentalement et par d'autres méthodes dans les tableaux IV-3 et IV-4. Le maximum de la bande de valence apparaît au point Γ pour les deux matériaux, par contre le minimum de la bande de conduction est au point Γ pour le GaAs (gap direct) et au point X pour le GaP (gap indirect). La sous-estimation du gap est due à la LDA [19].

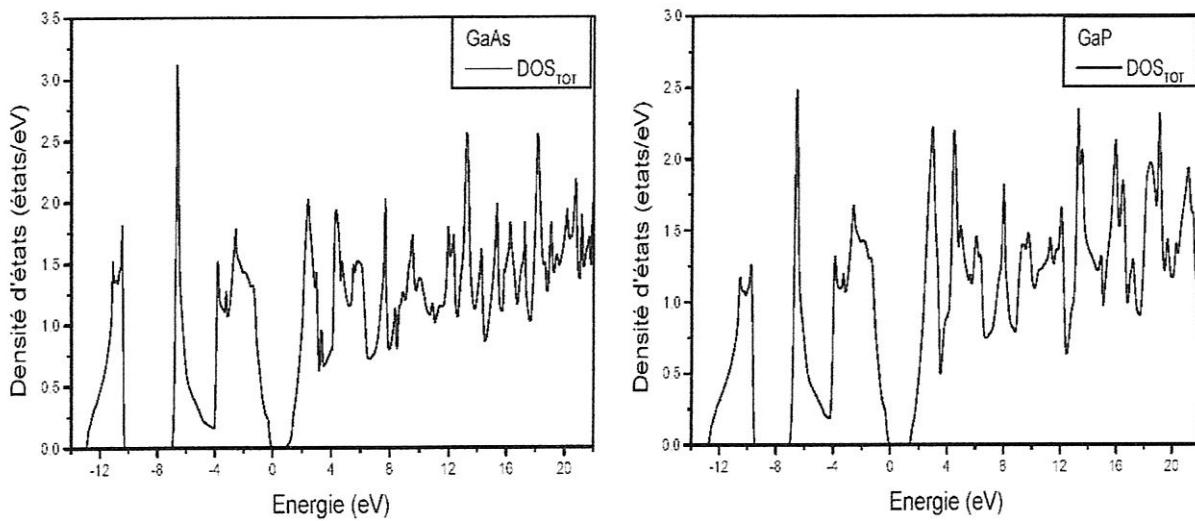


Figure IV-6: Densité d'états totale du composé GaAs et GaP dans la structure zinc blende.

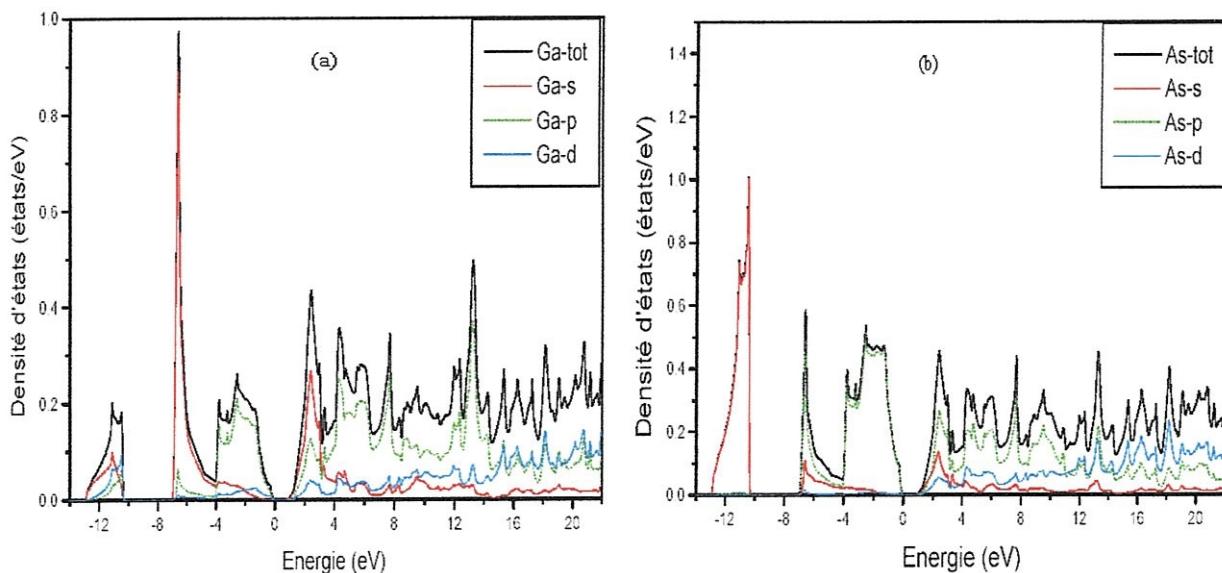


Figure IV-7: Densités d'états partielles du composé GaAs : (a) Ga et (b) As

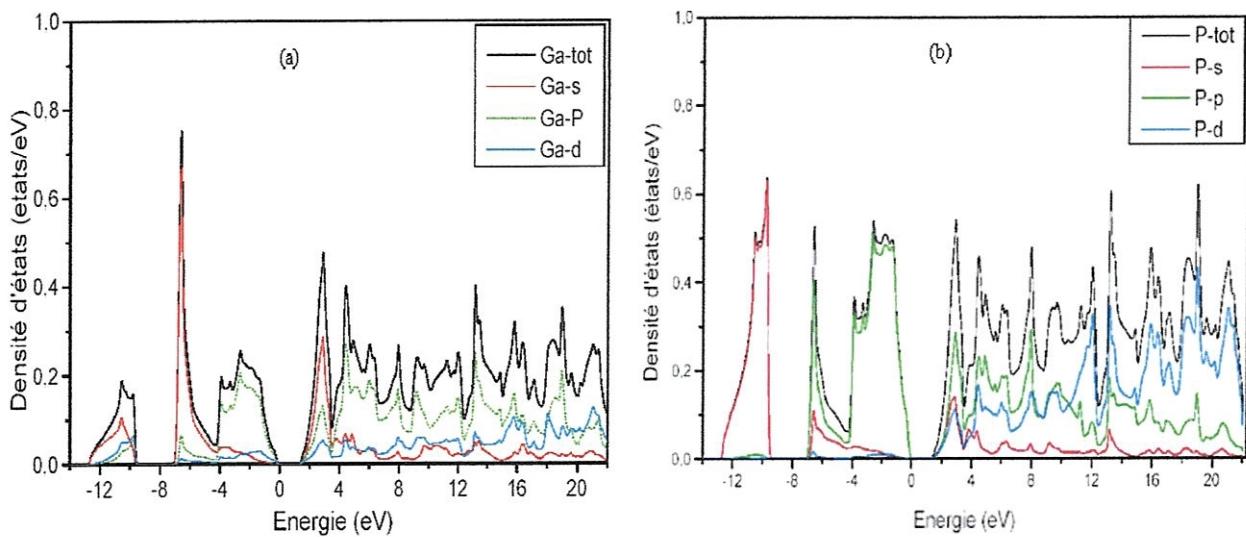


Figure IV-8: La même chose que dans la figure V-7, mais pour le GaP

GaAs					
	Nos trav.	Expt.	Théo.		
		[5]	[5]	[20]	
Γ_{1v}	-13.07	-13.1	-12.33	-13.09	
Γ_{1c}	0.34	1.85	1.30	-1.16	
L_{1v}	-11.23	-11.24	-10.64	11.28	
X_{1v}	-10.47	-10.75	-9.88	10.48	
X_{3v}	-7.10	-6.70	-6.62	-7.04	
X_{5v}	-2.92	-2.8	-2.61	-2.83	
X_{1c}	1.11	2.18	1.51	-1.29	
L_{1v}	-6.93	6.70	6.46	-6.52	
L_{3v}	-1.39	1.30	1.11	-1.19	
L_{1c}	0.72	1.85	1.3	1.25	
Gap d'énergie :					
Direct	0.34	1.52 [20]	1.21 [20]	0.25 [21]	
Δ_{SO}	0.34		0.34 [22]		
La largeur de la bande de valence	13.07	13.1 [5]	12.33 [5]		

Tableau IV-3: Les valeurs des différents niveaux énergétiques (en eV) du composé GaAs

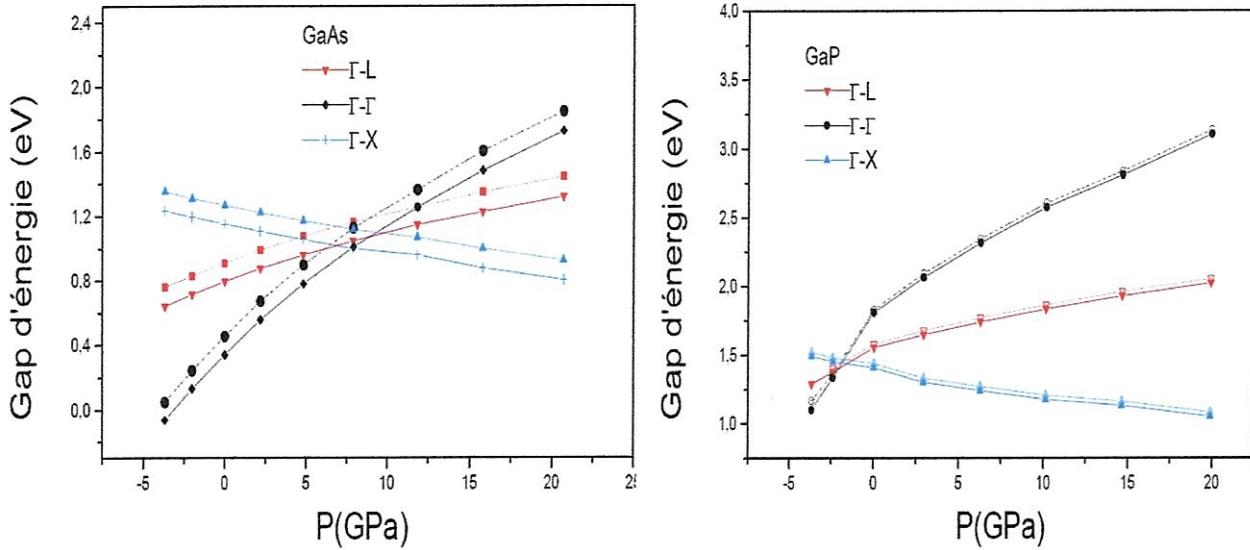
GaP			
	Nos trav.	Expt.	Théo.
		[20]	[20]
Γ_{1v}	-12.76	-13.2	12.37
Γ_{1c}	1.80		
L_{1v}	-10.58	10.6	-10.34
X_{1v}	-9.62	-9.6	-9.47
X_{3v}	-7.01	-6.9	-6.57
X_{5v}	-2.84	-2.7	-2.68
X_{1c}	1.41		
L_{1v}	-6.90	-6.9	-6.57
L_{3v}	-1.23	-1.2	1.11
L_{1c}	1.55		
<i>Gap d'énergie :</i>			
<i>Direct</i> ($\Gamma_{15v} - \Gamma_{1c}$)	1.8	2.77	2.05
<i>Indirect</i> ($\Gamma_{15v} - X_{1c}$)	1.41	2.38	1.8
Δ_{SO}	0.08		0.08 [22]
<i>La largeur de la bande de valence</i>	12.76	13.2	12.37

Tableau IV-4: La même chose que dans le tableau V-3, mais pour le GaP.

