

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Ibn Khaldoun - Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière  
Département de Physique

**Mémoire**

*Pour obtenir le diplôme de  
Master II*

*Filière Physique*

*Spécialité : Physique des matériaux*

*Etudiant : MEKHANET Mohamed Younes Ridha*

*Thème : ETUDE PAR SIMULATION DES PROPRIÉTÉS  
STRUCTURALES, ÉLECTRONIQUES ET MAGNÉTIQUES  
DU COMPOSÉ Fe/InSb*

**Date de Soutenance : 13/07/2021**

**Lieu : Salle des enseignants**

**Horaire : 10 h**

**Devant les jurys, Messieurs :**

OULD HAMADOUCHE Nadir	M.C.A.	Président	Université de Tiaret
BENABDALLAH Ghlamallah	M.C.B.	Examineur	Université de Tiaret
ZERROUKI Miloud	M.C.A.	Encadrant	Université de Tiaret
KHELIL Mohamed	M.A.A.	Co-Encadrant	Université de Tiaret

**ANNEÉ UNIVERSITAIRE : 2020/2021**

***ETUDE PAR SIMULATION DES PROPRIÉTÉS  
STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET  
MAGNÉTIQUES DU COMPOSÉ Fe/InSb***

# TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	
Dédicaces	
Introduction Générale.....	1

## CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

I. Introduction.....	4
I.1 Structure cristalline et électronique.....	4
I.1.1 Structure cristalline.....	4
I.1.2 Réseaux de Bravais.....	5
I.1.2.1 Cristal cubique.....	6
I.2 Structure électronique.....	7
I.3 Bandes d'énergie.....	9
I.4 Effet du dopage sur les bandes de conduction et de valence.....	12

## CHAPITRE II : PROPRIETES PHYSIQUES ET INTERETS DES SEMI-CONDUCTEURS III-V

II. Propriétés physiques des semi-conducteurs III-V.....	14
II.1 Introduction.....	14
II.2 Semi-conducteurs III-V.....	14
II.3 L'intérêt des S/C de type III-V.....	15
II.4. Les types de composés des S/C III-V.....	16
II.4.1. Les composés binaires.....	16

II.4.2. Les composés ternaires et quaternaires.....	18
II.5 Propriétés Structurales.....	18
II.5.1 La structure Zinc Blende.....	18
II.6. Propriétés Electroniques.....	19
II.6.1 Structure de bandes d'énergie des semi-conducteurs III–V.....	19
II.6.1 a. Structure de bande de GaAs.....	19
II.6.1 b. Structure de bande de In P.....	21
II.6.1 c. La saturation de vitesse.....	22
II.7 Propriétés remarquables des SC III-V et leurs applications.....	23
II.7.1 Energie de bande interdite des semi-conducteurs III-V.....	23
II.8. Propriétés optiques.....	25
II.8.1 Mobilité des porteurs et réponse en fréquence.....	26
II.9 Métallisation des semi-conducteurs III-V.....	29
II.9.1 Procédés de métallisation.....	29
II.10 Interface métal-semi-conducteur.....	29
II.10.1 Diagramme d'énergie.....	30
II.11 Les contacts Métal/Semi-conducteur (M/SC).....	31
II.12. Exemples d'interfaces métal/InSb.....	31
II.12.1 Interface Sn/InSb.....	31
II.12.2 Interface I <sub>2</sub> /InSb.....	32
II.13 Cas du InSb.....	34
II.14 Propriétés structurale et électronique de l'InSb.....	34
II.14.1 Structure cristallographique.....	34
II.14.2 Structure électronique.....	35
II.15. Intérêt de l'InSb.....	39
Références bibliographiques .....	40

## CHAPITRE III : MÉTHODOLOGIE

III Théorie de la Fonctionnelle de Densité ( <i>DFT</i> ).....	44
III.1. Introduction.....	44
III.2. Equation de Schrödinger et Hamiltonien exact du cristal.....	45
III.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	46
III.4. Approximation d'Hartree-Fock.....	47
III.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>DFT</i> ).....	48
III.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	48
III.5.2. La méthode de Kohn et Sham.....	51
III.5.3. Fonctionnelle de l'échange et corrélation.....	53
III.5.3.1 Approximation de la densité locale ( <i>LDA</i> ).....	53
III.5.3.2. Approximation du gradient généralisé ( <i>GGA</i> ).....	55
III.5.3.3. Approximation <i>EV-GGA</i> .....	55
III.6. Approximation <i>mBJ</i> .....	55
III.6.1. Systèmes avec spins polarisés.....	56
III.6.2. Fonctionnelle pour les matériaux à électrons fortement corrélés ( <i>LDA+U</i> , <i>GGA+U</i> ).....	57
III.7. Méthode de résolution des équations de Kohn-Sham.....	57
III.7.1 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées au potentiel total ( <i>FP-LAPW</i> ).....	58
III.7.2 Méthode des ondes planes augmentées ( <i>APW</i> ).....	59
III.7.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées ( <i>LAPW</i> ).....	61
III.7.4 Les rôles des énergies de linéarisation ( <i>E<sub>l</sub></i> ).....	62
III.7.5. Construction des fonctions radiales.....	62
III.7.6 Détermination des potentiels.....	63
III.7.6.1 La résolution de l'équation de Poisson.....	63
III.7.6.2 Potentiel d'échange et de corrélation.....	64
III.7.7 Amélioration de la méthode <i>FP-LAPW</i> .....	65

III.7.7.1 Les fenêtres d'énergie multiple.....	65
III.8. Les choix d'implémentation dans la DFT.....	66
III.9. Le code Wien2k.....	67
III.9.a L'initialisation.....	67
III.9.b Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant).....	68
III.9.c Détermination des propriétés de l'état fondamental.....	68
Références bibliographiques .....	70

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

IV. Introduction.....	74
IV.1. Propriétés structurales.....	74
IV.2. Propriétés électroniques.....	77
IV.3. Propriétés optiques.....	81
IV.3. a- Fonction diélectrique.....	82
IV.3. b- Indice de réfraction.....	83
IV.3. c- Réflectivité.....	85
IV.3. d- Coefficient d'absorption.....	86
IV.4. Effet de la pression sur les propriétés physiques.....	87
IV.4. A- Effet de la pression sur les propriétés électroniques.....	87
IV.4. B- Effet de la pression sur les propriétés optiques.....	91
IV.4. B.1. Fonction diélectrique.....	91
IV.4. B.2. Indice de réfraction.....	92
IV.4. B.3. Coefficient d'absorption.....	92
IV.5. Propriétés magnétiques.....	94
Références bibliographiques.....	95
Conclusion générale.....	96

## REMERCIEMENTS

*Tout d'abord, Je remercie Allah le tout puissant et notre créateur de m'avoir accordé le courage et la santé pour réaliser ce travail.*

*Ainsi, qu'il m'est agréable de saisir l'occasion pour présenter mes remerciements particulièrement à mon Directeur de projet, le professeur **ZERROUKI Miloud**, pour ses recommandations et conseils précieux durant ce projet...*

*...Merci pour son encouragement et de ces précieuses informations.*

*Toujours très agréable dans la discussion, vous avez su me faire bénéficier de vos compétences. Travailler avec vous fut un réel plaisir. Un grand merci de m'avoir donné l'opportunité de découvrir différents aspects de la physique.*

*Au terme de mon travail de simulation, je tiens à exprimer sincèrement ma profonde gratitude et remerciement au Co-encadreur et professeur **KHELIL Mohamed**, pour son suivi et son soutien au laboratoire du département de physique au niveau de la faculté des sciences de la matière, qu'il n'a point cessé de me prodiguer tout au long de la période du projet.*

*Je voudrais adresser mes remerciements aux membres de jury de m'avoir fait l'honneur d'examiner et de juger mon travail de Mastère.*

*Je tiens à remercier aussi mes enseignants dans leurs globalités pour l'intérêt des études qu'ils m'ont apportées.*

*Enfin, je remercie sincèrement toute ma famille qui m'a toujours soutenu durant les années d'étude.*

## DÉDICACES

*Je tiens à dédier mon travail à mes chers parents, que, quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point à les remercier comme il se doit ; comme leurs affections me couvrent, bienveillances me guident et leurs présences à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles...*

*... Quels que soient les termes embrassés, je n'arriverai jamais à leurs exprimer mon amour sincère, qu'Allah les protège et les offre tout le bonheur.*

*Je dédie cet évènement marquant de ma vie à la mémoire de mon défunt frère unique **MEKHANET Zakaria**, de huit ans et demi, qui nous a quitté trop tôt et qu'Allah le tout puissant l'avoir accordé en sa sainte miséricorde.*

*Je dédie mon projet par ma profonde gratitude également à la mémoire de tous mes défunts grands-pères et grands-mères paternels et maternels, qui resteront à toujours dans nos cœurs, et à cette occasion du mois sacré de ramadhan, je prie Allah pour qu'il les accueille dans son vaste paradis.*

*Sans oublier à dédier mon travail à tous mes collègues que j'ai connus durant les études, qui ont eu la gentillesse de faire des moments agréables, inoubliables et très profitables que nous avons partagés ensemble.*

# **Introduction General**

## Introduction Générale

Les premiers matériaux utilisés pour la fabrication des composants électroniques sont le silicium et le germanium. Actuellement, ces deux matériaux dominent encore le monde des semi-conducteurs dans le marché de l'électronique. Cependant une nouvelle classe de matériaux est apparue, celle des semi-conducteurs III-V comme le GaAs, ou les alliages ternaires à base de semi-conducteurs III-V tel que le InGaP ou encore quaternaires comme le AlGaAsP.

Les composants fabriqués à partir de ces semi-conducteurs, surtout les composées binaires comme le GaAs, GaN, GaSb, InP, InAs, InSb, etc ; qui ont des propriétés physiques remarquables, jouent un rôle majeur dans le domaine de l'optoélectronique et la microélectronique. En générale, les composés semi-conducteurs binaires sont considérés comme une classe importante des matériaux et cela grâce à l'ajustement de leur paramètre du réseau, le gap énergétique, les constantes optiques et diélectriques qui sont des paramètres importants et jouent un rôle important dans les dispositifs et composants optoélectroniques.

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques spécifiques semble aujourd'hui un enjeu majeur dans les différents domaines de l'industrie, (nanotechnologie, micro-électronique, optoélectronique, spintronique, etc. ...). Il est établi, que l'association de deux matériaux différents ne présente pas forcément une combinaison de leurs propriétés physiques mais donne plutôt naissance à des propriétés nouvelles propres à cette alliage. Ceci motive les chercheurs à faire des combinaisons entre les éléments du tableau périodique afin de trouver le matériau aux propriétés remarquables et ainsi l'exploiter dans une application de l'industrie.

L'association d'un métal de transition à un semi-conducteur (notamment les III-V) suscite un intérêt considérable auprès des chercheurs. Cette thématique est très vaste et s'est fortement développée ces dernières années grâce aux enjeux économiques liés aux énergies renouvelables et aux nanotechnologies. En effet, la compréhension des phénomènes de diffusion d'un métal (tel que Fe ou Mn) dans un semi-conducteur lamellaire (InSe, GaSe) laisse entrevoir l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques. De plus, la compréhension des propriétés magnétiques des hétérostructures métal/semi-conducteur III-V semble aujourd'hui être une voie prometteuse pour le développement de la nanotechnologie. En effet, la maîtrise des propriétés des nanostructures magnétiques (Métal /SC) devrait permettre d'accéder à l'électronique de spin avec des applications tel que les transistors de spin (spin FET) ou les diodes de spin (spin LED).

Les propriétés physiques de ces matériaux peuvent être déterminées expérimentalement ou prédites théoriquement à l'aide des programmes de simulation (code de calcul).

L'émergence d'outil informatique de plus en plus puissant a permis le développement de programmes de modélisation et de simulation numérique. Ces codes de calcul, tel que Wien2K que nous avons employé dans le cadre de ce travail permet de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou quelles soit très coûteuse et difficilement réalisable.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW (ondes planes augmentées linéarisées au potentiel total) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est le programme Wien2K. Ce code de calcul a permis aux chercheurs de traiter avec succès une large gamme de matériaux : les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules ainsi que le gradient du champ électrique.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude par simulation des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques du composé F/InSb. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) qui est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2K que nous avons utilisé. Ce travail est composé de quatre chapitres :

Dans, le chapitre I, nous présentons une généralité sur les semi-conducteurs à savoir la structure cristallographique, la structure électronique ainsi que l'effet du dopage.

Le chapitre II de ce mémoire est consacré aux propriétés physiques des semi-conducteurs III-V, en particulier l'InSb et leurs interfaces avec les métaux.

Dans le chapitre III, nous avons évoqué les notions théoriques et méthodes de calcul. Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est exposé, ainsi que la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW). Le code de calcul Wien2K est illustré avec ses différentes approximations (GGA, LDA, mBJ).

Dans le chapitre IV, nous présentons les résultats et leurs analyses.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats du travail réalisé.

**CHAPITRE I :**  
***GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-***  
***CONDUCTEURS***

## I. Introduction

Un semi-conducteur est un matériau qui se situe entre un conducteur et un isolant. Il peut être à l'état pur (intrinsèque), où il n'est considéré ni un bon conducteur ni un bon isolant, ou dopé. Il peut être constitué d'un élément unique ou composé. Les éléments uniques les plus utilisés pour les semi-conducteurs sont le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'étain ( $\alpha$ -Sn). Les semi-conducteurs composites tels l'arséniure de gallium (GaAs) sont aussi couramment utilisés. Les semi-conducteurs à élément unique sont caractérisés par des atomes à quatre électrons de valence. Pour les semi-conducteurs III-V, nous en parlerons plus en détail plus loin.

Rappelons que le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, de son abondance naturelle et de son coût de mise en œuvre économique. On peut toutefois en citer quelques autres : Ge, InAs, GaAs, InSb, InSe, GaSe, etc... [1].

La recherche, dans le domaine des sciences des matériaux et en particulier des semi-conducteurs, a pris une ampleur considérable grâce à l'enjeu économique du traitement de l'information. Un exemple éblouissant est l'invention du transistor en 1947.

### I.1 Structure cristalline et électronique

Les propriétés des semi-conducteurs sont directement liées à leurs structures cristallines et électroniques, nous citons dans ce qui suit l'essentiel de ces deux structures.

#### I.1.1 Structure cristalline

Dans les réseaux cristallins, un cristal est un arrangement périodique d'atomes répondant à un certain nombre de symétries : l'inversion, la rotation et la réflexion dans un parallélépipède.

On peut décrire la structure d'un solide parfait par un ensemble de points appelés "sites" ou "nœuds" ; dans l'espace de trois dimensions, le réseau est défini par trois vecteurs de translation fondamentaux appelés vecteurs de base:

$$(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$$

La position de chaque cellule du cristal est définie par un vecteur du réseau :

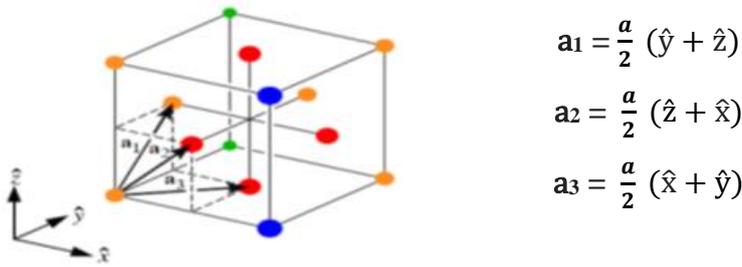
$$\vec{T} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$$

Où :  $u, v, w$  sont des nombres entiers.

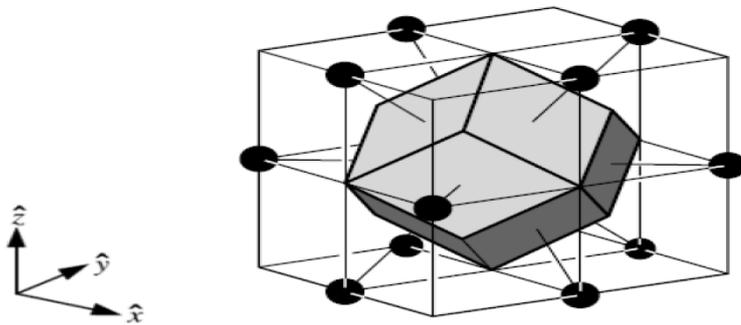
### I.1.2 Réseaux de Bravais

On appelle réseau de Bravais un réseau dont tous les sites ont le même environnement [2]. Il spécifie l'ordre périodique dans lequel les unités élémentaires répétées du cristal sont disposées mais le réseau de Bravais représente seulement la géométrie de la structure périodique sans considérer la nature des unités (atomes uniques, groupes d'atomes ou molécules ...).

Le réseau de Bravais permet de distinguer les différents arrangements possibles des atomes pour former un cristal, pour cela on introduit la notion de la maille cristalline, telle que selon les paramètres de cette maille, on compte sept systèmes cristallins et quatorze types de réseaux de Bravais.



**Fig. I.1 :** Vecteurs primitifs du réseau CFC. Le volume de la cellule primitive est au quart du volume  $a^3$  de la cellule conventionnelle. Maille primitive à l'intérieur et maille conventionnelle à l'extérieur du réseau cubique à faces centrées.



**Fig. I.2 :** Cellule de Wigner –Seitz du réseau de Bravais à CFC. [3]

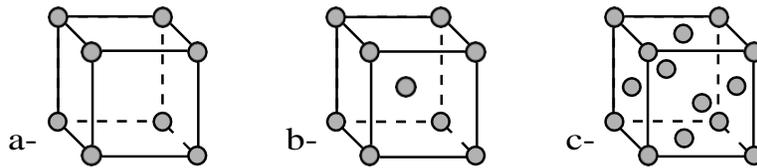
### I.1.2.1 Cristal cubique

La plupart des semi-conducteurs cristallisent selon un système cubique. Le système cubique comprend trois réseaux différents possibles, selon la disposition des atomes comme l'indique la **figure II.1**.

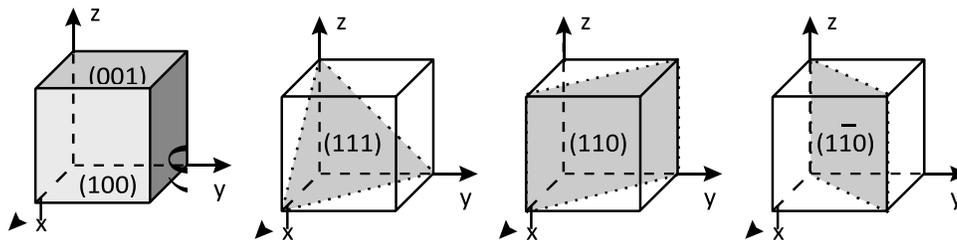
Cubique simple : les atomes sont aux sommets du cube (**figure I.3.a**).

Cubique centré : identique au cubique simple mais avec un atome au centre du cube (**figure I.3.b**).

Cubique à faces centrées : identique au cubique simple mais avec un atome au centre de chaque face (**figure I.3.c**).



**Figure I.3 : a- Cubique simple. b- Cubique centré. c- Cubique à faces centrées.**



**Figure I.4. Plans cristallographiques.**

La **figure I.4** représente certains plans cristallographiques repérés par leur "indices de Miller". La direction perpendiculaire au plan  $(h, k, l)$  se note  $[h, k, l]$  [4].

La structure du silicium et du germanium est la même que celle du diamant (**Figure.I.4**).

Chaque atome est lié à 4 voisins placés aux sommets d'un tétraèdre par une liaison covalente ; ces éléments sont tétravalents.

