

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

UNIVERSITE IBN-KHALDOUN DE TIARET

FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES

DEPARTEMENT DE GENIE ELECTRIQUE



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Electronique

Spécialité : Electroniques des Systèmes Embarqués

THEME

**Etude des propriétés d'un alliage ternaire à base de
phosphore (A, B) P**

Préparé par :

SIDIBE Kalla

NIAMBELE Adiaratou

Devant le jury :

Noms et Prénoms

A.ABDICHE

D.NASRI

Y.BELHADJI

Grade

Pr

MCA

MCB

Qualité

Encadreur

Président

Examineur

Année Universitaire 2018-2019

Remerciements

Nous remercions tout d'abord « Dieu » le tout puissant de nous avoir montré ce jour honorable dans la santé et l'allégresse.

Au terme de la rédaction de ce mémoire, c'est un agréable devoir d'exprimer en quelques lignes la reconnaissance que nous devons à tous ceux qui de loin ou de près ont contribué à l'élaboration de ce travail, qu'ils trouvent ici nos vifs respects et notre profonde gratitude.

*Nous remercions notre professeur et encadreur Monsieur **ABDICHE Ahmed** pour son suivi, son soutien et ses conseils tout au long de ce travail.*

Nous adressons nos profonds respects et reconnaissances aux membres du jury pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

Nous remercions également nos familles et nos amis pour leurs encouragements et leurs soutiens sans failles.

Dédicaces

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance... Aussi, c'est tout simplement que je dédie ce travail...

A ma famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui :

*Particulièrement à ma grande mère **KADIATOU DANSOGO**,*

L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect, que ce travail soit le meilleur cadeau que je puisse t'offrir.

*A ma tante **ASSITAN NIAMBELE**,*

Pour le goût à l'effort qu'elle a suscité en moi, de par sa rigueur

*A ma tante **FATOUMATA SIRA NIAMBELE** et son mari **MORO DIARRA**,*

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer la profondeur des sentiments d'affection, d'estime et de respect que je vous porte, pour l'amour dont vous m'avez toujours comblé, le bien être que vous m'assurez, pour votre soutien, vos sacrifices et vos prières.

*A mon oncle **MAMADOU MARI NIAMBELE** et ma tante **ZEYNAB NIAMBELE** pour leurs conseils infailibles.*

A toute personne qui m'a aidé à franchir un horizon dans ma vie.

ADIARATOU

Dédicaces

A mes chers parents :

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais point vous remercier comme il se doit.

Aucun mot ne saurait apprécier à sa juste valeur, le soutien et les sacrifices que vous n'avez cessé de déployer à mon égard.

Je vous dédie ce travail en vous souhaitant santé, bonheur et longue vie que je puisse vous combler à mon tour.

Un vif remerciement à mon papa adoré qui a été mon ombre durant toutes mes années d'études et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me soutenir et s'assurer de mon bien être.

A mon frère :

En témoignage de ce lien qui nous unit et de tes encouragements tout en te souhaitant un avenir radieux dans ta vie future.

A mon cher tonton Mr Amadou Sidibé :

Qu'il trouve ici ma profonde gratitude pour son soutien inconditionnel.

A ma grand-mère :

Qui n'a jamais cessé de croire en moi et de m'accompagner dans ses prières.

Je sais que de là où tu es, tu me suis et guides mes pas. Paix à ton âme notre Yaye.....

A tous ceux qui m'ont soutenu et me soutiennent encore :

Ce travail vous ai également dédié, que Dieu vous garde !

A tous mes collègues du Master2 Electronique des Systemes Embarqués de Tiaret.

Kalla

Liste des abréviations

Ga : Gallium

In : Indium

P : Phosphore

DOS : Densité Of State

HF : Hartree-Fock

Post-HF : Post-Hartree-Fock

E : Energie

H : Hamiltonien

Ψ : Fonction d'onde

XC : Echange corrélation

DFT : Density Functional Theory

APW : Ondes planes augmentées

LAPW : Linearized augmented plane wave

FP-LAPW : Full-potential linearized augmented plane wave

GGA : Generalized Gradient Approximation

LDA : Local Density Approximation

WC : Wu Cohen

mBJ : Modified Becke Johnson Potentiel

OEP : Optimized effective potentiel

$\epsilon(\omega)$: Fonction diélectrique

$\epsilon_1(\omega)$: Partie réelle de la fonction diélectrique

$\epsilon_2(\omega)$: Partie imaginaire de la fonction diélectrique

$n(\omega)$: Coefficient de l'indice de réfraction

$R(\omega)$: Coefficient de réflectivité

$\alpha(\omega)$: Coefficient d'absorption

$E(\Gamma-\Gamma)$: Energie du gap au point $\Gamma-\Gamma$

$E(\Gamma-X)$: Energie du gap au point $\Gamma-X$

Table des Matières

| | |
|--|----|
| Introduction Générale | 2 |
| Chapitre I : Présentation des Matériaux | |
| I.1 Introduction | 4 |
| I.2 Définition des semi-conducteurs III-V à base de phosphore | 4 |
| I.3 Composés binaires, ternaires et quaternaires des semi-conducteurs III-V | 5 |
| I.3.1 Composés binaires..... | 6 |
| I.3.2 Composés ternaires et quaternaires | 7 |
| I.4 Structure cristalline | 7 |
| I.5 Défauts cristallins | 9 |
| I.5.1 Défauts ponctuels | 10 |
| I.5.1.1 Différents types de défauts ponctuels | 10 |
| I.5.1.2 Association de défauts : | 11 |
| I.5.2 Défauts linéaires | 12 |
| I.5.2.1 Principe de dislocation..... | 12 |
| I.5.2.2 Types de défauts linéaires | 13 |
| I.5.2.3 Propriétés de dislocation | 15 |
| I.5.3 Défauts planaires | 18 |
| I.5.4 Défauts volumique | 19 |
| I.6 Réseau réciproque: La zone de Brillouin | 20 |
| I.7 Propriétés électroniques | 21 |
| I.7.1 Structure de bande d'énergie électronique..... | 22 |
| I.7.2 Gap direct – Gap indirect:..... | 23 |
| I.7.3 Densité d'états | 24 |
| I.8 Propriétés optiques | 24 |
| I.9 Avantage des semi-conducteurs III-V | 27 |
| I.10 Motivations et applications | 27 |
| I.11 Conclusion | 28 |

Table des Matières

Chapitre II : Méthodes de Calcul Ab-initio

| | |
|--|----|
| II.1 Introduction | 30 |
| II.2 Equation de Schrödinger d'un solide cristallin | 31 |
| II.2.1 Approximation de Born Oppenheimer | 31 |
| II.2.2 Approximation de Hartree-Fock | 32 |
| II.2.3 Méthodes Post-Hartree-Fock | 33 |
| II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) | 34 |
| II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn | 38 |
| II.3.2 Approche de Kohn-Sham (approche orbitalaire) | 39 |
| II.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation | 40 |
| II.4.1 Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA | 41 |
| II.4.1.1 Approximation de la densité locale (LDA) | 42 |
| II.4.1.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) | 43 |
| II.4.2 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ | 44 |
| II.5 Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisée | 46 |
| II.5.1 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) | 47 |
| II.5.1.1 Méthode APW | 47 |
| II.5.1.2 Principe de la méthode FP-LAPW | 49 |
| II.6 Code WIEN2K | 51 |
| II.6.1 Structure du code WIEN2K | 52 |
| II.6.2 Initialisation de calcul | 52 |
| II.6.2.1 Calcul auto-cohérent (SCF) | 53 |
| II.6.2.2 Calcul des propriétés | 54 |
| II.7 Conclusion | 56 |

Table des Matières

Chapitre III : Résultats et Discussions

| | |
|--|----|
| III.1 Introduction | 58 |
| III.2 Propriétés Structurales | 58 |
| III.3 Propriétés Electroniques | 64 |
| III.3.1 Structures de bandes..... | 64 |
| III.3.2 Densités d'états électroniques (DOS) | 68 |
| III.4 Propriétés Optiques | 71 |
| III.4.1 Fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ | 72 |
| III.4.2 Indice de réfraction $n(\omega)$ | 74 |
| III.4.3 Réflectivité $R(\omega)$ | 76 |
| III.4.4 Absorption $\alpha(\omega)$ | 77 |
| III.4.5 Pertes d'énergies | 78 |
| III.5 Conclusion | 79 |
| Conclusion Générale | 81 |

Introduction Générale

Chapitre I : Présentation des Matériaux

Introduction Générale

De nos jours, la technologie des dispositifs électroniques et optoélectroniques connaît un développement énorme et incessant, ceci est dû à la connaissance plus ou moins profonde des propriétés physiques de la matière. Avant d'employer les matériaux dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques etc. Ainsi la nouvelle technologie cherche de plus en plus sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles, faisant référence à des familles d'alliages.

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs. Les semi-conducteurs III-V et leurs alliages occupent actuellement une position privilégiée dans plusieurs domaines d'applications tels que l'optoélectronique, les systèmes de télécommunications, les automobiles, les cartes à puce, les applications militaires ainsi qu'en nano et biotechnologie.

Dans ce travail, une étude théorique et des calculs ab-initio de l'alliage $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est proposé. Nous utilisons la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW). Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés structurales, électroniques et optiques. Nous utilisons le code WIEN2K dans lequel la méthode FP-LAPW est implémentée.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres: dans le premier chapitre nous présenterons une introduction sur les semi-conducteurs III-V et en particulier ceux à base de phosphore et leurs propriétés. Le second chapitre constitue l'outil théorique avec lequel ce travail a été effectué. Nous présenterons les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que ceux de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW). Le troisième chapitre représente la partie pratique. Nous exposerons et discuterons nos résultats.

I.1 Introduction

Dans le domaine des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semi-conducteurs III-V interviennent dans presque tous les équipements électriques, électroniques et optiques.

En électronique rapide et en optoélectronique [1-2], les composés semi-conducteurs III-V sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes : mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). On citera pour exemple quelques composés binaires et ternaires : GaP, InP, GaAlAs, InGaAs etc. Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

I.2 Définition des semi-conducteurs III-V à base de phosphore

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III^{ème} colonne et d'un élément de la V^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le tableau I.1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres à gauche et à droite représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés [3]. On peut obtenir un semi-conducteur si la somme des électrons des deux espèces est égale à 8 électrons [4]. Les semi-conducteurs III-V à base de phosphore sont des semi-conducteurs III-V formés à partir d'un élément de la V^{ème} colonne et d'un élément de l'III^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev, c'est à dire le phosphore, par exemple le composé GaP.

| | |
|--|---|
| III | V |
| 5 10.8 B Bore | 7 14.0 N Azote |
| 13 27.0 Al Aluminium | 15 31.0 P Phosphore |
| 31 69.7 Ga Gallium | 33 74.9 As Arsenic |
| 49 114.8 In Indium | 51 121.8 Sb Antimoine |
| 81 204.4 Tl Thallium | 83 209.0 Bi Bismuth |

Tableau I.1 : Extrait de la classification périodique des éléments.

Le tableau I.1 montre une représentation simplifiée du tableau périodique de Mendeleïev permettant de connaître les composés et alliages III- V possibles.

Par exemple :

-Le gallium (Ga) : son nombre d'électron de valence est 3.

-Le phosphore (P) : son nombre d'électron de valence est 5.

Donc : $Ga + P = GaP$ appelé phosphure de gallium est un semi-conducteur car la somme des électrons des deux espèces (Ga et P) est égale à 8.

I.3 Composés binaires, ternaires et quaternaires des semi-conducteurs III-V

Un alliage est une combinaison, en solution ou composé, de deux ou plusieurs éléments. Un alliage avec deux composants est appelé un alliage binaire; avec trois est un alliage ternaire, ce dernier est caractérisé par la présence du coefficient stœchiométrique x; avec

quatre on parle d'alliage quaternaire, ce type d'alliage semi-conducteur fait intervenir quatre composés binaires et il est caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y . La substance d'alliage résultant a généralement des propriétés sensiblement différentes de celles de ses constituants.

I.3.1 Composés binaires

Parmi les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes montre que les éléments les plus légers donnent des composés dans laquelle la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée. Les composés contenant du bore, de l'aluminium ou de l'azote entrent dans cette catégorie; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [5], qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [6].

A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth donnent des composés à base de Gallium (GaAs, GaSb) ou d'indium (InP, InAs, InSb) dont les propriétés sont les plus intéressantes. Le tableau I.2 résume quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III-V.

| Composé III-V | E_g (eV) | m^*/m^0 | $\frac{cm^2}{Vs}$ μ | a (Å ⁰) |
|---------------|------------|-----------|----------------------------|-----------------------|
| GaN | 3.36 | 0.19 | 380 | 4.511 |
| GaP | 2.26 | 0.82 | 110 | 5.4512 |
| GaAs | 1.42 | 0.067 | 8500 | 5.6533 |
| GaSb | 0.72 | 0.042 | 5000 | 6.0959 |
| InP | 1.35 | 0.077 | 4600 | 5.8686 |
| InAs | 0.36 | 0.023 | 33000 | 6.0584 |
| InSb | 0.17 | 0.0145 | 80000 | 6.4797 |

Tableau I.2 : Propriétés de quelques composés binaires III-V à 300 K [7- 8-9].

I.3.2 Composés ternaires et quaternaires

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. L'obtention des alliages ternaires ou quaternaires se fait de la façon suivante :

Ternaires : S'il y a substitution de 2 atomes sur l'un des sous réseaux, soit $A_{(1-x)}$.

Exemple : $Ga_xIn_{(1-x)}P$ lorsque la composition exacte compte peu, on écrit tout court GaInP.

Quaternaires 1+3 : S'il y a substitution de 3 atomes sur des sous réseaux, soit $A_yB_{(1-x-y)}$.

Exemple : $Ga_xIn_yAl_{(1-x-y)}As$

Quaternaires 2+2 : S'il y a substitution de 2 atomes sur chacun des deux sous réseaux, soit $A_xB_{(1-x)}C_yD_{(1-y)}$.

Exemple : $Ga_xIn_{(1-x)}P_yAs_{(1-y)}$.

La plupart des solutions solides ainsi réalisées sont complètes, la loi de Vegard (relation linéaire entre le paramètre de réseau d'une structure cristalline et les concentrations de ses différents éléments) est approximativement suivie, et on observe une évolution progressive et régulière des propriétés (dont la bande interdite et les paramètres cristallins) en fonction du taux de substitution.

I.4 Structure cristalline

La plupart des matériaux III-V se cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la figure I.1. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V [10-11].

Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, a_0 étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire.

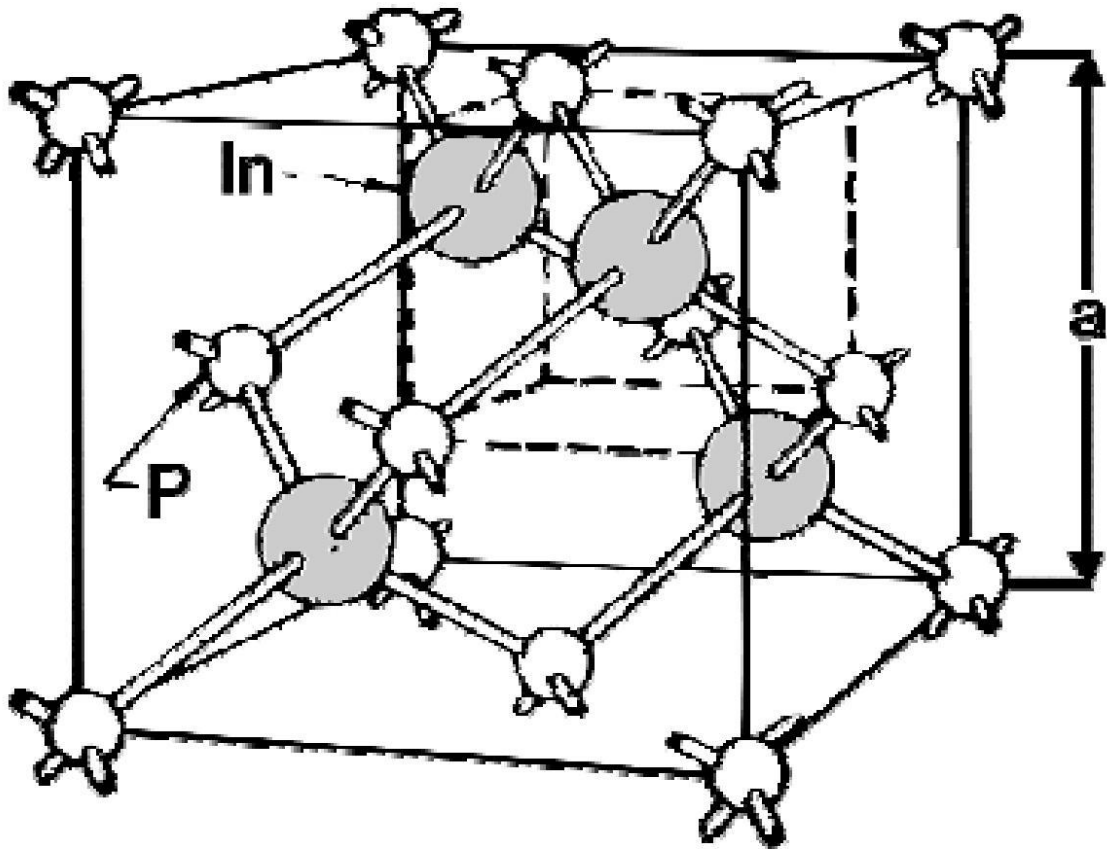


Figure I.1 : Réseau cristallin dans la structure Zinc-blende [12].

De ce fait, dans les matériaux III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le Silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement covalent des liaisons (semi-conducteur polaires). Cette composante ionique de la liaison est importante, elle se manifeste par la présence de moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde, au même titre qu'il y a interaction entre les cristaux ioniques et la lumière infrarouge [13].

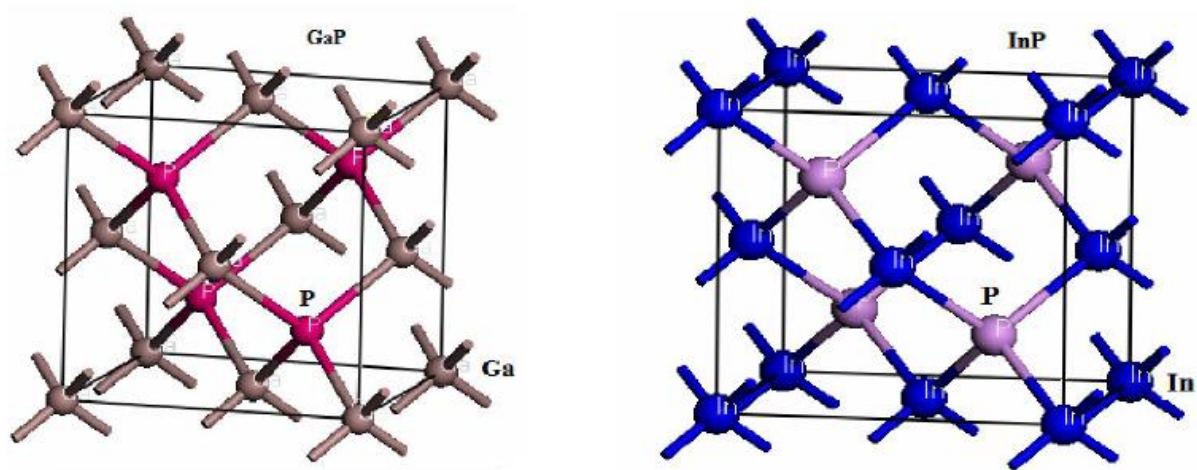


Figure I.2 : Structure cristalline Zinc-blende des composés GaP et InP [12].

I.5 Défauts cristallins

Les défauts correspondent aux régions microscopiques d'un cristal dans lesquelles un atome est entouré de proches voisins situés en des positions différentes de celles observées dans un cristal parfait. Dans une structure cristalline idéale, il existe le même arrangement autour des atomes (périodicité non perturbée) c'est-à-dire il n'y a pas de défauts. Dans une structure cristalline réelle, il peut toujours s'y trouver des défauts c'est-à-dire des imperfections. Ils représentent des erreurs d'empilement liées à la nature des atomes différents. Les défauts ont une importance considérable puisqu'ils déterminent un grand nombre de propriétés importantes des solides cristallins, telles que les propriétés plastiques [13].

Dans ce chapitre nous présentons les défauts de structures.