IV-5. L'effet de la pression hydrostatique sur les gaps

La structure de bande est très sensible à la pression. La variation des gaps d'énergies des deux composés GaAs et GaP avec et sans l'interaction spin-orbite est montrée sur la figure IV- 9. Le couplage spin-orbite réduit ces gaps. Les coefficients de pression sont donnés dans le tableau IV- 5. Les gaps d'énergie au point Γ et L augmentent, tandis que celui au point X diminue avec la pression. Ce comportement est en accord qualitatif avec l'expérience et les résultats théoriques disponibles [22]. Le gap direct du GaAs devient indirect au point X si la pression appliquée est supérieure à 79.4 GPa et cette valeur est proche à celle calculée par Christensen [23], en utilisant la méthode LMTO et sans faire de correction pour le gap qui est sous estimée par la LDA.

GaAs			GaP		
Nos trav.	Théo.	Expt.	Nos trav.	Théo.	Expt.
$a_p^{\Gamma-\Gamma}$	9.79	9.9 ^a	8.5-12.6 ^b	12.08	7.99 ^a
$a_p^{\Gamma-L}$	3.7	3.58 ^a		4.517	3.3 ^a
$a_p^{\Gamma-X}$	-2.0	-2.44 ^a		-2.56	-2.2 ^a

^a Réf. [22]^b valeur prise du Réf [22]**Tableau IV-5:** Les coefficients de pression en (meV/kbar) pour les gaps $\Gamma-\Gamma$, $\Gamma-L$ et $\Gamma-X$ **Figure IV-9:** La variation des gaps $\Gamma-\Gamma$, $\Gamma-L$ et $\Gamma-X$ en fonction de la pression avec l'interaction spin-orbite (ligne continue) et sans l'interaction spin-orbite (ligne en pointillée).

Le super-réseau $(\text{GaAs})_n/(\text{GaP})_n$ (001) se réalise d'un ordre alterné des couches des matériaux GaAs et GaP le long de la direction de croissance. Dans le mode libre de croissance (free standing mode), les couches sont déformées. Elles ont le même paramètre de réseau parallèle (a_{\parallel}) et deux différent paramètres de réseau perpendiculaire (a^{\perp}) à l'interface. La même valeur de a_{\parallel} pour les deux constituants indique que l'un des matériaux est soumis à une déformation de compression et l'autre à une dilatation. Alors par effet de poisson, il y a une compression ou une dilatation dans la direction perpendiculaire à l'interface.

IV-6. L'effet de la déformation bidimensionnelle

Avant de présenter nos résultats pour les super-réseaux nous commençons par exposer l'effet de la déformation bidimensionnelle sur les niveaux d'énergie au point Γ . La déformation modifie la structure de bande [24], et par conséquent a un effet sur la discontinuité des bandes (band offset). Dans les matériaux zinc blende le maximum de la bande de valence est au point Γ et il est dégénéré [25]. Lorsqu'on introduit l'interaction spin –orbite et la déformation, cet état s'éclate en trois niveaux ; trou lourd (HH), trou léger (LH) et split-off (SO). Ce dernier, qui est due au couplage spin-orbite, est séparé du plus bas niveau, HH ou LH, par une valeur d'énergie notée par Δ_{SO} [24]. Pour étudier l'effet de la déformation bidimensionnelle sur ces trois états, nous considérons une maille tétragonale, contenant 4 atomes, dont son paramètre de réseau a_{\parallel} varie de 5.39 Å (GaP zinc-blende) à 5.60 Å (GaAs zinc-blende). Cette variation de a_{\parallel} correspond à une compression pour le GaAs et une dilatation pour le GaP. Le paramètre de réseau a^{\perp} est calculé en utilisant les relations de la théorie macroscopique de l'élasticité (TME) qui sont données au chapitre I. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure IV-10.

L'énergie de référence est prise d'être le maximum de la bande de valence au point Γ dans la structure zinc-blende non déformé pour chaque matériau. Pour le GaAs, l'état HH se trouve au dessus de LH (une déformation compressive), par contre l'état LH se trouve au dessus de HH pour le GaP (déformation de dilatation). Ce résultat est consistent avec celui trouvée par Tit et al. [26] pour le ZnTe et CdTe. La différence maximale d'énergie HH et LH est respectivement de 0.16 eV et 0.38 eV pour le GaAs et GaP. Pour le GaAs le gap direct d'énergie varie de 0.34 eV à 0.54 eV. La valeur de Δ_{SO} est presque constante pour le GaP, mais elle augmente en diminuant la pression bidimensionnelle pour le GaAs.

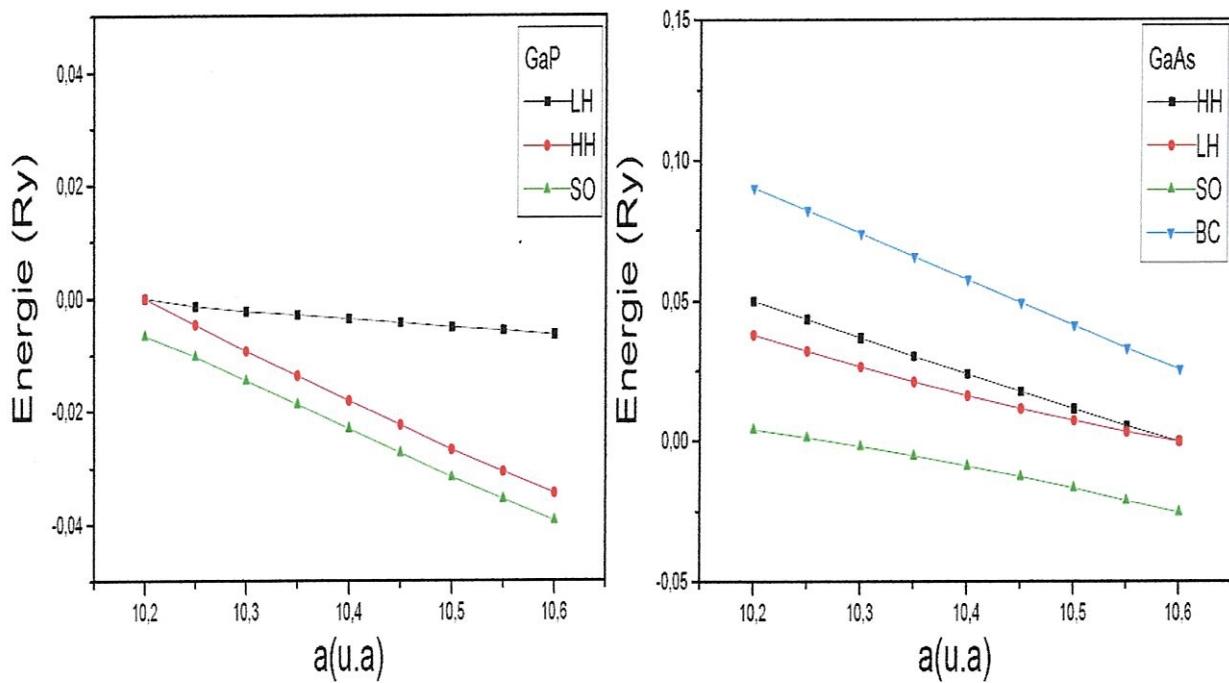


Figure IV-10: La variation d'énergie du minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence (HH, LH et SO) sous l'effet de la déformation bidimensionnelle ; L'énergie de référence est prise d'être le maximum de la bande de valence au point Γ dans la structure zinc-blende non déformé pour les deux composés.

IV-7. La structure cristalline

Pour les super-réseaux toutes les structures étudiées sont traitées dans des mailles tétragonales, dont les paramètres de réseau a_{\parallel} et a^{\perp} , déterminés à l'aide des expressions données au chapitre II, sont regroupés dans le tableau IV-6. La maille tétragonale ainsi que la zone de Brillouin du super-réseau (ZBS) correspondante sont montrées dans la figure IV-11. Si nous désignons par x et y les axes des ordonnées parallèles à l'interface et z l'axe perpendiculaire à cette dernière (direction de croissance), les vecteurs primitifs du super-réseau $(\text{GaAs})_n/(\text{GaP})_n$ (001) sont donnés par :

$$a_1 = \frac{a_{\parallel}}{2}(1,1,0),$$

$$a_2 = \frac{a_{\parallel}}{2}(-1,1,0)$$

$$a_3 = c(0,0,1)$$

où c est donné par :

$$c = \frac{n}{2}(a^{\perp}_{\text{GaAs}} + a^{\perp}_{\text{GaP}})$$

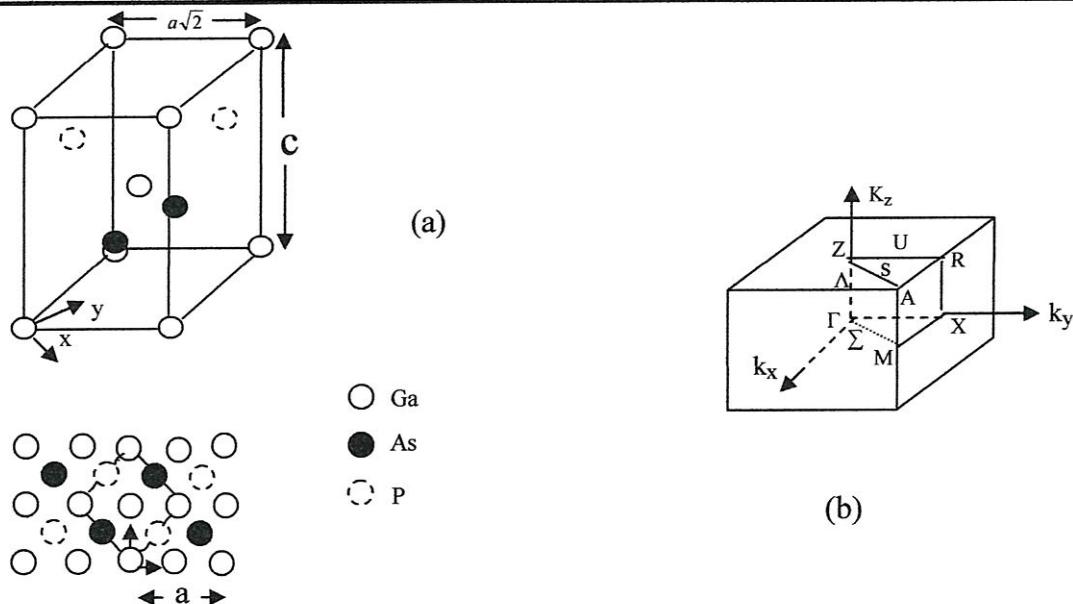


Figure IV-11: (a) Maille élémentaire du super-réseau (GaAs)₁/(GaP)₁. (b) sa zone de Brillouin.