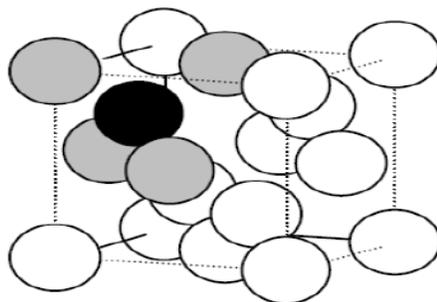


Figure I.5 – Diamant.

## I.2 Structure électronique

Entre les métaux et les isolants se trouvent les semi-conducteurs "SC" dont la résistivité varie de  $10^{-3}$  à  $10^4 \Omega\text{cm}$  ou plus. La conduction électrique se fait par les électrons et les trous, ou de façon préférentielle par l'un ou l'autre type de porteurs. Un semi-conducteur peut être soit pur auquel cas il est dit □intrinsèque□, soit dopé par des impuretés qui permettent de contrôler sa résistivité, il est dit □extrinsèque□. Si on prend, par exemple, du Silicium assez pur et qu'on lui ajoute un atome de Bore ou de Phosphore pour  $10^5$  atomes de Silicium, sa résistivité passe de  $10^3$  à environ  $10^{-2} \Omega\text{cm}$ .

Le **tableau I.1** donne des exemples de matériaux ou de composés semi-conducteurs en fonction des éléments qui les constituent et de la position de ces éléments dans le tableau de Mendeleïev.

Colonne	Semi-conducteur
IV	Ge, Si
III-V	Binaire GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb
	Ternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$
	Quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$
II-VI	Binaire CdS, HgTe, CdTe, ZnTe, ZnS
	Ternaire $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

Tableau I.1. Exemples de semi-conducteurs. [4]

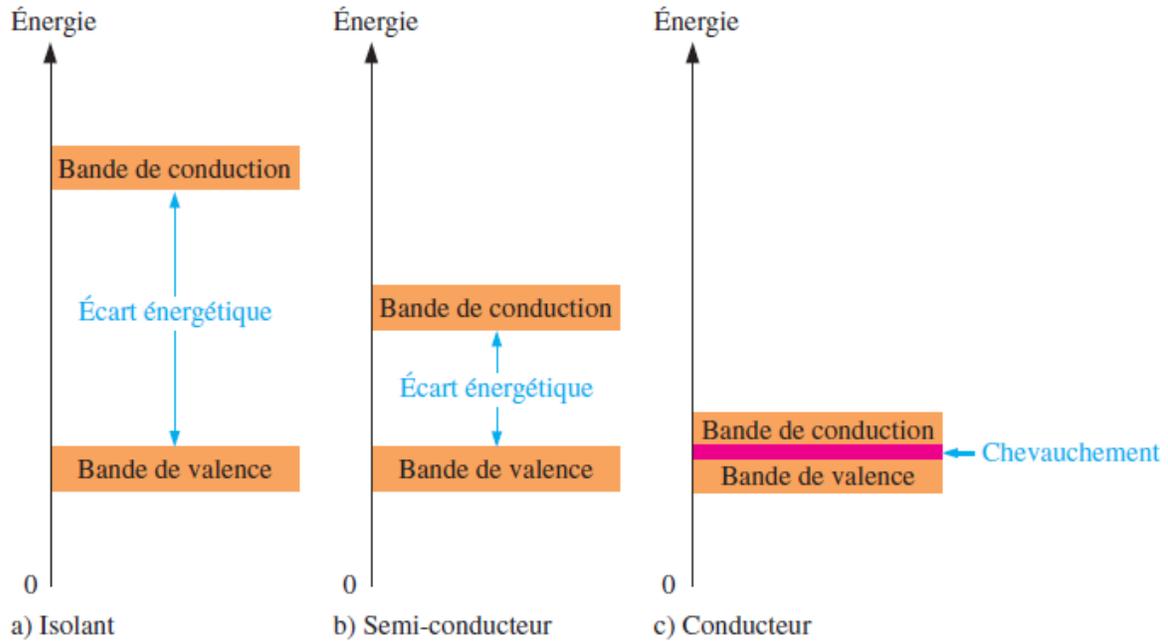


Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante:

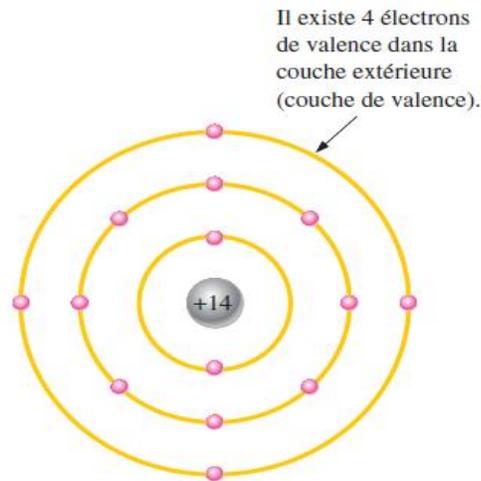
- Points  $X$  de coordonnées  $(2\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ ,
- Points  $L$  de coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ ,
- Points  $K$  de coordonnées  $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$ . [7]

### I.3 Bandes d'énergie

Rappelons-nous que la couche de valence d'un atome représente une bande d'un certain niveau énergétique et que les électrons de valence sont confinés à cette bande. Lorsqu'un électron acquiert assez d'énergie additionnelle d'une source externe, il peut quitter la couche de valence, devenir un électron libre et exister dans ce que l'on désigne comme étant la bande de conduction. En terme d'énergie, la différence entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée un écart énergétique. Il s'agit en fait de la quantité d'énergie que doit avoir un électron pour sauter de la bande de valence vers la bande de conduction. Une fois dans la bande de conduction, l'électron est libre de se déplacer à travers le matériau et n'est plus lié à aucun atome particulier. La **figure 1.5** montre les diagrammes d'énergie pour un isolant, un semi-conducteur et un conducteur. Notez à la **partie a)** le vaste écart énergétique entre les bandes. Les électrons de valence ne peuvent sauter vers la bande de conduction sauf lors d'une détérioration provoquée par des tensions extrêmement élevées appliquées au matériau. À la **partie b)**, on remarque qu'un semi-conducteur possède un écart énergétique plus restreint, permettant à quelques électrons de sauter vers la bande de conduction et de devenir des électrons libres. Par contraste, la **partie c)** illustre les bandes énergétiques se chevauchant dans un conducteur. Dans un matériau conducteur, il existe toujours un grand nombre d'électrons libres.



**Figure 1.5 :** Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.



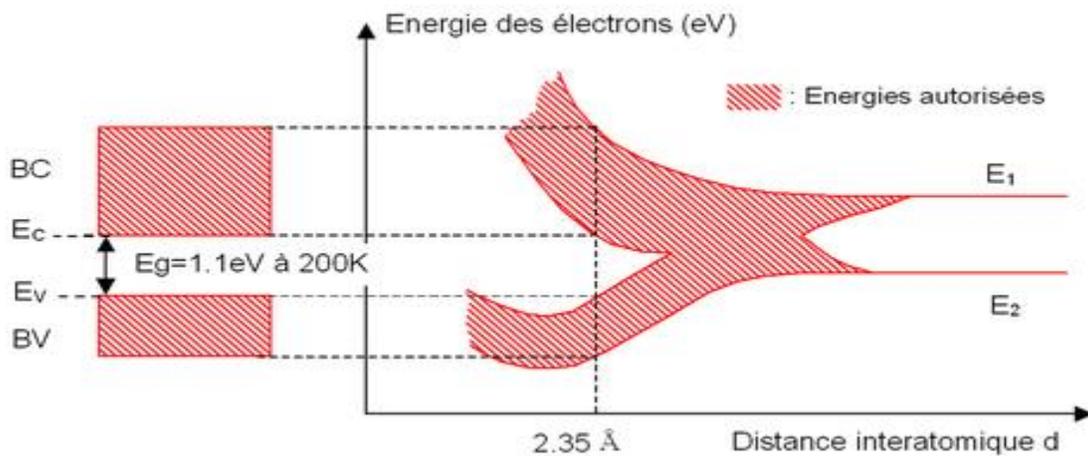
**Figure 1.6 :** Diagramme d'atome de silicium. [8]

Considérons un atome de silicium " Si " isolé ; les niveaux énergétiques de ses électrons sont discrets (voir le modèle de Bohr pour l'hydrogène). Lorsque l'on rapproche de ce dernier un atome identique, les niveaux énergétiques discrets de ses électrons se scindent en deux sous l'interaction réciproque des deux atomes. Plus généralement, lorsque l'on approche  $N$  atomes, les niveaux énergétiques se scindent en  $N$  niveaux. Ces  $N$  niveaux sont très proches les uns des autres et si la

valeur de  $N$  est grande, ce qui est le cas pour un cristal, ils forment une bande d'énergie continue. La notion de rapprochement des atomes est donnée par la distance interatomique  $d$ .

A présent considérons des atomes de silicium "**Si**" arrangés aux nœuds d'un réseau périodique, mais avec une maille très grande de telle manière que les atomes puissent être considérés comme isolés. Les deux niveaux les plus énergétiques sont repérés par  $E_1$  et  $E_2$ .

Rapprochons homothétiquement les atomes les uns des autres ; les états énergétiques électroniques se scindent et forment deux bandes continues appelées bande de conduction **BC** et bande de valence **BV**. La **figure 1.7** montre la formation de ces bandes en fonction de la distance interatomique.



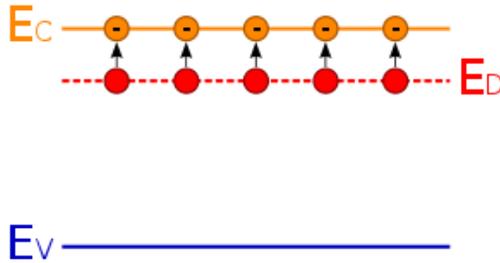
**Figure 1.7 :** Formation des bandes d'énergie pour les électrons d'atomes de " Si " arrangés en mailles cristallines de type diamant. [8]

Pour les électrons d'un cristal de silicium,  $d_0 = 2,35\text{\AA}$  ; on constate qu'il existe deux bandes continues d'énergie, **BC** et **BV** et que ces bandes sont séparées par une bande interdite d'énergie inaccessible aux électrons. Cette région interdite est appelée "**gap**" et sa largeur  $E_g$  est caractéristique du matériau. Notons que l'énergie du bas de la bande de conduction est notée  $E_c$  et que celle du haut de la bande valence est notée  $E_v$  ; ainsi nous avons l'égalité  $E_g = E_c - E_v$ .

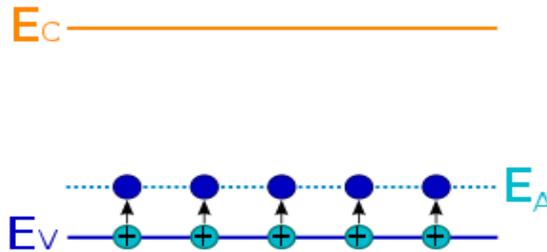
Précisons que les bandes continues d'énergie BC et BV ne sont qu'une représentation des énergies accessibles par les électrons, ceci ne présage en rien de l'occupation effective de ces bandes par ces derniers [8].

### I.4 Effet du dopage sur les bandes de conduction et de valence

Le dopage a un effet sur les bandes de valence et de conduction, en augmentant ou diminuant leurs extrémités. Le dopage de type N abaisse la bande de conduction, alors de type P remonte la bande de valence (**Figures I.8-a et I.8-b**). Dans les deux cas, la bande interdite se réduit, ce qui facilite le dé-confinement des électrons.



**Figure I.8-a :** Effet du dopage de type N sur les bandes de conduction et de valence.



**Figure I.8-b :** Effet du dopage de type P sur les bandes de conduction et de valence.

**Remarque :** Seules sont représentées la limite basse de la bande de conduction et la limite haute de la bande de valence.

Le dopage permet donc d'obtenir un semi-conducteur type N ou type P, et la mise en contact de ces deux types de semi-conducteurs permet de réaliser une jonction PN très exploitée dans le domaine de l'électronique. Nous donnons dans ce qui suit une brève description des jonctions PN.

***CHAPITRE II :***  
***PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET INTERET***  
***DES SEMI-CONDUCTEURS III-V***

## II. propriétés physiques des semi-conducteurs III-V

### II.1 Introduction

Après les spectaculaires résultats enregistrés dans la technologie Silicium dans le domaine de la microélectronique, la recherche de composants électroniques présentant des propriétés de transport supérieures à celles du Silicium, conduit la plupart des grands laboratoires de recherches à s'intéresser à des nouveaux matériaux et en particulier les composés semi-conducteurs. Une grande partie des semi-conducteurs présentant un intérêt pratique appartient aux groupes de type IV, III-V, II-IV, et leur champ d'application est très vaste et tous les dispositifs de ces semi-conducteurs peuvent être caractérisés et identifiés plus ou moins précisément. De nombreux articles scientifiques, articles de synthèse, chapitres de livres et de livres spécialisés existent qui traitent des différentes propriétés semi-conductrices. Ils discutent des propriétés clés des semi-conducteurs de groupes IV, III-V et II-VI; et systématisent leurs propriétés à partir d'un aspect physique à l'état solide [10].

La majeure partie des textes est consacrée à la description complète des propriétés structurales, électroniques (structure de la bande d'énergie), élastiques, dynamiques, thermiques, optiques et de transport de porteurs dans ces semi-conducteurs. Mais aussi de certains effets correcteurs et des propriétés connexes, tels que les propriétés piézo-électriques, élasto-optiques et électro-optiques, ont également été discutés.

### II.2 Semi-conducteurs III-V

Les semi-conducteurs III-V sont des matériaux composés d'un ou plusieurs éléments de la colonne III (**bore, gallium, aluminium, indium, etc.**) et de la colonne V (**arsenic, antimoine, phosphore, etc.**) du tableau périodique de Mendeleïev. Dans notre travail, nous nous intéressons aux matériaux semi-conducteurs binaires, c'est-à-dire à deux éléments, tels que : **l'arséniure de gallium, arséniure d'indium, nitrure de gallium, antimoniure de gallium, phosphure de bore, antimoniure d'indium, etc.** Selon notre étude, nous citons le matériau semi-conducteur binaire **InSb**. Ils présentent généralement une haute mobilité électronique et une bande interdite directe, et sont utilisés en particuliers dans des applications optoélectroniques

(diodes lasers, cellules solaires, etc.). Après le Silicium, ce sont les deuxièmes matériaux semi-conducteurs les plus utilisés dans l'industrie.

Le tableau II-1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et en bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

Les semi-conducteurs III-V à base de gallium se sont des semi-conducteurs III-V formés d'un ou plusieurs éléments de la colonne III et de la colonne V de la classification périodique de Mendeleïev, c'est-à-dire le gallium "Ga". Par exemple le Ga As.

III	IV	V
$^{10,81}_{5}B$	$^{12,01}_{6}C$	$^{14,01}_{7}N$
$^{26,98}_{13}Al$	$^{28,09}_{14}Si$	$^{30,97}_{15}P$
$^{69,74}_{31}Ga$	$^{72,59}_{32}Ge$	$^{74,92}_{33}As$
$^{114,82}_{49}In$	$^{118,69}_{50}Sn$	$^{121,75}_{51}Sb$

**Tableau II-1** Extrait de la classification périodique des éléments.

Le tableau II.1 montre une représentation simplifiée du tableau périodique de Mendeleïev permettant de connaître les composés et alliages possibles.

### II.3 L'intérêt des SC de type III-V

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs III-V 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.

Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semi-conducteurs III-V interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques.

En électronique rapide et en optoélectronique [11], 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 : GaAs, InP, GaAlAs et InGaAs. Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

## **II.4. Les types de composés des SC III-V**

### **II.4.1. Les composés binaires**

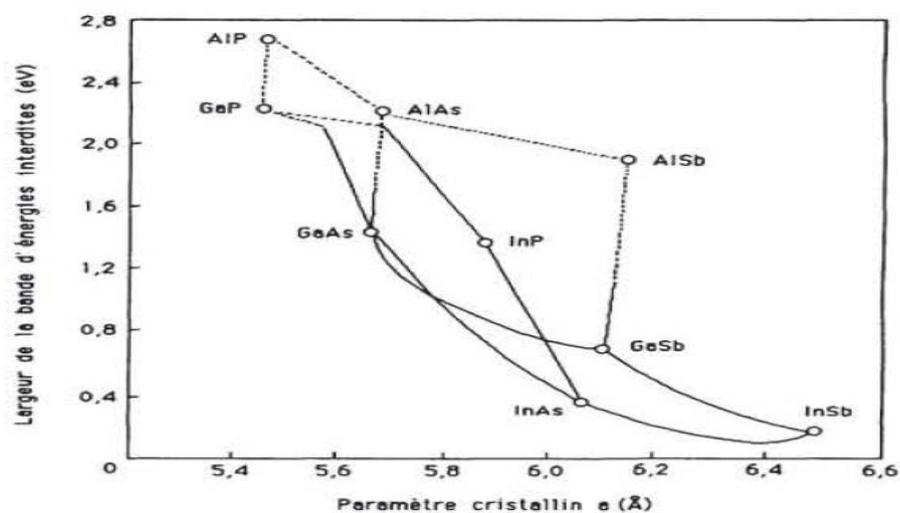
Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants et à structure de bande indirecte.

Les composés incluant du bore, de l'aluminium ou de l'azote, tels que le phosphure de gallium GaP, entrent dans cette catégorie ; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide, 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 opaques soient efficaces.

A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth donnent des composés à caractère métallique. On considérera donc essentiellement les composés à base d'indium (InP, InAs, InSb), ou du gallium (GaAs, GaSb), dont les propriétés sont les plus intéressantes. Le tableau II.1 résume quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III-V.

Composés III-V	$\mathcal{E}_g$ (eV)	$\lambda_g$ ( $\mu\text{m}$ )	$m^*/m_0$	$a_0$ ( $\text{\AA}$ )	Structure de bande interdite
B N	7,5	0,17		3,315	Indirect
Al P	2,45	0,51		5,463	
Al As	2,16	0,57		5,661	
Al Sb	1,58	0,75	0,12	6,138	
Ga P	2,26	0,55	0,82	5,449	
Ga As	1,42	0,87	0,063	5,653	Directe
GaSb	0,72	1,85		6,095	
In P	1,35	0,92	0,08	5,868	
In As	0,36	3,44	0,023	6,058	
In Sb	0,17	7,30	0,014	6,479	

**Tableau II.2** - Paramètres caractéristiques pour les principaux composés III-V  
 $\mathcal{E}_g$  énergie de bande interdite ;  $\lambda_g$  longueur d'onde du seuil d'absorption ;  $a_0$  paramètre de maille du cristal ;  $m^*$  masse effective et  $m_0$  masse de l'électron au repos. [15,16]



**Figure II.3** : Largeur de bande d'énergies interdites en fonction du paramètre cristallin des alliages III-V. [17]

## II.4.2. Les composés ternaires et quaternaires

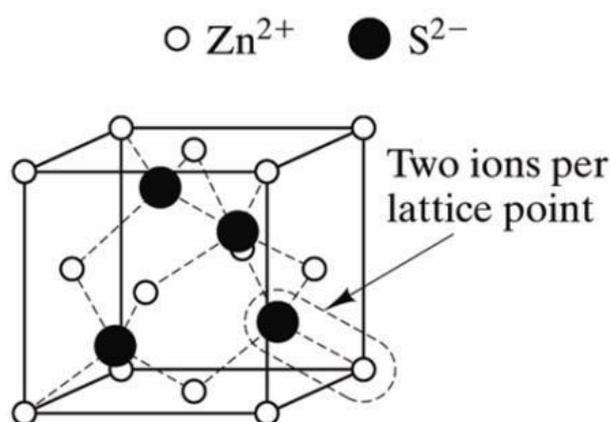
L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires du type  $Ga_x Al_{1-x} As$ ,  $Ga_x In_{1-x} As$ , ou quaternaire comme  $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$ . [18] La figure II.4 représente les variations de la largeur de bande interdite de l'alliage en fonction du paramètre cristallin, qui varie lui-même avec la composition. Ce diagramme montre qu'il est possible d'obtenir des matériaux dont la largeur de bande interdite et donc les propriétés optiques, varient dans une large gamme. Il existe cependant une contrainte importante pour la fabrication de ces matériaux, qui sont réalisés en couches minces par croissance d'épitaxie sur un substrat binaire ; le paramètre cristallin doit être très proche de celui du substrat. Le diagramme de la figure II.4 permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être épitaxié en couche mince sur les substrats binaires GaAs ou InP.