On appelle système cristallin (un cristal) un réseau contenant des motifs

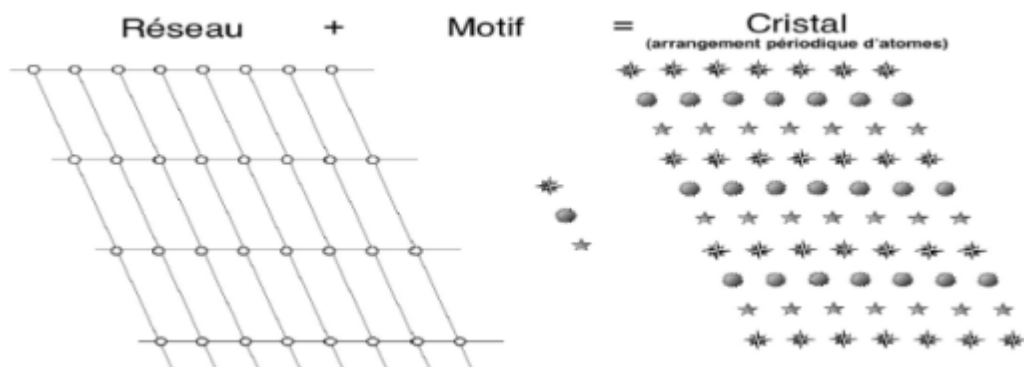


Figure I.3 : Représentation d'un système cristallin [13].

Parmi les systèmes cristallins on trouve le :

🌈 Système cubique :

- Système cubique simple (système **CS**): atomes présents uniquement aux points du réseau.
- Système cubique centré (système **CC**) : il y a un atome supplémentaire au centre du cube.
- Système cubique faces centrées (système **CFC**) : chaque face comporte un atome au centre de celle-ci.

🌈 Système hexagonal : le système hexagonal peut se décomposer en prismes à base losangique.

Traditionnellement, les défauts sont répartis en quatre catégories suivant leur dimensionnalité : les défauts ponctuels (0D), linéaires (1D), planaires (2D), et volumiques (3D).

I.5.1 Défauts ponctuels

Du fait de leur petite taille, il n'était pas possible, jusqu'à récemment, de voir ces défauts. Le défaut ponctuel est un défaut limité à un nœud du réseau. Il est de dimension 0 : le rayon atomique est très petit devant les dimensions du cristal.

I.5.1.1 Différents types de défauts ponctuels

a. Lacune ponctuelle :

Une lacune est un site du réseau ne contenant aucun motif, aucun atome (vide).

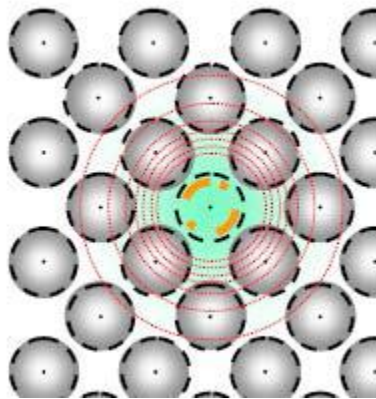


Figure I.4: Représentation de la lacune ponctuelle [13].

b. Atome interstitiel:

L'atome étranger s'insère dans les espaces vides du réseau. La taille de l'atome étranger est en général inférieure à celle de l'atome de réseau.

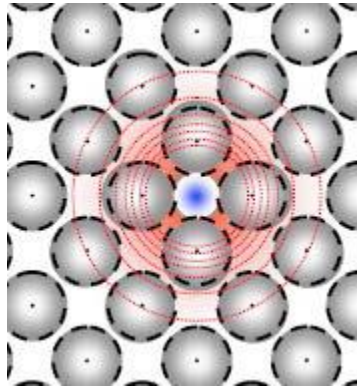


Figure I.5 : Représentation d'atome étranger en insertion [13].

c. Atome de substitution:

La position régulière d'un atome occupée par un atome étranger est en général de même taille que celle de l'atome du réseau.

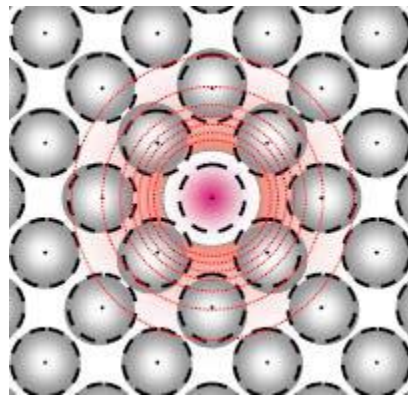


Figure I.6 : Représentation d'atome étranger en substitution [13].

I.5.1.2 Association de défauts :

Les défauts ponctuels ne sont pas toujours isolés, ils peuvent parfois s'associer.

Dans les cristaux ordonnés, on peut avoir :

- l'association de lacunes de deux ou plusieurs éléments différents, c'est un défaut de SCHOTTKY [14].

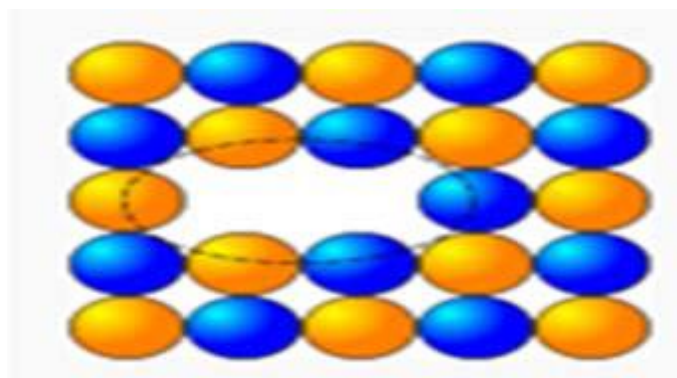


Figure I.7: Défaut de Schottky [14].

- l'association d'un atome auto-interstitiel et d'une lacune du même élément, c'est un défaut de Frenkel [14].

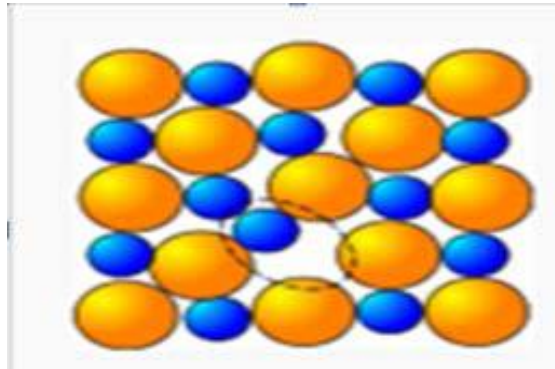


Figure I.8 : Défaut de Frenkel [14].

I.5.2 Défauts linéaires

Les défauts linéaires sont appelés « dislocations ». Ce sont des défauts de dimension 1, c'est-à-dire que la largeur des défauts est très petite devant les dimensions du cristal. Ces défauts permettent la déformation élastique.

Les dislocations sont obtenues par le glissement b d'une partie du cristal le long d'un plan. La ligne de dislocation proprement dite correspond à la ligne du plan de glissement séparant la partie du cristal qui a glissé de celle qui est restée immobile. Le vecteur de glissement b est appelé vecteur de Burgers de la dislocation [15].

I.5.2.1 Principe de dislocation

Pour illustrer cette construction considérons un réseau cubique simple non déformé. Coupons ce réseau suivant un plan en s'appuyant sur la ligne AA et déplaçons les atomes situés d'un côté du plan de coupe parallèlement à ce plan d'une distance égale à un intervalle atomique. Puis relierons les atomes de part et d'autre de la coupure. Le nouveau réseau obtenu est déformé seulement au voisinage de la ligne AA qui est la ligne de dislocation, le volume cylindrique qui entoure le voisinage de la ligne de dislocation est le cœur de la dislocation. Selon l'orientation du déplacement par rapport à la ligne de dislocation, on crée une dislocation coin, vis ou mixte [15].

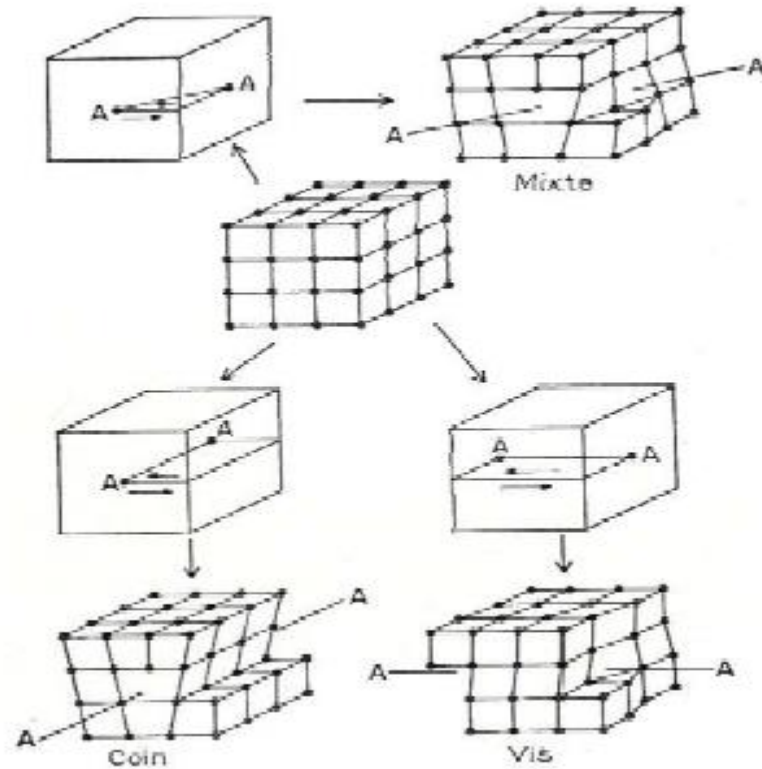


Figure I.9 : Représentation du réseau de dislocation [15].

I.5.2.2 Types de défauts linéaires

a. Dislocation coin

Le déplacement est perpendiculaire à la ligne de dislocation AA

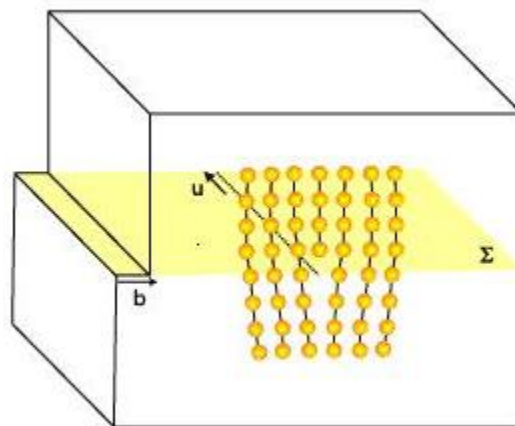


Figure I.10 : Dislocation coin [13].

On peut aussi simplement, pour générer une dislocation coin, insérer un demi-plan d'atomes supplémentaire dans le réseau ou en retirer un. La ligne de dislocation est le bord du demi-plan supplémentaire [13].

b. Dislocation vis

Le déplacement est parallèle à la ligne de dislocation AA

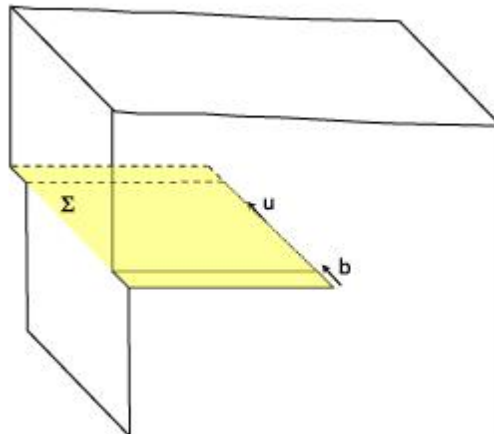


Figure I.11: Dislocation vis [13].

c. Dislocation mixte

Quand la ligne de dislocation émerge en B, elle a un caractère purement coin : le déplacement est perpendiculaire à la ligne, en A elle est purement vis le déplacement est parallèle à la ligne. Entre les deux points la dislocation est mixte mais la proportion de caractère vis et coin varie continûment.

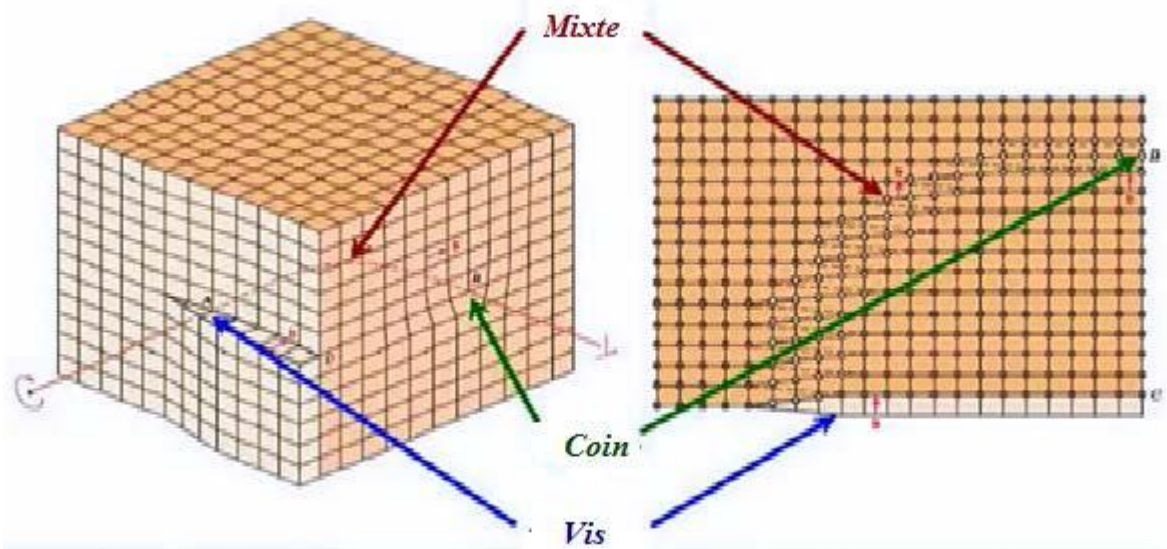


Figure I.12 : Dislocation mixte [15].

Une ligne de dislocation se termine à la surface du cristal, sur un défaut ou forme une boucle qui se referme sur elle-même. Elle peut se terminer à un nœud de dislocations.

I.5.2.3 Propriétés de dislocation

a. Vecteur de Burgers

Vecteur de Burgers : petit déplacement nécessaire à fermer la « boucle » autour du défaut appelé «circuit de Burger »

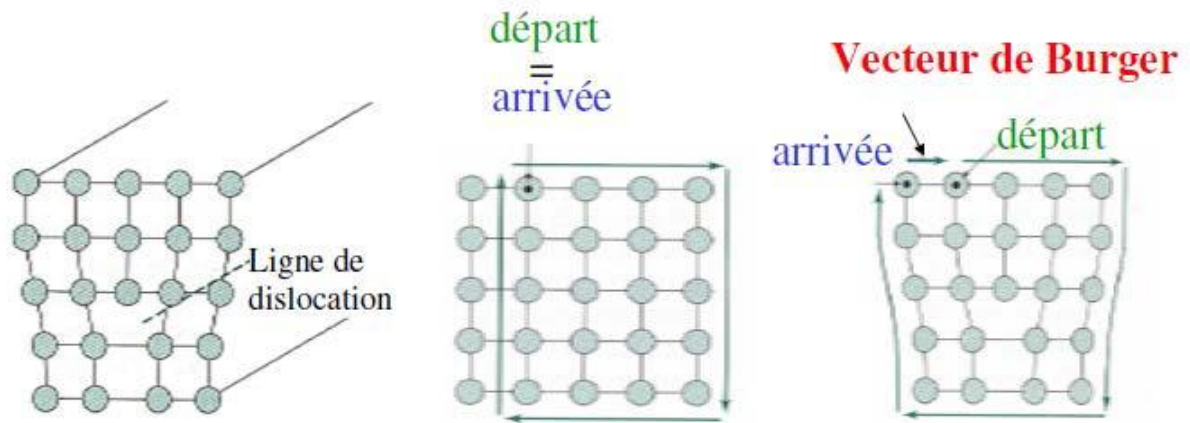


Figure I.13 : Vecteur Burgers [15].

Il est possible de déterminer le vecteur de Burgers d’une dislocation en comparant les circuits de Burgers construits autour de la dislocation et dans la partie du cristal exempte de défauts selon le et la:

Choix d’une orientation de la ligne de dislocation \vec{L} .

Construction d’un circuit fermé autour de la dislocation, orienté suivant la règle du tire-bouchon. Donc Le circuit commençant au nœud (pour « départ ») et finit au nœud (pour « fin »). Les nœuds sont confondus.

Le vecteur de Burgers correspond au défaut de fermeture du circuit dans le cristal parfait \vec{b} [15].

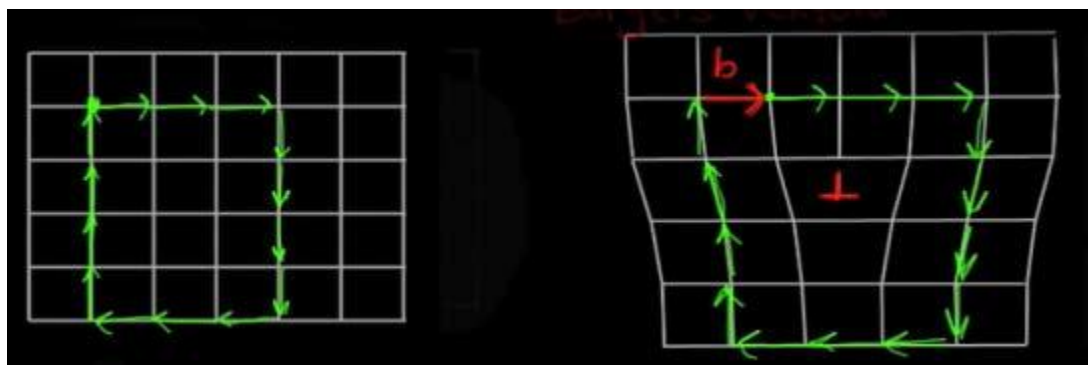


Figure I.14: Détermination du vecteur de Burgers d’une dislocation coin [15].

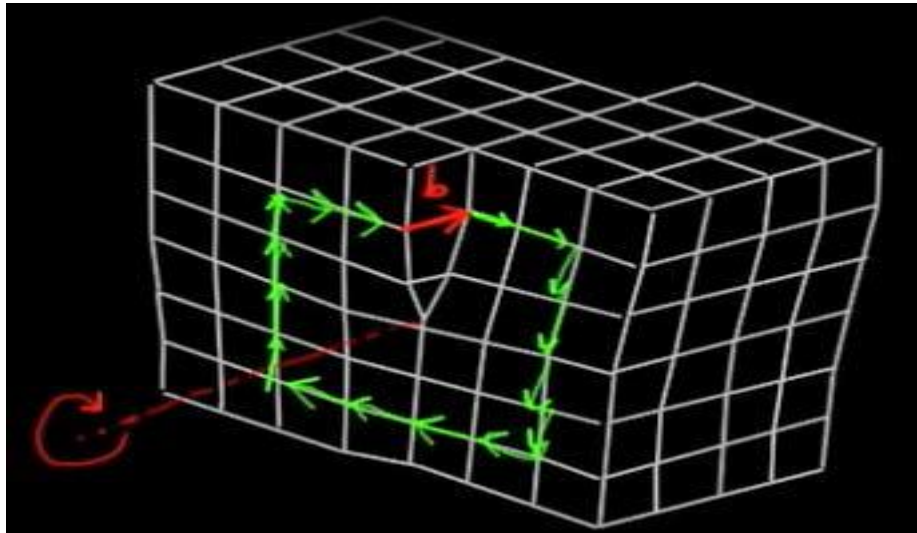


Figure I.15: Détermination du vecteur de Burgers d’une dislocation vis [15].

b. Champ de Contrainte Interne

Expression des contraintes en fonction des déformations dans un milieu «continu», les C_{ij} sont des constantes. La loi de Hooke stipule que la contrainte est proportionnelle à la déformation. Cette loi, appliquée aux solides cristallins est valable si la contrainte est faible et les effets du fluage négligeable (basse température). Elle permet d’évaluer le comportement des solides soumis à une déformation de faible amplitude. C’est une loi élastique linéaire [16].

- Contraintes conventionnelles

| Traction | Compression | Cisaillement |
|---|---|--------------------------|
| | | |
| $\sigma = E \cdot \varepsilon$ | $\sigma = E \cdot \varepsilon$ | $\tau = G \times \gamma$ |
| $\sigma = \frac{F}{S}$ Avec $F=k \times \Delta l$ | $\sigma = \frac{F}{S}$ Avec $F=k \times \Delta l$ | |

Tableau I.3 : Cylindre soumis à de la traction-compression [16].

c. Déformation plastique

Si nous considérons un barreau de matière soumis à une contrainte de traction uni axiale et en exerçant, dans ce cas, une force \vec{F} parallèlement à l’axe de la section S , la valeur de la contrainte est donnée comme le rapport de la force sur la surface : $\sigma = \vec{F}/S$.

Sous l'action de la force \vec{F} , le solide se déforme suivant l'axe de la contrainte. On définit mathématiquement la déformation correspondante comme $\varepsilon = \Delta l / l$, où l représente l'allongement relatif dans la direction de la contrainte [16].