Les points de haute symétrie dans la (ZBS) sont donnés dans le tableau V- 7. La minimisation de l'énergie totale en fonction du paramètre de la distorsion tétragonale ($\frac{a_{\perp}}{a_{\parallel}}$) pour les cas $n=1,2$ et 3 a donné des paramètres des réseaux très proches de ceux obtenus par la TME. Dans tous les calculs les positions atomiques sont relaxées jusqu'à les forces deviennent très petites (inférieure à 0.5 mRy /u.a.). Les nouvelles positions diffèrent de celles idéales occupées par les atomes avant la relaxation.

GaAs		GaP		(GaAs) ₁ /(GaP) ₁	
Nos trav.	Théo.	Nos trav.	Théo.	Nos trav.	Théo.
a_{\parallel}				5.515	5.51 [28]
a_{\perp}	5.674	5.69 [28]	5.267 [28]	5.32 [28]	5.4705
					5.50 [28]

Tableau IV-6: Les paramètres de réseau parallèle a_{\parallel} et perpendiculaire a_{\perp} à l'interface (en Å).

Point	location
Γ	$\frac{2\pi}{a_{\parallel}}(0,0,0)$
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	$\frac{2\pi}{a_{\parallel}}\left(\frac{1}{2},0,\frac{a_{\parallel}}{nc}\right)$

Tableau IV-7: Les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin du SR $(\text{GaAs})_n/(\text{GaP})_n$.

IV-8. Propriétés électroniques

IV-8.1. la structure de bande

Pour les super-réseaux déformés $(\text{GaAs})_n/(\text{GaP})_n$ (001) étudiés ici, la déformation est compressive pour le GaAs, tandis qu'elle est celle de dilatation pour le GaP ($a_{\text{GaAs}} < a_{\parallel} < a_{\text{GaP}}$). Les structures de bandes calculées avec et sans couplage spin-orbite pour n allant de 1 jusqu'à 7 sont montrées sur les figures IV-12 - IV-18 suivant les directions de haute symétrie liants les points Γ , Z , A , M , X , et R dans la ZBS. L'effet de l'interaction spin orbite et de la déformation sur les bandes de valence et celles de conduction au voisinage du centre de ZBS est montré dans la figure IV- 19 pour le cas $n=1$. Cette description est tout à fait générale et s'applique à tous les cas $n \leq 7$.

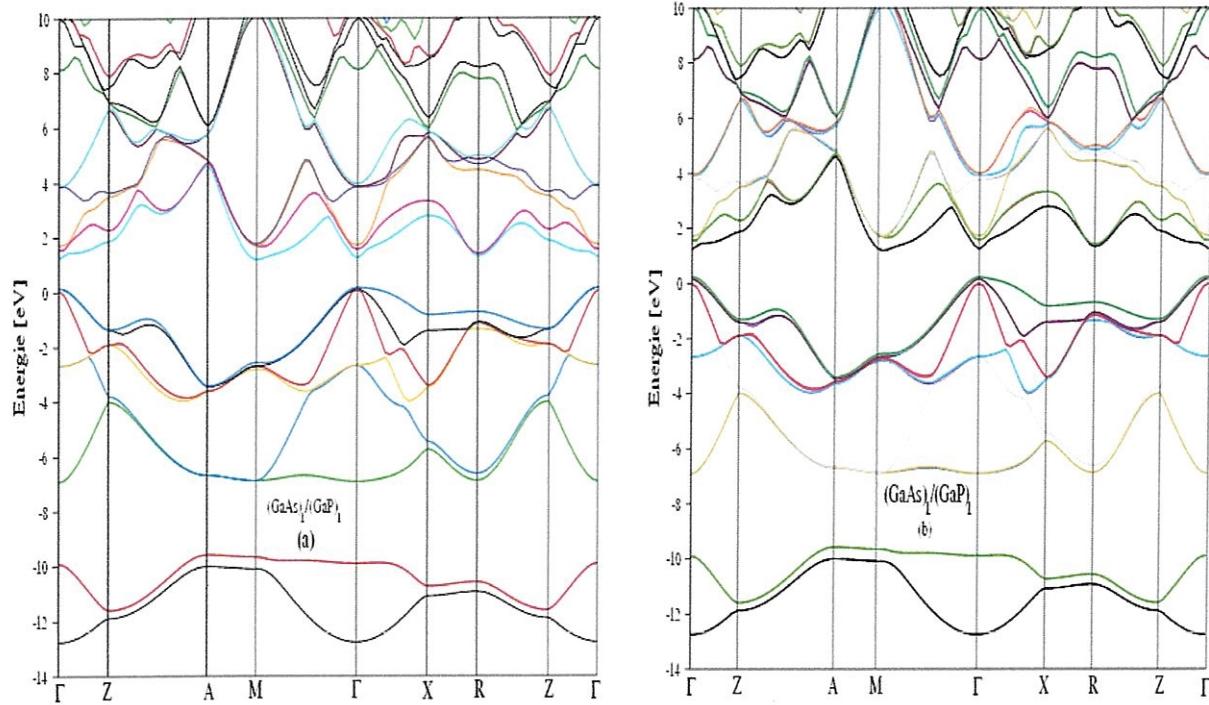


Figure IV-12: Structure de bande du super-réseau $n=1$: (a) sans couplage spin orbite et (b) avec couplage spin orbite.