## II.5 Propriétés structurales

### II.5.1 La structure Zinc Blende

Les semi-conducteurs III-V formés à partir de Al, Ga, ou In d'une part, P, As, ou Sb d'autre part, tous de structure de type zinc-blende. Leur réseau cristallin peut se décomposer en deux sous réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V (figure II. 4).

Ces deux sous- réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité  $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$  étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire. Chaque atome se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce. La maille élémentaire, à partir de laquelle on peut reconstituer le cristal entier par un ensemble de translations, est formée par un atome de chaque type [19].



**Figure II. 4 :** Mailles cristallographiques de la structure Zinc Blende [20].

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est les systèmes de coordonnées (énergie-vecteur d'onde) dans lequel on représente les variations des fréquences de vibration du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur.

## II.6. Propriétés électroniques

### II.6.1 Structure de bandes d'énergie des semi-conducteurs III–V

Les bandes d'énergie représentent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'onde. Il s'agit donc d'une représentation dans l'espace réciproque, et pour simplifier, on donne les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bande de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse et la bande interdite qui les sépare, qui détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur. Nous donnerons dans ce qui suit des exemples pour la structure de bande : le cas du GaAs et celui de InP.

#### II.6.1. a. Structure de bande de GaAs

Au point  $\Gamma$  ( $k=0$ ), le maximum de la bande de valence est doublement dégénéré. Il comporte deux branches confondues au centre de la zone de Brillouin et qui se séparent plus loin (**Figure II.5**).

Les deux bandes sont dues à la différence de la masse effective des porteurs. En effet l'une est due aux trous lourds dont la masse effective de  $0.68 m_0$ , et l'autre aux trous légers dont la masse effective est de  $0,12 m_0$  où  $m_0$  est la masse de l'électron au repos. La bande de

valence du GaAs est caractérisée aussi par la présence d'une troisième qui est abaissée par rapport aux deux premières d'une énergie  $\Delta$ , égale à 0,33 eV.

Quant à la bande de conduction, elle présente, au centre de la zone de Brillouin ( $k=0$ ) un minimum non dégénéré, qui est une vallée à symétrie (G) appelée vallée centrale. Il existe également d'autres minima à des niveaux d'énergie plus élevée, les 4 vallées à symétrie L dans la direction  $\langle 111 \rangle$  et les directions équivalentes. D'après la courbure, des différentes vallées à laquelle est reliée la masse effective des électrons beaucoup plus légers et donc beaucoup plus mobiles que dans les vallées X et L. Cette propriété est en partie responsable de certaines caractéristiques des phénomènes de transport dans le semi-conducteur GaAs.

Le gap du GaAs est un gap direct ; les transitions électriques les moins énergétiques entre la bande de valence et la bande de conduction peuvent se faire avec une conservation du vecteur d'onde K (sans l'intervention des phonons) [21].

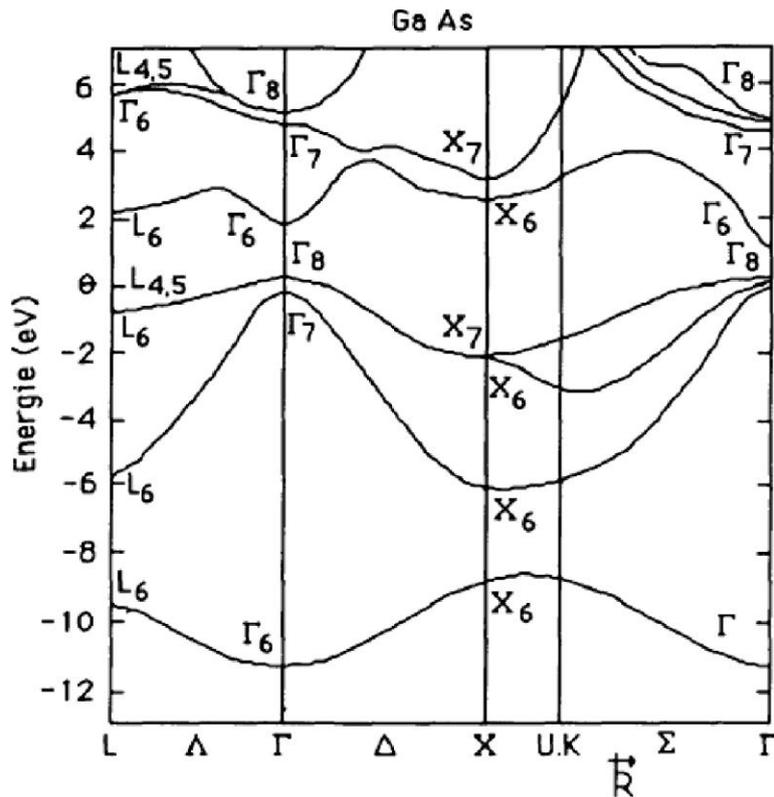


Figure II.5 : Structure de bandes de GaAs.

### II.6.1. b. Structure de bandes de InP

Le InP est un semi-conducteur III-V à gap direct. L'énergie minimale ( $\Gamma_{15}$ ) de la bande de conduction et l'énergie maximale ( $\Gamma_{15}$ ) de la bande de conduction présentent par ailleurs une courbure généralement très accentuée au voisinage de son minimum ( $\Gamma$ ). La masse effective des électrons étant inversement proportionnelle à cette courbure, ceci explique pourquoi dans les semi-conducteurs III-V à gap directe comme GaAs, InP, GaInAs..., la masse effective des électrons en ( $\Gamma$ ) est très faible, et par conséquent, la mobilité électronique est très élevée.

On note également la présence de deux vallées latérales sur la bande de conduction, en bordure de la zone de Brillouin: vallée L dans la direction  $\langle 111 \rangle$  et vallée X dans la direction  $\langle 100 \rangle$ . Réparties dans l'espace, il existe quatre vallées de type L équivalentes et trois de type X. Les vallées sont caractérisées par une courbure faible et par conséquent par des électrons ayant une masse effective élevée et une faible mobilité [22]. Le tableau (II.3) donne les valeurs des masses effectives dans les différentes vallées et les écarts en énergie entre le minimum principal et les minima secondaires L et X pour GaAs, InP à la température ambiante et à basse température.

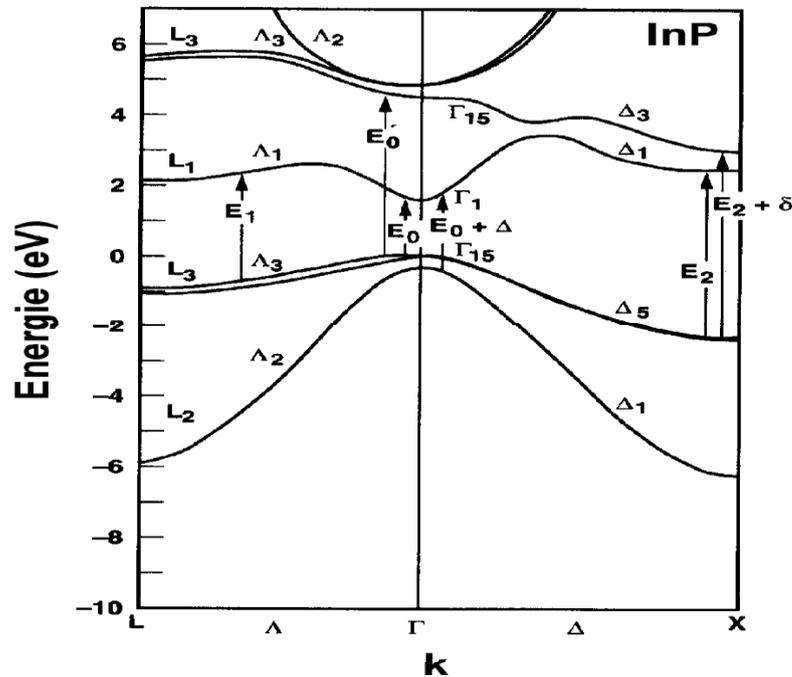


Figure II.6 : Structure de bandes du phosphore d'indium [23,24].

	GaAs		InP	
	300K	77K	300K	77K
Température	300K	77K	300K	77K
$\Delta E_g (ev)$	1,43	1,51	1,35	1,41
$\lambda(\mu_m)$	0,87	0,82	0,92	0,88
$\Delta E_{\Gamma L} (ev)$	0,33	0,33	0,54	0,61
$\Delta E_{\Gamma X} (ev)$	0,48	0,46	0,76	0,755
$m_{e\Gamma^*} / m_0$	0,063	0,067	0,078	0,082
$m_{eL^*} / m_0$	0,22	0,22	0,22	0,22
$m_{eX^*} / m_0$	0,58	0,58	0,384	0,384

Tableau II. 3 : Paramètres de la bande de conduction pour le GaAs et InP

### II.6.1. c. La saturation de vitesse

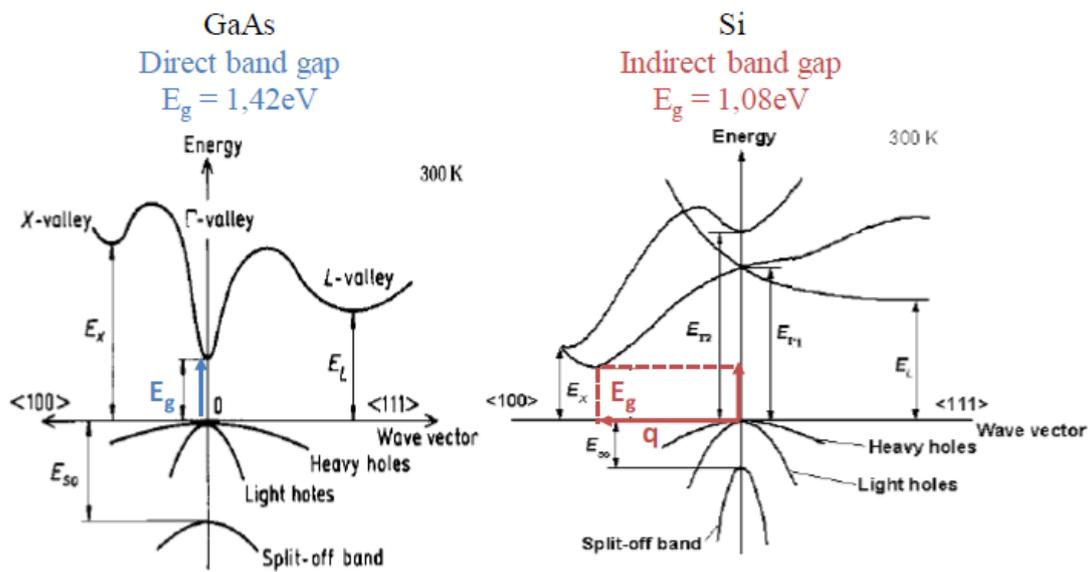
Dans certains matériaux comme GaAs et InP, les minima de ces vallées satellites et le minimum  $\Gamma$  sont séparés par une énergie de l'ordre de quelques dixièmes d'électronvolt. Ils sont donc accessibles à des électrons ayant gagné de l'énergie par un quelconque mécanisme. Considérons par exemple un ensemble d'électrons dont l'énergie se situe au voisinage du minimum  $\Gamma$ . Leur masse effective est faible et leur mobilité est élevée. S'ils gagnent de l'énergie suite à l'application d'un champ électrique intense par exemple, ils vont monter dans la vallée  $\Gamma$  et pouvoir être portés à un niveau énergétique supérieur ou égal au minimum de  $L$  ou  $X$ . Une collision avec un phonon leur communiquant le complément d'impulsion nécessaire peut alors les "transférer" dans l'une des vallées satellites. Les électrons transférés voient leur énergie cinétique diminuée à cause de l'énergie de transfert et une masse effective très accrue. Ils sont alors brusquement ralentis. Cette situation est à l'origine de la saturation de vitesse de transport  $v$  des électrons, observée dans les matériaux III-V, lorsque le champ électrique  $E$  augmente (courbe  $v(E)$ ) [25].

## II.7 Propriétés remarquables des SC III-V et leurs applications

Les matériaux III-V sont principalement employés dans l'électronique (traitement de signaux électriques) et la photonique (signaux optiques) pour la transmission d'information. L'intérêt de ces matériaux III-V par rapport au Si, matériau phare de la microélectronique, se justifie par deux propriétés remarquables que nous allons développer : un gap direct et une mobilité des électrons élevée.

### II.7.1 Energie de bande interdite des semi-conducteurs III-V

Les semi-conducteurs sont classés en deux familles : les semi-conducteurs à "gap direct" et "gap indirect". Lorsque le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont alignés sur le même vecteur d'onde  $k$ , alors la bande interdite est dite directe (ou "gap direct"), comme illustré sur la **figure II.7** pour le GaAs. C'est le cas de nombreux semi-conducteurs III-V (cf. **figure II.3**). Au contraire, s'ils possèdent des vecteurs d'onde différents, alors la bande interdite est indirecte (ou "gap indirect"), comme pour le silicium "Si". Un photon dont l'énergie est proche de celle de la bande interdite, peut produire facilement une paire électron-trou dans un semi-conducteur à gap direct, car il n'a pas besoin d'énergie supplémentaire pour modifier son vecteur d'onde.



**Figure II.7:** Structures de bandes dans le cas du GaAs (à gauche) et du Si (à droite) à 300°K montrant le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction en fonction du vecteur d'onde  $k$ .

L'énergie du photon nécessaire pour créer une paire électron-trou est directement liée à l'énergie du gap :

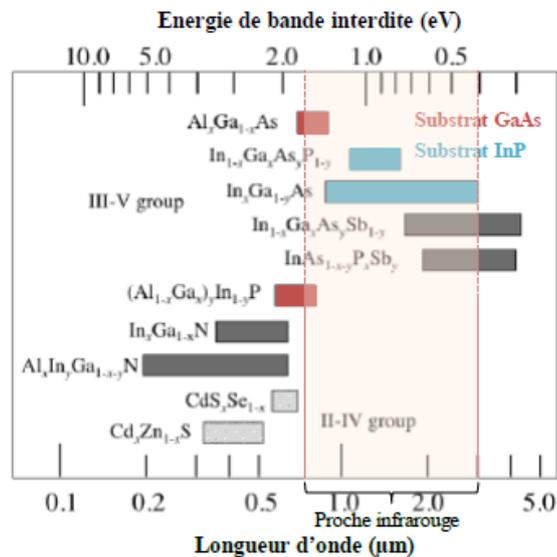
$$\hbar\omega = E_g \quad (1-5)$$

Par contre, dans le cas d'un semi-conducteur indirect, il faut satisfaire la conservation de l'énergie et du vecteur d'onde  $k$ . Ceci n'est possible que si un phonon d'énergie  $\hbar\omega(q)$  et de vecteur d'onde  $q$  participe à la transition "en fournissant le vecteur d'onde supplémentaire". La transition n'est possible que si l'énergie du photon est donc suffisante pour exciter un électron dans la bande de conduction et créer un phonon.

$$\hbar\omega = E_g + \hbar(q) \quad (1-6)$$

Cette transition est donc plus lente dans un semi-conducteur à gap indirect que dans un semi-conducteur à gap direct. C'est pourquoi les matériaux III-V présentant un gap direct sont utilisés pour les dispositifs optiques plutôt que le silicium "Si" car l'absorption et l'émission est plus efficace. C'est la raison pour laquelle, les matériaux III-V trouvent leurs applications dans les fibres optiques dans la plupart des composants pour la télécommunication. Les matériaux binaires InP et GaAs sont majoritairement utilisés en optoélectronique comme source électroluminescente pour les fibres optiques, les LED (Light Emitting Diode) émettant dans le spectre visible et infrarouge.

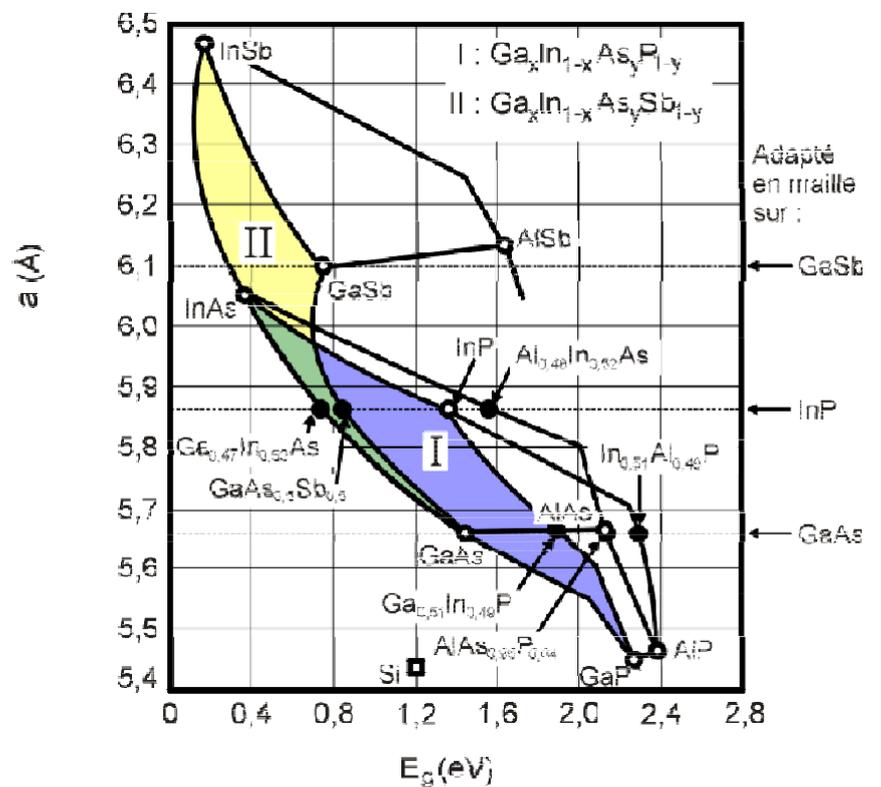
La **figure II.8** montre les différents matériaux III-V et II-VI particulièrement utilisés comme diodes laser en fonction du spectre de la longueur d'onde.



**Figure II . 8:** Couverture spectrale des lasers à base de matériaux III-V et II-VI en fonction de la longueur d'onde, graphe adapté [26].