La Figure I.16 indique le comportement mécanique idéalisé d'un matériau solide, reliant la contrainte et la déformation ε qui en résulte :

- ❖ Soumis à une contrainte σ telle que $0 < \sigma < \sigma_L$, un solide se trouve dans le domaine de comportement élastique. La déformation subite est réversible et, en bonne approximation, proportionnelle à la contrainte $\sigma = C\varepsilon$: (loi de Hooke). Le domaine élastique correspond en général à de petites déformations.
- ❖ Pour $\sigma_L < \sigma < \sigma_R$, on se trouve dans le domaine de comportement plastique dans lequel la déformation devient non réversible. Suite à l'annulation de la contrainte à partir du point A, on observe une réduction de l'allongement le long de la droite (AOA) laissant subsister une déformation permanente ε_{OA} .
- ❖ Pour $\sigma > \sigma_R$, on atteint le point d'arrêt R de la courbe (ε) correspondant à la rupture du solide.

Dans les défauts, les dislocations jouent un rôle fondamental lors d'une déformation plastique. Par ailleurs, l'interaction des dislocations avec les autres types de défauts influence la dureté du matériau. La dureté est quantifiée par la valeur de la contrainte limite σ_L , également appelée limite élastique. Il s'agit de la contrainte maximale que peut supporter un matériau sans se déformer de manière permanente [15].

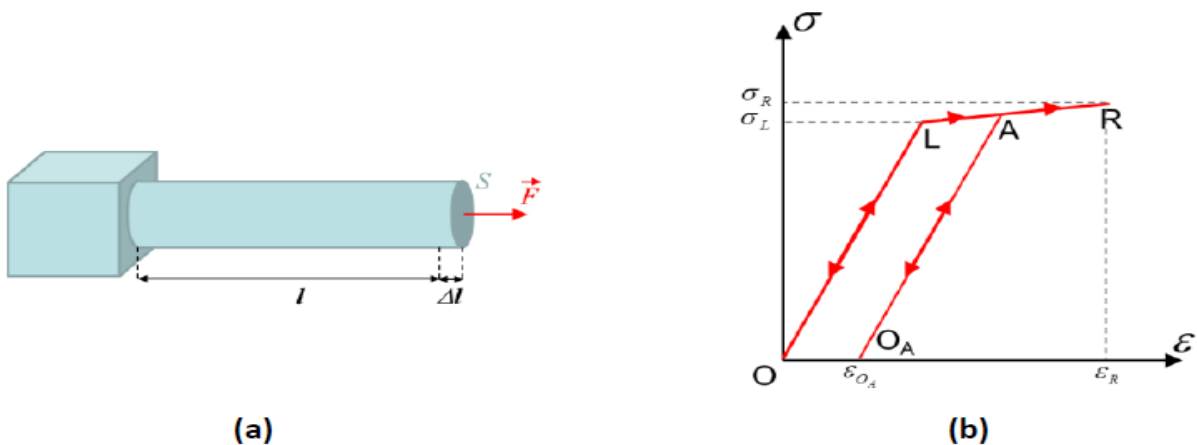


Figure I.16 : (a) Barre cylindrique soumise à une contrainte de traction unie axiale. (b) Relation schématique entre contrainte et déformation dans un matériau solide, OL-domaine élastique et LR-domaine plastique [15].

I.5.3 Défauts planaires

Les défauts surfaciques sont des défauts à deux dimensions comprenant les joints de grains, les joints de macles, les sous-joints et les parois d'antiphase. Nous nous limitons aux joints de grains, aux macles et aux joints de macles.

a. Macle

Une macle est une association orientée de deux ou plusieurs cristaux identiques, dits individus, reliés par une opération de groupe ponctuel de symétrie.

b. Joint de macle

Il peut exister des plans cristallographiques particuliers autorisant le cristal à se disposer indifféremment dans le prolongement de son orientation initiale « cristal-mère » ou en position symétrique par rapport à ce plan particulier (« cristal maclé »); ceci suppose que les niveaux d'énergie des atomes en position initiale et en position symétrique soient identiques. Les joints de macle sont aisément reconnaissables à leur tracé rectiligne [14].

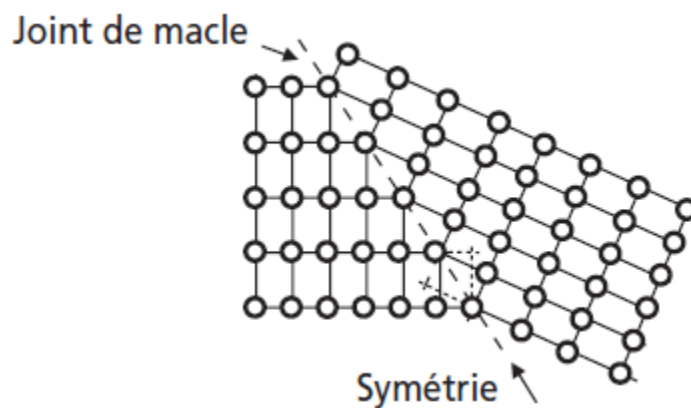


Figure I.17 : Schématisation à deux dimensions d'un joint de macle [14].

c. Joint de grain

Un joint de grain est, par définition, la surface qui sépare deux cristaux d'orientations différentes dans un agrégat polycristallin

Les métaux réels sont généralement constitués de nombreux cristaux (ou grains) séparés par des joints de grains. Tous les grains n'ont pas la même orientation.

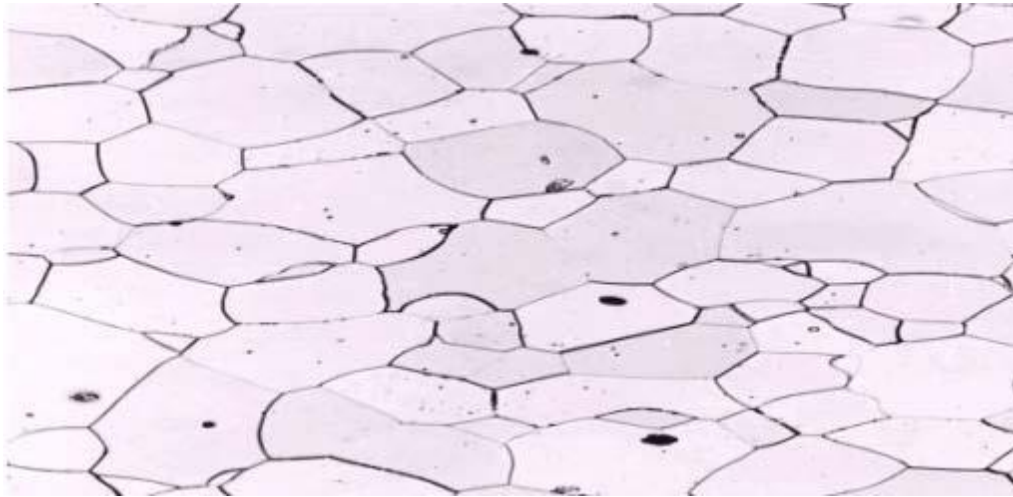


Figure I.18 : Représentation joints de grain [17].

I.5.4 Défauts volumique

Un défaut volumique est un défaut à trois dimensions. Quand une partie du cristal est remplacée par un volume d'un composé différent, la différence est de nature chimique et peut ou non être accompagnée de différences cristallographiques. La partie étrangère du cristal peut être soit un précipité, soit une inclusion, soit un pore.

a. Pores

Un pore est une cavité fermée à l'intérieur d'un cristal ou d'un poly-cristal.

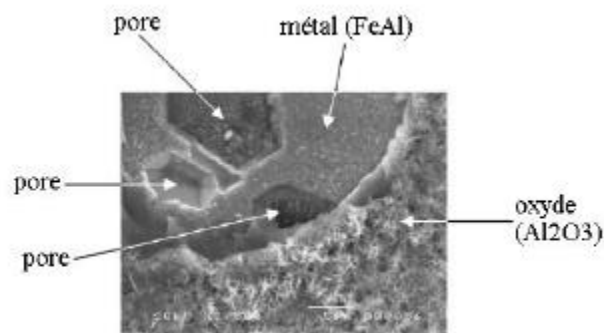


Figure I.19 : Micrographie électronique montrant la présence de pores sous une couche d'oxyde écaillée [14].

b. Inclusion

Les inclusions sont des « impuretés » dans le métal, qui proviennent de son élaboration à l'état liquide. Elles sont le plus souvent des oxydes, des sulfures ou des silicates.

c. Précipité

Particule solide de petite taille entièrement enrobée à l'intérieur d'un grain qui constitue sa matrice. En général les précipités apparaissent dans un cristal à l'issue de réactions à l'état solide. Selon les caractéristiques des deux réseaux cristallins, les joints de phases entre précipité et matrice peuvent avoir différentes structures : précipité cohérent (continuité de certains plans cristallins entre le précipité et la matrice) ; précipité semi-cohérent (les déformations sont relaxées par la présence de dislocations aux interfaces) ; précipité incohérent [13].

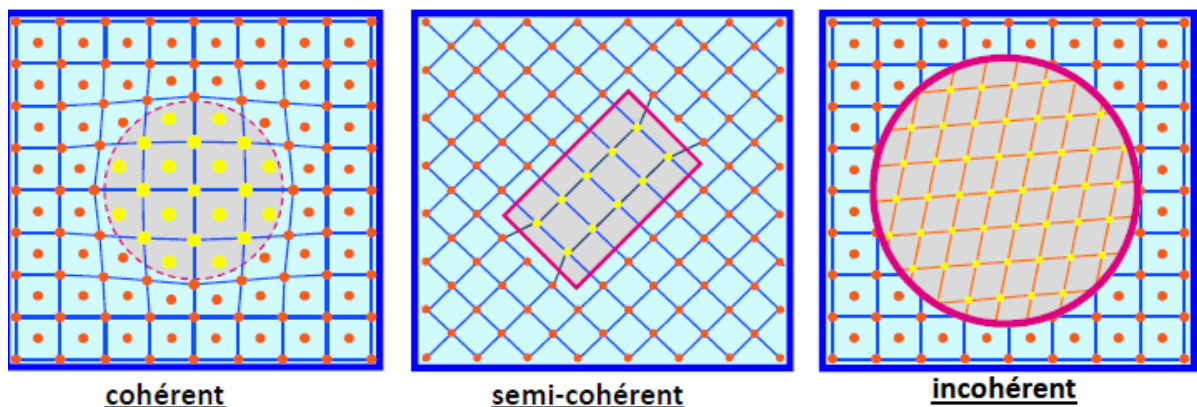


Figure I.20 : Différents types de Précipité [13].

Remarque :

-Un défaut ponctuel entraîne un défaut autour d'un point, mais les voisins sont également perturbés. Introduire un atome, c'est introduire une force. Ces défauts ponctuels entraînent donc des défauts autour d'un point.

-Les dislocations contribuent à la dégradation des durées de vie des porteurs minoritaires dans le matériau. Elles jouent donc, un rôle primordial dans les propriétés mécaniques des matériaux.

-Le déplacement s'arrête lorsqu'il arrive au « bord » du cristal = joint de grains. Le joint de grains est donc un piège à dislocation.

I.6 Réseau réciproque : la zone de Brillouin

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont fonction du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi la structure de bandes d'énergie du semi-conducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde K . Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique

centré. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube [6]. Elle présente un centre d'un symétrique à l'origine (noté Γ) et des axes de symétrie:

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

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

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

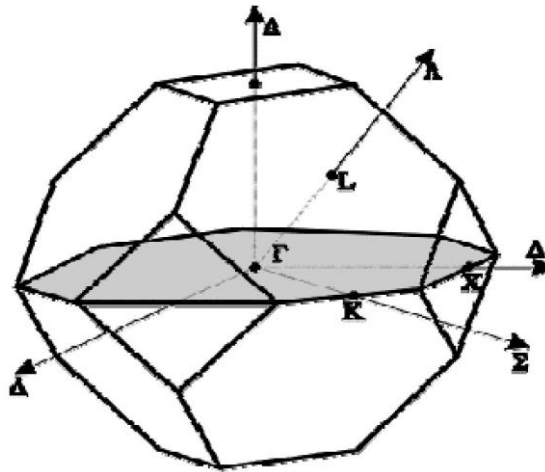


Figure I.21: Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc blende [10-11].

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

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

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

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

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule unitaire. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [12].

I.7 Propriétés électroniques

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés

optiques des hétérostructures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple le gallium Ga s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type sp^3 : 4 orbitales liantes et 4 orbitales anti-liantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence. Cette bande est pleinement occupée par des électrons à $T=0K$, pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales anti-liantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur E_g (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ [17].

I.7.1 Structure de bande d'énergie électronique

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction Figure I.22. Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur [18].

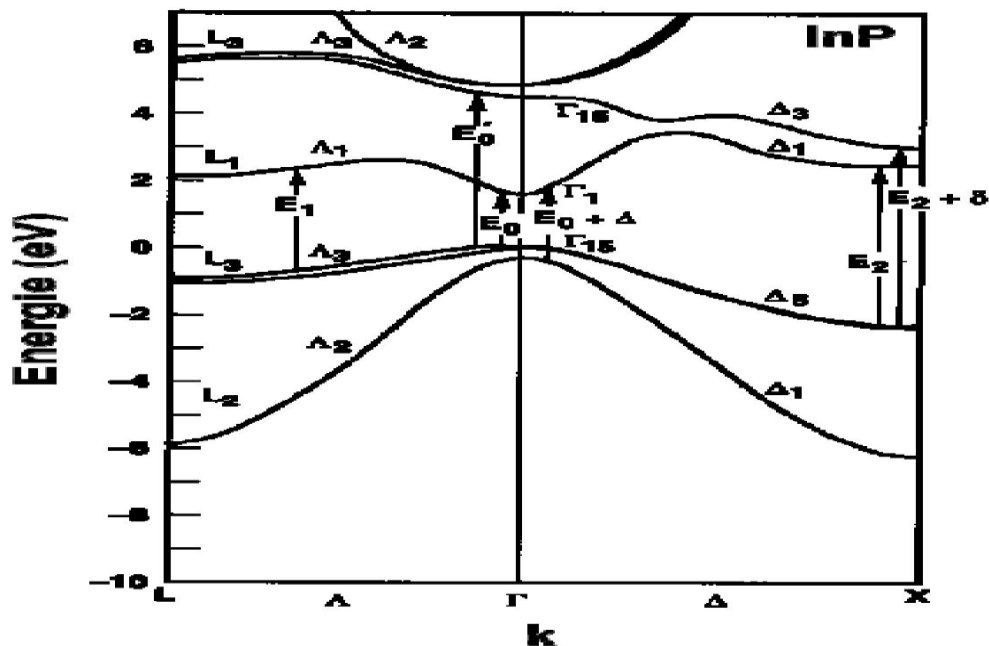


Figure I.22 : Structure de bande du composé InP [18].

I.7.2 Gap direct – Gap indirect:

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bandes représentées dans la figure I.23 font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur.

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

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité [19].

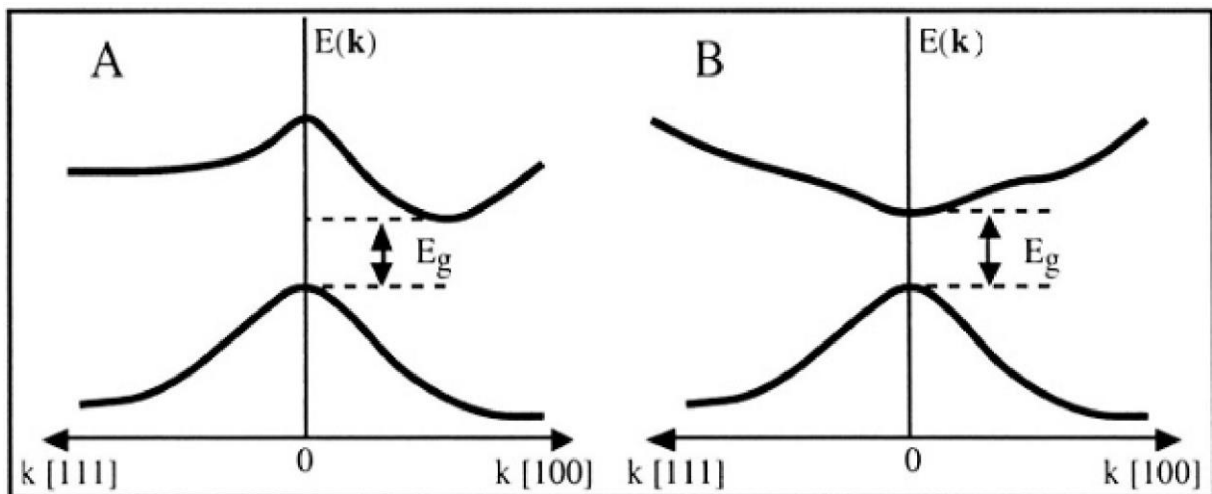


Figure I.23 : Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct [19].

Le tableau I-4 résume les deux types d'énergie de gap de quelques semi-conducteurs III-V à base de phosphore.

| Semi-conducteur | Type d'énergie de gap |
|-----------------|-----------------------|
| BP | Indirect |
| AlP | Indirect |
| GaP | Indirect |
| InP | Direct |

Tableau I.4: Type d'énergie de gap des semi-conducteurs III-V [20].

L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composées à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celle des isolants, et à la structure de bande indirecte, comme le phosphore de gallium GaP, ils ont en générale peu d'intérêt pour l'optoélectronique où une structure de bande direct est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [20].

I.7.3 Densité d'états

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région [21].

I.8 Propriétés optiques

La grande variété des effets optiques que nous observons ou que nous mesurons peut se classer en un nombre réduit de phénomènes : la réflexion, la réfraction, l'absorption, la luminescence, la diffusion. De nombreux autres phénomènes optiques peuvent apparaître au cours de la propagation de la lumière dans un matériau si l'intensité du faisceau est très grande. Ce sont des phénomènes non-linéaires que nous n'aborderont pas dans notre cas.

En premier lieu une partie de la lumière incidente peut être réfléchiée à la surface du matériau : c'est la réflexion, qui peut être spéculaire en cas de faisceau incident collimateur et de surface plane ou diffuser dans les autres cas (surface rugueuse ou lumière diffusé). Le reste pénètre dans le matériau et se propage au travers : c'est la propagation. On parle de réfraction dans le cas de matériau est totalement transparent (le seul effet dû au matériau est une diminution de la vitesse de propagation de l'onde lumineuse). Dans la plus part des cas, l'onde lumineuse est absorbée, on parle alors d'absorption ou diffusée par les défauts ou les impuretés on parle alors de diffusion. Ces deux phénomènes contribuent à l'atténuation de l'onde au cours de sa propagation. Enfin, une partie de l'onde absorbée dans le matériau peut être réémise, on parle alors de luminescence. A l'interface de sortie, une partie de l'onde restante peut être réfléchiée de nouveau vers l'intérieur du matériau et ce qui sort finalement, ou lumière transmise est nommée transmission [22].

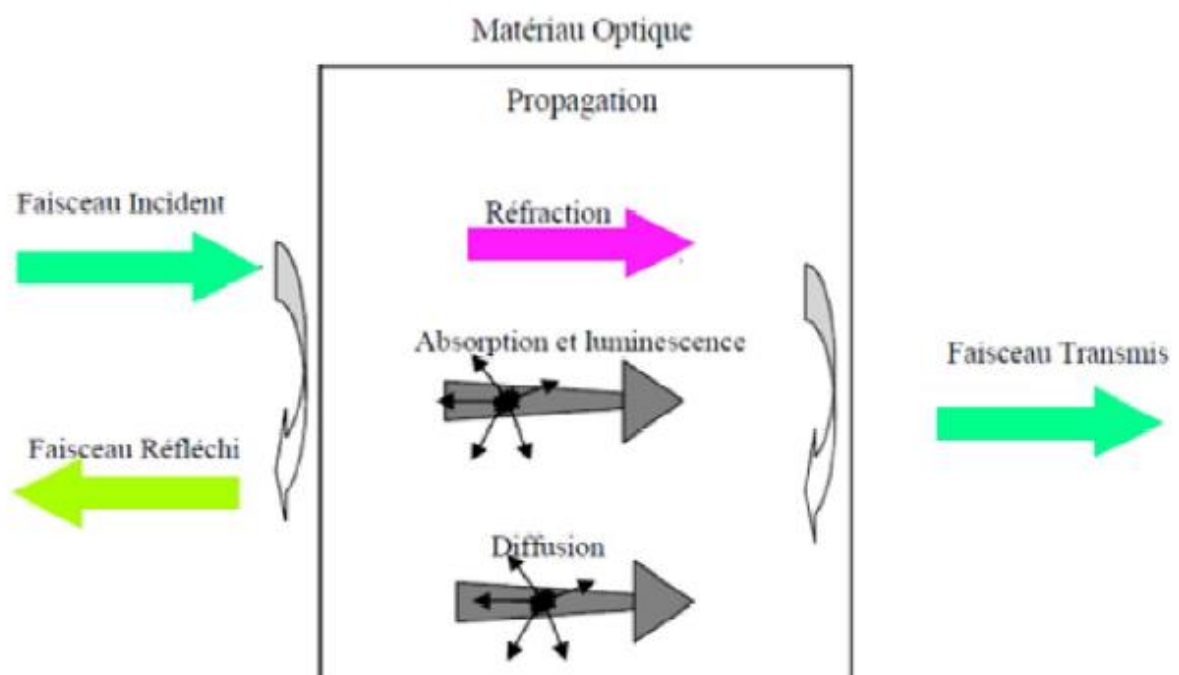


Figure I.24: Réflexion, propagation et transmission d'un faisceau lumineux incident dans un matériau optique [22].