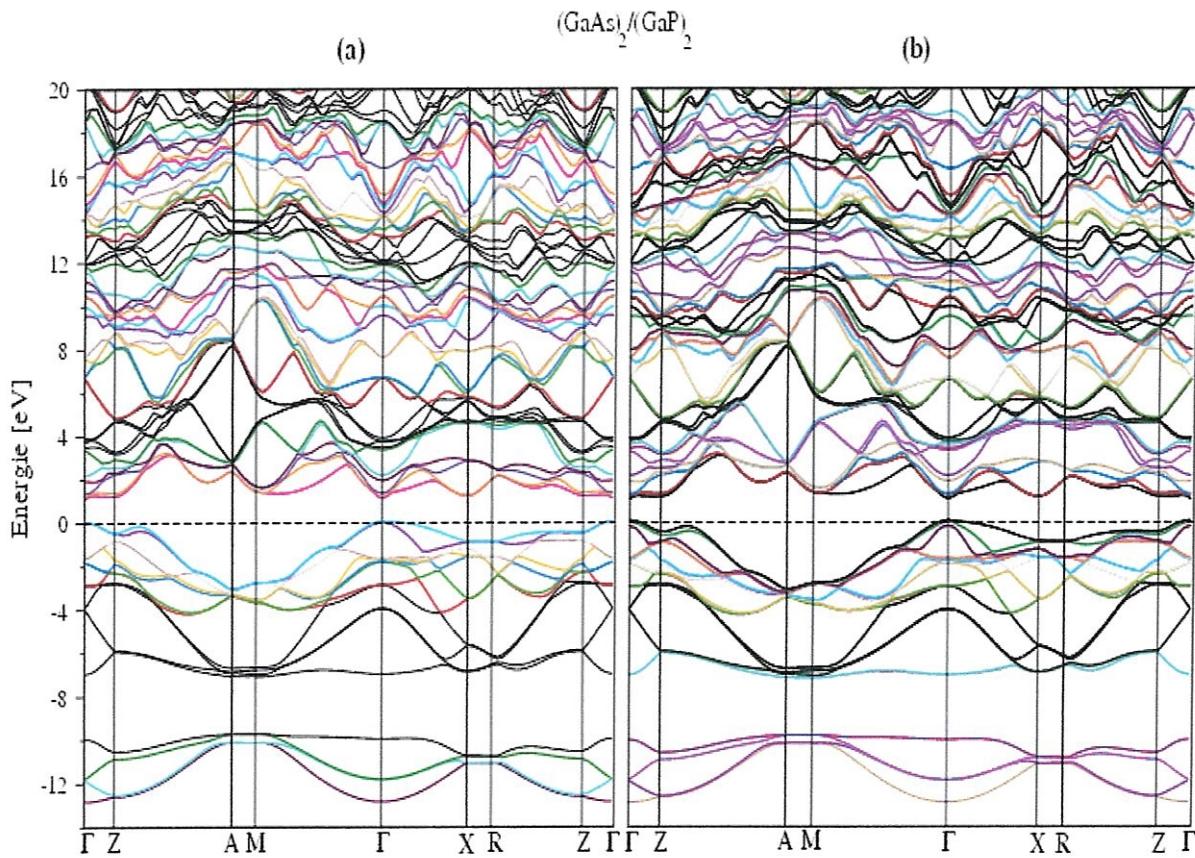


Figure IV-13: La même chose que dans la figure V-12, mais pour $n=2$

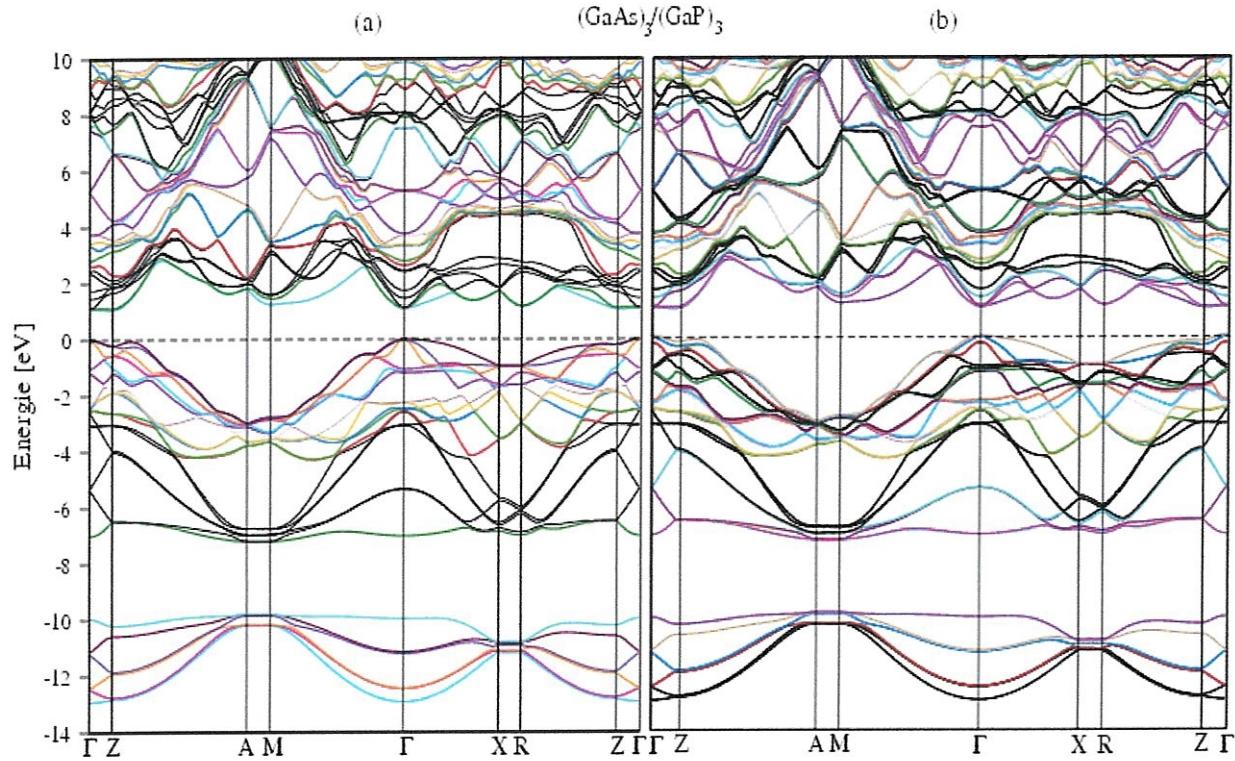


Figure IV-14: La même chose que dans la figure V-12, mais pour $n=3$

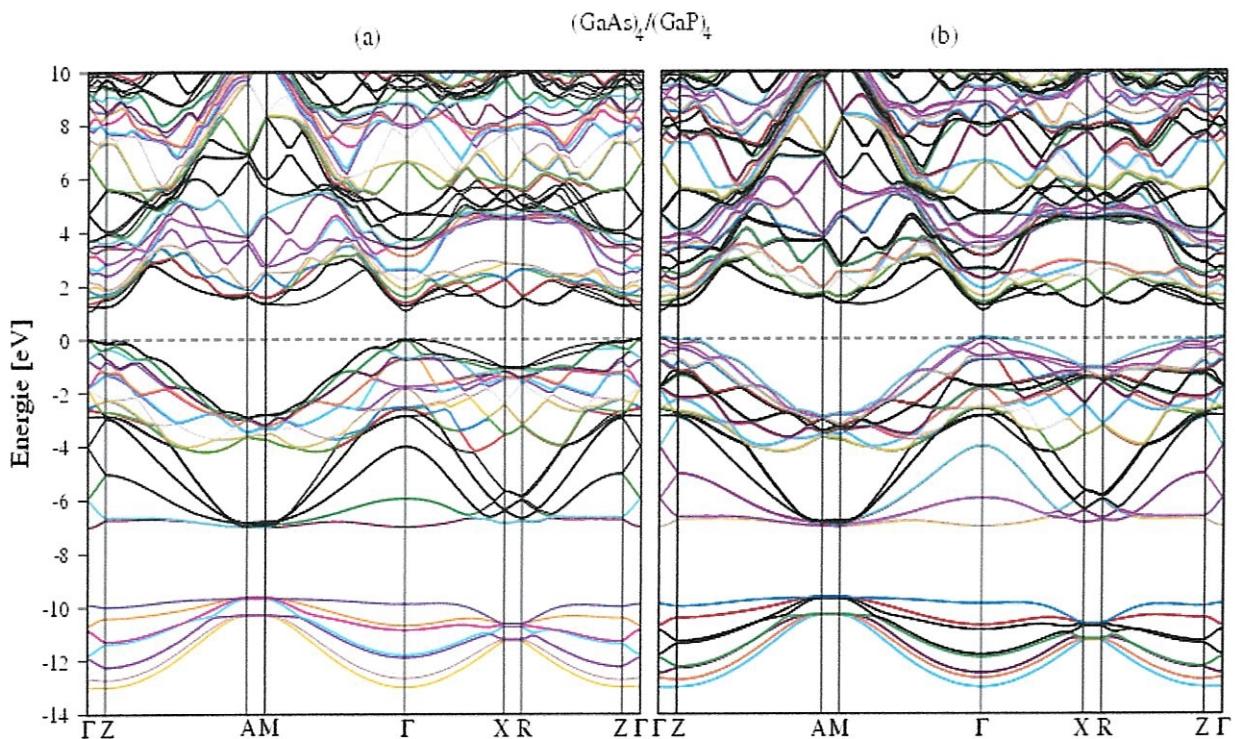


Figure IV-15: La même chose que dans la figure V-12, mais pour $n=4$

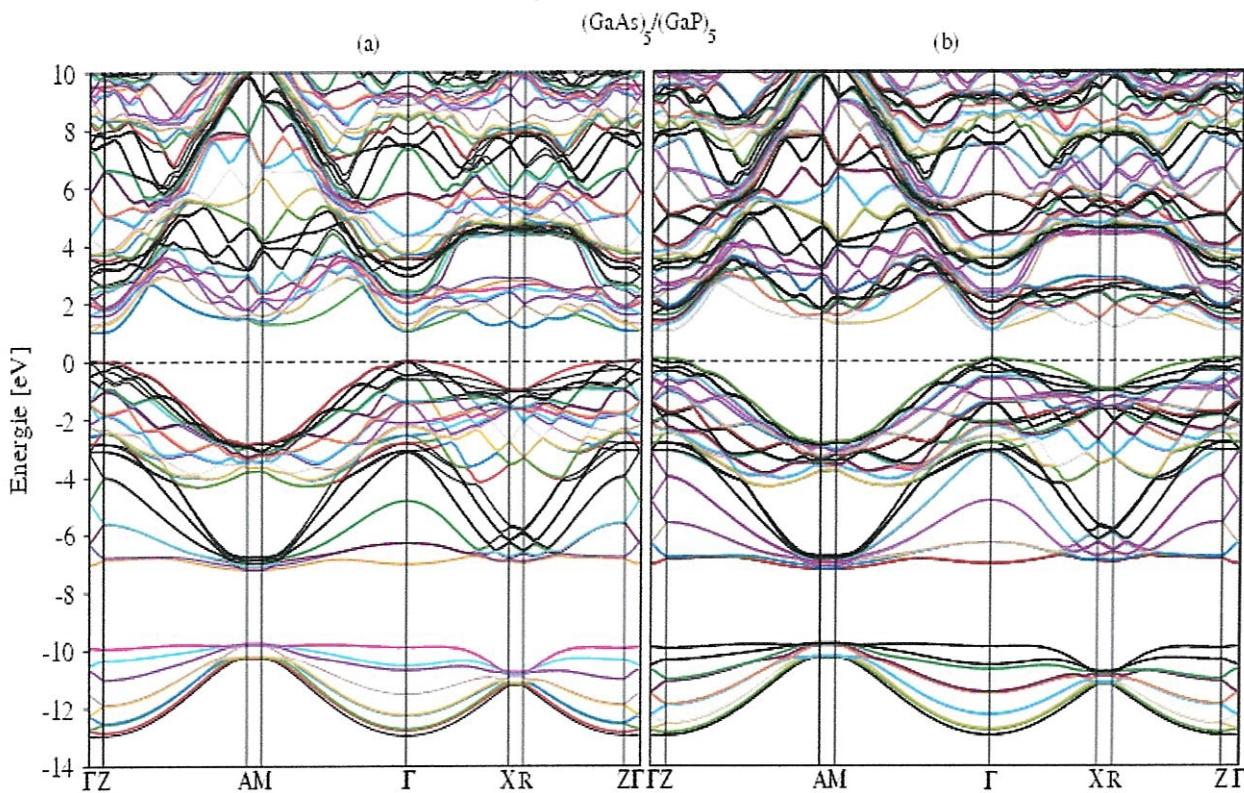


Figure IV-16: La même chose que dans la figure V-12, mais pour $n=5$

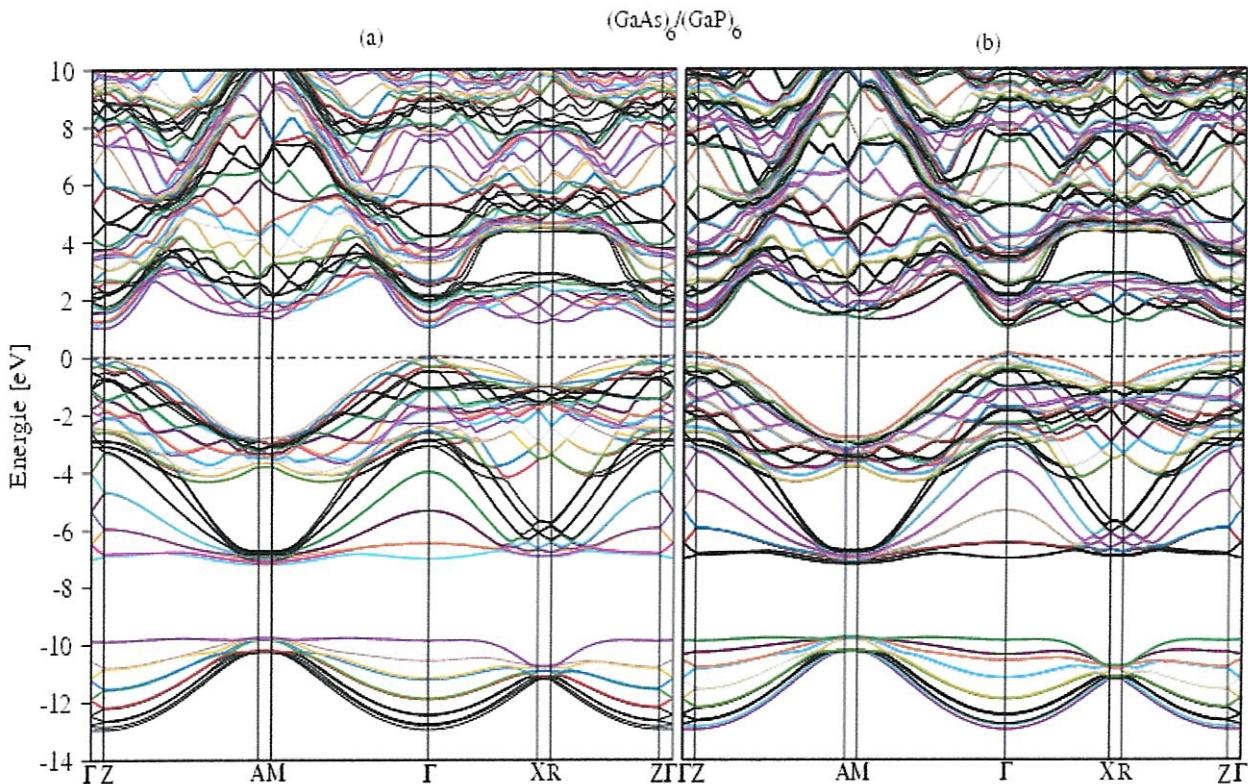


Figure IV-17: La même chose que dans la figure V-12, mais pour $n=6$

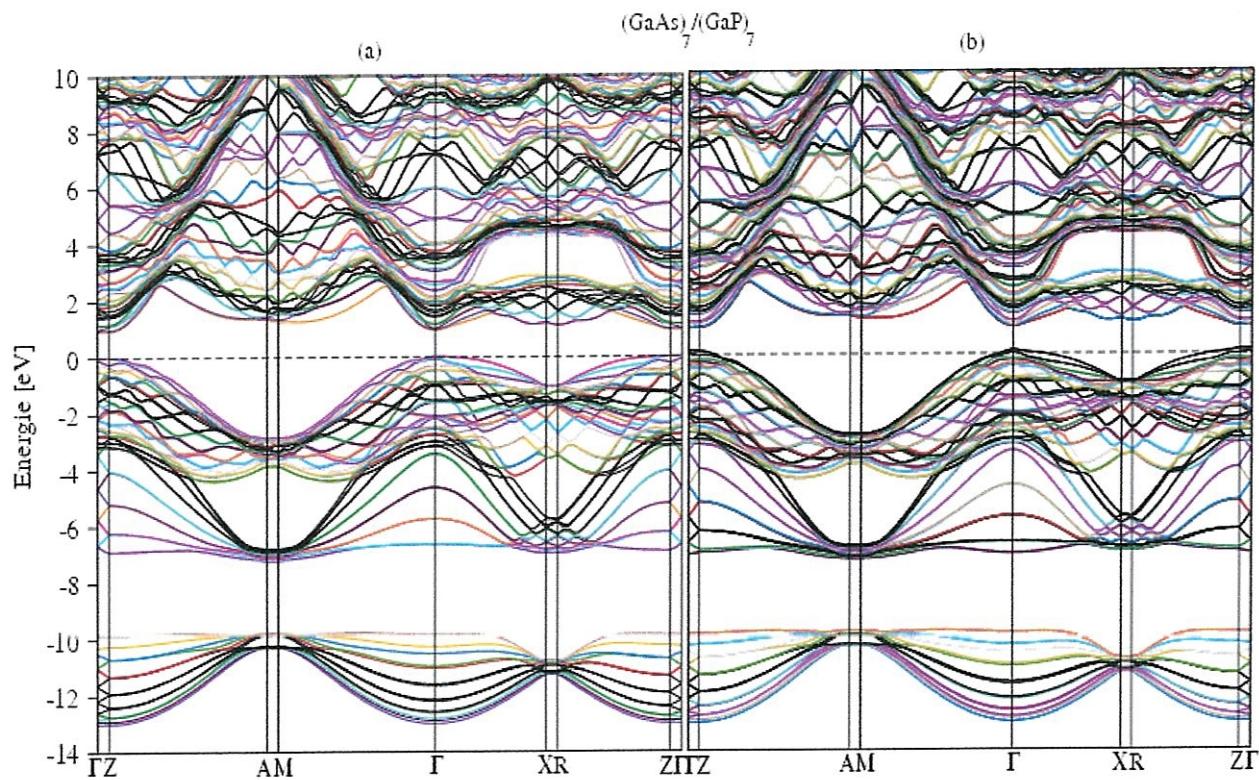


Figure IV-18: La même chose que dans la figure V-12, mais pour $n=7$

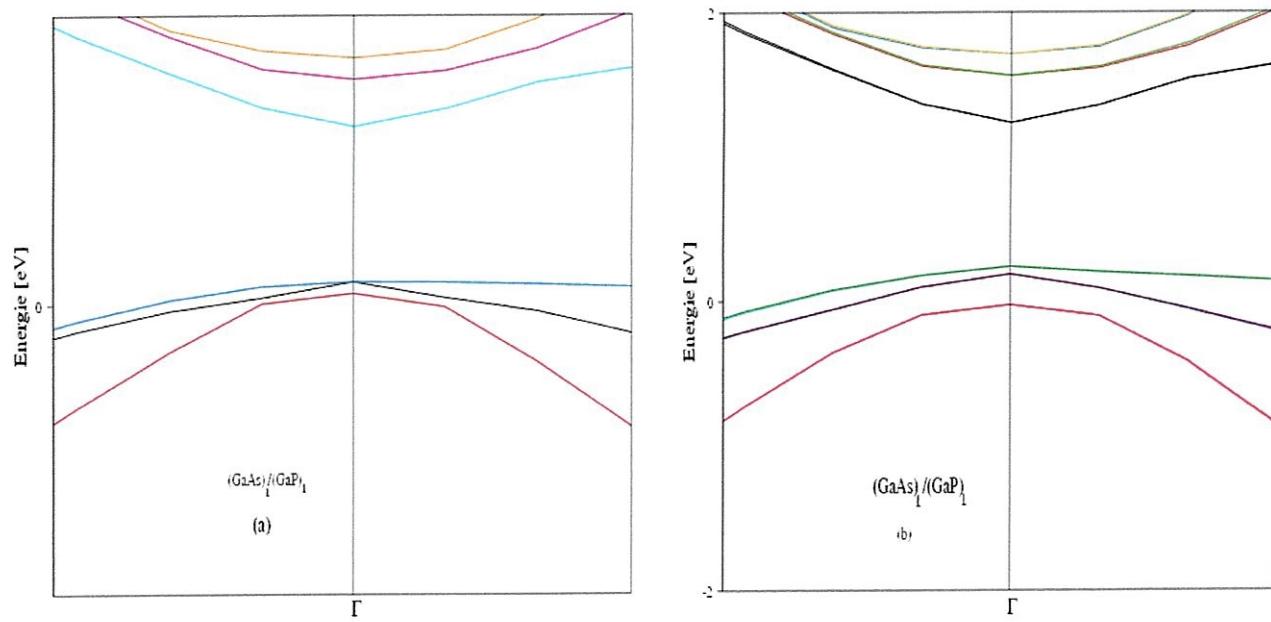


Figure IV-19: La structure de bande au voisinage du point Γ pour le super-réseau (1x1). (a) sans interaction spin-orbite, (b) avec l'interaction spin-orbite.

Quand l'épaisseur de la couche n augmente les caractéristiques des bandes de valence et de conduction changent. Figure IV- 20 montre la structure de bande suivant la direction Γ -Z (direction de croissance) pour les cas $n= 1, 4, 6$ et 7 . Il est clair de cette figure que les plus hautes (basses) bandes de valence (conduction) deviennent sans dispersion quand n augmente de 4 à 7 .