Nous présentons dans le diagramme de la **figure II .9** les variations de l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre cristallin "a" qui varie lui-même avec la composition. Les points du graphe montrent la position des composés binaires stœchiométriques, et les lignes représentent l'évolution du gap  $E_g$  et du paramètre cristallin "a", en fonction de la composition des alliages ternaires. Certaines lignes présentent un point anguleux qui dénote une transition entre un gap direct et un gap indirect. Ce diagramme est donc très important parce qu'il permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être déposé en couche mince, par épitaxie, sur un substrat binaire comme le GaAs ou l'InP. Les matériaux III-V offrent donc une grande variété de compositions permettant de modifier leurs propriétés électroniques.

**Figure II .9** : Évolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages des composés III-V [27].



## II.8. Propriétés optiques

Rappelons que l'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, les transitions optiques entre les extrémités des bandes de valence et de conduction sont directes, elles apparaissent verticales radiatives dans le diagramme de bande des électrons. Dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect, les transitions optiques à travers

le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire avec changement du vecteur d'onde : transitions obliques (non radiatives).

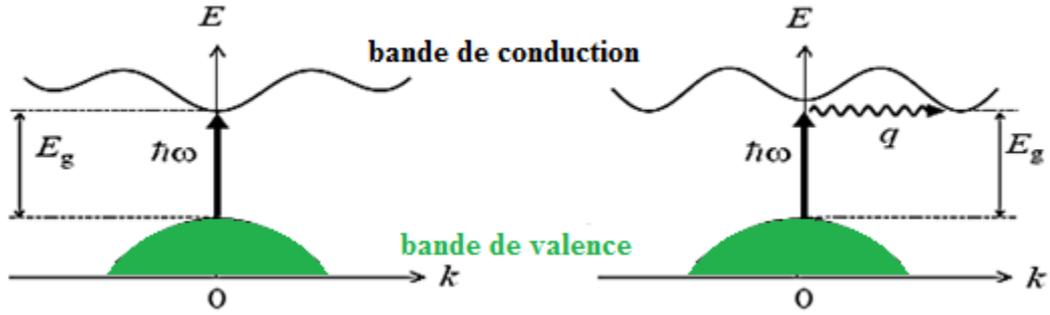


Figure II.10 : Transitions optiques directes et indirectes [28].

Nous donnons dans ce qui suit quelques paramètres optiques caractérisant les matériaux semi-conducteurs :

- Le coefficient de réflexion R est donné par : 
$$R = \frac{(n-1)^2 + \chi^2}{(n+1)^2 + \chi^2} \quad (I.6)$$

- Le coefficient de transmission T est donné par : 
$$T = \frac{4n}{(n+1)^2 + \chi^2} \quad (I.7)$$

Où :

$\chi$  est le coefficient d'extinction et  $n$  est l'indice de réfraction.

L'indice de réfraction est généralement lié à la constante diélectrique par la relation :

$$n \approx \sqrt{\epsilon r}.$$

### II.8.1 Mobilité des porteurs et réponse en fréquence

Les matériaux III-V présentent une mobilité des électrons environ 10 fois supérieure à celle du Si, grâce à leur faible masse effective. La masse effective d'un électron est liée à la forme de la bande de conduction près de son minimum et peut être déterminée par la relation :

$$d^2 E dk^2 = \hbar^2 m^* \quad (1-7)$$

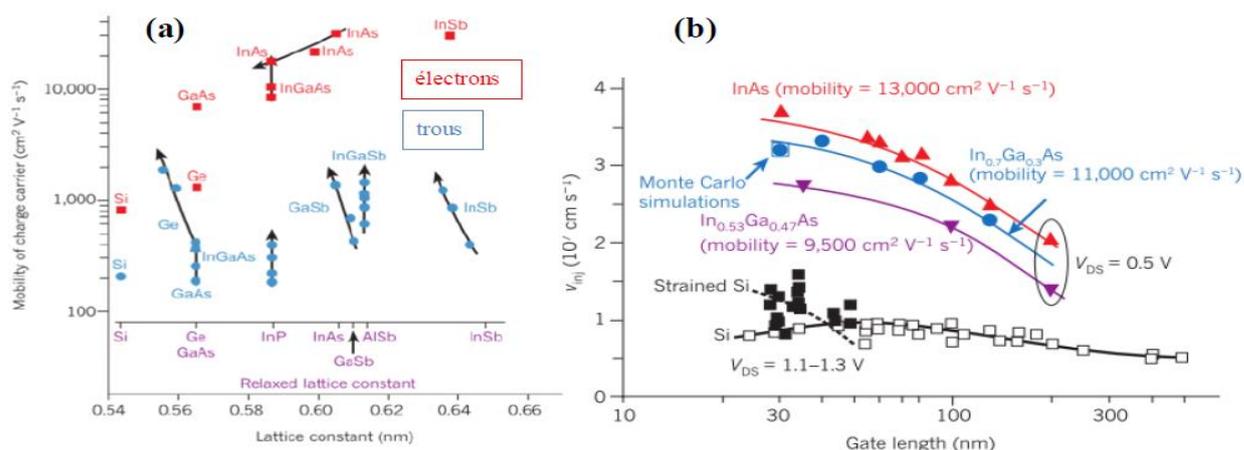
Où,  $E$  l'énergie,  $k$  le vecteur d'onde,  $\hbar$  la constante de Planck réduite et  $m^*$  la masse effective de l'électron.

Sur la **figure II.7**, on remarque que la bande de conduction varie plus rapidement en fonction du vecteur d'onde au point  $\Gamma$  pour le GaAs que pour le silicium "Si". La masse effective des électrons dans le GaAs est donc plus faible que dans le "Si". Lorsqu'on applique une force sur un électron à l'aide d'un champ électrique, cet électron sera alors accéléré plus rapidement dans le GaAs que dans le Si. Les mobilités des électrons et des trous pour plusieurs semi-conducteurs III-V, comparés au Si et Ge sont présentées sur la **figure II.11-a**. Cette forte mobilité est exploitée, par exemple, dans les transistors **HEMT** (High Electron Mobility Transistor) qui répondent à des exigences de systèmes fonctionnant à des fréquences élevées (micro-ondes). Les vitesses d'injections de transistors HEMT ( $\text{InAs}$ ,  $\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{As}$  et  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ ) sont comparées à celles de transistors "Si" MOSFET sur la **figure II.11-b**. La faible masse effective des électrons dans le III-V a un impact sur la densité d'état des électrons dans la bande de conduction, puisqu'elles sont reliées par l'équation :

$$N_c = (2\pi m^* k T \hbar^2)^{3/2} \quad (1-8)$$

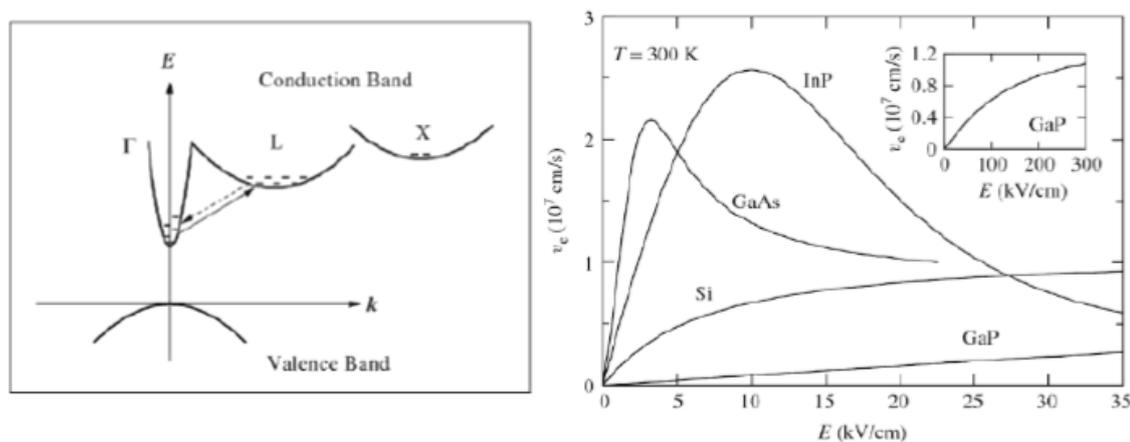
Où,  $N_c$  la densité volumique effective des électrons dans la bande de conduction,  $\hbar$  la constante de Planck et  $T$  la température. La densité d'états (notée DOS « Density Of States ») est donc plus faible dans les III-V que dans le "Si" ( $2,1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  pour l' $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  contre  $2,8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  pour le "Si").

Une autre propriété intéressante des III-V par rapport au "Si" réside dans leur tenu à haute fréquence. En effet, à très fort champ électrique, la vitesse des porteurs atteint une vitesse maximum appelée " **vitesse de saturation** " (voir le paragraphe précédent). Passé une certaine valeur du champ électrique, la vitesse des porteurs n'augmente plus à cause d'une trop forte interaction avec le cristal. On montre sur la **figure II.11-b** que la vitesse des électrons à fort champ électrique est plus importante dans le GaAs et l'InP que pour cas du silicium.



**Figure II.11-a :** (a) Mobilité des porteurs (point bleu pour les trous, et carré rouge pour les électrons) en fonction du paramètre de maille des matériaux III-V, ainsi que pour le Si et le Ge. Les flèches représentent l’impact de la contrainte sur la mobilité. (b) Vitesse d’injection des électrons pour des HEMT III-V comparée au Si MOSFET en fonction de la longueur de grille [29].

Dans le cas du GaAs et à faible champ électrique, les électrons sont majoritairement dans la vallée  $\Gamma$ . Lorsque le champ électrique est plus fort, une partie des électrons peut passer dans la vallée L par le biais de phonons, puis dans la vallée X. La masse effective des électrons dans la vallée L étant plus importante que dans la vallée  $\Gamma$ , la vitesse des électrons et la vitesse moyenne de saturation sont donc réduites à plus fort champ électrique comme montré sur la figure ci-dessous.



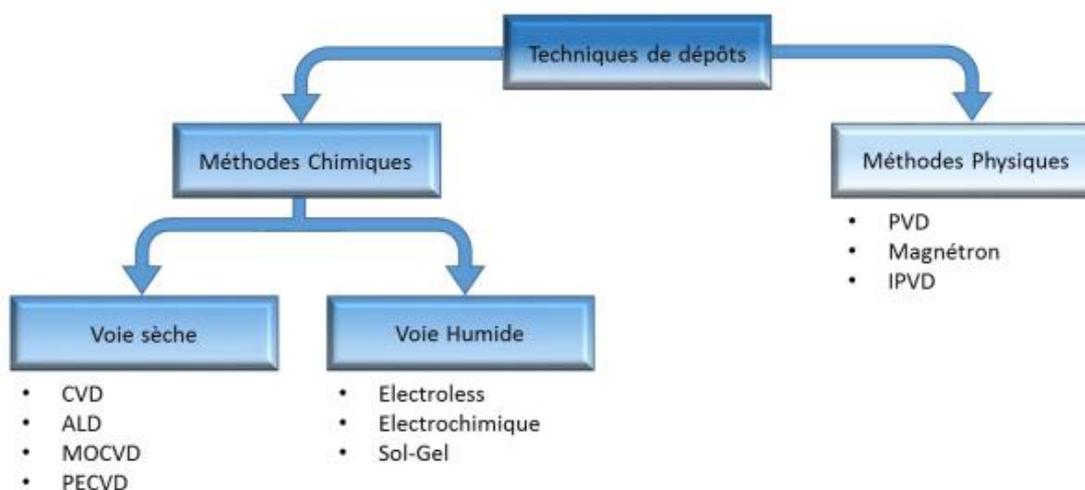
**Figure II.11-b :** A gauche, le diagramme de bande approximatif du GaAs montrant le passage des électrons de la vallée  $\Gamma$  à la vallée L sous fort champ électrique. A droite, la vitesse de saturation des électrons en fonction du champ électrique appliqué pour le GaAs, l’InP, le GaP et le Si à température ambiante [30].

## II.9. Métallisation des semi-conducteurs III-V

### II.9.1 Procédés de métallisation

Comme nous l'avons déjà évoqué, l'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est la possibilité de réaliser des alliages par incorporation d'un ou plusieurs éléments dans le semi-conducteur par épitaxie. Nous évoquons dans ce qui suit les techniques les plus utilisées dans la métallisation des semi-conducteurs.

Les techniques de métallisation des semi-conducteurs sont nombreuses. Le choix de la technique dépend essentiellement du substrat. Généralement, dans la littérature, les techniques de dépôt sont classées dans deux grandes familles, présentées sur la **figure II.12**. [31]

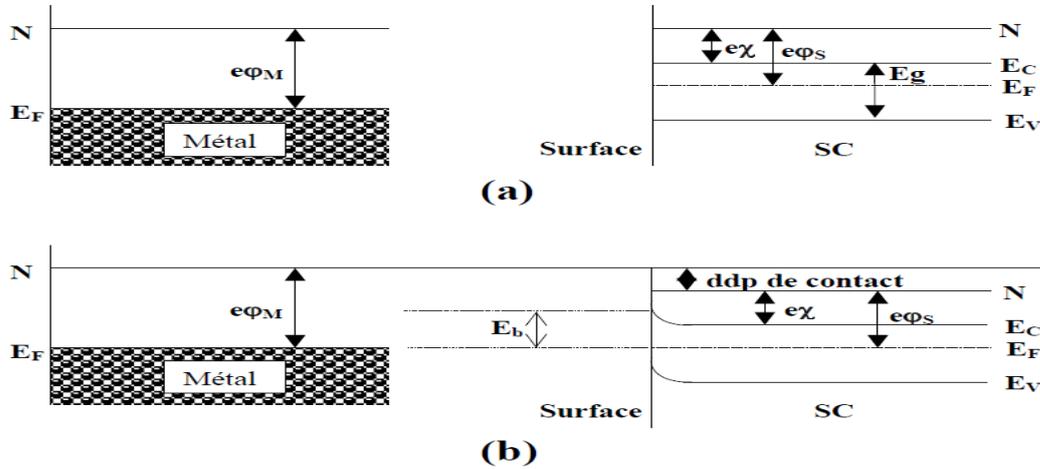


**Figure II.12.** Principales techniques de dépôt de couches minces et de revêtements.

## II.10 Interface métal-semi-conducteur

Dans le cas général, le dépôt d'un métal (plusieurs dizaines de monocouches) sur un semi-conducteur présente une zone de transition appelée interface où les propriétés physiques sont différentes de celles du semi-conducteur et du métal isolé. Il peut y avoir plusieurs phénomènes : formation des liaisons spécifiques, création d'un dipôle etc.... Il en résulte une modification des propriétés structurales et électroniques. Au-delà de cette interface, le semi-conducteur et le métal gardent leurs propriétés du matériau massif. Nous montrons dans la **figure II.13**, l'évolution du diagramme d'énergie lorsqu'un métal est en contact avec un semi-conducteur.

## II.10.1 Diagramme d'énergie



**Figure II.13:** Diagramme d'énergie dans le cas d'un contact métal/semi-conducteur. [32]

Où

(a) : métal et semi-conducteur isolés. (b) : métal et semi-conducteur en contact.

$E_b$  : barrière de potentiel ;

$e\phi_M$  : est le travail de sortie du métal ;

$e\chi_s$  : est l'affinité électronique du semi-conducteur.

Lorsque les deux matériaux sont mis en contact, leurs niveaux de Fermi s'alignent. Il en résulte une courbure de bandes du semi-conducteur qui est conséquence d'un transfert de charges, soit du semi-conducteur vers le métal ( $\phi_s < \phi_M$ ) ou inversement ( $\phi_s > \phi_M$ ). Le niveau du vide n'aura ainsi qu'un sens local, du côté du métal comme du côté du semi-conducteur.

Le transfert de charges fait apparaître une barrière de potentiel ( $E_b$ ) à l'interface qui, dans une première approximation, peut être exprimée par :

$$E_b = e\phi_M - e\chi_s$$

## II.11 Les contacts Métal/Semi-conducteur (M/SC)

### II.12. Exemples d'interfaces métal/InSb

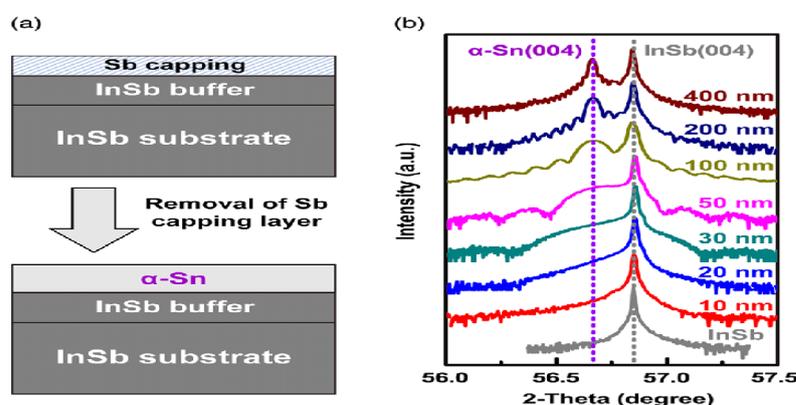
Nous donnons dans ce qui suit quelques exemples sur des interfaces métal/InSb.

#### II.12.1 Interface Sn/InSb

L'interface Sn-InSb a été réalisée par la formation de films minces  $\alpha$ -Sn sur les surfaces du substrat InSb (111) propre de type A et B recuites par pulvérisation cathodique. Après la désorption de l'oxyde du substrat, une couche tampon InSb a été formée pour améliorer la qualité de la surface. Une reconstruction de surface typique (2x4) a été observée par diffraction électronique de haute énergie (RHEED) "Reflection high-energy electron diffraction" en incidence rasante. Ensuite, la plaquette a été sortie du vide et transférée dans le système MBE "Molecular-beam-epitaxy" pour la croissance de Sn.

Une couche de capsulage amorphe de Sb a été employée pour empêcher l'oxydation et la contamination de surface, et plus tard a été enlevée dans le système MBE avant la croissance de Sn. [34]

Ces échantillons ont été étudiés par spectroscopie photo-électronique UV à haute résolution ainsi que par DRX "Diffractométrie de Rayons X" haute résolution [35]. La bande de valence et les niveaux de cœur In-4d, ainsi que la persistance de la reconstruction de surface propre, suggèrent un modèle pour la formation d'interface à faible recouvrement. À une épaisseur de Sn plus élevée, une couche d' $\alpha$ -Sn (111) - (1x1) de bonne qualité est formée, et l'analyse des niveaux de cœur In-4d et Sn-4d montre une légère inter-diffusion présente sur les deux substrats.



**Figure. II.16.** Structures d'échantillons de films  $\alpha$ -Sn déposés sur des substrats d'InSb.

(a) Schéma montrant la procédure de croissance en deux étapes.

(b) Spectres XRD "X-Ray Diffraction" haute résolution d'échantillons  $\alpha$ -Sn/InSb de différentes épaisseurs. [35]

Selon le schéma (a), la structure supérieure montre le tampon InSb et la couche de capsulage Sb réalisée par le système MBE III-V "(technique d'épithaxie par faisceau moléculaire). La structure inférieure montre la croissance de la couche  $\alpha$ -Sn après la suppression de la couche tampon Sb.

Les spectres DRX haute résolution (Bruker D8) des échantillons  $\alpha$ -Sn pour différentes épaisseurs sont montrés dans la **figure II.16 (b)**. Le pic de diffraction (004) de  $\alpha$ -Sn peut être clairement vu dans les spectres, en particulier lorsque l'échantillon est plus épais que 50 nm. Il y a des franges claires qui sont rarement été rapportées, indiquant des surfaces et des interfaces lisses. Ces franges peuvent être utilisées pour calculer les épaisseurs des films. Si nous fixons la constante de réseau d'InSb à 6,480 Å, la constante de réseau hors plan du film  $\alpha$ -Sn est estimée à 6,499 Å, ce qui est proche de la valeur 6.489 Å de  $\alpha$ -Sn [36]. Une valeur légèrement plus élevée est attendue en raison de la contrainte de compression dans le plan ( $\approx 0,14\%$ ).