Par ailleurs l'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à

travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon [23].

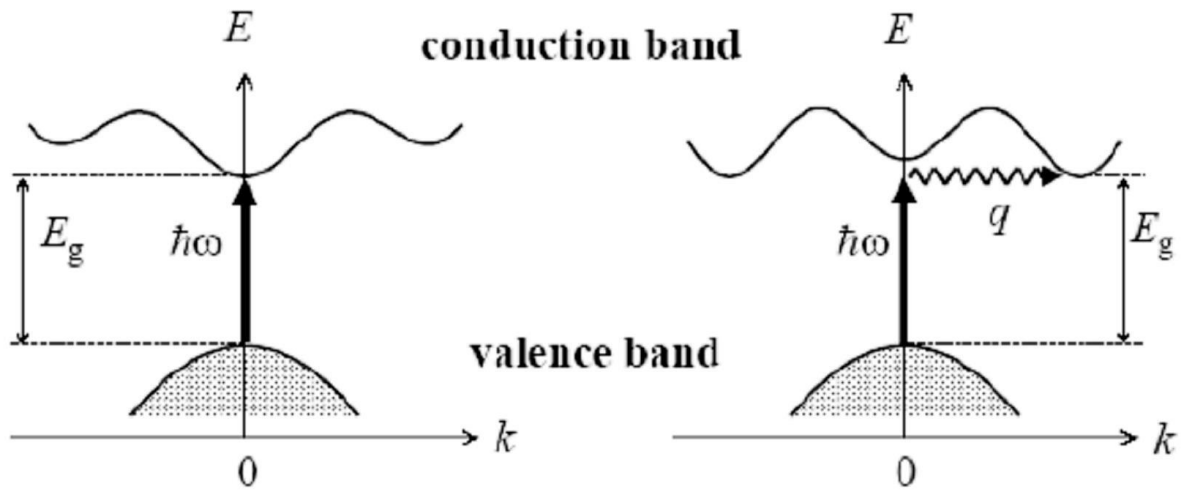


Figure I.25: Transitions optiques directes et indirectes [23].

Un semi-conducteur à bande interdite indirecte comme le GaP, est un très mauvais émetteur de lumière et c'est pourquoi le Silicium qui a eu tant de succès en microélectronique n'est pas un bon matériau pour l'optoélectronique.

En revanche, un matériau à bande directe comme le GaAs, pour lequel électrons et trous se retrouvent sur les maxima de leurs bandes respectives qui sont tous les deux au point $k = 0$ est un très bon émetteur de lumière [24-25].

Les caractéristiques optiques d'un matériau sont :

Le coefficient de réflexion R qui s'écrit :

$$R = \frac{(n-1)^2 + x^2}{(n+1)^2 + x^2} \dots\dots\dots (I.1)$$

Et le coefficient de transmission T:

$$T = \frac{4n}{(n+1)^2 + x^2} \dots\dots\dots (I.2)$$

Où n est l'indice de réfraction et x est le coefficient d'extinction.

L'indice de réfraction est complexe :

$$n_1 = n - jx \dots\dots\dots (I.3)$$

Les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction sont liées par la relation de Kramers-Kroning:

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' x(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \dots\dots\dots (I.4)$$

Où p est la partie principale de l'intégrale de Cauchy, ω est la fréquence.

Le coefficient d'absorption α est donné par l'expression :

$$\alpha = \frac{4\pi\gamma x}{c} \dots\dots\dots (I.5)$$

Où c représente la vitesse de la lumière.

I.9 Avantage des semi-conducteurs III-V

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

- Leur propriété semi-isolant (substrat SI) permet la fabrication des circuits Intégrés hyperfréquences.
- Leur résistance aux radiations.
- Leur capacité de travailler à des températures plus importantes que celle de silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires.
- Leurs performances vitesse/consommation nettement supérieure à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques).
- Leurs larges fréquences de 1 GHZ à 100 GHZ ou plus.

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz. La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium [26].

I.10 Motivations et applications

Ces propriétés singulières font en sorte que ces matériaux sont destinés à des applications technologiques variées telles que des dispositifs optoélectroniques pour les télécommunications et des cellules photovoltaïques. Plus précisément, les dispositifs ou ces alliages qui s'avèrent prometteurs sont les transistors bipolaires a hétérojonctions, les photodiodes a avalanche, les lasers a émission de surface a cavité verticale, les photos détecteurs a cavité résonantes et les diodes électroluminescentes [27].

I.11 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé les propriétés structurales et électroniques des composés III-V et un bref aperçu des défauts existants dans les matériaux ainsi que les avantages et motivations d'applications des composés III-V.

En effet, le but de leurs alliages permet de déterminer les meilleures caractéristiques et propriétés de chaque matériau afin d'avoir de meilleurs résultats.

Les alliages de deux ou de plusieurs matériaux permettent l'amélioration et apportent de nombreux avantages des propriétés d'un matériau et détermine le domaine d'application.

Chapitre II : Méthodes de Calcul

Ab-initio

II.1 Introduction

Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Au niveau des méthodes de premiers principes il existe deux grandes écoles:

- ✓ Les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes.
- ✓ Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H\Psi=E\Psi$, où H est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système. Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour une structure cristalline donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites. La difficulté dans un calcul de premiers principes réside dans la forte interaction inter électronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système. Pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental vrai ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde des électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est à ce point complexe que seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte. Au cours de ce chapitre, nous allons discuter les différents niveaux d'approximation nécessaire à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes.

L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation (orbitale). Dans les méthodes Hartree-Fock cette approximation consiste à décomposer la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonction spin orbitales mono électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimé comme une somme des densités associées à chaque particule.

II.2 Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé de N_e électrons de coordonnées \vec{r}_i et de masse m_e et de charge e , N_N noyaux de coordonnées \vec{R}_N , de nombre atomique Z_N et de masse m_N , l'équation de Schrödinger s'écrit [28] (pour des effets relativistes, nous devons employer l'équation de Dirac) :

$$(H-E)\Psi = (T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} - E)\Psi = 0 \dots \dots \dots (II.1)$$

Où $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$; est l'énergie cinétique des électrons

$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\nabla_N^2}{m_N}$; est l'énergie cinétique des noyaux

$V_{nn} = \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux

$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons

$V_{en} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux)

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde du système il faut résoudre cette équation à plusieurs variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et c'est pratiquement impossible même pour les systèmes d'un nombre de particules peu élevé.

II.2.1 Approximation de Born Oppenheimer

Un des problèmes soulevés par le traitement quantique (et par là-même, mathématique) de la structure de la matière à l'échelle microscopique réside dans la recherche de la meilleure manière de traiter l'ensemble constitué par le noyau atomique et par son cortège électronique. En effet, cet ensemble, pour être très exactement décrit, impose la résolution d'une équation de Schrödinger écrite avec un hamiltonien qui contient à la fois les degrés de libertés "ionique" et "électronique".

Le noyau est constitué de protons et de neutrons (la masse de proton est proche à celle du neutron), la masse du proton est 1836 fois supérieure à celle de l'électron. Par conséquent, on peut négliger en 1ère approximation l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons, c'est l'approximation dite adiabatique de Born Oppenheimer, on peut écrire la fonction d'onde dans ce cas comme [28] :

$$\Psi_n(\{\vec{r}_e\}, \{\vec{R}_N\}) = \varphi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_e\}, X\{\vec{R}_N\}) \dots \dots \dots (II.2)$$

Où $\Psi_n(\{\vec{r}_e\}$ et $X\{\vec{R}_N\})$ sont respectivement la fonction d'onde électronique et la fonction d'onde des noyaux figés. Si on remplace l'équation (II.2) dans (II.1) on peut montrer que

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\sum_{i=1}^{N_e} \Delta_{ie} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_e - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_N e^2}{|\vec{R}_N - \vec{r}_e|} \right\} \varphi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_e\}) = E_{el}(\vec{R}_N) \varphi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_e\}) \dots \dots \dots (II.3)$$

La fonction $\varphi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_e\})$ est une fonction propre de l'hamiltonien avec la valeur propre $E_{el}(\vec{R}_N)$ pour les positions (R_N) des noyaux figés. Born et Oppenheimer ont montré que le mouvement des noyaux est régi par l'équation suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\{\vec{R}_N\}) X(\{\vec{R}_N\}) \right] = E_{nucl} X(\{\vec{R}_N\}) \dots \dots \dots (II.4)$$

Où $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$ est l'énergie électronique évaluée par l'équation (II.3) et E_{nucl} , est l'énergie des noyaux. Cependant, numériquement, pour décrire la fonction d'onde nous avons besoin des points de l'ordre de M^N (où M est le nombre de décompositions de l'espace, et N est le nombre d'électron). Ainsi la description directe pour une telle fonction d'onde est pratiquement impossible, excepté par quelques méthodes statiques (méthodes de Monte Carlo quantique).

II.2.2 Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes ab initio (basées sur la fonction d'onde).

L'approximation de Born-Oppenheimer montre que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire l'équation stationnaire de Schrödinger [29] :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \dots \dots \dots (II.5)$$

En remplaçant l'hamiltonien H_e par son expression, la relation (II.5) devient :

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i,j} U_{i\alpha} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

Cette dernière équation peut être résolue pour une seule particule. Les interactions n'existant pas entre les électrons ($U_{ij}=0$), on peut décomposer, dans ces conditions, l'équation (II.6) en un système de plusieurs équations. Cependant, il faut trouver un moyen mathématique qui permette de tenir compte des interactions électroniques tout en conservant le système d'électrons indépendant. Dans ce but, Hartree a introduit un champ extérieur dans lequel chaque électron peut se mouvoir indépendamment des autres.

Ainsi, l'hamiltonien peut être mis sous la forme suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron (i) vaut

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m^2} \Delta_i + V(r_i) + \Omega_i(r_i) \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

$\Omega_i(r_i)$ représente l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons et $V(r_i)$ représente l'énergie potentielle de cet électron dans le champ moyen produit par tous les noyaux du cristal.

Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interactions des électrons, la forme de la fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons.

Par conséquent, l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \prod_i^n \Psi_i(r_i) \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

$$E_e = \sum_{i=1}^n E_i \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

II.2.3 Méthodes Post-Hartree-Fock

Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF. Elles se partagent en deux catégories : les méthodes perturbatrices et les méthodes multi-configurationnelles. Selon la méthode, une partie plus ou moins grande de la corrélation pourra être atteinte. Ces méthodes font appel à une

fonction d'onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

La méthode Post-HF la plus économique est la théorie perturbative de Møller-Plesset au second ordre (MP2). Cette méthode peut-être également utilisée à des ordres supérieurs (MP3, MP4, etc.) qui requièrent davantage de ressources informatiques. Il n'est, par ailleurs, pas possible d'affirmer que les résultats soient améliorés avec l'augmentation de l'ordre de la perturbation. Parmi les méthodes multi-configurationnelles, nous pouvons citer la méthode d'Interaction de Configurations ou CI de l'anglais Configuration Interaction en anglais et MCSCF de l'anglais Multi-Configuration Self-Consistent Field.

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique. La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [30-31].

- ✚ Il y a une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donnée ; le potentiel externe est déterminé grâce à une densité unique à un constant pré.

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe V_{ext} peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F(\rho(r)) \dots \dots \dots (II.11)$$

$\rho(r)$ est la densité électronique, $F(\rho(r))$ est une fonction universelle de ρ qui contient la contribution cinétique et coulombienne à l'énergie qui ne dépend pas du système. Il existe une relation unique à un constant pré entre $V_{ext}(r)$ et $\rho(r)$. $F(\rho(r))$ est une fonctionnelle universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel extérieur qui agit sur le système. Le terme $\int V_{ext}(r) \rho(r) dr$ représente l'interaction noyau-électron.

✚ La densité électronique qui minimise l'énergie du système est la densité exacte de l'état fondamental (Démontré par le principe variationnel). Il reste donc à déterminer $F(\rho(r))$:

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \dots\dots\dots (II.12)$$

Comme on ne connaît pas l'expression de T et V_{ee} pour un système d'électrons en interaction, Kohn et Sham ont proposé alors les séparations suivantes :

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \dots\dots\dots (II.13)$$

T_s : Energie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions et de même densité électronique que le système réel, qu'on sait calculer en introduisant une description orbitalaire.

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i \rho_i \int \phi_i \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) d_r \dots\dots\dots (II.14)$$

f_i : Nombre d'occupations des orbitales, d'où $\rho(r) = \sum_i \rho_i \int |\phi_i|^2$

D'autres parts,

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \dots\dots\dots (II.15)$$

E_H : Energie de Hartree qui représente l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charges classique (qui ne prend pas en compte la distribution discrète des électrons). Elle s'écrit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \dots\dots\dots (II.16)$$

Finalement, $F[\rho(r)]$ se sépare en trois parties :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \dots\dots\dots (II.17)$$

Où

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)])$$

E_{xc} : est l'énergie d'échange-corrélation non prise en compte dans T_s et E_H , qui représente la seule inconnue de notre problème. Ce terme n'est pas facile à calculer, mais il a l'avantage d'être beaucoup plus petit que les autres termes. Cependant plusieurs approximations et para-métrisations sont proposées. L'équation de Schrödinger à résoudre devient alors :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \dots\dots\dots(\text{II.18})$$

Avec :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + [V(r)]$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2 \dots\dots\dots (\text{II.19})$$

ϕ_i : sont les états à une seule particule.

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d_{r'}, \text{ Représente le potentiel de Hartree.}$$

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \text{ Est le potentiel inconnu d'échange-corrélation.}$$

Plusieurs formules sont proposées pour traiter le terme d'échange-corrélation, en s'appuyant sur certaines approximations (voir le paragraphe suivant). Finalement, sur la figure (II.1), un schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul auto-cohérent réalisé par la DFT.

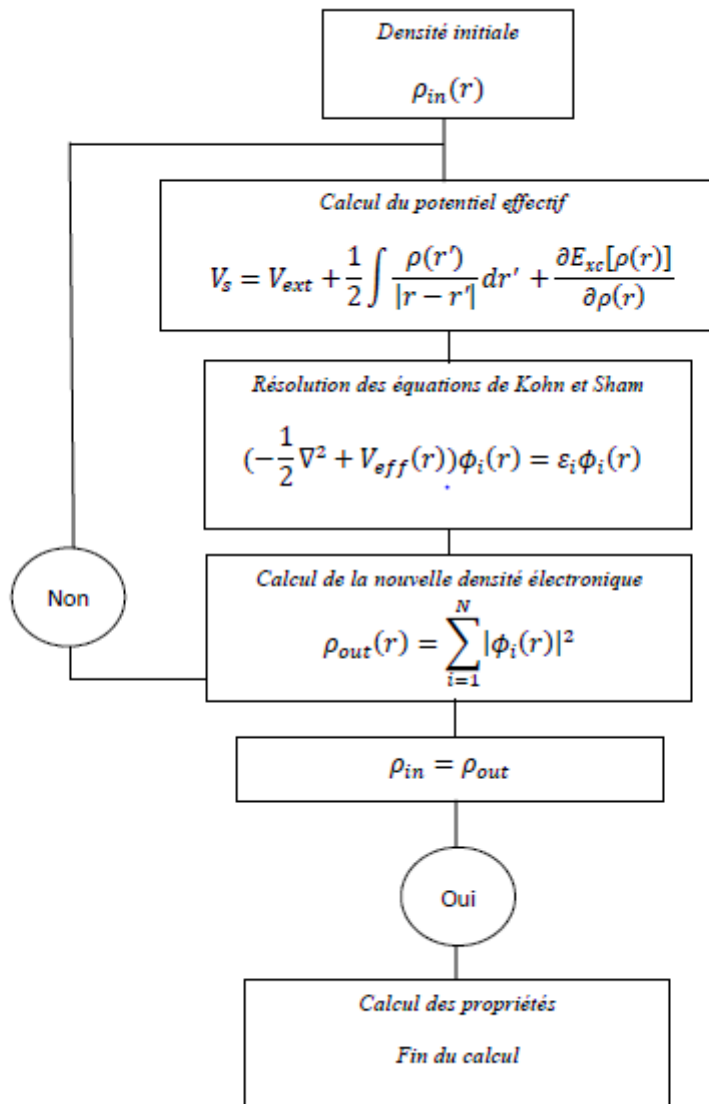


Figure II.1 : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT [31]

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans des cellules données (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle ρ_{in} , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence.

Le cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suite :

A partir de ρ_{in} , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-shan (Equation II.18), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équation aux valeurs propres. Les vecteurs propre ainsi obtenue sont les fameuses orbitales ϕ_i^{ks} de Kohn et shan, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique ρ_{out} . On compare ensuite ρ_{out} à ρ_{in} . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau ρ_{in} en mélangeant ρ_{in} et ρ_{out} et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

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

Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où α est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand ρ_{out} est égal à ρ_{in} . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

NB : lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas auto cohérent, cela signifie que l'on s'arrête à la première itération.

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

a. Premier théorème

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique (r) [30].

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers ce hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

b. Deuxième théorème (principe variationnel)

Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique (r), valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$.

L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité $\rho_0(r)$ correspondante est la densité exacte de l'état fondamental.

De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante [30] :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho_{\text{ext}}(r)\rho(r)d_r + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3_r d^3_{r'} + E_{xc}[\rho] \dots \dots \dots (II.20)$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange - corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution du premier terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme E_{xc} .

II.3.2 Approche de Kohn-Sham (approche orbitaire)

On vient de voir que l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique dans (II.20) est inconnue. Pour pallier à ce problème Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante [31].

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho] \dots \dots \dots (II.21)$$

Où

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \text{ est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,}$$

$$V_{ext}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_m} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R_i|} \text{ est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,}$$

L'énergie cinétique de l'état fondamentale $T_0[\rho]$ de notre système fictif est :

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^{ks}(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{ks}(r) d_r \dots \dots \dots (II.22)$$

Où ϕ_i^{ks} sont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de système est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{ks}|^2 \dots\dots\dots (II.23)$$

L'énergie cinétique du système réel prend la majeure partie de l'énergie cinétique exacte. La différence entre les énergies cinétiques du système réel et du système fictif de l'état fondamental $\Delta T = T_{réel} - T_0$ est petit devant $T_{réel}$.

Le dernier terme de l'équation (II.21) s'appelle la fonctionnelle de l'échange-corrélation.

Il est constitué de deux termes l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation et il contient :

- la différence, ΔT , entre l'énergie cinétique du système, $T_{réel}$, et l'énergie cinétique calculée à partir du système fictif. Les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale doivent satisfaire à l'équation mono-électronique :

$$H^{ks} \phi_i^{ks} = E_i \phi_i^{ks}(r) \dots\dots\dots (II.24)$$

$$(T + V_{ee} + E_{xc} + V_{ext}) \phi_i^{ks}(r) = E_i \phi_i^{ks}(r) \dots\dots\dots (II.25)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_m} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R'|} d_r + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d_{r'} + V_{xc}(r) \right] \phi_i^{ks}(r) = E_i \phi_i^{ks}(r) \dots\dots\dots (II.26)$$

V_{xc} est le potentiel d'échange corrélation qui est la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (II.27)$$

Les fonctionnelles E_{xc} sont souvent exprimés en termes de densité d'énergie ϵ_{xc} qui dépend de la densité d'électrons :

$$V_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \dots\dots\dots (II.28)$$

Si nous connaissons la fonctionnel exacte E_{xc} l'approche Kohn-Sham doit être une théorie exacte.

Sachant que :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_x[\rho(r)] + E_x[\rho(r)] \dots\dots\dots (II.29)$$

II.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la

fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc} [\rho (\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

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

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

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

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

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

II.4.1 Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de Coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons. La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps.

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement : il y a l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie ϵ_{xc} d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité [32] ainsi que l'approximation du gradient généralisé.

II.4.1.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_s[n]$ est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [33-34].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_S^{hom}(n) = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \dots\dots\dots (II.30)$$

Où n constante

Dans un système inhomogène, avec $n = n(r)$, on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_S(r) = T_S^{hom}(n) = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \dots\dots\dots (II.31)$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace:

$$T_S^{LDA}(r) = \int d^3r T_S^{hom} [n(r)] = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \dots\dots\dots (II.32)$$

Avec l'approximation $T_s[n] \approx T_S^{LDA}$, la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de T_s en termes d'orbitales donné par les équations de Kohn-Sham, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace: c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par LDA.

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité $n =$ constante par $n(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène.

On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $n(r)$. L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[n(r)]n(r)dr \dots\dots\dots(\text{II.33})$$

Où $\varepsilon_{xc}[n(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock.

II.4.1.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(r)$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}_n(r)$. C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation [35]:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3 r^3(n(r), \vec{\nabla}_n(r)) \dots\dots\dots(\text{II.34})$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent les unes des autres par le choix de la fonctionnelle $\varepsilon(n(r), \vec{\nabla}_n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhoft [36] en 1996.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules

indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N.