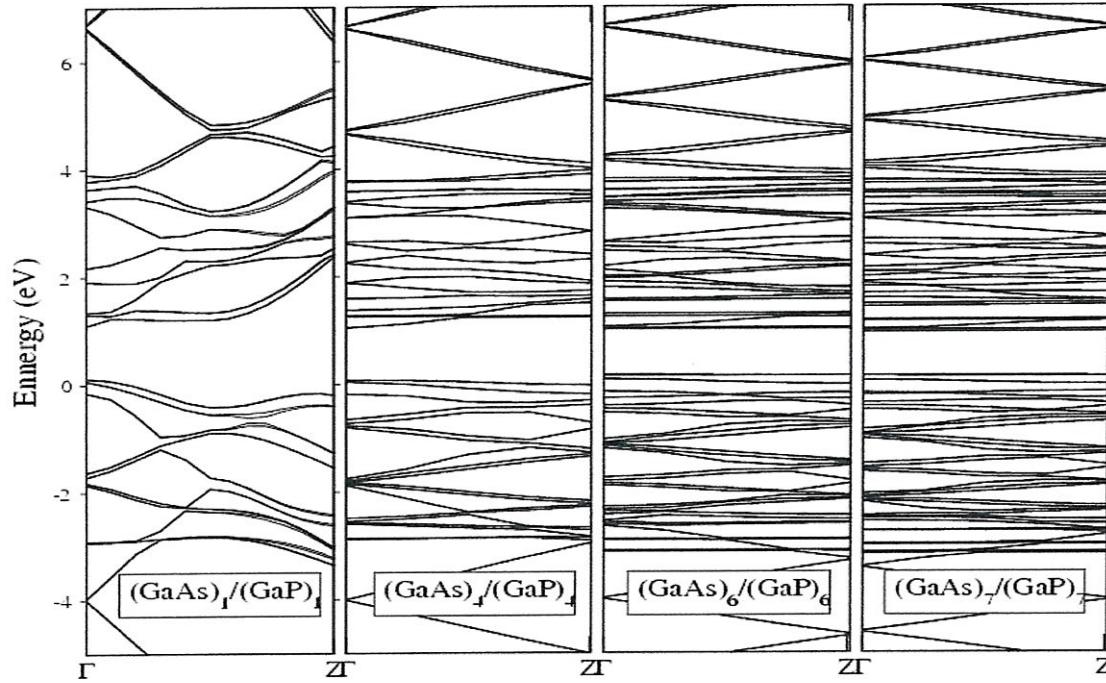


Figure IV-20: La structure de bande selon la direction Γ -Z pour le super-réseau $(GaAs)_n/(GaP)_n$ avec $n=1, 4, 6$ et 7 .

Les valeurs des gaps d'énergie calculées aux points Γ , M, X et Z sont illustrées dans la figure IV- 21 en fonction de la période n du super-réseau. Pour $n=1$, le gap est indirect et apparaît au point M. Ce résultat est consistent avec celui trouvé par Dandrea et Zunger [27] pour une monocouche de GaAs/GaP (001) avec la valeur de a_{\parallel} prise égale à la moyenne de a_{GaAs} et a_{GaP} , qui est proche de celle utilisée dans cette étude. Pour $n > 1$, le gap d'énergie est direct au point Γ . Il est important de noter que pour $n > 4$, la valeur de ce gap diminue avec n . On constate aussi qu'il y a une réduction de la zone de Brillouin de trois vers deux dimensions lorsque l'épaisseur des couches n augmente. Dans notre calcul, l'énergie du gap au point Z est égale à celle au point Γ pour $n \geq 5$.