### II.12.2 Interface I<sub>2</sub>/InSb

Le dépôt d'I<sub>2</sub> sur InSb (001) a été étudié par photoémission [34]. Afin d'examiner les changements dans la stœchiométrie de la région proche de la surface pendant le dépôt à la température ambiante d'I<sub>2</sub> sur InSb, le rapport entre l'intensité intégrale du niveau de cœur In-4d et Sb-4d est illustré sur la **figure II.17** et ce, selon différentes valeurs de l'énergie de photons et angles d'émission. [34]

La diminution du rapport In/Sb en fonction de la quantité du I<sub>2</sub> déposée est due à une perte d'In ou à un enrichissement de Sb dans la région proche de la surface. Des résultats STM "Scanning Tunneling Microscope" suggèrent la présence de composés principalement d'iode d'indium à la surface probablement due à une élimination préférentielle d'In. [34]

Le microscope à effet tunnel est en champ proche qui utilise un phénomène quantique, l'effet tunnel, pour déterminer la morphologie et la densité d'états électroniques de surfaces conductrices ou semi-conductrices avec une résolution spatiale pouvant être égale ou inférieure à la taille des atomes.

Cette conclusion est compatible avec les changements dans les rapports iode/substrat. Ces rapports, qui ne se chevauchent pas pour  $e > 1$ , indiquent que le substrat n'est pas simplement recouvert d'iode. [34]

Au-delà d'une certaine épaisseur d'I<sub>2</sub>, l'intensité du niveau de cœur I4-d reste constante (e>1), la quantité d'iode à la surface doit être alors constante. L'augmentation du rapport I<sub>2</sub>/In avec l'exposition de I<sub>2</sub> est expliquée par la perte de In entraînerait également l'enrichissement du Sb en surface, qui serait observé comme une diminution du rapport I<sub>2</sub>/Sb. [34]

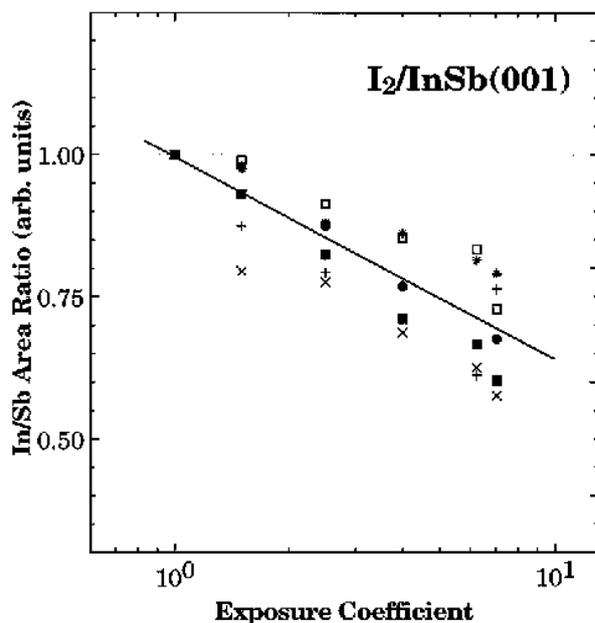


Figure II.17. Rapports entre les intensités intégrales d'In-4d et Sb-4d [34]

Tous les rapports sont normalisés à e=1. Les symboles sont perçus In/Sb collectés avec des énergies de photons et des angles d'émission de 90 eV/90 eV, 0° (\*); 82 eV/72 eV, 0° (+); 96 eV/72 eV, 0° (×); 96 eV/96 eV, 0° (□); 96 eV/96 eV, 60° (■); 82 eV/96 eV, 60° (●).

Des études antérieures ont montré que le dépôt d'iode sur InSb (001) -c (8×2) conduit à la formation d'une monocouche complète d'atomes d'iode liés à une monocouche complète d'atomes de substrat [37,38]. Plus précisément, on pense que la couche de substrat coplanaire est composée de 0,75 ML de In dont la reconstruction était présente dans la couche supérieure de la reconstruction c (8×2), plus 0,25 ML de Sb qui est tiré vers le haut à la suite de la réaction [34]. Ce modèle est soutenu par les résultats de Jones, Singh et McConville [38] qui ont observé une diminution de 21 % dans le rapport du signal Auger In/Sb à la suite du dépôt de I<sub>2</sub>. Cependant, la gravure préférentielle de In à RT "The Room Temperature", comme le suggèrent ces données, est une explication plus probable de la diminution du ratio In/Sb. Ainsi, aucune preuve n'est trouvée ici pour le déplacement des atomes de Sb perpendiculairement à la surface à RT.

## II.13. Cas du InSb

Après cette revue globale sur les semi-conducteurs III-V et leurs interfaces avec les métaux ainsi que quelques exemples sur l'interface métal/InSb, nous concentrons sur le semi-conducteur InSb auquel nous nous intéressons dans cette étude.

L'InSb est un semi-conducteur intéressant tant sur le plan fondamental que technologique. Il est caractérisé par la plus faible bande interdite parmi tous les semi-conducteurs III-V (**0.18eV**), une faible masse effective des électrons et par conséquent une forte mobilité (**7.10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> à 77°k**). Il sert à de nombreuses applications, on les trouve, par exemple, dans les capteurs infrarouges et les détecteurs à haute vitesse [32].

## II.14. Propriété structurale et électronique de l'InSb

### II.14.1 Structure cristallographique

Comme tous les semi-conducteurs III-V, l'InSb cristallise dans la structure de zinc-blende, c'est-à-dire : deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC), l'un décalé par rapport à l'autre de  $\frac{1}{4}$  suivant le long diagonal. Suivant la direction (100), cette structure est constituée par un empilement alterné de cations (élément III) et d'anions (élément V).

La structure atomique peut-être décrite par un email élémentaire tétragonale définie par les trois vecteurs fondamentaux : ( $a_1, a_2, a_3$ ).

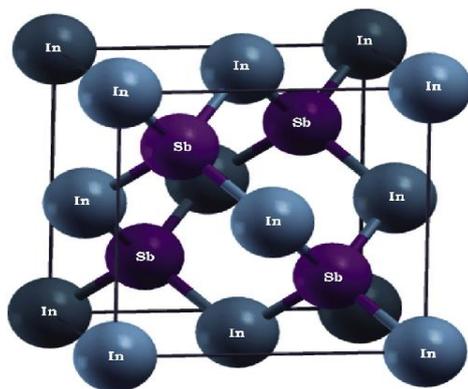
$$|a_1|=|a_2|=\frac{\sqrt{2}}{2}a_0 \text{ et } |a_3|=a_0$$

Où,  $a_0=6.479 \text{ \AA}$  est le paramètre de maille du réseau d'InSb.

Les vecteurs fondamentaux du réseau réciproque sont ( $b_1, b_2, b_3$ ), tels que :

$$|b_1|=|b_2|=2\sqrt{2}/a_0 \text{ et } |b_3|=2\pi/a_0$$

La maille conventionnelle de la structure zinc-blende correspondant à la structure d'InSb comporte 4 atomes d'antimoine (en violet) et 4 atomes d'indium (en bleu).



**Figure II.18:** La maille conventionnelle de la structure zinc-blende d'InSb.

Les atomes Sb (0,0,0) occupent des sites de symétrie tétraédrique topologiquement similaires à ceux des atomes In (1/4,1/4,1/4) avec une coordination 4.

## II.14.2 Structure électronique

La structure de bandes d'InSb a été largement étudiée. Dans la **figure II.19**, nous montrons cette structure selon la référence [32]. Rappelons que l'InSb est un semi-conducteur à gap direct, cela signifie que l'énergie minimale de la bande de conduction et l'énergie maximale de la bande de valence sont localisées au centre de la zone de Brillouin ( $\Gamma$ ). Ceci a des conséquences importantes du point de vue des propriétés électroniques et optiques [32].

La bande de conduction présente par ailleurs une courbure très accentuée au voisinage de son minimum. La masse effective des électrons étant inversement proportionnelle à cette courbure, c'est pourquoi les semi-conducteurs III-V à gap direct, comme l'InSb, ont la mobilité électronique élevée. La transition d'énergie minimale entre BV et BC peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde permettant l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect comme le silicium.

Le sommet de la bande de valence au point  $\Gamma_8$  est composé de deux bandes qui ont une courbure différente. La bande avec la courbure la plus importante est appelée bande de trous légers, par référence à la masse effective. La bande avec la moindre courbure est appelée bande de trous lourds. Les bandes sont issues d'états hybrides  $sp^3$  [32].

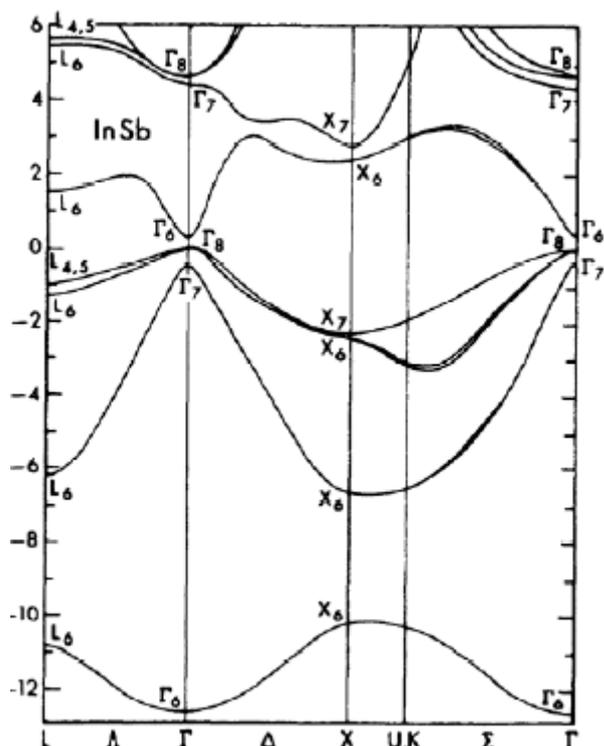


Figure II.19 : Structure de bandes d'InSb.

La surface crée une rupture de symétrie par rapport au volume. L'environnement atomique sur la surface est différent et par conséquent de nouveaux états électroniques peuvent apparaître. Les états de surface peuvent être caractérisés par des critères suivants :

1. La dispersion d'un état de surface ne dépend que de  $k_{\parallel}$  (vecteur d'onde parallèle à la surface). Les spectres enregistrés en émission normale de photoélectrons ( $k_{\perp}=0$ ) ne devraient donc pas montrer une dispersion des pics de surface lorsqu'on change l'énergie de photons.

2. Un état de surface est souvent situé dans la bande interdite. Il est donc nécessaire de bien connaître la structure de bandes de volume pour identifier les états de surface.

3. Dans la plupart des cas, un état de surface est plus sensible à un adsorbat qu'un état de volume.

La structure électronique de la surface d'InSb (100) a été étudiée en détail par [39]. La surface de son échantillon présente une reconstruction (4x1) qui n'est pas très différente de la reconstruction (4x2). En effet, en DEL, il est difficile de distinguer entre la (4x2) désordonnée et la (4x1) ordonnée avec des domaines de (4x2). De plus, dans les mêmes conditions de préparation de la surface InSb (100) -(4x1) [39], on peut obtenir la (4x2). Les spectres de photoémission ont été enregistrés à deux énergies de photons : 19 et 23 eV en faisant

varier l'angle d'analyse dans la direction  $\Gamma_j$  (direction [011]) et  $\Gamma_j'$  (direction [0-11]) de la zone de Brillouin (**Figure.II.20**). [39]

Les autres structures présentes dans les spectres ont été identifiées comme des pics de surface :

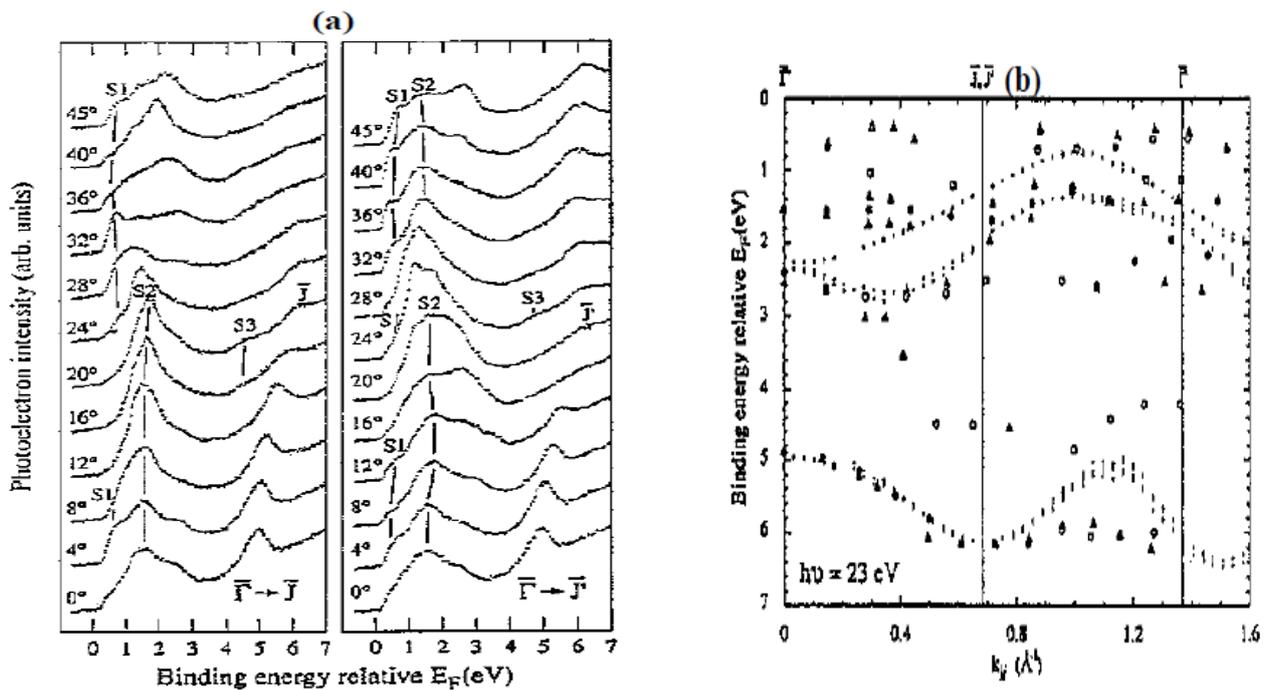
- $S_1$  se trouve à 0,6 eV par rapport au niveau de Fermi. Ce pic est observable pour les deux énergies de photons utilisées (19 et 23 eV). Il disperse suivant la direction  $\Gamma_j$  et montre une périodicité 4 dans la zone de Brillouin. Dans la direction  $\Gamma_j'$ , il a la périodicité de 1. Lorsqu'il est proche au bord de la zone de Brillouin, son énergie de liaison est de 1,1 eV.

- $S_2$  est à 1,5 eV du niveau de Fermi. Il présente une dispersion avec une périodicité de 1, mais seulement dans la direction  $\Gamma_j$ . Dans la direction  $\Gamma_j'$ , ce pic n'était pas observable.

- Un autre pic,  $S_3$ , a été observé dans la direction  $\Gamma_j'$  à une énergie de photons de 16,8 eV.

Son énergie de liaison est de 4,5 eV. En dehors de cette énergie de photons, de petits épaulements ont été observés à la position de  $S_3$ . Théoriquement à cette énergie de liaison, il n'y a pas de pic de volume ce qui suggère que ce pic soit une structure provenant de la surface.

[32]



**Figure II.20** : Structure électronique de la surface de l'InSb (100) -(4x1).

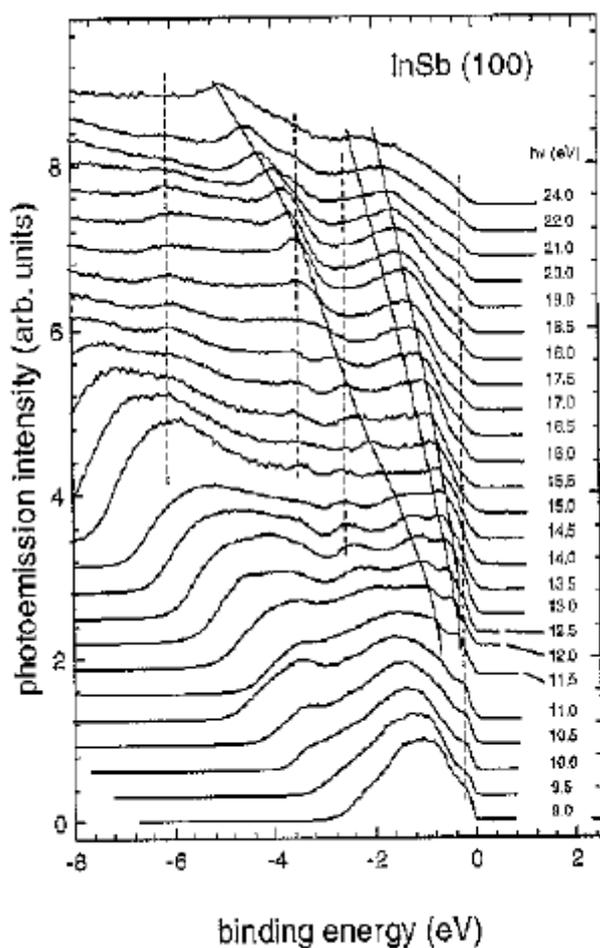
(a) Spectres suivant la direction  $\Gamma_j$  et  $\Gamma_j'$  à  $h\nu = 23$  eV.

(b) Dispersion de tous les pics présents sur la BV prise à  $h\nu = 23$  eV. Les lignes discontinues représentent les états de volumes et les symboles représentent les états de surface.

La surface InSb (100) -c(8x2) a été étudiée en photoémission. Les spectres de la bande de valence (BV) ont été mesurés en émission normale avec les énergies des photons de 9 à 24 eV (**Figure II.21**). Dans ce cas, on suit la direction  $\Gamma X$  dans la zone de Brillouin. Ce travail a confirmé la présence des pics de volume discutés précédemment, quatre pics non-dispersifs (états de surface) avaient été identifiés.

Le premier pic de surface ( $\sim 0,6$  eV) est le même que dans [39] (noté  $S_1$ ). Il a été retrouvé aussi dans le travail de Cai [40] lorsqu'il a étudié la structure de bande de GaAs.

Les trois autres pics de surface sont différents et se trouvent à 2,26 ; 3,5 et 6 eV par rapport au sommet de la bande de valence. [32]



**Figure II.21:** Spectres de la bande de valence de InSb (100) enregistrés en émission normale. Les pics de surface (volume) sont indiqués par des lignes discontinues (continues).

## II.15. Intérêt de l'InSb

Les cristaux de composés des semi-conducteurs III-V offrent de larges potentialités pour la réalisation des diodes, transistors, photodiodes, détecteurs de particules nucléaires, diodes tunnel, etc.

Les diodes à contacts ponctuels à base d'InSb et InAs présentent un intérêt considérable, car ces dernières sont moins sensibles aux variations de températures, possèdent de meilleures caractéristiques de fréquence et ne manifestent pas d'effet d'accumulation de trous. [41]

Les transistors en **InSb** et **InAs** qui présentent une limite de fréquence encore plus élevée ne peuvent fonctionner à la température ambiante.