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

Il existe plusieurs versions de la GGA par-exemple :

- ✓ PW-GGA introduite par Perdew et Wang en 1992,
- ✓ PBE-GGA introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996,
- ✓ Meta-GGA introduite par Tao et al en 2003,

WC-GGA introduite par Wu-Cohen en 2006, etc.....

II.4.2 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été reconnue pour son aptitude théorique à décrire les propriétés de l'état fondamental des molécules et des solides. Cette méthode est valable en principe pour des densités lentement variables. Son mérite tient essentiellement au fait qu'elle traite de manière égale l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation, ce qui n'est pas réalisé dans la méthode de Hartree-Fock. Cependant, certaines prédictions de la LDA ne s'accordent pas avec l'expérience. Par exemple, l'énergie de cohésion de la plupart des solides et l'énergie de liaisons des molécules sont souvent surestimées, alors que leur distance à l'équilibre est sous-estimée.

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [37], a été récemment publiée par Tran et Blaha [38]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha [38] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [39] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c'est à dire le potentiel effectif optimisé (PEO) « the Optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et

Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \dots\dots\dots (II.35)$$

Où $\rho(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r) \text{ est la densité de l'énergie cinétique}$$

Et

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \dots\dots\dots (II.36)$$

$U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [Becke (1989)] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. L'indice σ est la notation de spin.

Le terme σ x dans l'équation (II.23) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla \rho_\sigma(r)$, $\nabla^2 \rho_\sigma(r)$, $t_\sigma(r)$ tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi \rho_\sigma(r)} \right]$$

C a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(r)}{\rho(r)}$

Et

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{\nabla \rho(r')}{\rho(r')} d_{r'}^3 \right)^{1/2} \dots\dots\dots (II.37)$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille élémentaire. Le potentiel BR $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [37].

$U_{x,\sigma}^{BR}(r) \cong U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$, il en résulte que le potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel de LDA. Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, C_{opt} s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, C_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

A la différence des deux méthodes précédentes, l'approche mBJ propose une correction sur le XC-potentiel, et non sur le XC-fonctionnelle d'énergie.

L'enjeu maintenant est de déterminer à partir de ces équations les fonctions d'ondes qui à leur tour vont déterminer la densité électronique sachant que le potentiel effectif dépend de cette densité. Il s'agit d'un processus auto-cohérent ou self consistent. A partir d'une densité initiale, le potentiel est alors calculé et les équations de KS sont résolues pour les orbitales i . À partir de ces orbitales, une nouvelle densité est calculée, et la procédure est répétée à nouveau jusqu'à la convergence.

II.5 Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisée

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [40-41], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [41-42] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

- ✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [43] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [44-45] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [46] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.5.1 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [46], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [43-47] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [48]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [49] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$v(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases}$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential LAPW* ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II.5.1.1 Méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [43]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon $R\alpha$. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure II.2).

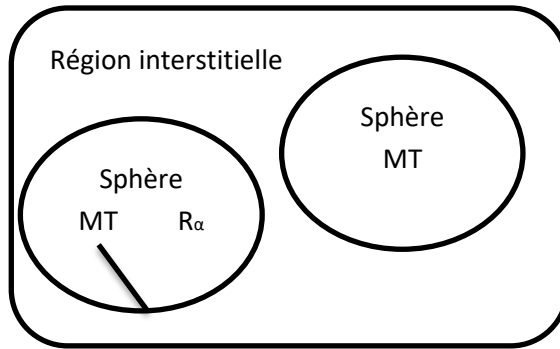


Figure II.2 : Potentiel «Muffin-Tin» [43]

Alors la fonction d’onde $\Phi(r)$ est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} -\frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G e^{i(G+K).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots (II.38)$$

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

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

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_{l(r)} = 0 \dots\dots\dots (II.39)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l’énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état de cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [52] comme le montre l’équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \dots\dots\dots (II.40)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement construit en utilisant l’équation (II.3) et en l’intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l’équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d’un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

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

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R\alpha)} \sum_a C_{GJl} (|K + g|R_d) Y_{lm}^* (K + G) \dots\dots\dots (II.41)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes CG. Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnel de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.41). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur d' $U\alpha (R\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [50] et par Andersen [46]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R\alpha)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.5.1.2 Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l (R\alpha) Y_{lm} (r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}Y_{lm} (r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.39) et la fonction $\dot{U}(r) Y_{lm} (r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = r\ddot{U}_l(r) \dots\dots\dots (II.42)$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{j(G+K).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots (II.43)$$

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

$$\dot{U}_l(E, r) = \dot{U}_l(E_l, r) + (E - E_l)\ddot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \dots\dots\dots (II.44)$$

Où $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $((E - E_l)^2)$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $((E - E_l)^4)$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [51] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [52] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.6 Code WIEN2K

Le code de simulation Wien a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P et al. [53]. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97). Nous avons utilisé la version Wien2k (année 2000) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), et de convivialité (interface utilisateur) [54]. Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les Ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes Indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se Basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*). Plusieurs propriétés des matériaux Peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- les bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi,
- la densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X,
- l'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de Structure,
- les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins,
- la polarisation des spins (antiferromagnétiques ou autres), le couplage spin-orbite,
- les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X,

- les propriétés optiques.

II.6.1 Structure du code WIEN2K

Les simulations numériques permettent aujourd'hui de connaître les propriétés structurales et électroniques de la matière étudiée, parmi ces méthodes ab initio on a la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui a été utilisée pour calculer les structures électroniques, cette méthode est introduite dans le code wien2k qui est développé par Blaha et ses collaborations [55].

Les différentes étapes de ce programme sont montrées dans la figure II.3, le calcul se fait en trois étapes :

II.6.2 Initialisation de calcul

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure II.3). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre *cas* (de matériau étudié) et on définit la structure dans *cas.struct*. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init_lapw*, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

➤ **NN**

Le NN est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance *f*, d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique [55]. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure *cas.struct* (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé *cas.outputnn*.

➤ **SGROUP**

Le SGROUP détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*, et rend en sortie le fichier *cas.struct-sgroup*.

➤ **SYMMETRY**

Le SYMMETRY est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier *cas.struct* (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe

ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.

➤ **LSTART**

Le LSTAR produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13, 14 (deux GGAs Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry [54].

➤ **KGEN**

Le KGEN génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin. On spécifie le nombre des points K dans toute la première zone de Brillouin.

➤ **DSTART**

Le DSTART produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART. L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne *run_lapw*, est constitué de cinq sous-programmes.

II.6.2.1 Calcul auto-cohérent (SCF)

La deuxième étape est le calcul SCF. Cette étape est constituée des sous programmes sous forme cyclique (figure II.1).

➤ **LAPW0 (POTENTIELS)**

LAPW0 est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation Vxc ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [56].

➤ **LAPW1 (BANDES)**

LAPW1 (BANDES) est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier *cas.vector*) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.

➤ **LAPW2 (RHO)**

LAPW2 (RHO) utilise le fichier *cas.vector* ; il calcule l'énergie de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

➤ **LCORE**

LCORE calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel [54].

➤ **MIXER**

MIXER est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutées pour produire la nouvelle densité totale [54] qui sera utilisée à l'itération suivante. Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2.

Le fichier *cas.scf* est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

II.6.2.2 Calcul des propriétés

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

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

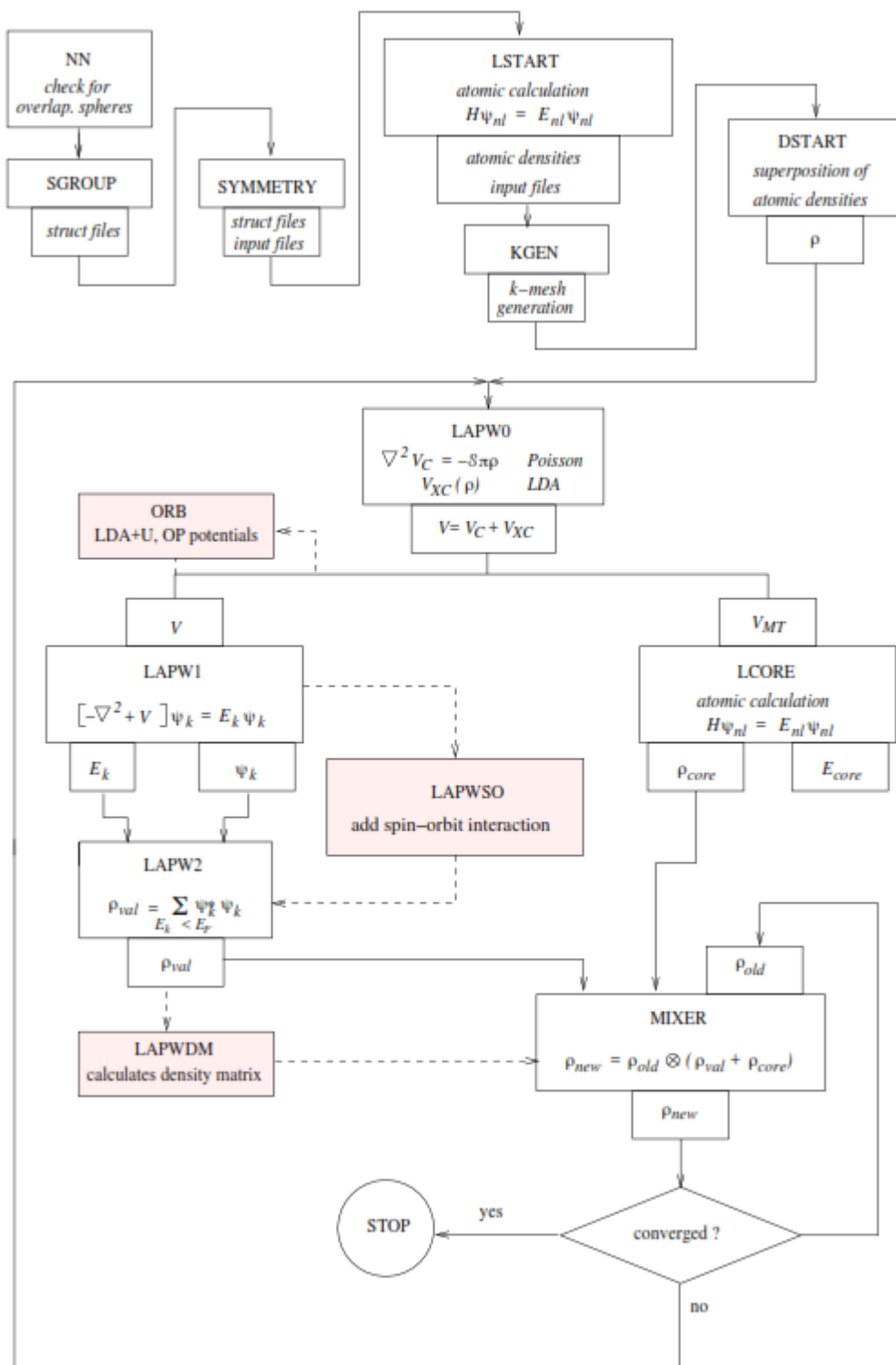


Figure II.3: Organisation des modules du logiciel Wien2k [54]

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le formalisme de la DFT et les approches qui ont été utilisées au cours de ce travail. La théorie DFT a été soigneusement décrite ainsi que la base (FP-LAPW) sur laquelle cette théorie a été construite. Une description des différentes fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées couramment (LDA, GGA, mBJ....) a été faite. En plus, le code de calcul Wien2k utilisé dans le cadre de ce travail a été brièvement discuté avec ses algorithmes et ses programmes nécessaires qui sont mis en jeu.

Dans le chapitre suivant nous discuterons en détail des différents résultats obtenus.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Ce chapitre est basé sur une simulation numérique à partir des méthodes des premiers principes (ab-initio) pour prédire les propriétés structurales et électroniques des matériaux semi-conducteurs à base de phosphore P. Généralement, les composés à base de phosphore, famille des semi-conducteurs III- V, sont des composés à grand gap. Plusieurs recherches sont menées sur des matériaux possédant de bonnes propriétés pour la réalisation des composants en optoélectronique, ils sont aussi très avantageux pour des applications dans le domaine des hautes températures [54].

Dans ce mémoire, nous avons effectué des calculs en utilisant la méthode FP-LAPW. Une application réussie de cette méthode est représentée par le code Wien-2K, développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [55]. Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- a. Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT (RMT: le rayon de la sphère Muffin-tin le plus petit).
- b. La région interstitielle (la région qui reste).

Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes :

1. L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation), paramétrées par Perdew, Berke et Erenzehof [56].
2. L'approximation Wu et Cohen (WC) [57].

Un calcul self-consistant des solutions des équations de Kohn et Sham est réalisé. Les fonctions de base sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères muffin -tin) et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Notre étude a pour but de calculer les propriétés structurales et électroniques des composés $Ga_xIn_{1-x}P$ ($x= 0,0.25, 0.5, 0.75, 1$) et de comparer nos résultats avec d'autres travaux existants.

III.2 Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales est importante et représente le premier pas dans la compréhension et le calcul des propriétés électroniques et optiques des matériaux. La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans ce travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [57].

Les paramètres des réseaux d'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan donnée par l'expression suivante :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{BP}{B} \right) \dots \dots \dots (III.1)$$

La constante du réseau d'équilibre est calculée au minimum de la Courbe E (a) total, ce minimum de courbe justifié le point de stabilité du matériau qui correspond au volume minimal. Le module de compressibilité B est donne par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots \dots \dots (III.2)$$

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

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \dots \dots \dots (III.3)$$

Où P représente la pression, V le volume, B le module de compressibilité (Bulkmodulus) et B' la première dérivée par rapport au volume du module en question.

La figure III.1 montre la variation du paramètre de maille calculée en fonction de la concentration x pour le composé Ga_xIn_{1-x}P. Il est clairement visible que la variation du paramètre de maille en fonction de la composition montre une déviation de la loi de Vegard [58]. Il est à noter que nous avons utilisé un fittage linéaire .Les résultats obtenus concernant la variation du paramètre de maille sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles [59].

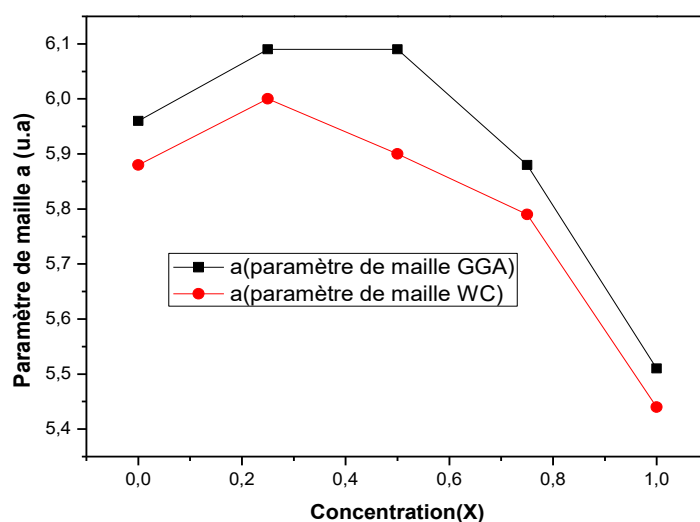


Figure III.1: Variation du paramètre de maille calculé en fonction de la concentration x pour $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$.

La figure III.2 représente la variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x . Nous remarquons que le module de compressibilité du composé $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ varie légèrement avec l'augmentation de la concentration du phosphore.

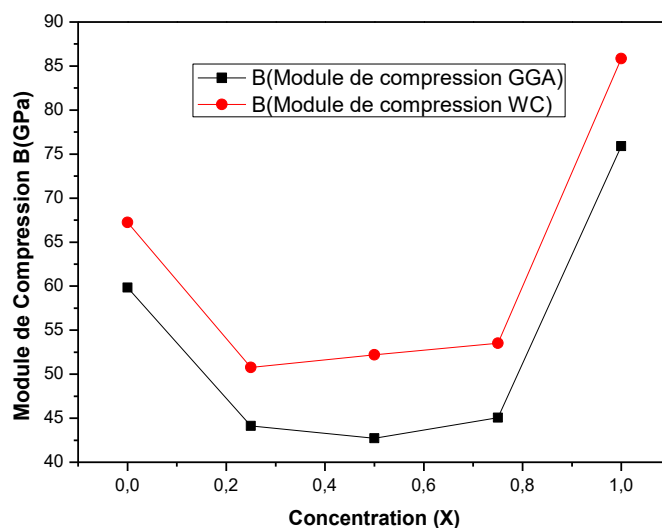


Figure III.2: Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x pour $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$.

Le tableau III.1 donne les valeurs calculées des paramètres de réseau les modules de compressibilité pour les binaires GaP, InP et les ternaires $Ga_xIn_{1-x}P$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75). Nos résultats sont en bon accord avec d'autres données existantes.

| | Alliages | GaP | | InP | | $Ga_{0.25}In_{0.75}P$ | | $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ | | $Ga_{0.75}In_{0.25}P$ | |
|-----------------------|----------------|------------|-------|------------|-------|-----------------------|-------|---------------------|-------|-----------------------|-------|
| | | GGA | WC | GGA | WC | GGA | WC | GGA | WC | GGA | WC |
| Paramètres de réseau | Notre travail | 5.51 | 5.44 | 5.96 | 5.88 | 6.09 | 6.00 | 6.09 | 5.90 | 5.88 | 5.79 |
| | Autres valeurs | 5.51 [59] | | 5.78 [59] | | // | | // | | // | |
| Module de compression | Notre travail | 75.89 | 85.86 | 59.84 | 67.23 | 44.12 | 50.76 | 42.73 | 52.20 | 45.06 | 53.53 |
| | Autres valeurs | 76.82 [59] | | 70.97 [59] | | // | | // | | // | |

Tableau III.1 : Valeurs des paramètres de réseau d'équilibre, modules de compressibilité pour les binaires GaP, InP et le ternaire $Ga_xIn_{1-x}P$.

Les Figures III. (3-7) montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les binaires GaP, InP et le ternaire $Ga_xIn_{1-x}P$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) dans leurs structures Zinc blende en utilisant les approximations GGA et WC.

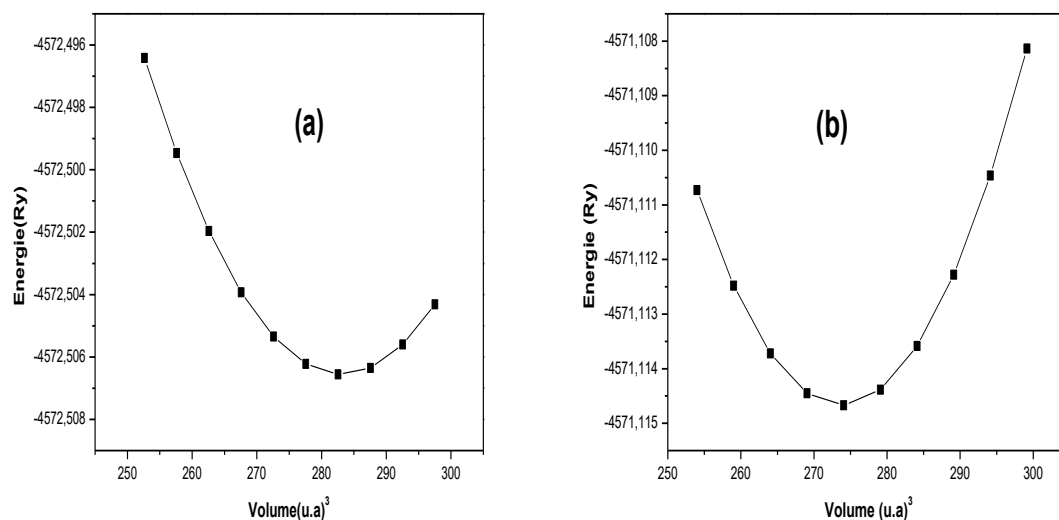


Figure III.3 : Variation du paramètre l'énergie totale en fonction du volume pour le binaire GaP calculée par :(a)-GGA et (b)-WC.