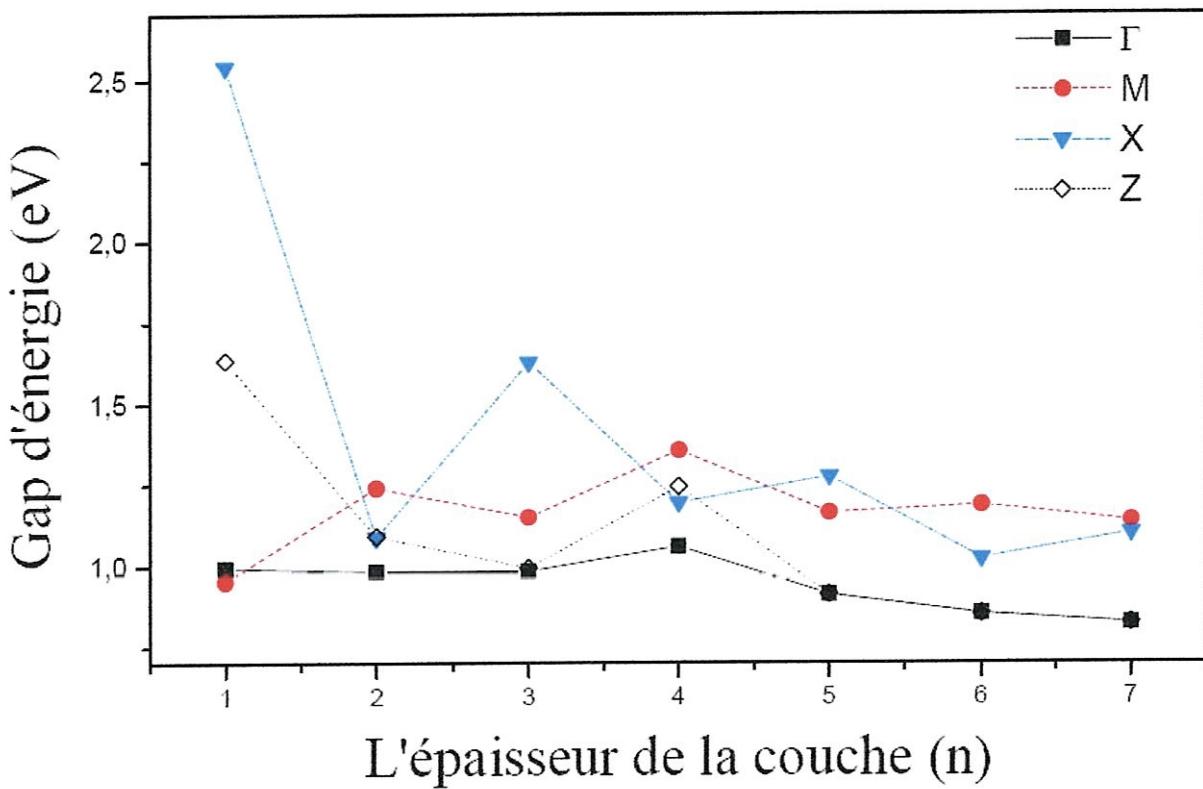


Figure IV-21: Les gaps d'énergies du super-réseau $(\text{GaAs})_n/(\text{GaP})_n$ en fonction du nombre de couche aux points de symétrie Γ , Z , M et X .

IV-8.2. Densité d'états

Les densités d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) pour le SR $(\text{GaAs})_1/(\text{GaP})_1$ sont montrées respectivement sur les figures IV-22 et IV-23. DOS contient trois parties séparées, les deux inférieures résultent de la bande de valence et la plus élevée de la bande de conduction. Les PDOS sont presque similaires aux densités partielles des massifs. La plus basse structure dans le DOS (-12.55 à -9.5 eV) vient des deux plus basses bandes de valence (figure IV-12). Sa largeur est de 3.05 eV, qui est grande comparée aux largeurs 2.8 eV et 2.79 eV pour le GaAs et GaP respectivement. Les états liés à cette partie du DOS sont beaucoup plus l'état s des anions As et P, la participation des cations est petite. La deuxième structure du DOS (-6.89 à -0.018 eV) vient des plus hautes bandes de valence. Elle est plus large (6.87 eV) que les parties analogues pour les composés binaires respectivement GaAs et GaP, 6.99 eV et 7.11 eV. On peut diviser cette partie en deux structures. Une structure étalée de -6.89 à -4 eV et qui contient un pic fortement prononcé situé approximativement à -6.7 eV due aux états s des cations. Une autre structure développée et étalée de -4 eV à -0.018 eV et qui contient un pic fortement développé et situé approximativement à 2 eV au-dessous du niveau de Fermi. Elle est due principalement aux états p des anions As et P, avec une contribution moyenne des états p des cations Ga. Le gap entre ces parties du DOS est de 2.61 eV comparé à 3.18 eV pour le GaAs et 2.89 eV pour GaP. La

largeur de la bande de valence totale est de 12.53 eV comparée à 12.35 eV pour le GaAs et 12.37 eV pour le GaP. La plus basse région de la bande de conduction est due à l'état s des anions As et P avec une participation moyenne des états p et les états s des cations Ga. Le reste des bandes de conduction est un mélange des états p des anions et des cations. Lorsque n augmente les DOS conservent la même structure que celle du super-réseau (1x1), mais le gap fondamental diminue et la largeur des bandes de valence augmente (figure IV-24).

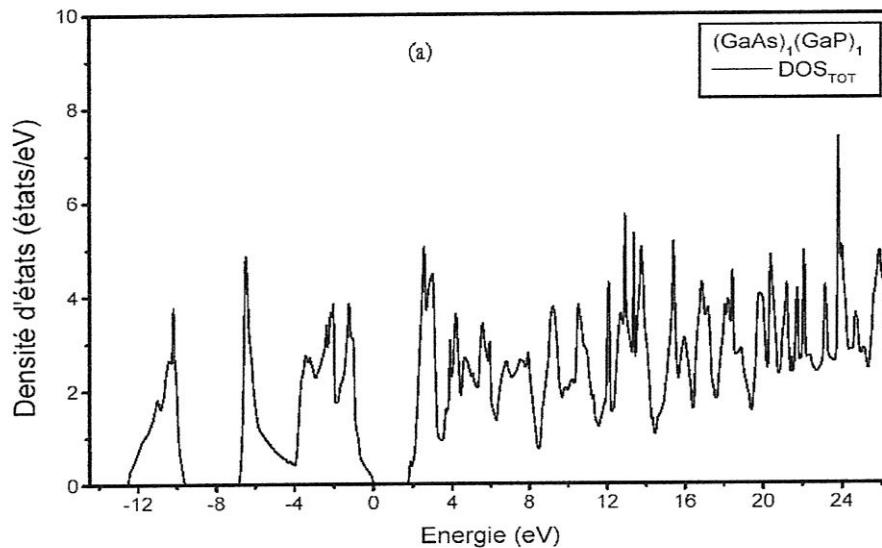


Figure IV-22: La densité des états totale pour le SR(1x1).

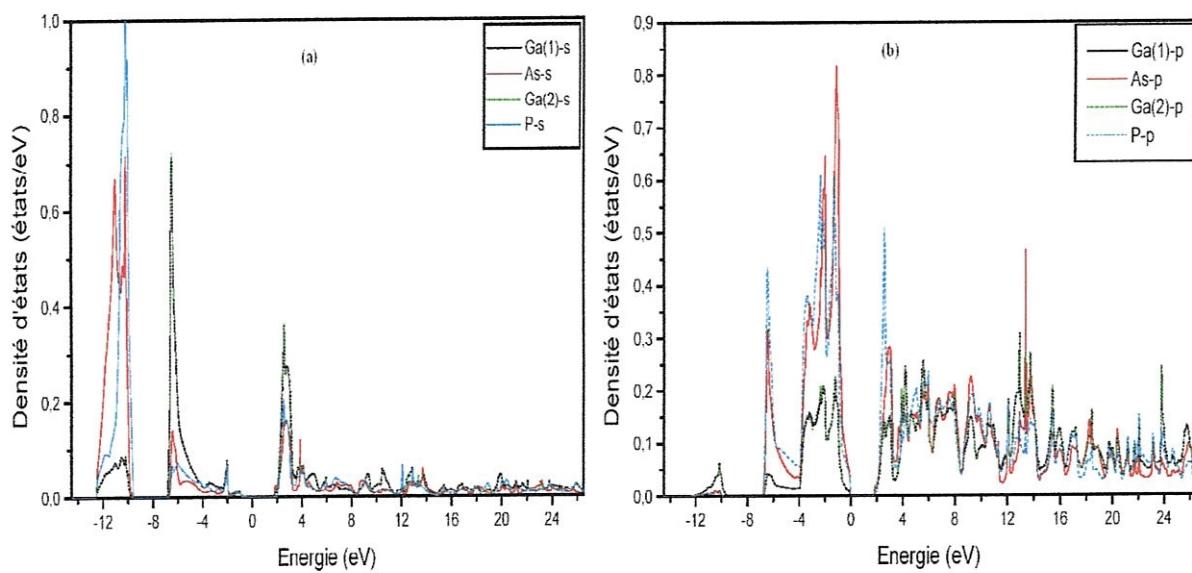


Figure IV-23: Les densités d'états partielles pour le SR(1x1) : (a) les états s et (b) les états p.

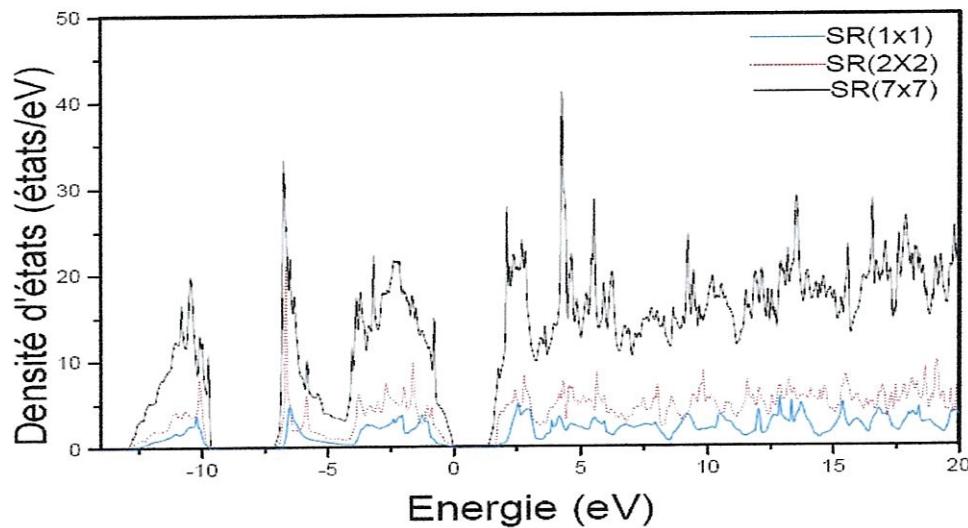


Figure IV-24: Les densités d'états totales des SR (1x1), (2x2) et (3x3).