Les photodiodes réalisées avec **InSb** et **InAs** peuvent être utilisées en qualité de détecteurs de rayonnement infrarouge puisque le maximum de leur sensibilité spectrale se trouve aux longueurs d'onde qui s'étend jusqu'à **7  $\mu\text{m}$** .

Les diodes tunnel en InSb sont moins intéressantes à partir de la température ambiante ou le rapport de courant tunnel au courant normal est très petit pour les applications pratiques. Aux basses températures les diodes tunnel en **InSb** fonctionnent bien fort.

## Références bibliographiques

[1]	<a href="https://www.edfenr.com/lexique/semi-conducteur/">https://www.edfenr.com/lexique/semi-conducteur/</a>
[2]	Hung T.Diep, physique de la matière condensée,Dunod, Paris (2003).
[3]	solid state physics ashcroft mermin
[4]	Physique des semi-conducteurs - A CHovet et P.Masson.
[5]	Livre Semi-conducteurs : les bases de la théorie k.p de Fishman, Guy.
[6]	John H. Davies, The physics of low-dimensional semiconductors, Cambridg University Press, (1998).
[7]	WOLNY. M. et SELLE. D., Introduction aux composants à hétérostructures, l'onde électrique, mai-juin, vol 70, 3, 1990, pp. 59-74
[8]	Resume de S-C   Semi-conducteurs   Dopage (semi-conducteur).
[9]	Mémoire de Mastère sur Etude des propriétés structurales et électriques des cellules Tandem III-V (multicouches : InGaP/GaAs) par simulation TCAD_SILVACO
[10]	R. Castagné et all. Circuits Intégrés en arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989).
[11]	Henry Mathieu. Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, (1987).
[12]	Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de physique, paris, (1988).
[13]	Peter Y.YU,Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).
[14]	C. Kittel. Introduction a la physique de l'état solide, Dunode (1972).
[15]	J.S.Blakemore.Semiconducting and other major properties of gallium arsenide.J.Appl.phys.53 (10) .October (1982).
[16]	Francis Levy. Traité des matériaux (18). Physique et technologie des semiconducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes(1995)
[17]	Articles Institut d'electronique fondamentale,CNRS(URA 022),Bat. 220 Université paris sud.

[18]	Bounab Sabrina. Etude des état électronique et positronique de l'alliage AlInN dans la phase Zinc-Blinde (2002).
[19]	Baaziz Hakim. Étude des propriétés électronique et structurales des alliages semi-conducteurs penternaires GaInPSbAs. Thèse d'état en sciences des matériaux. Université de Batna (2006).
[20]	Youla Fatima-Zohra, Modelisation de structure guide d'onde en semiconducteur III-V pour la commutation optique. Mémoire de magister Constantine (2003)
[21]	John Wiley and Sons, Ltd, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, Japan, 2005.
[22]	S. Adachi, J. Appl. Phys. 53 (1982) 8775.
[23]	A. C. Carter, P.J. Dean, M.S. Skolnick, R.A. Stadling, J. Phys. C10 (1977) 5111.
[24]	S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869.
[25]	D.M. Roessler, D.E. Swets, J. Appl. Phys. 49 (1978) 804.
[26]	Chapter 5 : Application of Laser Diode. Idselection.com.
[27]	J.C. Philliips, Bonds and bands in semiconductors, Academic press; San Diego, 1973.
[28]	A.L. Ruoff, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 22 (1984) 287.
[29]	“Nanometre-Scale Electronics with III–V Compound Semiconductors.” Nature 479 (7373).
[30]	Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. John Wiley & Sons.
[31]	Martin, P.M., Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology. 2009: William Andrew. 936.
[32]	Université de Cergy-Pontoise U.F.R. Sciences et Techniques Département de physique. Thèse. Pour obtenir le grade de Docteur en sciences.
[33]	S.M. Sze and KWOK. Ng, Physics of semiconductor devices, third edition, WileyInterscience, 2007.
[34]	Article in Advanced Engineering Materials · July 2019 Thermal Stability Enhancement in Epitaxial $\alpha$ -Sn Films by Strain Engineering.

[35]	PHYSICAL REVIEW B - VOLUME 54, NUMBER 3 - 15 JULY 1996-I Reaction of I <sub>2</sub> with the 001 surfaces of GaAs, InAs, and InSb. Chemical interaction with the substrate.
[36]	J. Thewlis, A. R. Davey, Nature 1954, 174, 1011.
[37]	Investigation of electro-optical properties of InSb under the influence of spin-orbit interaction at room temperature : Muhammad Hilal, Bahroz Rashid, Shah Haider Khan, Afzal Khan - Department of Physics, University of Peshawar, 25120 Peshawar, KPK, Pakistan.
[38]	Mémoire de Mastère sur : Étude des propriétés dynamiques du réseau et leurs dépendances en pression des semi-conducteurs binaires IV, III-V, II-VI ; présenté par : Mourdjana BENTHAMEUR, le : 04/06/2016 - Université Mohamed Boudiaf - M'Sila ;
[39]	Articles universitaires correspondant aux termes Surface electronic structure of InSb(100) 4×1 studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy.
[40]	Articles universitaires correspondant aux termes Two-dimensional electronic structure E <sub>i</sub> of GaAs (001) studied by angle-resolved photoemission.
[41]	Livre Electronique des Semiconducteurs propriétés des Matériaux Aide-mémoire - 2 volumes - Pitr Baranski; Ivan potykévitch; V.klotchkov .

# **CHAPITRE III :**

# **MÉTHODOLOGIE**

### III. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

#### III.1. Introduction

Grâce à la formulation de la mécanique quantique, Thomas (1926) et Fermi (1928) ont introduit l'idée d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons. Hohenberg et Kohn (1964) ont poursuivi cette idée dans leur travail qui est purement théorique et ont donné la formulation d'une nouvelle théorie qui s'appelle ; la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette formulation a permis aux physiciens de chercher des nouvelles approches de calcul des structures électroniques (Kohn et Sham ;1965). Slater (1951) a développé une approche connue sous le nom de la méthode  $X\alpha$ . cette méthode est utilisée dans l'approximation de Hartree-Fock. La méthode  $X\alpha$  est généralement prise comme une forme simplifiée de la *DFT*. Contrairement à la théorie de Hartree-Fock qui se base sur une description des électrons individuels interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système.

La DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps [1]. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [2] s'est imposée actuellement comme étant l'outil théorique le plus intéressant pour la description et l'analyse des propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. Elle assure l'exploration des propriétés de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés [2].

D'après la DFT, l'énergie totale se décompose en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie de coulomb due aux interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et de corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Dans cette décomposition qui est formellement exacte, l'expression du terme d'échange et de corrélation reste inconnue. Dans cette théorie, la densité totale des électrons est considérée comme étant la somme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'un électron (LDA). Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de Hartree-Fock. Le choix entre l'application de l'approche de Hartree-Fock ou l'approximation de la densité locale du spin va dépendre du type d'interaction entre les particules du système. Dans le cas des interactions ayant une dimension plus grande que la distance interatomique, c'est l'approximation de Hartree-Fock qui est plus appropriée, car elle donne des bons résultats. Dans cette approximation, les interactions d'échange et de corrélation sont décrites par des orbitales moléculaires (MO). En effet, ces orbitales moléculaires sont larges et étendues au-delà de la distance interatomique. Par contre, si ces interactions sont de nature à

courte portée par rapport à la distance interatomique, c'est l'approximation de la densité locale du spin qu'est plus appropriée, car les orbitales moléculaires convergent très légèrement.

Dans cette partie, nous exposerons les bases de la DFT. Nous évoquerons ensuite les différentes approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique.

### III.2. Equation de Schrödinger et Hamiltonien exact du cristal

Pour comprendre les propriétés de la matière condensée, nous avons besoin d'étudier un système composé d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction. En mécanique quantique, le comportement d'un tel système est décrit par l'équation de Schrödinger à plusieurs corps qui tient compte de toutes les interactions présentes dans le système en question. Cette équation est donnée par :

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad \text{III.1}$$

Où :  $\hat{H}$  représente l'Hamiltonien du système,  $|\psi\rangle$  sa fonction propre et  $E$  l'énergie propre.

L'Hamiltonien comporte plusieurs termes :

$$H = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + T_n + E_{ij} \quad \text{III.2}$$

Où :

$T_e$  représente l'énergie cinétique des électrons.

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad \text{III.3}$$

Avec :  $m$  la masse de l'électron.

$V_{e-n}$  représente l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux.

$$V_{e-n} = \sum_{i,\alpha}^{N_e,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} = \sum_{i,\alpha}^{N_e,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad \text{III.4}$$

$Z_\alpha$  représente la charge des noyaux  $\alpha$ .

$V_{e-e}$  définit l'énergie d'interaction ou de répulsion entre les électrons (Hartree).

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{III.5}$$

$T_n$  représente l'énergie cinétique des noyaux.

$$T_n = -\frac{1}{2} M_I \sum_I \nabla_I^2 \quad \text{III.6}$$

$E_{ij}$  représente l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux.

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad \text{III.7}$$

La résolution de cette équation devient rapidement très complexe, voire impossible ; vu la taille du système étudié. Afin de simplifier la résolution d'un problème à plusieurs corps dans l'Hamiltonien, plusieurs méthodes furent élaborées. La première simplification est effectuée en adoptant l'approximation de Born-Oppenheimer. [3]

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

Dans cette approximation, le mouvement des électrons et celui des noyaux sont découplés, compte tenu de la grande différence de masse entre noyaux et électrons (rapport supérieur ou égal à 1836). En effet, le temps de réponse des électrons est ainsi "instantané" par rapport à celui des noyaux, ce qui va nous permettre d'écrire la fonction d'onde totale comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques (c'est-à-dire ne dépend que de la position instantanée des noyaux et pas de leur dynamique) :

$$\Psi(r, R) = \Psi_N(R) \Psi_e(r, R) \quad \text{III.8}$$

Où  $\Psi_N(R)$  est la fonction d'onde associée aux noyaux et  $\Psi_e(r, R)$  est la fonction d'onde associée aux électrons avec les noyaux fixés dans la position R.

Ainsi, on néglige l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante et qu'on peut choisir comme origine des énergies. L'hamiltonien de l'équation III.1 dans l'approximation de Born-Oppenheimer [3] peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n}. \quad \text{III.9}$$

Si on remplace les équations II.8 et II.9 dans l'équation III.1, on obtient :

$$H \Psi_e(r, R) = E \Psi_e(r, R). \quad \text{III.10}$$

Bien que l'énergie cinétique et les interactions électrons-noyaux ne couplent pas les coordonnées des différents électrons, le potentiel d'interaction électron-électron rend impossible la résolution de l'équation de Schrödinger pour un nombre d'électrons supérieur à un. Afin de contourner ce problème, Hartree [4] puis Fock [5] ont considéré que chaque électron est soumis à un champ moyen créé par tous les autres électrons. Le problème passe d'un système à plusieurs électrons en interaction au problème d'une particule plongée dans un champ moyen : approximation des électrons

indépendants.

### III.4. Approximation d'Hartree-Fock

Hartree [4] a proposé une approximation qui consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad \text{III.11}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres où les interactions entre les électrons et des états de spin sont négligées. Il en résulte deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée ;
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Pour pallier à ce dernier problème, l'approximation de "Hartree-Fock" a été introduite. [6]

Elle prend en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{III.12}$$

Ce calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\psi_i(r)$  doit être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule (les équations de Schrödinger mono-électroniques) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \psi_i(r) + V_N(r) + V_H(r) = \epsilon_i \psi_i \quad \text{III.13}$$

Le premier terme du potentiel est issu directement du hamiltonien  $\langle H \rangle$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais:

$$V_N = \sum -\frac{Ze^2}{|r-R|} \quad \text{III.14}$$

Quant au second terme du potentiel appelé potentiel moyen auto cohérent ; il représente la répulsion coulombienne provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_H = \int -e \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} \quad \text{III.15}$$

On peut exprimer le potentiel effectif comme étant la somme de ces deux contributions :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_H(r) + V_N(r). \quad \text{III.16}$$

Enfin, les fonctions propres résultant de la solution de l'équation III.13 permettent de calculer la nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) \psi_i^*(r). \quad \text{III.17}$$

Pour un système à N corps, il existe N équations de la forme III.13, une pour chaque électron, toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $V_H$ . Le calcul est donc impossible en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, plusieurs approximations sont adoptées et il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions obtenues.

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

Bien que les degrés de liberté des ions et des électrons soient à présent découplés par l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde dépend encore de la position de chaque électron dans le système, ce qui ne permet pas une résolution numérique simple du problème. Une méthode astucieuse a été proposée au milieu des années soixante par Kohn et Sham [6] suite aux travaux de Hohenberg et Kohn [2]. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrit un système en considérant la densité électronique comme grandeur de base.

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

Suite aux travaux de Thomas-Fermi, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie fondamentale d'un système poly-électronique ainsi que toutes les autres propriétés sont complètement déterminées par la connaissance de la densité électronique en chaque point de l'espace [2].

Un système de N-électrons dans un potentiel externe  $v(r)$  est décrit avec l'hamiltonien suivant [3] :

$$H = T + V + U \quad \text{III.18}$$

Où  $T$  est l'énergie cinétique,  $V$  est l'énergie potentielle et  $U$  est l'énergie coulombienne entre les électrons, c'est-à-dire :

$$T = \sum_i -\nabla_i^2 \quad \text{III.19}$$

$$V = \sum_i v(r_i) \quad \text{III.20}$$

$$U = \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad \text{III.21}$$

En employant l'unité atomique ( $\hbar^2=1$ ,  $e^2=2$ ,  $m_e=1/2$ ), la fonction d'onde  $\Phi$  de N-électron qui satisfait l'équation de Schrödinger, s'écrit comme suit :

$$H\Phi = E\Phi \quad \text{III.22}$$

Dans le cadre de la théorie de quantum, l'état fondamental du système,  $\Psi$ , dans le potentiel externe donné  $v$  est obtenu par le Principe variationnel :

$$H\Psi = E_0\Psi \quad \text{III.23}$$

$$E_0[\Psi] = \text{Min}\langle\Psi|H|\Psi\rangle \quad \text{III.24}$$

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = N \quad \text{III.25}$$

La distribution de densité  $\rho$  est obtenue à partir de  $\Psi$ . Sachant que  $\Psi$ ,  $\rho$  et l'énergie  $E_0$  sont les fonctionnels du  $v$ .

$$\Psi = \Psi[v]. \quad \text{III.26}$$

$$\rho = \rho[v] \quad \text{III.27}$$

$$E_0 = E_0[v]. \quad \text{III.28}$$

Dans cette démarche, nous devons traiter  $\Psi$  qui a  $3N$  degrés de liberté et devons prendre la variation de toute l'énergie fonctionnelle concernant  $\Psi$ .

Si nous pouvons considérer la distribution de densité  $\rho$  comme une fonction de base au lieu de  $\Psi$ , ceci facilitera le problème, car  $\rho$  a seulement 3 degrés de liberté.

Cette technique de résolution de l'équation de Schrödinger est basée sur deux théorèmes fondateurs [2] :

**Théorème 1** : L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité de particules  $\rho(r)$  pour un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(r)$  donné.

C'est la minimisation de l'énergie du niveau fondamental qu'est à l'origine de ce théorème. On se propose de le démontrer dans le cas limite où l'état fondamental n'est pas dégénéré, mais la démonstration s'étend au cas dégénéré [7]. Pour ce faire, considérons deux potentiels externes  $V_{\text{ext}1}$  et  $V_{\text{ext}2}$  provenant de la même densité électronique  $\rho(r)$ .

Nous avons donc deux Hamiltoniens  $H_1$  et  $H_2$  avec la même densité électronique pour l'état fondamental, mais avec des fonctions d'ondes différentes  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$ . Le théorème variationnel nous donne :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle &< \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \\ E_1^0 &< \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | H_1 - H_2 | \Psi_2 \rangle \\ E_1^0 &< E_2^0 + \int (r) [V_{ext1} - V_{ext2}] dr \end{aligned} \quad \text{III.29}$$

Où  $E_1^0$  et  $E_2^0$  sont les énergies des états fondamentaux des Hamiltoniens  $H_1$  et  $H_2$ . Effectuons le même raisonnement sur l'application de  $H_2$  sur  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$ .

$$\begin{aligned} \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle &< \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle \\ E_2^0 &< \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | H_2 - H_1 | \Psi_1 \rangle \\ E_2^0 &< E_1^0 + \int (r) [V_{ext2} - V_{ext1}] dr \end{aligned} \quad \text{III.30}$$

En faisant la somme des deux relations (III.29) et (III.30), nous trouvons l'inégalité :

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0 \quad \text{III.31}$$

Cette relation (III.31) est impossible et donc nous avons une relation univoque entre le potentiel externe et la densité.

**Théorème 2** : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Ce deuxième théorème est un principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique. Ce théorème stipule que la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq [\rho(r)] = [\rho(r)] + E_{NE}[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] \quad \text{III.32}$$

On peut dire donc que pour une densité  $\rho(r)$  associé un potentiel  $V_{ext}$ , l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est, quant à lui, pas garanti par cette technique. Ces deux théorèmes indiquent qu'il y a une correspondance univoque entre l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental.

Une fois la densité  $\rho(r)$  est déterminée, on en déduit toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique  $T[\rho]$ , l'énergie potentielle  $V[\rho]$  et l'énergie totale  $E[\rho]$ .

On peut donc désormais écrire :

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

Avec :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{ext} \rho(r)dr \quad \text{III.33}$$

La fonctionnelle  $F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$  est universelle (valable quel que soit le système étudié) et ne dépend pas du potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons et une composante d'interaction de Coulomb entre les électrons. La minimisation de cette fonctionnelle fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être déduites. Malheureusement, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn n'est pas connue en pratique et de manière à transformer cette relation en un outil utile. A ce stade, Kohn et Sham [8] se sont parvenus à introduire un développement supplémentaire dont le but d'avoir une résolution à ce problème.

### III.5.2. La méthode de Kohn et Sham

Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn qu'on vient de développer, prédisent l'existence de la fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  qui joue un rôle fondamental dans la détermination de l'énergie totale du système électronique, sans donner malheureusement un moyen pratique permettant de déterminer sa forme explicite. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. C'est pourquoi, il est important de chercher d'autres approximations. En 1965, Kohn et Sham, en exploitant les propriétés du système de particules indépendantes, ont pu, d'une part,

fournir une forme générale et explicite pour  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  et d'autre part, incorporer une procédure auto-cohérente pour décrire un système à plusieurs électrons interagissant et ceci en le remplaçant par un système plus simple, un système d'équations auto-cohérentes à un électron.

Ceci a permis de découpler tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation. Dans ce théorème, la fonctionnelle d'Hohenberg et Kohn  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  inconnue a été réécrite de la manière suivante:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad \text{III.34}$$

Où la fonctionnelle d'Hohenberg et Kohn  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est représentée par la somme de trois fonctionnelles : La première désigne l'énergie cinétique d'un système sans interaction  $T_e[\rho(\vec{r})]$ , la deuxième est l'énergie électrostatique classique de Hartree  $E_H[\rho(\vec{r})]$  et enfin la dernière représente la fonctionnelle dite d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ .