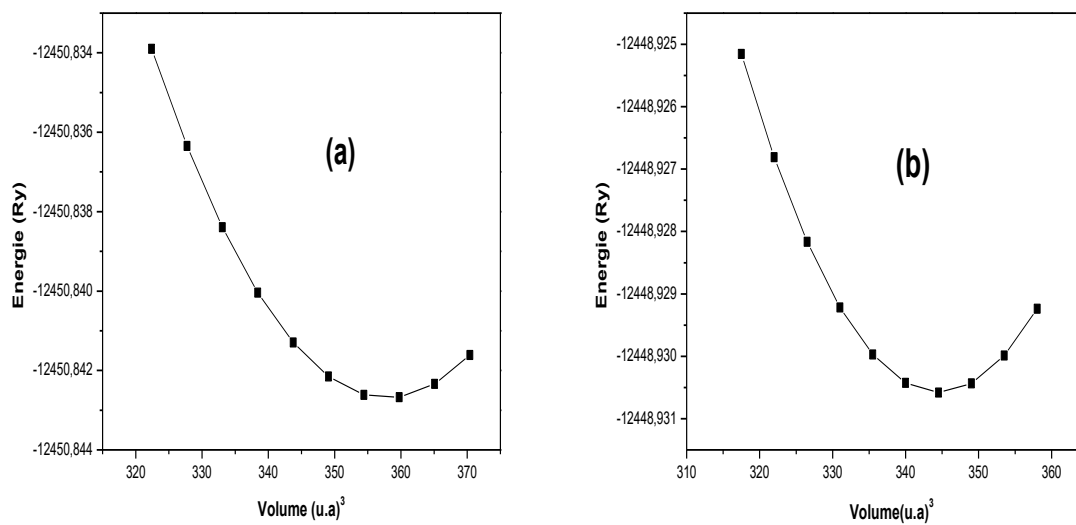


Figure III.4 : Variation du paramètre l'énergie totale en fonction du volume pour le binaire InP calculée par : (a)- GGA et (b)-WC

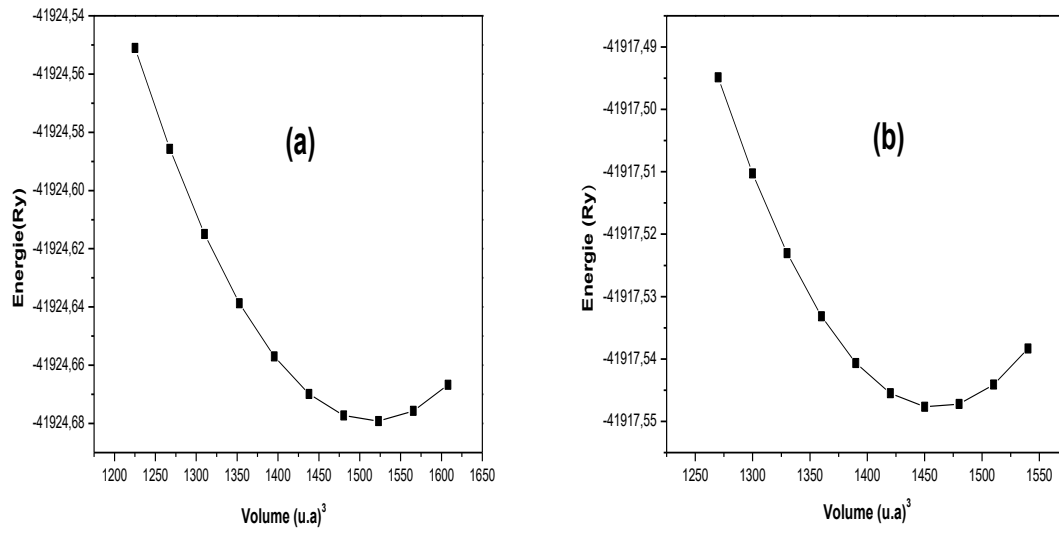


Figure III.5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ternaire Ga_{0.25}In_{0.75}P calculée par : (a)- GGA et (b)- WC.

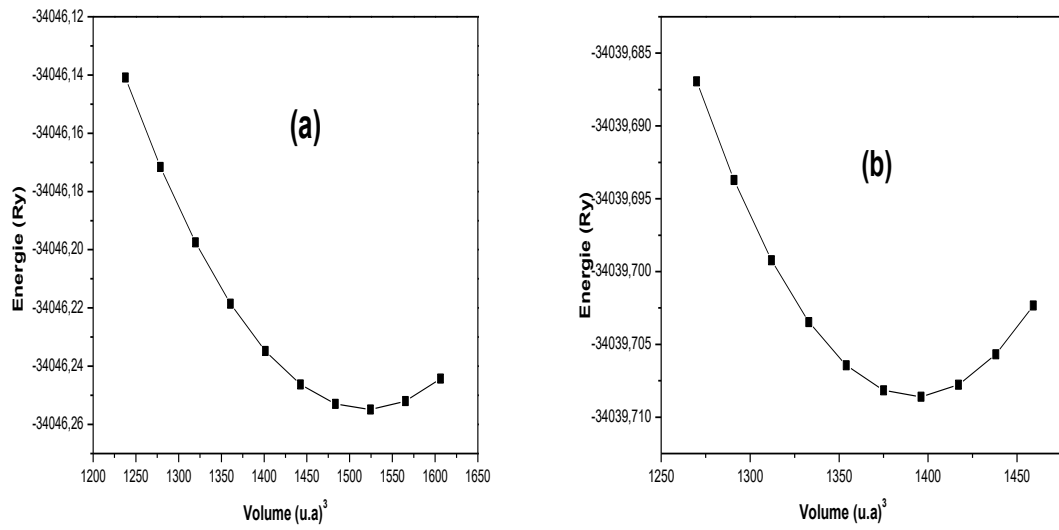


Figure III.6 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ternaire Ga_{0.5}In_{0.5}P calculée par : (a)-GGA et (b)-WC.

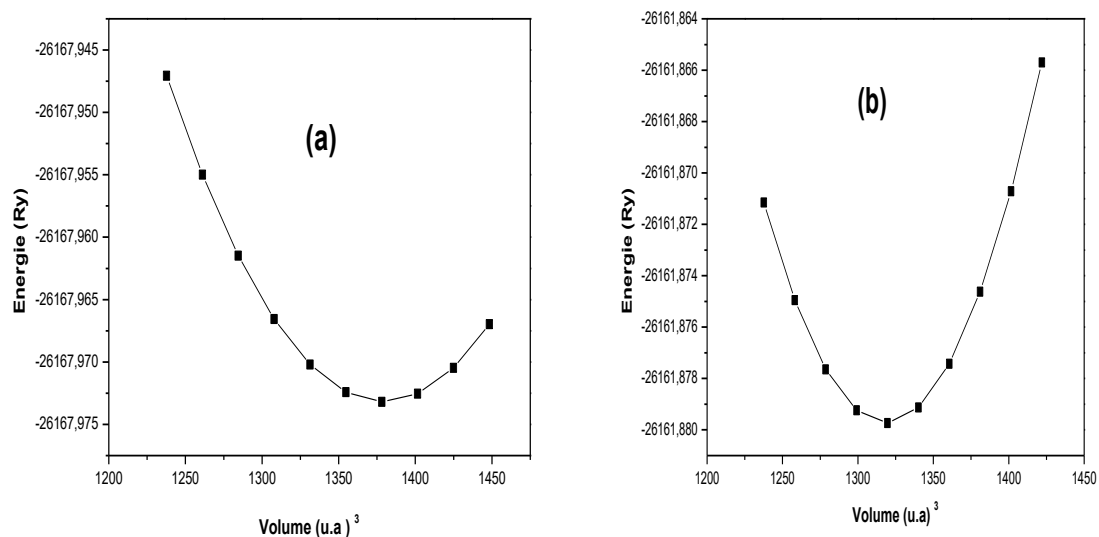


Figure III.7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ternaire $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{P}$ calculée par : (a)- GGA et (b)-WC.

III.3 Propriétés électroniques

Les bandes d'énergie, comme elles sont définies, donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs la courbe est caractérisée par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. Le mélange du phosphore P avec les semi-conducteurs III-V ouvre de nouvelles voies de recherches et permet la fabrication ou l'innovation de nouveaux dispositifs intéressants [60].

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude des propriétés électroniques des composés binaires GaP et InP et leur alliage ternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ en calculant la structure de bande d'énergie et les densités d'états totaux et partielles DOS en utilisant toujours le code Wien2k.

III.3.1. Structures de bandes

Une étude approfondie et précise de la structure électronique des matériaux est souvent possible en examinant la structure de bande, qui représente l'énergie des états électroniques disponibles le long d'une série de lignes dans l'espace réciproque qui

forment généralement une boucle fermée commençant et se terminant au point Γ . Les Figures ci-dessous montrent les structures de bande calculées des composés binaires GaP, InP ainsi que le ternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) suivant les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin en utilisant les approximations GGA et mBJ.

Après nos calculs :

-Nous remarquons que le minimum de la bande de conduction pour GaP et InP est localisé au point Γ . Et quant au maximum de la bande de valence il est repéré au point Γ pour InP et au point X pour GaP. Par conséquent nous obtenons un gap direct ($\Gamma-\Gamma$) pour InP et un gap indirect ($\Gamma-X$) pour GaP.

-Nous ne lisons pas de gap pour les alliages ternaires car il y a chevauchement des bandes de conduction et de valence : ce sont donc des conducteurs (métaux). Les structures de bande des binaires et de l'alliage ternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) sont calculées en utilisant la GGA et la GGA- mBJ et représentées dans les figures III (8-12).

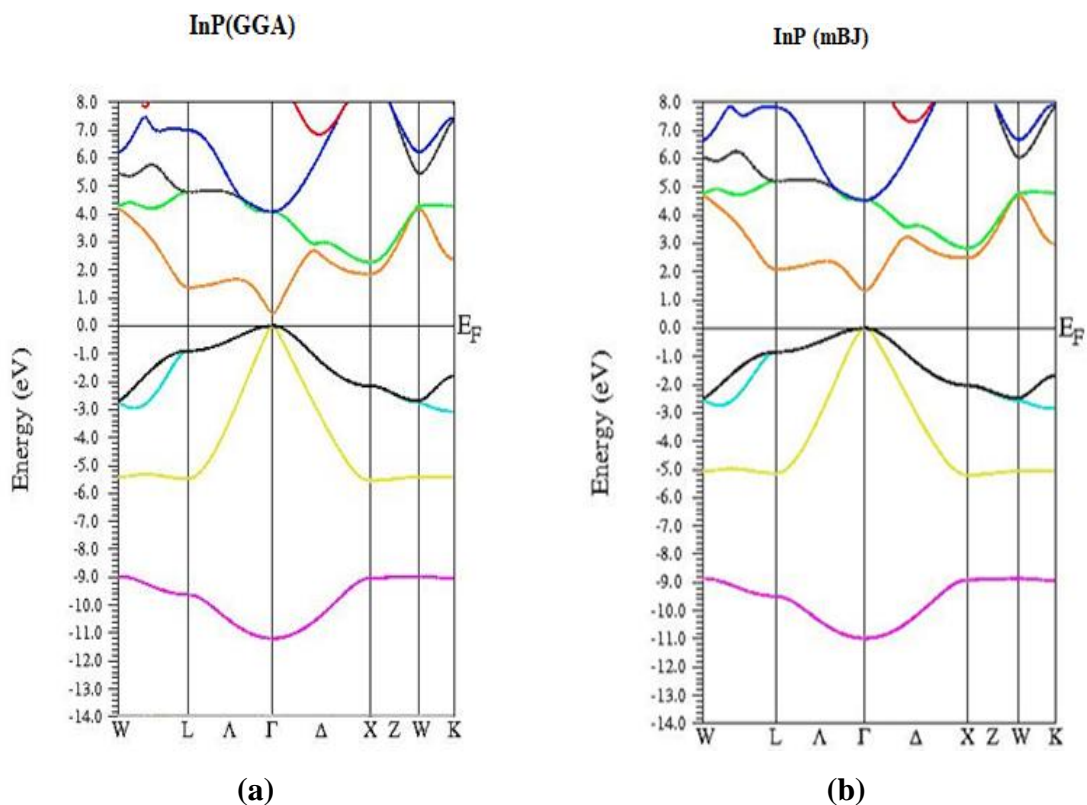


Figure III.8 : Structures de bandes du composé InP calculées par :(a)- GGA et (b)-mBJ.

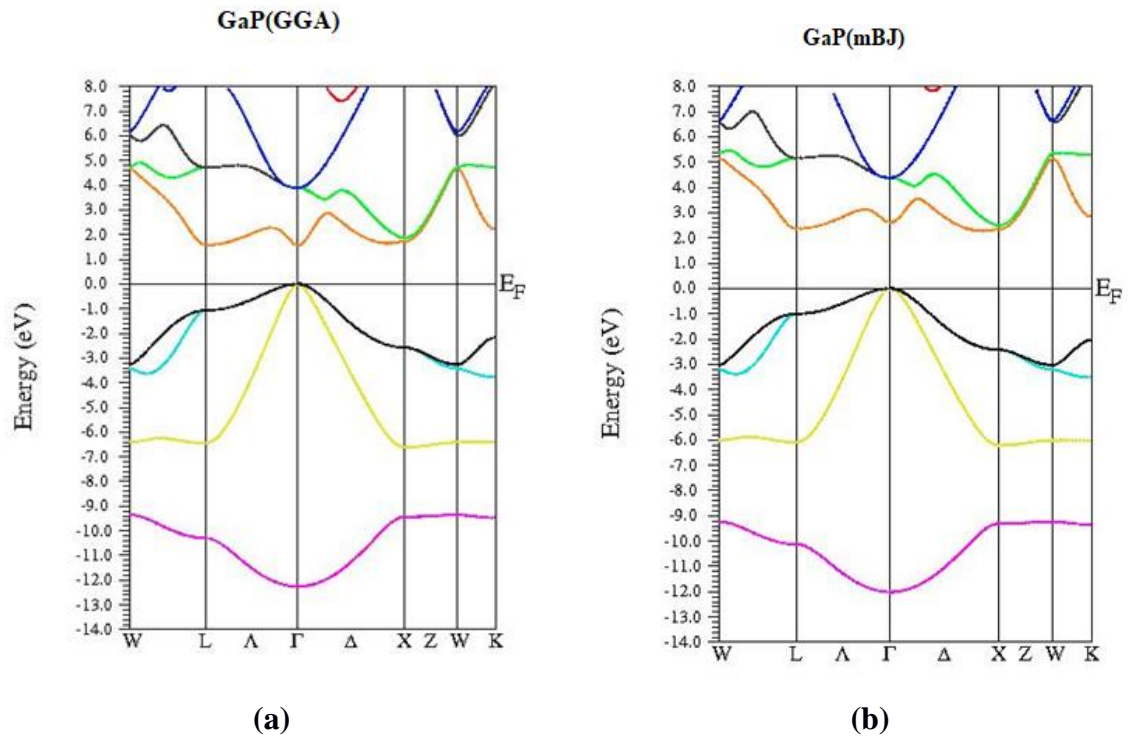


Figure III.9 : Structures de bandes du composé GaP calculées par : (a)- GGA et (b)-mBJ.

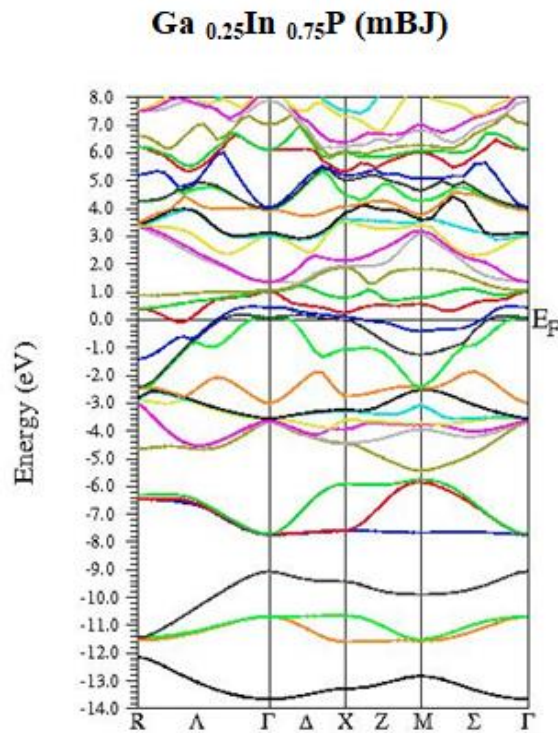


Figure III.10: Structure de bande du composé $\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{P}$ calculée par mBJ.

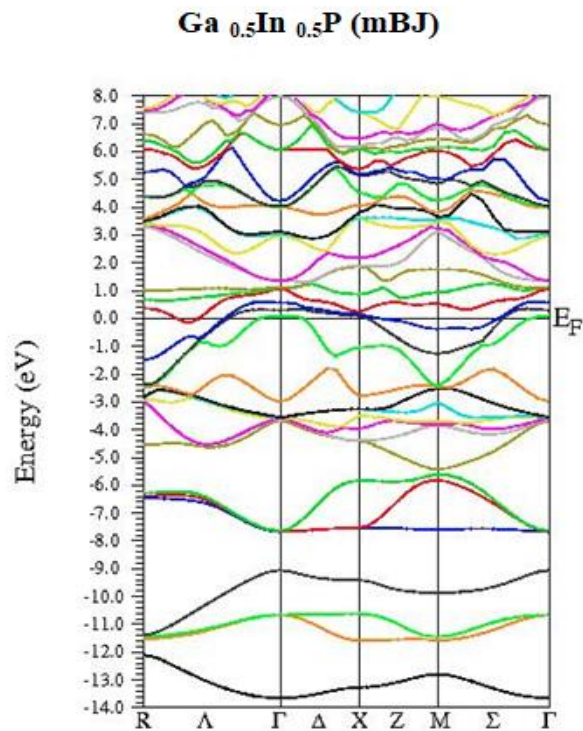


Figure III.11 : Structure de bande du composé Ga_{0.5}In_{0.5}P calculée par mBJ.

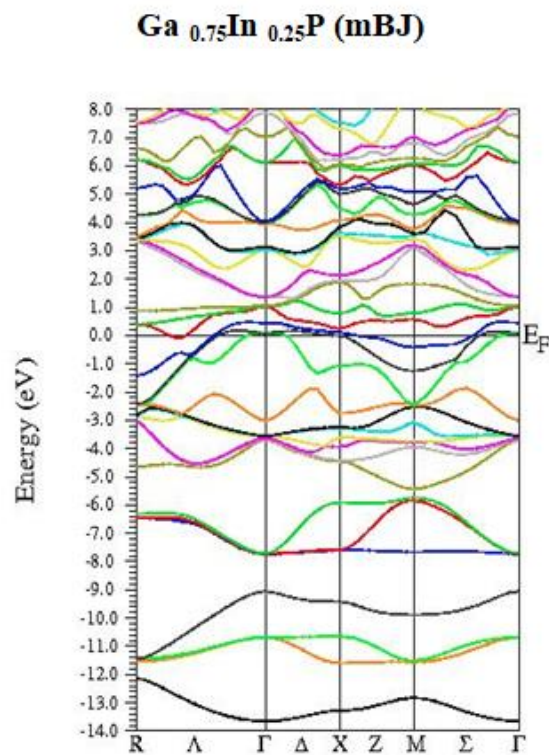


Figure III.12 : Structure de bande du composé Ga_{0.75}In_{0.25}P calculée par mBJ.

Le tableau (III.2) résume les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie en utilisant les deux approximations (GGA, mBJ). Nos résultats sont en bon accord avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

| Alliages | Notre travail | | Autres valeurs |
|---|---------------|------|----------------|
| | GGA | mBJ | |
| GaP | | | |
| E (Γ- Γ) | 1.57 | 2.60 | 2.350[61] |
| E (Γ- X) | 2.04 | 2.34 | 1.62 [62] |
| InP | | | |
| E (Γ- Γ) | 1.37 | 1.33 | 1.424[61] |
| E (Γ- X) | 1.64 | 2.48 | 1.86 [63] |

Tableau III.2: Valeurs des gaps énergétiques des composés GaP et InP comparées à d'autres valeurs expérimentales.

III.3.2 Densité d'état électronique (DOS)

La densité d'état est une grandeur physique important pour comprendre la nature de la structure de bande électronique. La plupart des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de connaissance de ces états électroniques. La détermination des propriétés électroniques des solides passe par la distribution d'énergie des électrons des bandes de valences et de conduction [64] qui repose sur le calcul de la densité d'état.

Les quantités théoriques telles que l'énergie totale du solide, la position du niveau de Fermi, et les probabilités de présence des électrons nécessitent des calculs détaillés de la densité électronique des états (DOS).

Nous avons représenté sur les figures ci-dessous les densités d'états totale et partielle des composés binaires GaP et InP et le ternaire $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$, le même comportement (DOS) a été rencontré.

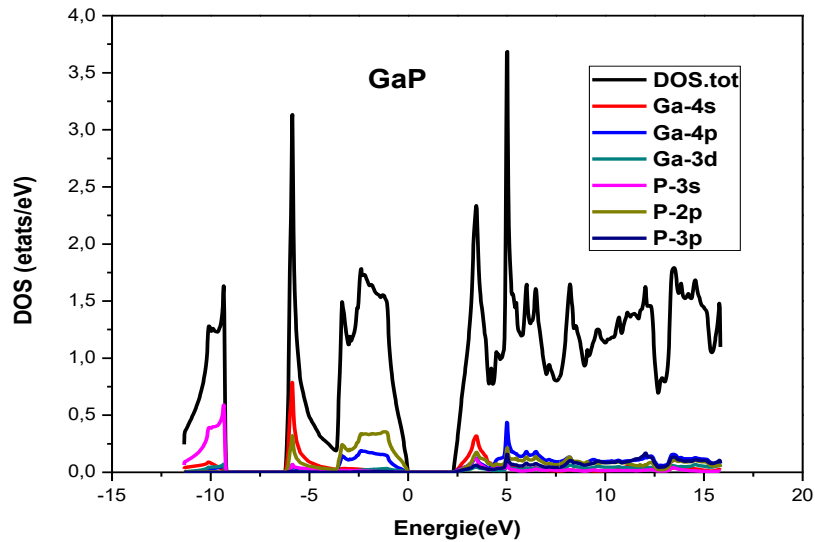


Figure III.13 : Densités d'états partielle et totale pour GaP.