Dans le but d'examiner la perturbation induite par l'interface dans les super-réseaux déformés, nous considérons le SR (5x5) (figure IV-25) et nous comparons les densités d'états partielles des atomes à l'interface et dans le massif (figure IV-26). Les déviations sont remarquables dans les états s du phosphore, où on observe l'apparition d'un extra pic. Pour les atomes As les PDOS sont semblables. Figures IV-27 montre les PDOS pour les atomes du Ga pour comparaison.

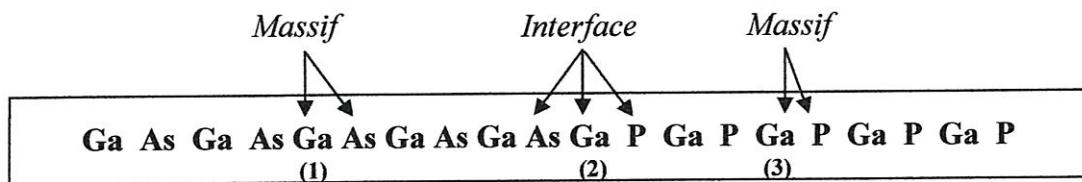


Figure IV-25: couches atomiques dans le SR (5x5).

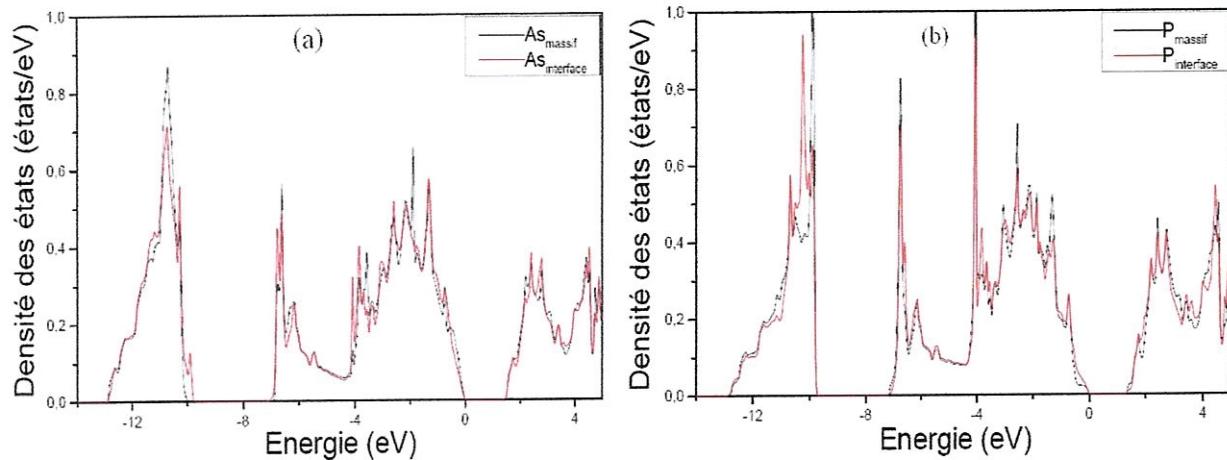


Figure IV-26: Comparaison des PDOS des atomes à l'interface et dans le massif du SR (5x5) :

(a) As et (b) P.

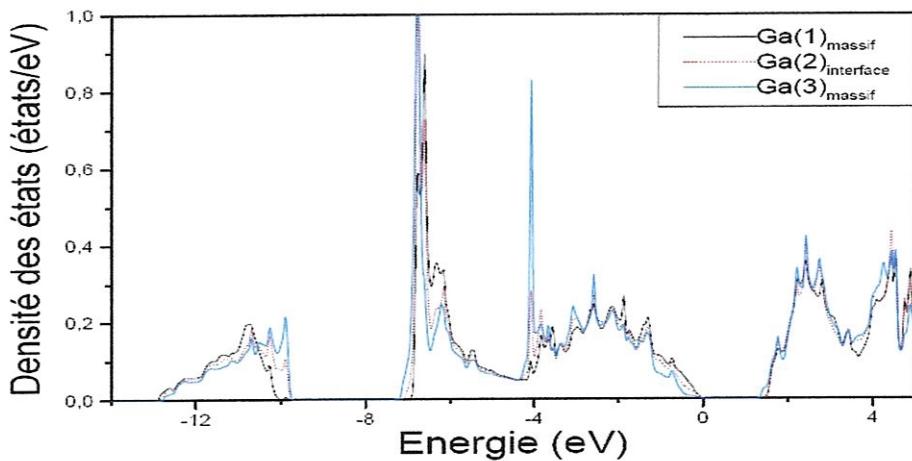


Figure IV-27: Comparaison des PDOS de l'atome du Ga dans le SR (5x5)

IV-8.3. La discontinuité de la bande de valence

Pour calculer la discontinuité de la bande de valence, ΔE_v , entre les deux composés GaAs et GaP dans le super-réseau $(\text{GaAs})_n/(\text{GaP})_n$, la méthode qui consiste à prendre les niveaux du cœur comme énergie de référence (décrise dans le chapitre II) [28,29] a été utilisé. Cette méthode est similaire à celle utilisée en spectroscopie de la photoémission. Il existe deux types de discontinuité de bande ; déformée (strained) et non déformée ou naturelle (natural). Pour la

première, la différence entre les énergies de liaison du niveau de cœur, $\Delta E_{v,C}^{\text{GaP}} - \Delta E_{v,C}^{\text{GaAs}}$ (figure IV-28), est calculée dans les composés massifs déformés, c'est-à-dire dans leur structure tétragonale. Pour la deuxième, elle est évaluée dans la structure zinc blende. Afin de montrer la convergence de notre calcul, les résultats obtenus pour différentes références d'énergie sont donnés dans le tableau IV-7. Sachant que la valeur prise pour ΔE_v est celle obtenue pour $n \geq 3$, la valeur calculée de 0.43 eV pour le cas déformé en prenant le niveau 1s du cation commun est en bon accord avec celles disponibles dans la littérature pour ce type de configuration (tableau IV-7).

	Anion		Cation			Theo.	Exp.
	1s	2s	1s	2s	3p		
(GaAs)₁ / (GaP)₁							
déformée	0.44	0.44	0.33	0.33	0.32		
naturelle	0.63	0.60	0.47	0.46	0.45		
(GaAs)₂ / (GaP)₂							
déformée	0.46	0.46	0.45	0.46	0.36		
naturelle	0.65	0.62	0.53	0.52	0.52		
(GaAs)₃ / (GaP)₃							
déformée	0.43	0.43	0.43	0.43	0.33	0.46 ^a , 0.44 ^b	
						0.44 ^c	
naturelle	0.61	0.60	0.52	0.51	0.50		0.60 ^d , 0.55 ^d , 0.43 ^d

Réf. [15], ^b Réf. [15], ^c Réf. [30]

valeur prise du Réf. [15]

Tableau IV-7: La discontinuité de la bande de valence déformée et naturelle (en eV) pour $n \leq 3$.

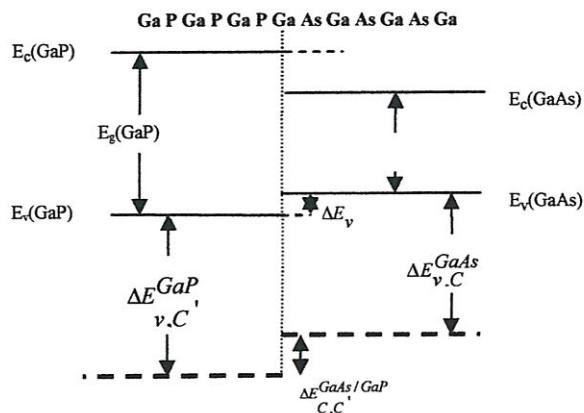


Figure IV-28: Le diagramme des niveaux d'énergie utilisés pour déterminer la discontinuité de la bande de valence.

Chapitre II

*Notions théoriques et
méthodes de calcul*

Référence :

1. O. K. Andersen, *Solid State commun.* 13, 133 (1973), *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
2. P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin, S. B. Trickey, *compt. Phys. Commun.* (WIEN2k c'est le mis à jour du code WIEN).
3. J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
4. F. D. Murnaghan, *Proc. Nath. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944).
5. S. Froyen, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, 28, 3258 (1983).
6. J. A. Majewski S. Birner, A. Trellakis, M. Sabathil, P Vogl, *Phys. stat. Sol* 8, 2003 20027 (2004).
7. V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* 46 2086 (1992).
8. S.-H. Wei, L. G. Ferriera, A. Zunger, *Phys. Rev.* 41 8240 (1989).
9. N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* 30 5753 (1985)
10. J. P. Itie, A. polian, C. J. Carillon *Phys. Rev. B*, 40 9709 (1989).
11. M. B. Kanoun, A. E. Merad, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Solid. State. Electron* 48, 1601 (2004).
12. F. Kalarasse, B. Bennecer, *J. Phys. Chem. Soli.* 67 846 (2006).
13. F. Birch, *J. Appl. Phys.* 9 279 (1938).
14. B. B. Karki, G. j. Ackland, J. Crain, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 8579 (1997).
15. S.H. Ke, R Z. Wang, Mei-chun Hei-chun Huang, *Phys. Rev. B*, 49, 10495 (1994).
16. K. Kim, P. R. C. Kent, A. Zunger *Phys. Rev. B*, 66, 045208-1-15 (2002).
17. K. A. EL-Rub, M.E. Flatte, H. Ehrenreich, *J. Appl. Phys.* 92, 3771 (2002).
18. P.Y. Yu, M. Cardona "fundamentals of semiconductors" Springer Verag Berlin Heidelberg, New York, 2nd Edition. pp 141.
19. L. J. Sham, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1888 (1983).
20. C. S. Wang, *Phys. Rev.* 24, 3393 (1981)
21. G. B. Bachelet et N. E. Christensen, *Phys. Rev.* 31, 879 (1985).
22. Su-Huai Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 60 5404 (1999).
23. N.E Christensen, *Phys. Rev.* 30, 5753 (1984)
24. C. Priester, G. Allan, M. Lannoo, *Phys. Rev. B*, 37 8519 (1988).
25. J. Y. Marzin, J. M. Gérard, P. Voisin and J. A. Brum, *Strained-Layer Superlattices: Physics, Semiconductors and Semimetals* Vol. 32 (Academic, San Diego, 1990), P. 66.
26. N. Tit, A. Al-Zarouni, *J. Phys. : Condens. Matter* 14 7835 (2002).