L'énergie totale du système s'écrira donc :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + T_e[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad \text{III.35}$$

Où l'énergie cinétique  $T_e[\rho(\vec{r})]$  d'un système non-interagissant est défini par :

$$T_e[\rho(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i^{KS}(\vec{r}) | \nabla^2 | \Psi_i^{KS}(\vec{r}) \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int d^3r |\nabla \Psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad \text{III.36}$$

L'énergie électrostatique de Hartree s'exprime par :

$$E_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r. d^3r' \quad \text{III.37}$$

Avec l'approche de Kohn et Sham, l'équation de Schrödinger à résoudre est de la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \mathcal{E}_i \Psi_i(\vec{r}) \quad \text{III.38}$$

Où  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$  est un potentiel local défini par :

$$V_{\text{eff}}^{KS}(\vec{r}) = V_{XC}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad \text{III.39}$$

Où le potentiel de Hartree qui s'exprime par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r. d^3r' \quad \text{III.40}$$

Et le potentiel d'échange et corrélation s'expriment par :

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho} \quad \text{III.41}$$

Enfin, l'énergie totale du système selon Kohn et Sham peut être réécrites de la manière suivante :

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' | \psi_i \rangle + E_{\text{XC}}(\vec{r})[\rho(\vec{r})] + \sum_{i,l} \frac{Z_l}{|r_i - R_l|} \quad \text{III.42}$$

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en respectant l'ortho-normalisation des fonctions d'onde :

$$\int dr \psi_i^* \psi_j(\vec{r}) = \delta_{ij} \quad \text{III.43}$$

Où,  $\delta_{ij}$  : est le symbole de Kronecker standard.

### III.5.3. Fonctionnelle de l'échange et corrélation

Comme nous venons de le décrire la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation, contenant également la correction à l'énergie cinétique, reste inconnue. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

#### III.5.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approximation, on peut considérer les solides comme très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. L'approximation de la densité locale LDA [8] on s'appuie sur les deux hypothèses :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point  $r^{\rightarrow}$  ;
- La densité ( $r^{\rightarrow}$ ) est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $r^{\rightarrow}$ .

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de  $[\rho]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. La

fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange- corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système électronique peut être écrite selon l'expression :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \mathcal{E}_{XC}^{hom}(\rho(r), r) dr \quad \text{III.45}$$

Où  $\mathcal{E}_{XC}^{hom}$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme  $\rho(r)$ . Dans ce cas et puisque la fonctionnelle d'échange et de corrélation est divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation, le terme d'échange par particule est connu et se déduit de la fonctionnelle énergie d'échange de Dirac [9]. Le terme de corrélation n'est cependant pas connu analytiquement et nécessite d'être approximé. Il est estimé à partir d'un calcul d'énergie de type Monte-Carlo quantique [10] pour un gaz d'électrons libres. L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et dérive du modèle de Thomas Fermi. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas Fermi Dirac :

$$\varepsilon_X(r_s) = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \text{ (en Hartree)} \quad \text{III.46}$$

Où,

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \frac{1}{a_0} \quad \text{III.47}$$

Avec,  $a_0$  le rayon de Bohr et  $\rho$  la densité du gaz d'électrons homogène (1 Hartree = 27,211 eV). L'énergie de corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. Des valeurs numériques pour des gaz d'électrons homogènes ont été obtenues grâce à des simulations de type Monte-Carlo. Pour les calculs LDA, nous utiliserons l'équation analytique proposée par Perdew et Wang [11] qui réalise l'interpolation des simulations Monte-Carlo de Cerperley et Alder [10].

L'approximation LDA est très performante et donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, cependant, elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus, certaines erreurs, du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes et sont systématiques; par exemple dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes. Les améliorations apportées à l'approche LDA doivent considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type GGA, méta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

### III.5.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour tenir compte de l'inhomogénéité des densités électroniques des matériaux, plusieurs fonctionnelles ont ajouté des dépendances du gradient de la densité dans l'énergie d'échange-corrélation [12]. Parmi ces approximations, celles qui ont démontré le plus de gain par rapport à la LDA sont les fonctionnelles basées sur l'approximation du gradient généralisée (GGA) [13, 14]. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est généralement exprimée sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGA} &= \int d^3r \cdot \rho(\vec{r}) \cdot \mathcal{E}_{XC}(\rho, |\vec{\nabla}\rho|) \\ &= \int d^3r \cdot \rho(\vec{r}) \cdot \mathcal{E}_{XC}^{LDA}(\rho) \cdot F_{XC}(\rho, |\vec{\nabla}\rho|) \end{aligned} \quad \text{III.48}$$

Où  $F_{XC}$  est une fonction sans dimension qui peut être divisée en deux termes d'échange et de corrélation.

L'approximation GGA permet en général un raffinement des résultats relatifs des énergies de cohésion et certaines propriétés physiques dans les matériaux.

L'utilisation de l'approximation GGA donne de très bon résultats pour les systèmes particuliers comme par exemple, les petites molécules, mais elles échouent dans le cas à reproduire le comportement des électrons délocalisés d'un gaz d'électrons homogène, comme par exemple dans un métal.

### III.5.3.3. Approximation EV-GGA

L'utilisation des deux approximations (GGA et LDA) conduit à une mauvaise estimation de la valeur du gap énergétique. Ce dernier est essentiellement lié au terme de corrélation qui n'exprime pas la réalité dans le cas du GGA ou LDA. Pour remédier à cela, Engel et Vosko ont apporté une correction au terme de corrélation, en mixant le second ordre du gradient généralisé avec le terme exact de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme dite : EVGGA, s'avère meilleur pour le calcul du gap, mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structuraux.

## III.6. Approximation mBJ

La fonctionnelle Becke et Johnson a été modifiée par Tran et Blaha [15] notée (mBJ). Cette amélioration a prouvé son efficacité par rapport aux approximations les plus souvent utilisées telle

que LDA [16] et GGA [17]. En effet, Tran et Plaha 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 [18,19] et la méthode GW [20,21]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante :

$$U_{\chi,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{\chi,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{III.49}$$

Où,

$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$  représente la densité des électrons ;

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

et

$$U_{\chi,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left( 1 - e^{-\chi_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} \chi_{\sigma}(r) e^{-\chi_{\sigma}(r)} \right) \quad \text{III.50}$$

Représente le potentiel de Becke-Roussel (BR).

La différence majeure réside dans l'apparition du paramètre  $c$  dans la fonctionnelle de Becke et Johnson (équation III.49). Si on prend  $c=1$ , on retrouve la fonctionnelle BJ. Ce paramètre  $c$  a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$

$c$  : est donné par :

$$c = \alpha + \beta \left[ \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{III.51}$$

Où,  $\alpha$  et  $\beta$  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 unitaire.

### III.6.1. Systèmes avec spins polarisés

Dans certaines études des propriétés électroniques des matériaux, il est nécessaire d'utiliser une fonctionnelle avec spins polarisés (SDFT). La transformation de la DFT vers la SDFT est assez simple [22].

Pour ce faire, on définit la densité  $\rho(r)$  comme étant une somme des densités pour les deux orientations de spins up et down.

$$\rho(r) = \rho^{\uparrow}(r) + \rho^{\downarrow}(r) \quad \text{III.52}$$

En définitive, le théorème de Hohenberg et Kohn pour la DFT dans le cas de la polarisation du spin, stipule que, pour l'état fondamental, la densité des spins up et down ( $\rho\uparrow$  et  $\rho\downarrow$ ) permet de décrire les propriétés du système. En minimisant l'énergie en fonction des composantes  $\rho\uparrow$  et  $\rho\downarrow$ , on obtient l'énergie de l'état fondamental.

### III.6.2. Fonctionnelle pour les matériaux à électrons fortement corrélés (LDA+U, GGA+U)

En principe, les approximations pour décrire la fonctionnelle de la densité d'état devraient être capables de simuler tous les systèmes correctement. Par contre, les approximations LDA et GGA sont insuffisantes dans le traitement des oxydes de métaux de transition et de terres rares. En effet, LDA et GGA ne rend pas compte des effets de corrélation existant dans les couches localisés  $d$  (métaux de transition) et  $f$  (terres rares) partiellement remplies. Pour ces matériaux, l'énergie de corrélation est approximativement du même ordre de grandeur que l'énergie de Hartree ou l'énergie cinétique. Pour remédier à ce problème, une modification de la LDA ou GGA est nécessaire. Pour cela, on ajoute un autre terme (terme d'Hubbard) dans l'énergie d'échange et corrélation des électrons des couches  $d$  et  $f$  incomplètes. Cette correction permet de pallier le problème posé par la localisation des états fortement localisés sans pour autant alourdir le calcul. On appelle cette fonctionnelle LDA+U [23,24] (GGA+U).

L'application de la correction d'Hubbard dans différents systèmes à électrons fortement corrélés a donné naissance à deux approximations principales : la première qui est "autour du champ moyen" et la deuxième est l'approximation de la limite atomique.

### III.7. Méthode de résolution des équations de Kohn-Sham

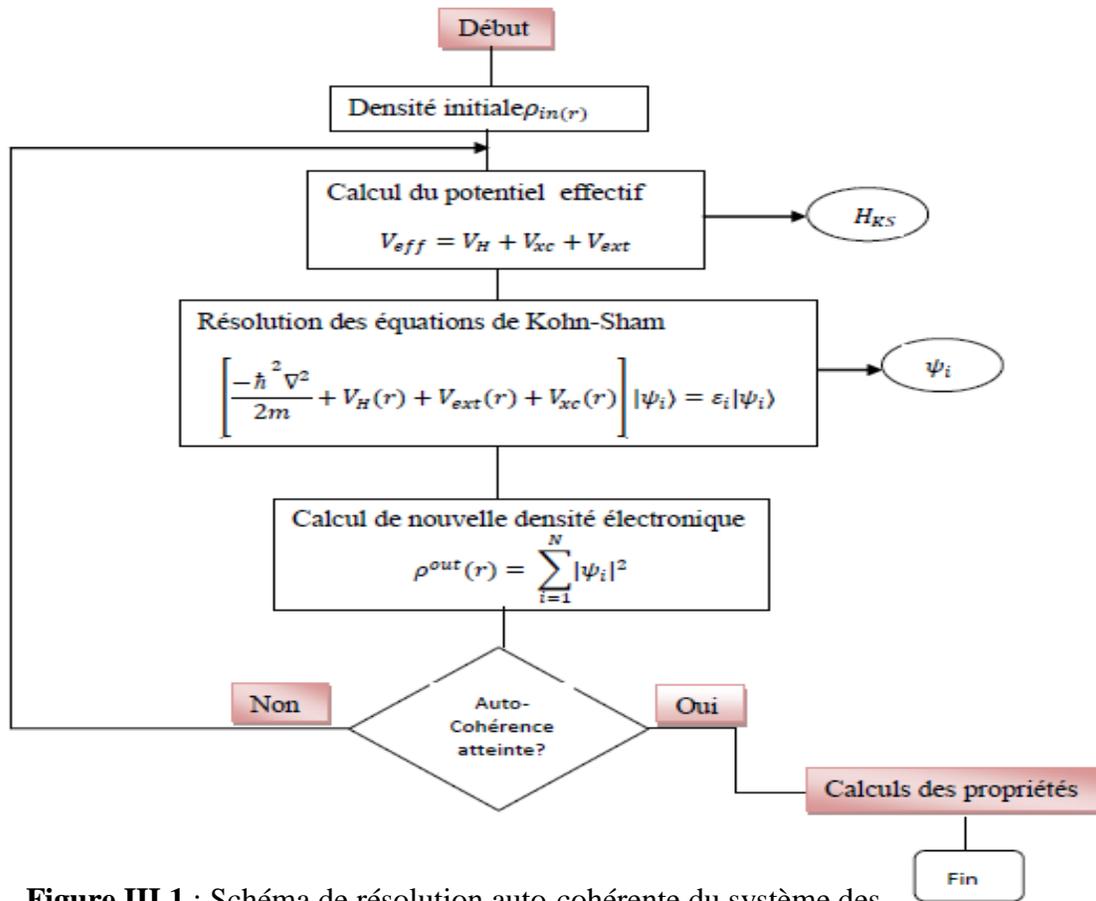
Pour la résolution des équations de Kohn et Sham, on doit premièrement, choisir une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(r) \quad \text{III.53}$$

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

La résolution des équations de Kohn et Sham consiste à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

La résolution se fait d'une manière itérative et ceci en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **figure. III.1**.



**Figure III.1** : Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham.

### III.7.1 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées au potentiel total (FP-LAPW)

Moyennant la DFT, il existe plusieurs méthodes pour déterminer les propriétés physiques des matériaux, ces méthodes ont été adoptées pour la description des systèmes dont on retient : la méthode du pseudo potentiel [25], les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (linear combination of atomic orbitals ou LCAO) [26,27], utilisables, par exemple, pour

les bandes "d" des métaux de transition, les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [27,28] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère "s-p" des métaux simples, la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin(LMTO) [29] et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [30], est une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater.

### III.7.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW a été développée par Slater en 1937. Dans cette méthode, Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (**Figure III.2**) : Région de cœur (noyau) et région interstitielle (entre atomes). La région de cœur près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaires à ceux d'un atome isolé ; donc le potentiel varie fortement. Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède une symétrie sphérique. Par contre, dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi_{\vec{G}}^K(\hat{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{a, \vec{K} + \vec{G}} u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.54}$$

Où

$\Omega$  : Le volume de la maille élémentaire ;

$u_l^\alpha(r, E)$ : La fonction radiale ;

$Y_{lm}(\hat{r})$ : L'harmonique sphérique ;

$A_{lm}^{a, \vec{K} + \vec{G}}$  : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques ;

$R_\alpha$  : Le rayon de la sphère "Muffin-Tin" ;

$lm$  : est l'index du moment angulaire ;

$\vec{K}$  : Un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite (IBZ) ;

$\vec{G}$  : Un vecteur du réseau réciproque.

La fonction  $u_l^\alpha(r, E)$  est une solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie  $E$ , mathématiquement elle est donnée par l'expression :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad \text{III.55}$$

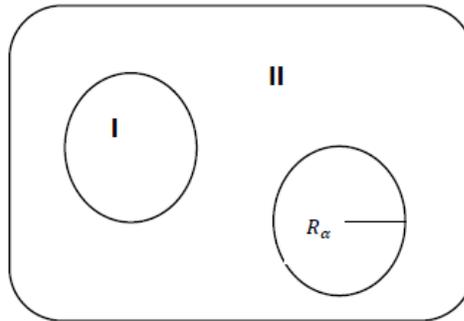
$V^\alpha(r)$  et  $E_l$  représentent, respectivement, le potentiel de la sphère Muffin-Tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [29] cependant cette orthogonalité disparaît à la limite de sphère, le chevauchement de ces dernières est bien remarqué dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_2}{dr^2} \quad \text{III.56}$$

où  $u_1$  et  $u_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Le choix particulier de ces fonctions est justifié par Slater en notant que les ondes planes présentent des solutions de l'équation de Schrödinger si le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique lorsque  $E_l$  est égale à 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 la symétrie du matériau.



**Figure III.2:** Schéma de la répartition du potentiel Muffin-Tin (MT) en sphères atomiques et en région interstitielle.

L'obstacle majeur engendré par cette méthode est la discontinuité de la fonction  $\varphi_G^K(r, E)$  à la surface de la sphère MT. Pour assurer une continuité en cette limite, les coefficients Alm doivent être développées en fonction des coefficients CG. Dans ce développement, si la partie radiale  $u_l^\alpha(r, E)$  s'annule pour une valeur de  $E$ , il n'y aura pas de continuité. Pour y remédier, plusieurs modifications de la méthode ont été proposées [29, 31, 32] en l'occurrence : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized APW), la méthode LAPW+ les orbitales locales (LAPW+lo) et la méthode du potentiel entier LAPW (FP-LAPW: Full Potential-LAPW). Nous présenterons par la suite ces méthodes.

### III.7.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) a été proposée par **Andersen** [29] en 1975, elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à celui d'APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$  et de leurs dérivées.

Ce choix résout le problème de la méthode APW qui consiste à utiliser  $u_l^\alpha(r, E)$  construit à partir de l'énergie propre que nous cherchons. Or la méthode LAPW, propose la construction de  $u_l^\alpha(r, E)$  à partir des quantités connues. En effet  $u_l^\alpha(r, E)$  est construit à une énergie  $E_0$  puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l^\alpha(r, \varepsilon_K^n) = u_l(r, E_i) + (\varepsilon_K^n - E_i) \dot{u}_l(r, E_i) + O[\varepsilon_K^n - E_i]^2 \text{ ou } \dot{u}_l(r, E_i) \left. \frac{\partial u_l(r, E_i)}{\partial E} \right|_{E=E_i} \quad \text{III.57}$$

Les fonctions  $u_l^\alpha(r, E)$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$  doit satisfaire la condition suivante [33] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l^\alpha(r, E) = r u_l^\alpha(r, E) \quad \text{III.58}$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales  $u_1$  et  $u_2$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW.

$$\begin{aligned} \varphi(\hat{r}) &= \left\{ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) \right\} & r > R_\alpha \\ \varphi(\hat{r}) &= \left\{ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \right\} & r < R_\alpha \end{aligned} \quad \text{III.59}$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés de telle sorte que chaque fonction de base et sa dérivée soient continus au niveau du passage sphères Muffin-Tin / région interstitielle.

Les fonctions LAPW sont donc des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire de  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale.

Les deux paramètres cut-off ( $R_\alpha^{min} K_{max}$ ) et  $l_{max}$  permettent de contrôler la convergence de cette base.

Où :

$R_{\alpha}^{min}$  : Représente le plus petit rayon des sphères Muffin-tin ;

$K_{max}$  : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle ;

$l_{max}$  : La coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-tin.

### III.7.4 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

A l'intérieur de la sphère muffin-tin, les fonctions  $u_l$  et  $\dot{u}_l$  sont orthogonales. Ceci est valable à n'importe quel état de cœur à condition qu'il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ .

Par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, cependant dans la méthode FP-LAPW, la non orthogonalité de quelques états de cœur exige un choix délicat de  $E_l$ . Par conséquence, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . L'idéale dans ce genre de cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et pour palier à ce problème, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, les différentes valeurs  $E_l$  devraient être définies indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### III.7.5. Construction des fonctions radiales

Dans la région interstitielle, les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continués à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie et les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un outil pour la détermination du cut-off du moment angulaire  $l_{max}$  et pour la représentation du cut-off  $K_{max}$  des ondes planes dans la sphère MT. Il est donc judicieux de choisir ces coupures, tels que  $R_{\alpha}^{min} K_{max} = l_{max}$ . En pratique  $l_{max}$  est fixé à 10 et  $R_{\alpha}^{min} K_{max}$  appartient à l'intervalle [7, 10].

### III.7.6 Détermination des potentiels

#### III.7.6.1 La résolution de l'équation de Poisson

Rappelons que le potentiel utilisé dans les équations de Khon-Sham comprend le terme d'échange et de corrélation, est le terme coulombien  $V_C(r)$ . Ce dernier est la somme du potentiel de Hartree ( $V_H(r)$ ) et du potentiel nucléaire.

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

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad \text{III.60}$$

L'utilisation de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution de la "pseudo-charge" proposé par Hamann [34] et Weinert [35] est basée sur deux observations :

-La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle, par contre, la variation est beaucoup plus rapidement dans les sphères ;

- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la zone interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) \exp iG.r \quad \text{III.61}$$

Les ondes planes  $\exp iG.r$  sont calculées à partir de la fonction de Bessel  $j_l$  :

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad \text{III.62}$$

Et

$$\exp iG.r = 4\pi \exp iG.r_\alpha \sum_{lm} i^l (|G||r - r_\alpha| Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad \text{III.63}$$

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

$$V_C(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad \text{III.64}$$

Le potentiel interstitiel  $V_{PW}$  a été trouvé directement par intégration de (III.63).