Nous pouvons distinguer sur la figure III.13 deux régions de valence importantes appelées : BV1 et BV2 et une région de conduction CB à partir de l'origine des énergies. Dans la première bande de valence (BV1) la contribution de l'orbitale P-3s est dominante avec une très faible contribution des orbitales Ga-4s, Ga-4p. La deuxième bande de valence (BV2) provient de deux participations : la première est de l'orbitale P-2p et la deuxième est celle des deux orbitaux Ga-4s, Ga-4p. La bande de conduction CB est formée principalement des orbitaux P-3s, P-2p, P-3p, Ga-4s, Ga-4p.

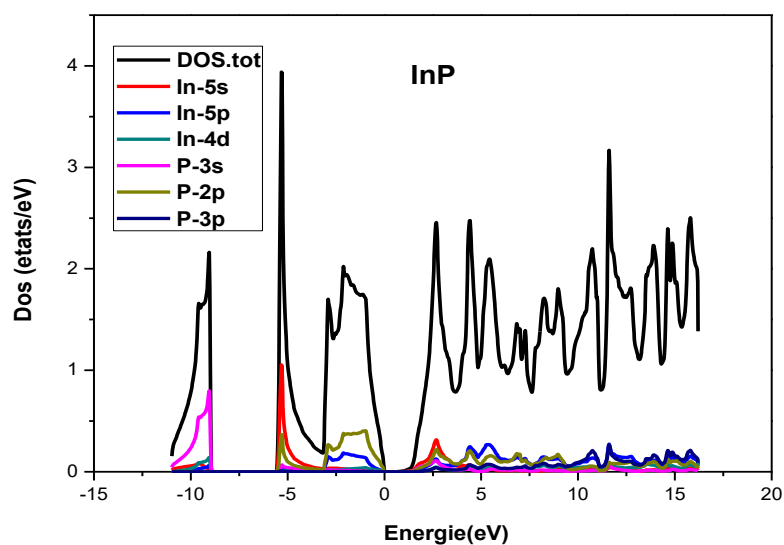


Figure III.14 : Densités d'états partielle et totale pour InP.

Nous observons deux régions de valence BV1 et BV2 et une zone de conduction CB. La première bande de valence (BV1) provient de la contribution de l'orbitale P-3s qui est dominante avec une très faible contribution des orbitales In-5s, In-5p. La deuxième bande de valence (BV2) provient de deux participations : la première est de l'orbitale P-2p et la deuxième est celle des deux orbitaux In-5s, In-5p. La bande de conduction (CB) est formée principalement des orbitaux P-3s, P-2p, P-3p, In-5s, In-5p.

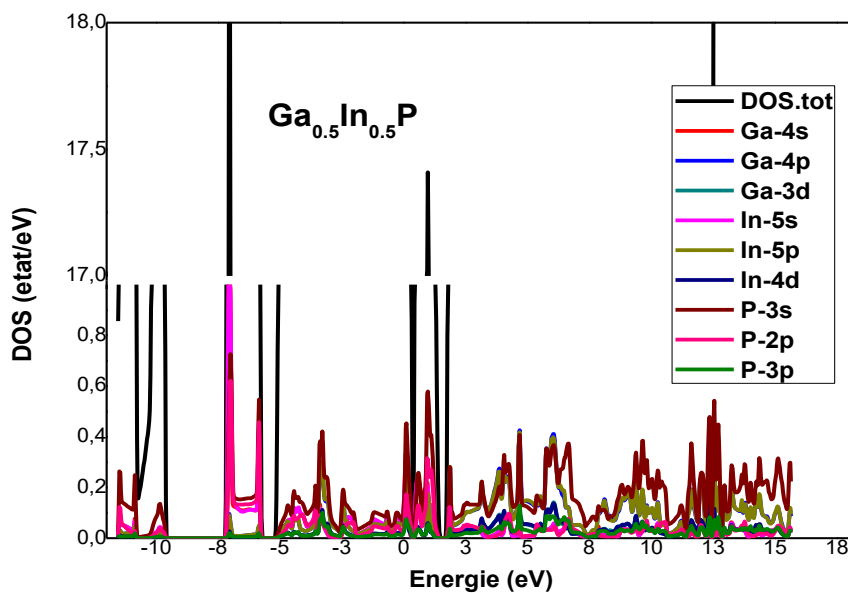


Figure III.15: Densités d'états partielle et totale pour $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$.

La densité d'état du matériau conducteur $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ présente deux régions RG1 et RG2. La région RG1 de -11.56 à -10 eV résulte de la contribution des orbitales P-3s et P-2p. La région RG2 commence à -7.25 eV. Elle peut être observée comme superposition de trois sous régions. Dans la première sous-région allant de -7.25 à -5.21 eV provenant essentiellement de la contribution des orbitales In-5s, P-3s et P-2p. La deuxième sous-région allant de -5.21 à 1.68 eV est dominée par l'orbitale P-3s. La dernière sous-région est une mixture des orbitales Ga-4p, P-3p et P-3s et commençant à 1.68 eV.

III.4 Propriétés Optiques

La connaissance des propriétés optiques est fondamentale pour l'amélioration des matériaux et des dispositifs car il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec les matériaux, tels que l'absorption, la réfraction, la réflexion, la diffusion, l'émission etc. Les semi-conducteurs sont caractérisés par leur bande interdite ou gap, des niveaux interdits pour les électrons séparant deux ensembles de niveaux permis par les électrons, la bande de conduction complètement vide à 0 K et la bande de valence pleine à 0 K. La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique et par suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques.

Les semi-conducteurs présentent des propriétés optoélectroniques remarquables qui leur confèrent une place tout à fait importante dans la technologie moderne pour cela il est utile de calculer leurs propriétés optiques. En effet, exploiter les propriétés optiques des cristaux semi-conducteurs permet la réalisation des composants optoélectroniques qui servent à la fabrication de détecteurs de lumière, des diodes émettrices de lumière et des cellules solaires [65]. Le calcul des propriétés optiques basé sur les résultats de structure de bande est relié à la compréhension plus profonde de la structure électronique. Toutefois, le calcul direct des propriétés optiques exigent une grille dense de points k.

III.4.1 Fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$

La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et de valence. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l’impulsion. La fonction diélectrique met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire qui est donnée par l’équation suivante:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \dots \dots \dots \text{III.4}$$

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ dépend de la fréquence, et elle est liée directement à la structure de bande électronique. Elle est écrite sous la forme :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{\gamma, c} \int d\vec{k} |\vec{e} \overline{M}_{c\nu}|^2 \delta(Ec - E\nu - \omega) \dots \dots \dots \text{III.5}$$

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ dérive de la partie imaginaire de la fonction diélectrique par la transformation de Kramers – Kronig selon la relation suivante :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{p} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \dots \dots \dots \text{III.6}$$

Les propriétés optiques sont calculées par FP – LAPW et le potentiel d’échange et corrélation est traité par l’approximation mBJ. Les figures ci-dessous présentent l’évolution de la partie réelle et imaginaire de $\epsilon(\omega)$ respectivement pour les composés GaP, InP et Ga_{0.5}In_{0.5}P.

• **Parties réelles $\epsilon_1(\omega)$**

Les Figures ci-dessous représentent les parties réelles de la fonction diélectrique des composés GaP, InP et Ga_{0.5}In_{0.5}P. Les spectres des parties réelles des composés considérés indiquent respectivement un maximum aux points des énergies 3.14 eV, 2.99 eV et 0.28 eV.

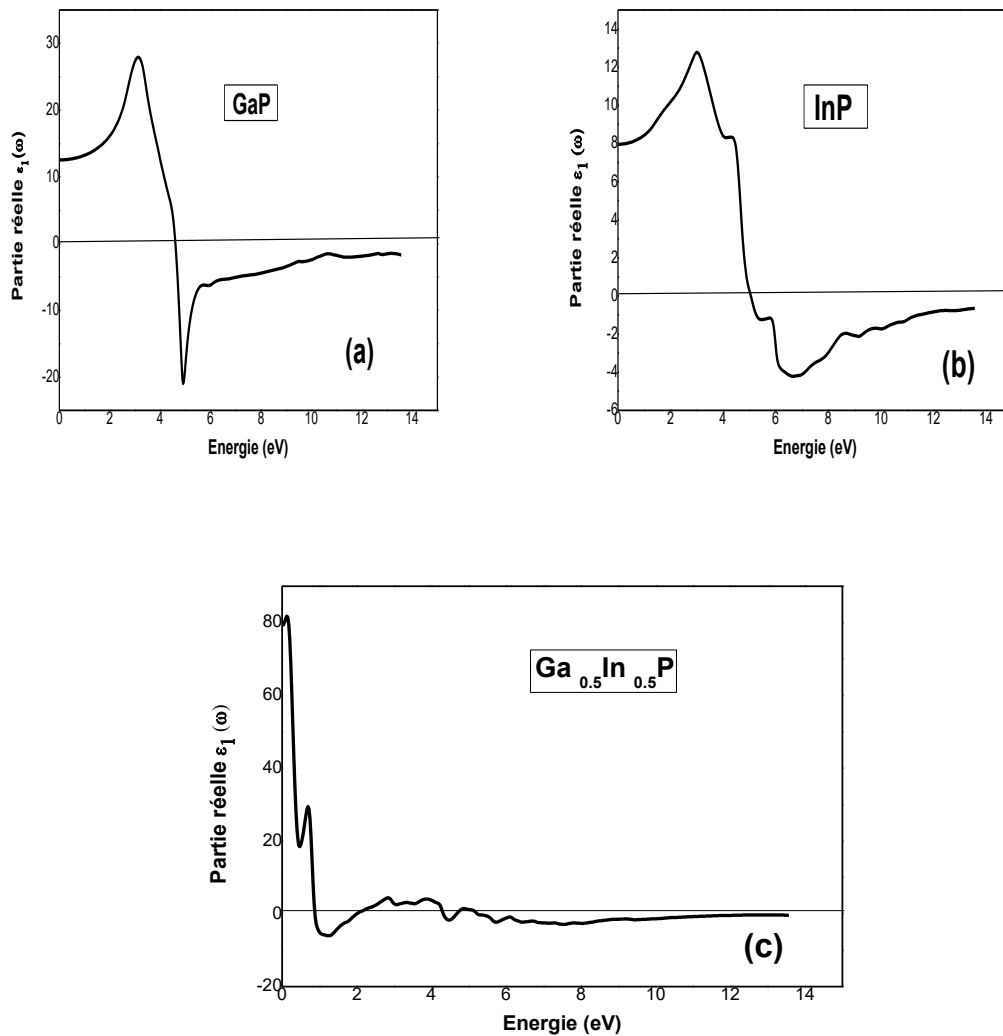


Figure III.16 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique pour :(a)-GaP, (b)-InP et (c)- Ga_{0.5}In_{0.5}P.

- **Partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$**

Les Figures ci-dessous, représentent les parties imaginaires de la fonction diélectrique des composés GaP, InP et Ga_{0.5}In_{0.5}P. Nous constatons que les courbes de variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ de nos composés GaP, InP et Ga_{0.5}In_{0.5}P présentent respectivement un maximum à l'énergie 4.72 eV, 4.68 eV et 0.32 eV. Il est aussi clair sur la figure III-17 que notre alliage ternaire est un conducteur.

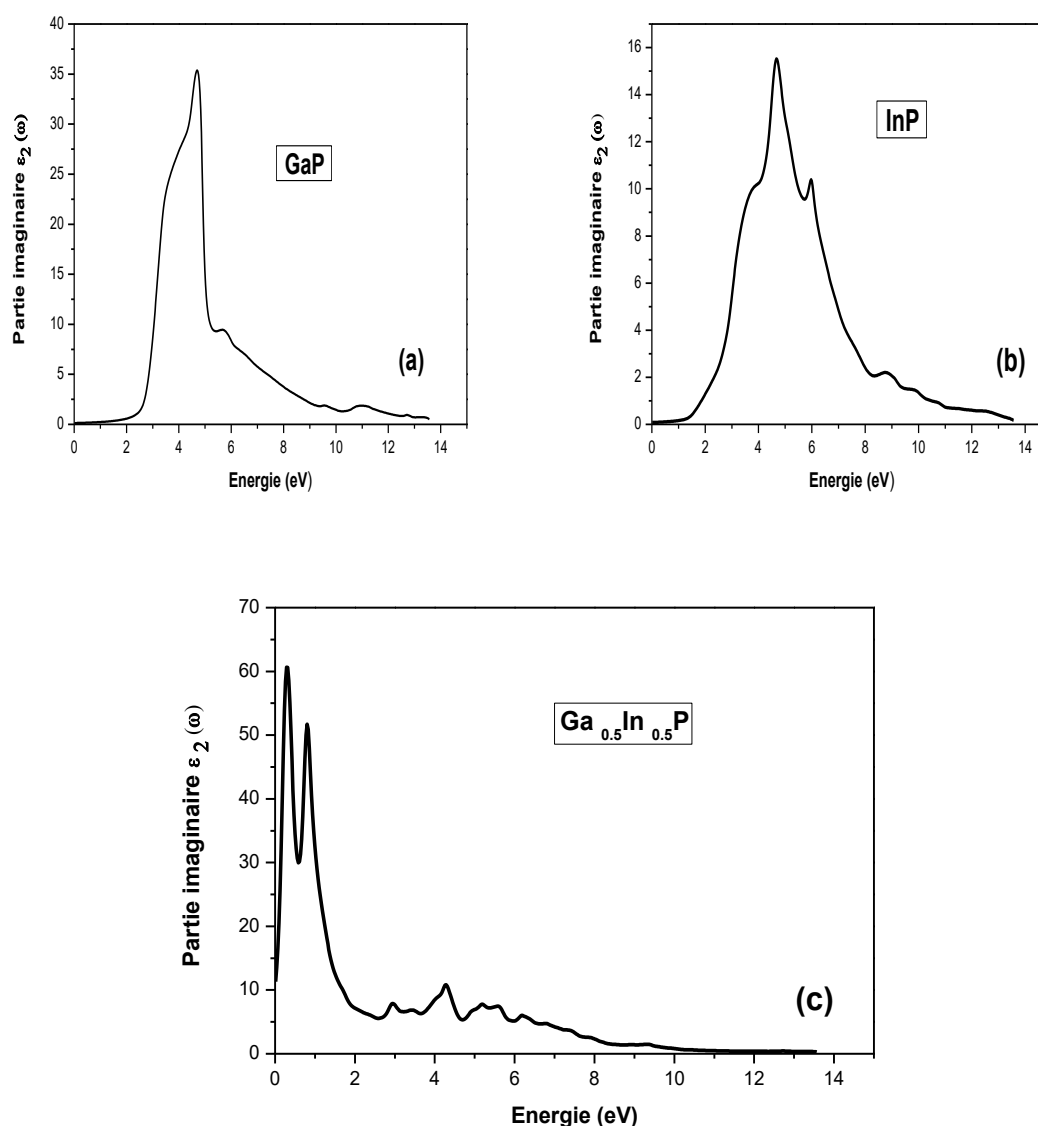


Figure III.17: Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour: (a)-GaP, b-InP et (c)- Ga_{0.5}In_{0.5}P.

III.4.2 Indice de réfraction $n(\omega)$

L'indice de réfraction qui est obtenu en utilisant les constantes diélectriques explique l'interaction de la lumière avec le milieu. La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés GaP, InP et Ga_{0.5}In_{0.5}P est représentée par les figures suivantes III-18(a-c):

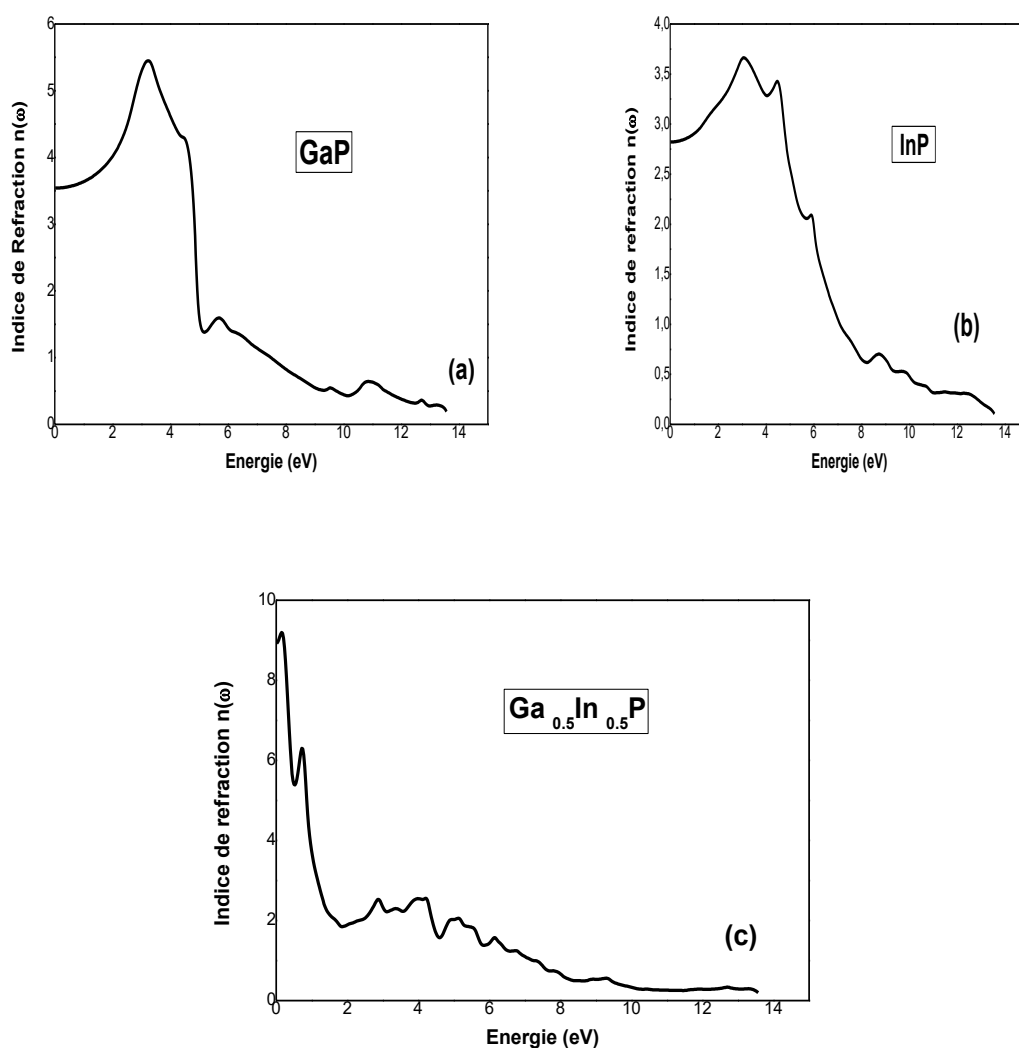


Figure III.18 : Variation de l'indice de réfraction pour :(a)-GaP, (b)-InP et (c)- $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$.

Les valeurs de l'indice de réfraction $n(\omega) = 5.49, 3.67, 9.19$ pour GaP, InP et $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ définissent respectivement un pic majeur aux points d'énergie 3.22, 3.09 et 0.17eV. Retenons que la valeur de l'indice de réfraction dépend de l'énergie du gap du matériau, plus celle-ci est petite plus l'indice de réfraction augmente comme observés pour nos composés GaP et $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$. Il est à noter que les valeurs statiques de l'indice de réfraction correspondant à $w=0$ sont 3.51, 2.83, 8.98 pour le GaP, InP et $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ respectivement.