-
27. *R. G. Dandrea, A. Zunger Phys. Rev. B, 43, 8962 (1991).*
 28. *Su-Huai Wei, A. Zunger Appl. Phys. Lett. 72, 2011 (1998)*
 29. *Gus L. W. Hart, A. Zunger Phys. Rev. 62, 13522 (2000)*
 30. *M. Di Ventra, M. Peressi A. Baldereschi, Phys. Rev. B, 54, 5691 (1996).*

Partie I

Les matériaux binaires

<i>IV-5. L'effet de la pression hydrostatique sur les gaps</i>	53
<i>Partie II : Super-réseau</i>	
<i>IV-6. L'effet de la déformation bidimensionnelle</i>	55
<i>IV-7. La structure cristalline</i>	56
<i>IV-8. Propriétés électroniques</i>	58
<i>IV-8.1. la structure de bande</i>	58
<i>IV-8.2. Densité d'états</i>	64
<i>IV-8.3. La discontinuité de la bande de valence</i>	67
<i>Référence</i>	69

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
IV-1	<i>Le paramètre de réseau, a, le module de compressibilité, B_0, et sa dérivée B' pour les deux composés GaAs et GaP.</i>	47
IV-2	<i>Les constantes élastiques en (GPa) des composés binaires GaAs et GaP dans la structure blende de zinc.</i>	47
IV-3	<i>Les valeurs des différents niveaux énergétiques (en eV) du composé GaAs.</i>	52
IV-4	<i>Les valeurs des différents niveaux énergétiques (en eV) du composé GaP.</i>	53
IV-5	<i>Les coefficients de pression en (meV/kbar) pour les gaps $\Gamma-\Gamma$, $\Gamma-L$ et $\Gamma-X$.</i>	54
IV-6	<i>Les paramètres de réseau parallèle a_{\parallel} et perpendiculaire a_{\perp} à l'interface (en Å).</i>	57
IV-7	<i>Les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin du SR $(\text{GaAs})_n/(\text{GaP})_n$.</i>	58
IV-8	<i>La discontinuité de la bande de valence déformée et naturelle (en eV) pour $n \leq 3$.</i>	68

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
I-1	<i>Les types des microstructures.</i>	6
I-2	<i>Les différents types de hétérostructures : (a) accord de maille, (b) $a_A < a_B$ et (c) $a_A > a_B$.</i>	8
I-3	<i>Les divers types d'alignements des bandes.</i>	10
II-1	<i>Diagramme de résolution des équations de Kohn-Sham.</i>	17
II-2	<i>L'approximation muffin-tin.</i>	18
III-1	<i>Construction des étoiles.</i>	34
III-2	<i>La construction des harmoniques du réseau.</i>	37
III-3	<i>La résolution de l'équation de poisson par la méthode de pseudo-charge.</i>	39
III-4	<i>Le potentiel d'échange et corrélation.</i>	39
III-5	<i>Les programmes du code Wien2K</i>	42
IV-1	<i>La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de point d'intégration, N_{kpt}, pour les composés GaAs et GaP.</i>	44
IV-2	<i>La variation de l'énergie totale en fonction de RKmax pour les composés GaAs et GaP.</i>	45
IV-3	<i>La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés GaAs et GaP.</i>	46
IV-4	<i>La structure de bande de composé GaAs : (a) sans spin orbite (b) avec spin orbite.</i>	49
IV-5	<i>La structure de bande de composé GaP : (a) sans spin orbite (b) avec spin orbite.</i>	50
IV-6	<i>Densité d'états totale du composé GaAs et GaP dans la structure zinc blende.</i>	51
IV-7	<i>Densités d'états partielles du composé GaAs : (a) Ga et (b) As.</i>	51
IV-8	<i>Densités d'états partielles du composé GaP : (a) Ga et (b) P.</i>	52
IV-9	<i>La variation des gaps Γ-Γ, Γ-L et Γ-X en fonction de la pression avec l'interaction spin-orbite (ligne continue) et sans l'interaction spin-orbite (ligne en pointillée).</i>	54

Figures	Titres	Pages
IV-10	<i>La variation de l'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 ; L'énergie de référence est prise d'être le maximum de la bande de valence au point Γ dans la structure zinc-blende non déformé pour les deux composés.</i>	56
IV-11	<i>(a) Maille élémentaire du super-réseau $(GaAs)_1/(GaP)_1$. (b) sa zone de Brillouin.</i>	57
IV-12	<i>Structure de bande du super-réseau $n=1$: (a) sans couplage spin orbite et (b) avec couplage spin orbite.</i>	59
IV-13	<i>Structure de bande du super-réseau $n=2$: (a) sans couplage spin orbite et (b) avec couplage spin orbite.</i>	59
IV-14	<i>Structure de bande du super-réseau $n=3$: (a) sans couplage spin orbite et (b) avec couplage spin orbite.</i>	60
IV-15	<i>Structure de bande du super-réseau $n=4$: (a) sans couplage spin orbite et (b) avec couplage spin orbite.</i>	60
IV-16	<i>Structure de bande du super-réseau $n=5$: (a) sans couplage spin orbite et (b) avec couplage spin orbite.</i>	61
IV-17	<i>Structure de bande du super-réseau $n=6$: (a) sans couplage spin orbite et (b) avec couplage spin orbite.</i>	61
IV-18	<i>Structure de bande du super-réseau $n=7$: (a) sans couplage spin orbite et (b) avec couplage spin orbite.</i>	62
IV-19	<i>La structure de bande au voisinage du point Γ pour le super-réseau (1x1). (a) sans interaction spin-orbite, (b) avec l'interaction spin-orbite.</i>	62
IV-20	<i>La structure de bande selon la direction Γ-Z pour le super-réseau $(GaAs)_n/(GaP)_n$ avec $n=1,4,6$ et 7.</i>	63
IV-21	<i>Les gaps d'énergies du super-réseau $(GaAs)_n/(GaP)_n$ en fonction du nombre de couche aux points de symétrie Γ, Z, M et X.</i>	64
IV-22	<i>La densité d' états totale pour le SR(1x1).</i>	65
IV-23	<i>Les densités d' états partielles pour le SR(1x1) : (a) les états σ et (b) les états p.</i>	65
IV-24	<i>Les densités d' états totales des SR (1x1), (2x2) et (3x3).</i>	66
IV-25	<i>Couches atomiques dans le SR (5x5).</i>	66

Conclusion générale

Le travail réalisé dans le cadre de la préparation de ce mémoire porte sur l'étude des propriétés électroniques des super-réseaux déformés de semi-conducteurs GaAs/GaP (001). L'objectif de cette étude est le calcul des structures de bandes et la discontinuité des bandes de valence à l'interface de ces structures. Ces systèmes sont très utiles pour les dispositifs électroniques et les unités numériques et logiques à grande vitesse et de haute fréquence. Le calcul a été effectué en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de l'approximation de la densité locale, qui s'avère très efficace pour ce genre de configuration. Elle tient compte de tous les effets qui peuvent influer sur les distributions électroniques à l'interface des matériaux.

L'étude est divisée en deux parties : dans la première, les propriétés structurales, élastique et électroniques des composés binaires GaAs et GaP sont calculées. Le paramètre de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée sont calculés et comparés aux résultats expérimentaux et ceux obtenus par d'autres calculs. Les valeurs des constantes élastiques sont aussi calculées vu leur utilité dans la détermination des deux constantes de réseau (parallèle et perpendiculaire à l'interface) pour les super-réseaux déformés. Les résultats obtenus satisfont les critères de stabilité mécanique pour un cristal cubique.

Les structures de bande ainsi que les densités d'états totales et partielles calculées indiquent qu'à l'équilibre dans la structure zinc blende, le GaAs est à gap direct Γ par contre le GaP possède un gap indirect au point X. L'effet de la pression hydrostatique sur les gaps aux points Γ , L et X est évalué et les coefficients de pression sont calculés et confrontés avec ceux déterminés expérimentalement ; les gaps Γ - Γ et Γ -L augmentent avec la pression, par contre Γ -X diminue.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des super-réseaux déformés $(\text{GaAs})_n/(\text{GaP})_n$ (001). Les couches du GaAs et GaP subissent une compression et une dilatation bidimensionnelle respectivement. Nous avons commencé par calculer l'effet de la déformation bidimensionnelle sur les bords des bandes de valence (trou lourd (HH), trou léger (LH) et split-off (SO)) dans les matériaux binaires. L'étude est faite sur des mailles tétragonales en variant $a_{||}$, de $a_{\text{GaP}}^{\text{ZB}}$ jusqu'à $a_{\text{GaAs}}^{\text{ZB}}$. Pour le GaAs l'état HH se trouve au dessus de LH (une déformation compressive), par contre pour le GaP la situation est inversée (une déformation de dilatation). La valeur d'énergie Δ_{SO} , séparant l'état SO et la plus basse des deux états HH et LH est presque constante pour le GaP et elle augmente en diminuant la pression bidimensionnelle pour le GaAs.

Tous les super-réseaux (GaAs) n /(GaP) n sont étudiés dans des mailles tétragonales dont les paramètres de réseau, a_{\parallel} et a_{\perp} , sont déterminés à l'aide de la théorie macroscopique de l'élasticité (MTE). L'optimisation de la distorsion tétragonale ($\frac{a_{\perp}}{a_{\parallel}}$) pour $n=1, 2$, et 3 a donné des valeurs très proches de celles obtenues par la MTE. Les positions de atomes sont relaxées jusqu'aux forces deviennent inférieures à 0.5 mRy/u.a.

Les structures des bandes et les densités d'états sont calculées pour n allant de 1 jusqu'à 7 . les plus hautes (basse) bande de valence (conduction) deviennent sans dispersion quant n augmente de 4 à 7 . Pour $n=1$ le gap est indirect, par contre il devient direct au point Γ pour $n>1$ et il diminue en augmentant l'épaisseur des couches. Le pliage (folding) du point Z sur Γ se manifeste par l'égalité des gaps aux points Z et Γ pour $n \geq 5$. La comparaison des PDOS des atomes à l'interface et dans les massifs a permis d'évaluer l'effet de l'interface dans le SR. Les résultats obtenus montrent que les états s du Phosphore sont les seuls affectés.

Finalement les discontinuités des bandes de valence sont calculées pour deux configuration (déformée et non déformée) en utilisant une procédure semblable à celle utilisée en spectroscopie de photoémission (XPS). Les valeurs obtenues pour le cas déformé et proche de celle déterminée par d'autres calculs pour ce genre de configuration.