III.4.3 Réflectivité $R(\omega)$

La réflexion R caractérise la partie d'énergie réfléchi à l'interface du matériau. Le spectre de la réflectivité pour l'ensemble de nos composés est illustré par les figures suivantes :

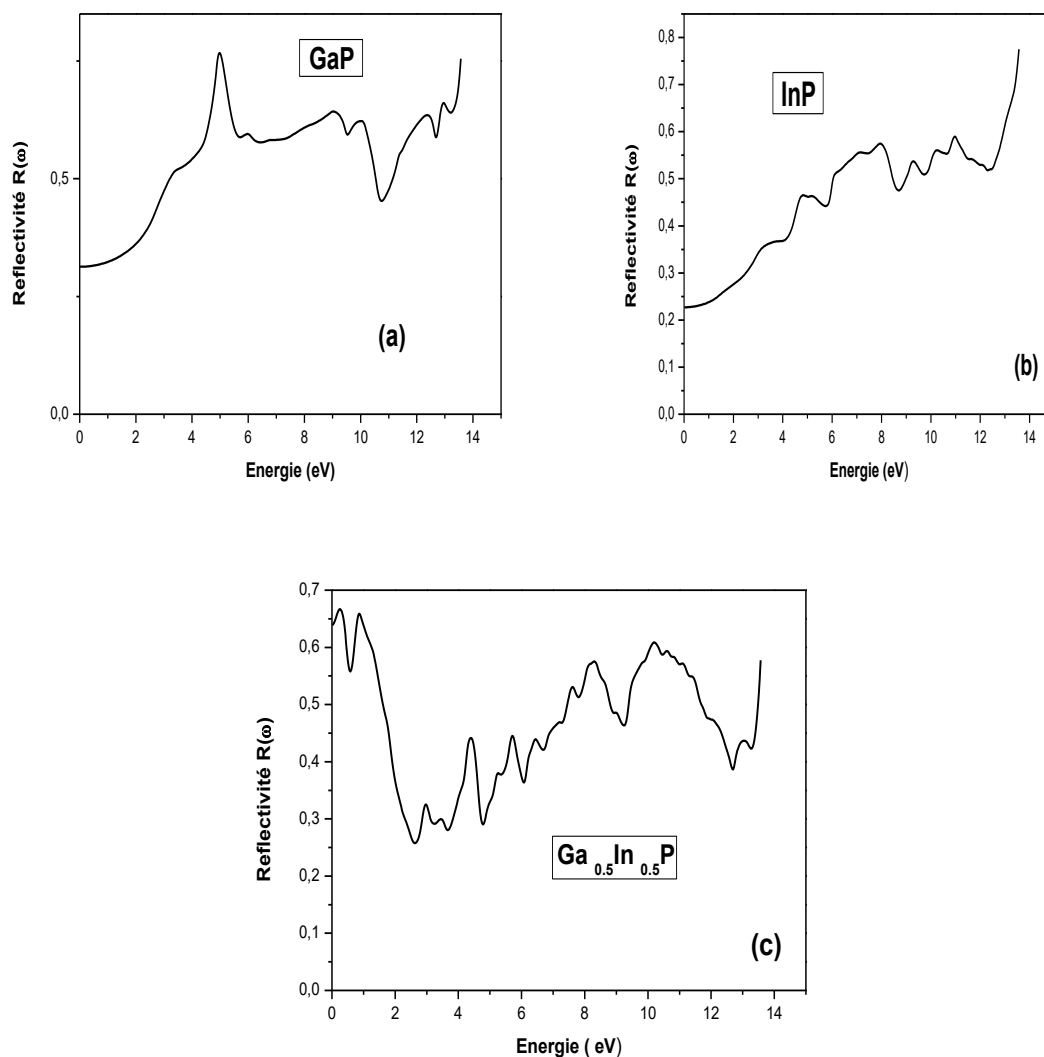


Figure III.19: Variation de l'indice de réflectivité pour : (a)-GaP, (b)-InP et (c)- $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$.

Les pics majeurs de la variation de la réflectivité des composés GaP, InP et $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ calculées en fonction de l'énergie du photon sont localisés respectivement aux points d'énergies 4.97 ,10.95 et 0.24 eV qui correspondent aux coefficients de réflectivité $R(\omega) = 0.76, 0.59$ et 0.66 . Suite à ces valeurs nous pouvons qualifier ces matériaux comme étant à faible coefficient de réflexion.

III.4.4 Absorption $\alpha(\omega)$

Les figures suivantes illustrent le spectre d'absorption calculé le long d'une direction pour GaP, InP et $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ dans la structure cubique.

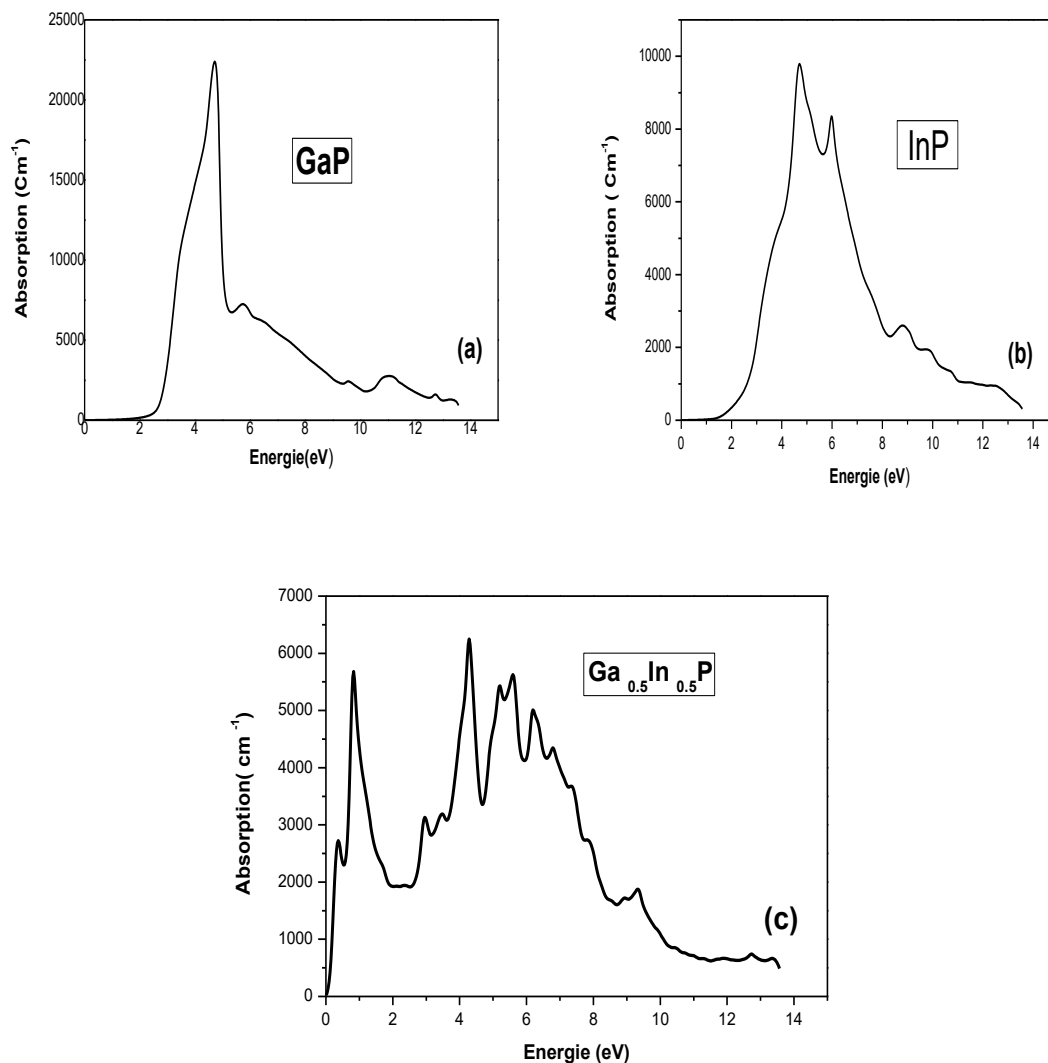


Figure III.20 : Variation du coefficient d'absorption pour:(a)-GaP, (b)-InP et (c)- $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$.

Après l'étude de la variation du coefficient d'absorption, un maximum est localisé aux points d'énergies 4.72, 4.73 et 4.31 eV qui correspondent aux coefficients d'absorption $\alpha(\omega) = 2284.34, 9805.11$ et 6266.45 respectivement pour le GaP, InP et $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$. Les composés GaP et InP deviennent transparents au rayonnement car le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est nul respectivement sur l'intervalle $[0-1.87]$ eV et $[0-1.5]$ eV contrairement au ternaire $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$.

Nous remarquons une forte absorption pour InP qui s'explique par l'augmentation rapide du coefficient d'absorption dû à la nature de son gap direct. Le gap indirect du GaP provoque une évolution lente du coefficient d'absorption : son absorption est plus lente.

III.4.5 Pertes d'énergies

Les Pertes d'énergies sont représentées par les figures ci-dessous (III-21) :

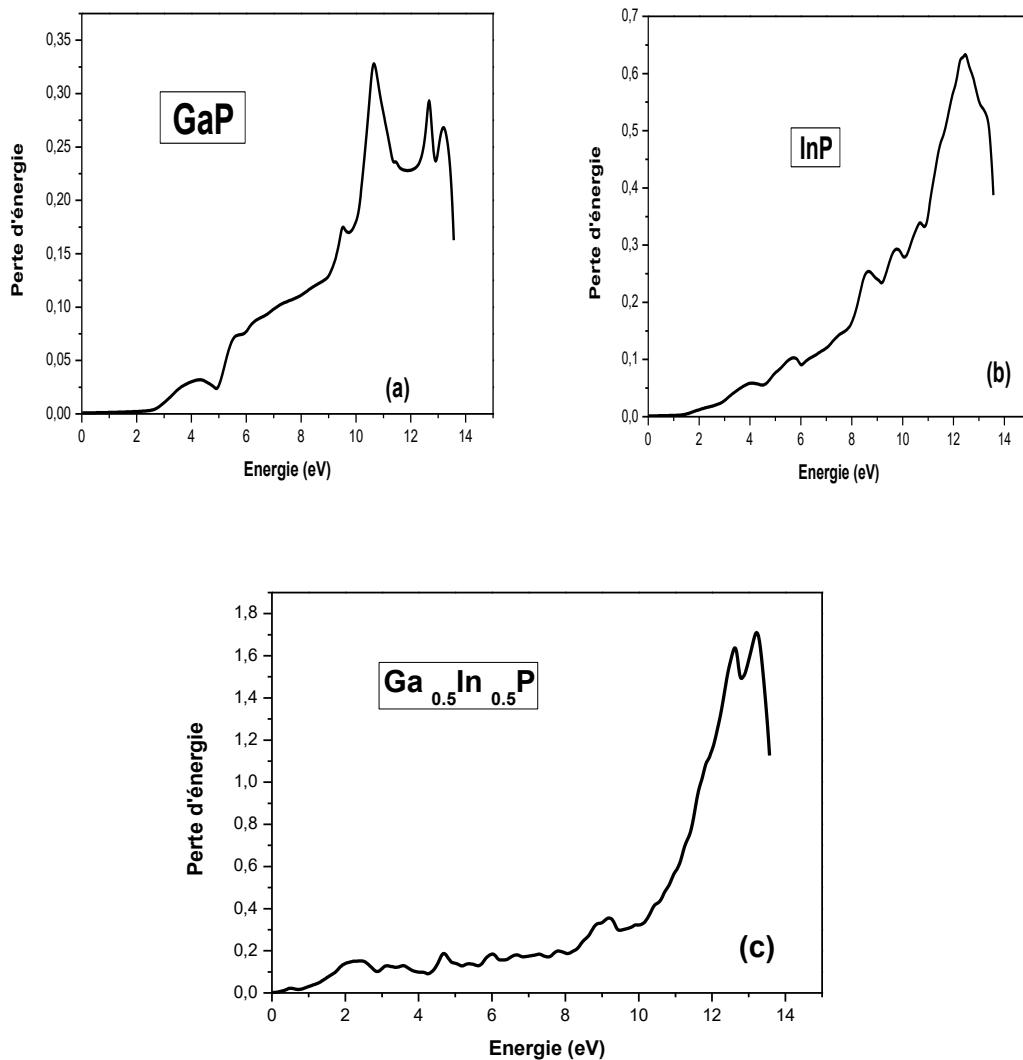


Figure III.21: Variation de la perte d'énergie pour: (a)-GaP, (b)-InP et (c)- Ga_{0.5}In_{0.5}P.

La variation de la perte d'énergie pour GaP, InP et Ga_{0.5}In_{0.5}P respectivement, présente un maximum localisé aux points d'énergies 10.67, 12.44 et 13.23 eV correspondant ainsi à des magnitudes $E_{\text{loss}} = 0.32, 0.63$ et 1.72 . Pour des valeurs inférieures à 2eV les binaires GaP et InP ne manifestent aucune perte d'énergie puis cette

dernière augmente d'une manière abrupte jusqu'à atteindre sa valeur maximale qui correspond à la fréquence de résonance plasmonique.

Le ternaire $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ présente une faible perte d'énergie sur la gamme énergétique allant de 0 à 10 eV ensuite elle croit rapidement.

III.5 Conclusion

Dans ce dernier chapitre il a été question d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires GaP, InP et des ternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$). La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), c'est avéré efficace pour nos calculs. Nos résultats se présentent comme suit :

-Nous avons calculé le paramètre de maille a , et le module de compressibilité B . Une étude de la variation de l'énergie en fonction du volume a été également effectuée. Nos calculs sont en bon accord avec d'autres données existantes.

-L'étude des structures de bandes a démontré que nos composés ternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) sont des conducteurs. Les deux binaires GaP et InP sont respectivement des semi-conducteurs à gap indirect et direct.

- Une analyse des propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, l'absorption et la perte d'énergie.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Nous avons réalisé dans ce mémoire une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ dans la structure zinc-blende. Les calculs ont été effectués en employant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP - LAPW qui se base sur la théorie fonctionnelle de la densité DFT. La première étape de ce travail est consacrée à la détermination des propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés telles que le paramètre de maille et le module de compressibilité. La seconde partie est réservée aux calculs des propriétés électroniques. L'étude des structures de bandes indique la présence d'un gap indirect (Γ - X) pour le composé GaP contrairement au composé InP qui a un gap direct (Γ - Γ). Le composé ternaire $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$ présente un chevauchement des bandes de conduction et de valence et donc il a un caractère métallique. Les densités d'états nous informent de la contribution partielle de chaque atome, par rapport à une densité totale, nous avons aussi calculé les densités d'états totales et partielles. Dans la dernière étape nous avons étudié le comportement des composés GaP, InP et $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$ vis-à-vis de la lumière. Pour ce faire nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la réflectivité

Nos résultats obtenus sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques trouvés dans la littérature.

Bibliographies

- [1] CASTAGNER., DUCHEMIN, J.P., GLOANEC, M., RUMELHARD, Ch., Circuits Intègres en Arséniure de Gallium, Collection technique et scientifique des télécommunications, Masson (1989).
- [2] PANKOVE, J.L., Optical processes in semiconductors, Dover publications Inc. (1971).
- [3] N.BAGHDADLI, Thèse de Magister“ Etude des propriétés optoélectroniquesdes semi-conducteurs III-V à base de Gallium ”. Université Abou-Bakr Belkaid –Tlemcen, (2010).
- [4] K.BENATMANE, Thèse de Magister “Etude de lasers à base de semi-conducteur III-V” Université El-Hadj Lakhder – Batna, (2011).
- [5] R. Castagné et all. Circuits Intégrés en arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989).
- [6] S.Laval .Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique (2002).
- [7] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J.M. Baranowski, C.T. Foxon, and T.S. Cheng, Appli. Phys. Lett. 69, 73 (1996).
- [8]Henry Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, 1987.
- [9] Peter Y.YU, Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).
- [10] C. Kittel .Introduction à la physique de l'état solide, Dunode (1972).
- [11] GATT FAYROUZ, Mémoire de fin d'étude en Master“ Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composésIII- P”, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [12] Francis Levy. Traité des matériaux (18).Physique et technologie des Semi-conducteurs. Pressespolytechniques et universitaires Romandes(1995).
- [13] K. El Guermai, “ les défauts de la structure cristalline”, Rabat, 2012.
- [14] A. Belayachi, « Matériaux semi-conducteurs » Présentation, Rabat, 2013.
- [15] « Les macles et les dislocations : des défauts parfois beaux et utiles », Techniques de l'ingénieur, 2012.
- [16] N. Capron, « chimie des solides du cristal parfait au cristal réel », Réseau Français de Chimie Théorique Label "Chimie Théorique", Niveau M2, Paris, 2012.
- [17] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- [18] Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 210 005654 9, Paris, 2001.

Bibliographies

- [19] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976) S.
- [20] S. Laval Physique des Semi-conducteurs III-V Institut d'Electronique Fondamentale, CNRS (URA 022), Bat. 220, université paris Sud. F-91405 Orsay Cedex, France.
- [21] J.S.Blakemore. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide.J. Appl. phys.53 (10) .October (1982).
- [22] F. Wooten, Optical properties of solids, Academic press, New York, (1972).
- [23] Ghafir Sofiane Abdelkader, Magistère en Microélectronique“Etude ab initio des propriétés structurales et électroniquesdes semi-conducteurs III-V à base de Phosphore (AlP, InP)”, Université ABOU BEKR BELKAID –TLEMCEN, 2013.
- [24] C.W. Tu, III-N-V low-bandgap nitrides and their device applications, J. Phys. Condens. Matter.13, 7169 (2001).
- [25] S.Adachi, “Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors-Numerical Data and Graphical Information”, Spinger, New York, NY, USA, 1999.
- [26] W.T.Anderson“simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms”, Naval research Laboratory, Washington. DC, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany (2003).
- [27] J.F. Geisz et D.J. Friedman, III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications, Semicond. Sci. and Technol. 17, 769 (2002).
- [28] R. M. Martin, Electronic Structure, Basic Theory and Practical methods, Cambridge University Press, (2004).
- [29] M. Bornet, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik, Vol. 389 (1927) 457.
- [30] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) 864.
- [31] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev .140 (1965) 1133.
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [33] R. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohn, Phys. Rev. B 34 (1986) 1017.
- [34] R. M. Wentzcovitch, L. M. Cohn and P. K. Lam, Phys. Rev. B 36 (1987) 6058.
- [35] J. A. Sanjurjo et al, Phys. Rev. B 28 (1983) 4579.
- [36] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, J. Phys. : condens-Matter. 10 (1995) 7995.
- [37] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [38] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [39] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [40] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [41] J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).

Bibliographies

- [42] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [43] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [44] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [45] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [46] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 24, 864 (1981).
- [47] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [48] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [49] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [50] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, in *Comput. Phys. Commun.* 59(1990) 399.
- [51] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. Universitat, Vienna, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [52] R. Dohmen, J. Pichlmeier, M. Petersen, F. Wagner et M. Scheffler, *Computing in Science et Engineering*, pp.18-28 (2001).
- [53] P. Blaha, K. Schwarz, P. I Sorantin, S. B. Trickey, *Compt. Phys. Commun.*, (WIEN2K c'est le mis à jour du code WIEN).
- [54] L. Kleinman, and J. C. Phillips, *Phys. Rev.* 117,460 (1960).
- [55] J., Heyd, Peralta, J. E., Scuseria, G. E., Martin, R. L.: *J. Chem. Phys.* 123, 174101 (2005).
- [56] F., Tran, Laskowski, R., Blaha, P., Schwarz, K.: *Phys. Rev. B* 75, 115131 (2007).
- [57] F.D Murnaghan, *Proc.Natl. Acad. Sci. USA*30; 5390 (1944).
- [58] Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, *Nature (London)* 337, 349 (1989).
- [59] R. Ahmed, Fazal-e-Aleem, S.J. Hashemifar, and H. Ak-barzadeh, *Physica B* 403 (2008) 1876.
- [60] A. Zaoui, S. Kacimi, A. Yakoubi, B. Abbar, B. Bouhafs, *Physica B* 367 (2005)195.
- [61] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Krieger, Malabar (1986).
- [62] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, Institute of Material Chemistry, TU Vienna. <http://www.wien2k.at/>.
- [63] Z.Y. Jiao, S.H. Ma, and Y.L. Guo, *Comp. Theor. Chem.* 970 (2011) 79.
- [64] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 2051.
- [65] BENALIA SALAH EDDINE, Thèse doctorat “Étude des Propriétés Structurales, Électroniques et Optiques des Skutterudites remplis CeTr₄P₁₂ (Tr = Fe, Ru, Os) par la Méthode du premier- principe (FP- LMTO)”, 2009.

Résumé :

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés III-V ($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$) dans la structure zinc blende en utilisant la méthode des ondes planes augmentées FP-LAPW implantée dans le code Wien2k qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Dans ce cadre nous avons utilisé les approximations WC-GGA, GGA-PBE et mBJ-GGA. A partir de ces méthodes nous identifions les caractéristiques structurales (le paramètre de la maille a en (Å), le module compression B en (GPa). Les propriétés électroniques (structures de bandes et densités d'états) et optiques (absorption, indice de réfraction...) sont calculées. Les résultats obtenus pour la structure de bande par l'approximation mBJ montrent une amélioration considérable par rapport aux autres approximations ainsi que d'autres travaux théoriques pour les composés binaires car ils sont à caractère semi-conducteurs contrairement aux ternaires qui sont des conducteurs.

Mots clés : Composés III- V, Wien2k, FP-LAPW, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, propriétés électroniques, optique.

Abstract :

The aim of this research is to study the electronic and structural properties of the III-V compounds ($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$) alloys in the structure of the shielded zinc using the increased flat ground wave method (FP-LAPW) implanted in the code Wien2k that is based on the density functional theory (DFT). The WC-GGA and GGA-PBE and mBJ-GGA approximations have been used. From these methods we identified the structural characteristics (the mesh parameter a in (Å), the compression module B in (GPa). The optical properties (absorption, refractive index...) and the electronic properties (the stripe structures and density of states) have been calculated. The results obtained for the stripe structure by mBJ approximation show a significant improvement over other approximations as well as other theoretical works for binary compounds because they are semiconductors unlike ternaries that are conductors.

Key Words: III-V compounds, Wien2k, FP-LAPW, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, electronic properties, optical.