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad \text{III.65}$$

Où

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad \text{III.66}$$

Alors :

$$V_{PW} = \sum_{lm} C_{vm} V_{lm}^{PW}(r) \quad \text{III.67}$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère muffin-tin (MT) par l'utilisation de la fonction de Green :

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^2 + \frac{4\pi}{2l+1} \left[ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' dr'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' dr'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' dr'^{l+2} \rho_v(r') \right] \quad \text{III.68}$$

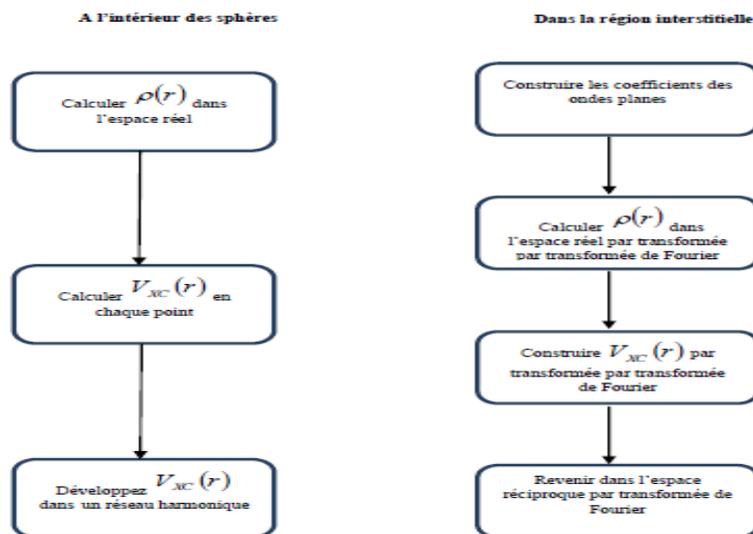
Où les  $\rho_v(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge.

### III.7.6.2 Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Donc, il doit être calculé dans l'espace réel où il est diagonal. La méthode suivie est illustrée par le diagramme de la **figure III.3**. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [36, 37]. Mattheiss [38] a utilisé la formule de Wigner [39] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{XC} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.896\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad \text{III.69}$$

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



**Figure III.3** : Procédure suivie dans le calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

### III.7.7 Amélioration de la méthode FP-LAPW

L'objectif de la méthode est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Pour différents matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie  $E_l$  au centre des bandes. Par contre, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœurs, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie  $E_l$  peut s'avérer insuffisant : Par exemple, les matériaux avec des orbitales  $4f$  [40, 41] et les éléments des métaux de transition Singh [42,43,44].

Pour résoudre ce problème, on doit avoir recours au moins à l'usage des fenêtres d'énergie multiple.

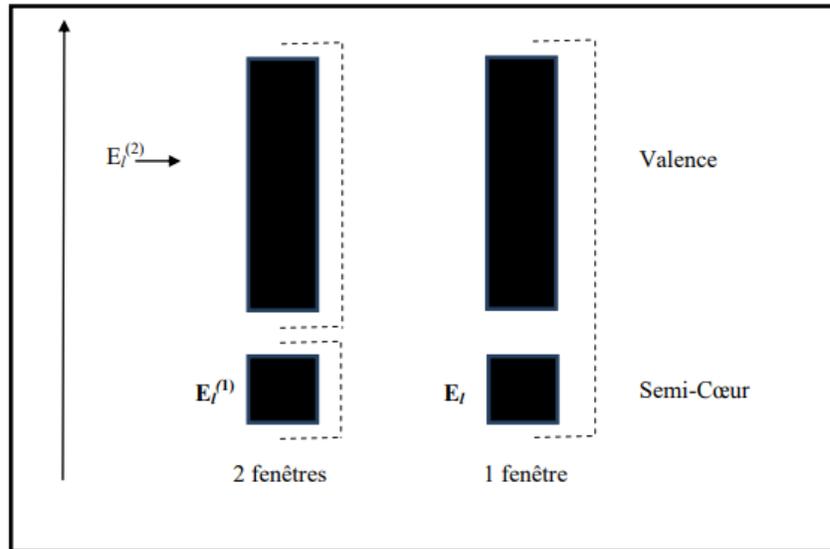
#### III.7.7.1 Les fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème liés aux états semi-cœurs est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  Singh [33,42,45]. Cette technique de traitement est illustrée dans la **figure III.4**.

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

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $\tilde{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère.

Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes "fantômes" entre l'état de semi-cœur et celui de valence.



**Figure III.4:** Exemple des fenêtres avec un état semi-cœur.

### III.8. Les choix d'implémentation dans la DFT

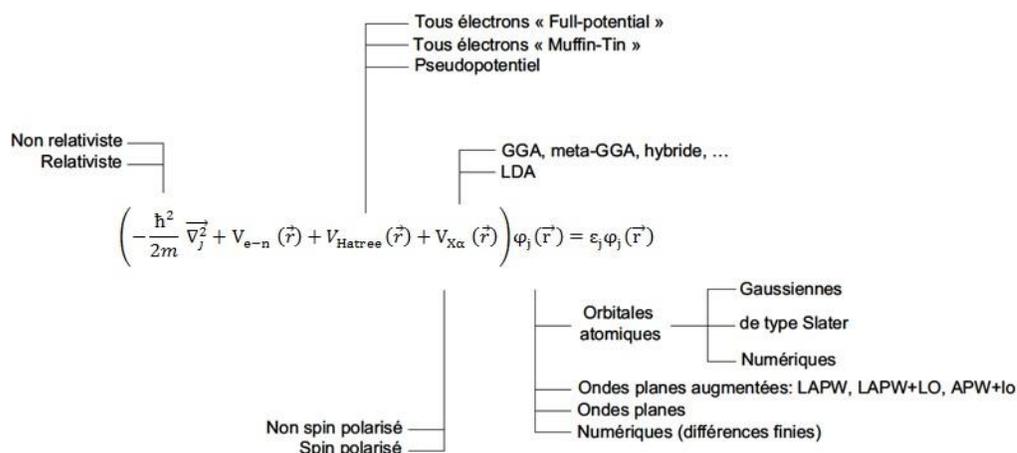
Les choix d'implémentation dans la DFT consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que la nature de la base et du potentiel. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d'implémentation :

1- **L'énergie cinétique** : Elle peut être traitée de façon non-relativiste dans le cas des éléments légers. Une formulation relativiste de l'énergie cinétique permet d'améliorer les calculs entrepris pour des systèmes comportant des éléments lourds. [46,47]

2- **L'énergie d'échange-corrélation** : Le choix de son traitement est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel et de la base choisie.

3- **Les bases** : Qu'elles soient de type "orbitale localisée" ou "orbitales atomiques" (*i.e.* : numérique, de type Slater et de type Gaussienne), elles peuvent être utilisées à la fois pour des systèmes non périodiques (molécules) et des systèmes périodiques. Les bases d'ondes planes sont également utilisées pour traiter les réseaux cristallins.

4- **Le potentiel** : Son traitement est très étroitement lié au choix de la base. A titre d'exemple, une base d'ondes planes pure n'a de signification que dans le cadre de l'utilisation d'un pseudo-potential.



**Figure III.5:** Les principaux choix d'implémentation dans la DFT.

### III.9. Le code Wien2k

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwartz et Luitz [48]. Il existe sous plusieurs versions dont Wien93, Wien97 et Wien2K. Ce code de calcul a permis aux chercheurs de traiter avec succès une large gamme de matériaux : les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [49, 50].

L'organigramme de ce code est représenté schématiquement dans la **figure III.6**. Les différents programmes indépendants que comprend le code Wien sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

#### III. 9. a L'initialisation

Cette étape consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin, ...etc. Toutes ces opérations sont incluses dans une série de programmes auxiliaires :

**NN** : Un sous-programme permettant de vérifier les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY** : Permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**KGEN** : Génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

**DSART** : Génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle **SCF**) par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**.

### **III. 9. b Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)**

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charges et force). Les sous programmes utilisés sont :

**LAPW0** : Génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

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

**LAPW2** : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

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

**MIXER** : Effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

### **III. 9. c Détermination des propriétés de l'état fondamental**

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques, ... etc.) sont alors déterminées.

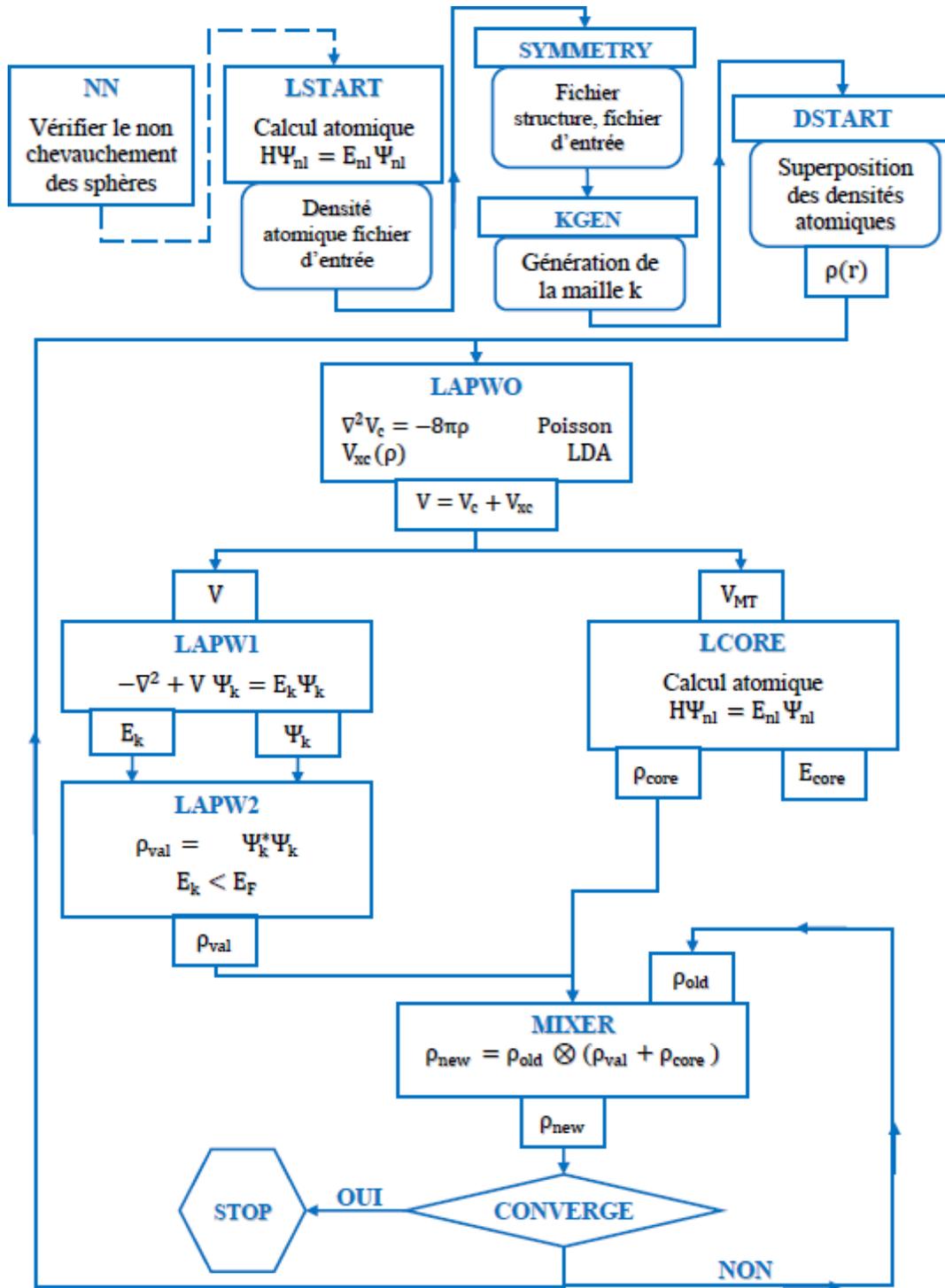


Figure. III.6: Structure du programme Wien2K.

## Références bibliographiques

[1]	Contribution à l'étude des SC ferromagnétique : Cas des films minces d'oxyde de Zinc doleau Cobalt. Thèse présenté par Karsten Rode Univ. Paris XI.
[2]	P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," <i>Physical Review</i> , vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
[3]	M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," <i>Annalen der Physik</i> , vol. 389, pp. 457-484, 1927.
[4]	D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in <i>Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society</i> , 1928, pp. 89-110.
[5]	V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," <i>Zeitschrift für Physik</i> , vol. 61, pp. 126-148, 1930.
[6]	W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," <i>Physical Review</i> , vol. 140, p. A1133, 1965.
[7]	M. Levy, "Electron densities in search of Hamiltonians," <i>Physical Review A</i> , vol. 26, p. 1200, 1982.
[8]	L. J. Sham and W. Kohn, "One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas," <i>Physical Review</i> , vol. 145, pp. 561-567, 1966.
[9]	P. A. Dirac, "Quantum mechanics of many-electron systems," in <i>Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences</i> , 1929, pp. 714-733.
[10]	D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," <i>Physical Review Letters</i> , vol. 45, pp. 566-569, 1980.
[11]	J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," <i>Physical Review B</i> , vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
[12]	P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," <i>Physical Review B</i> , vol. 49, p. 16223, 1994.
[13]	J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," <i>Physical Review B</i> , vol. 46, pp. 6671-6687, 1992
[14]	J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," <i>Physical Review B</i> , vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.
[15]	F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," <i>Physical review letters</i> , vol. 102, p. 226401, 2009.
[16]	W. Kohn and L.J. Sham, <i>Phys.Rev.</i> 140, A1133 (1965).
[17]	J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple». <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 77,(1996),3865.
[18]	J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional," <i>The Journal of chemical physics</i> , vol. 123, p. 174101, 2005.
[19]	J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán, "Screened hybrid density functionals applied to solids," <i>The Journal of chemical physics</i> , vol. 124, p. 154709, 2006.

[20]	W. G. Aulbur, M. Städele, and A. Görling, "Exact-exchange-based quasiparticle calculations," <i>Physical Review B</i> , vol. 62, p. 7121, 2000.
[21]	Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, "Accurate quasiparticle spectra from selfconsistent GW calculations with vertex corrections," <i>Physical review letters</i> , vol. 99, p. 246403, 2007.
[22]	R. M. Martin, <i>Electronic structure: basic theory and practical methods</i> : Cambridge university press, 2004
[23]	V. I. Anisimov, <i>Strong coulomb correlations in electronic structure calculations</i> : CRC Press, 2000.
[24]	A. Liechtenstein, V. Anisimov, and J. Zaanen, "Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators," <i>Physical Review B</i> , vol. 52, p. R5467, 1995.
[25]	M.Abu-Jafara , A.I. Al-Sharift, A. Qteish, « FP-LAPW and pseudopotential calculations of the structural phase transformations of GaN under highpressure » <i>Solid Stat .Comm .116</i> , 389(2000)
[26]	F. Bloch, <i>Z. Phys.</i> 52 (1928) 555.
[27]	J.C. Slater, « <i>Quantum Theory of Molecules and Solids</i> », V2, Ch. 8 (1965).
[28]	C. Herring, <i>Phys. Rev.</i> 57, 1169 (1940).
[29]	O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," <i>Physical Review B</i> , vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
[30]	J. Koringa, <i>Physica</i> 13(1947)392.
[31]	D. D. Koelling, "Alternative augmented-plane-wave technique: Theory and application to copper," <i>Physical Review B</i> , vol. 2, p. 290, 1970.
[32]	D. Koelling and G. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," <i>Journal of Physics F: Metal Physics</i> , vol. 5, p. 2041, 1975.
[33]	D. J. Singh and L. Nordstrom, <i>Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method</i> : Springer Science & Business Media, 2006.
[34]	D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," <i>Physical Review Letters</i> , vol. 42, pp. 662-665, 1979.
[35]	M. Weinert, "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods," <i>Journal of Mathematical Physics</i> , vol. 22, pp. 2433-2439, 1981.
[36]	R. C. Singleton, "An algorithm for computing the mixed radix fast Fourier transform," <i>Audio and Electroacoustics, IEEE Transactions on</i> , vol. 17, pp. 93-103, 1969.
[37]	A. McLaren, "Optimal numerical integration on a sphere," <i>Mathematics of Computation</i> , vol. 17, pp. 361-383, 1963.
[38]	L. Mattheiss and D. Hamann, "Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W," <i>Physical Review B</i> , vol. 33, p. 823, 1986
[39]	E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," <i>Physical Review</i> , vol. 46, pp. 1002-1011, 1934.
[40]	D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," <i>Physical Review B</i> , vol. 44, pp. 7451-7454, 1991.
[41]	S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," <i>Physical Review B</i> , vol. 42, pp. 8858-8863, 1990.
[42]	D. Singh and H. Krakauer, "H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," <i>Physical Review B</i> , vol. 43, pp. 1441-1445, 1991.

[43]	P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin, and K. Schwarz, "Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions," <i>Physical Review B</i> , vol. 46, pp. 1321-1325, 1992.
[44]	D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> : Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," <i>Physical Review B</i> , vol. 46, pp. 5849-5852, 1992.
[45]	D. J. Singh and P. Planewaves, "the LAPW Method, ed," ed: Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994.
[46]	G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, <i>Phys. Rev. B</i> . 64, 195134 (2001).
[47]	P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
[48]	P. Blaha and K. Schwarz, <i>Hyperf. Interact.</i> 52, 153 (1989)
[49]	P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, <i>Phys. Rev. Lett.</i> 75, 3545 (1995).
[50]	K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, <i>Phys. Rev. B</i> 42, 2051 (1990).

**CHAPITRE IV :**  
**RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

## IV. Introduction

Nous présentons dans cette dernière partie les résultats de calculs moyennant le programme de simulation Wien2K sur le système binaire Fe/InSb. A notre connaissance le système Fe/InSb n'a été que très rarement abordé en littérature (JOURNAL OF COMPUTATIONAL METHODS IN MOLECULAR DESIGN · January 2013). On avait entrepris, par le passé une étude expérimentale sur le dépôt de Mn sur le semi-conducteur InSb (100) (voir chapitre précédent) dans le but d'obtenir un semi-conducteur magnétique dilué (DMS). L'étude avait montré que ce système n'était pas magnétique en rémanence (en l'absence du champ magnétique externe), nous avons donc décidé de poursuivre cette étude en remplaçant le manganèse par d'autres métaux de transition mais cette fois-ci à l'aide de la simulation en utilisant le code de calcul Wien2K. Nous avons choisi le fer, un métal de transition qui se situe entre le Mn et le Co dans le tableau périodique des éléments :  ${}_{54.938044}^{25}Mn$ ,  ${}_{55.845}^{26}Fe$  et  ${}_{58.9332}^{27}Co$  avec un rayon atomique très proche de Mn selon les données publiées par J. C. Slater. La configuration électronique du Fe est connue dans la littérature et elle est donnée par :  $3d^6 4s^2$  ce qui montre que le Fe est un métal de transition car la sous-couche d est partiellement remplie. D'où l'existence des électrons célibataires possédant des moments magnétiques qui, à leur tour, provoquent une aimantation spontanée.

Nous présentons d'abord les résultats de calcul obtenus sur les propriétés structurales, ensuite les propriétés électroniques et enfin les propriétés optiques et magnétiques de l'alliage  $Fe_xIn_{1-x}Sb$  en fonctions de la composition x.

Nous rappelons que les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) qui est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode est implémentée dans le code Wien2K.

### IV.1. Propriétés structurales

Pour le calcul des propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA et PBE-GGA) ainsi que par PW-LDA. Pour l'alliage  $Fe_xIn_{1-x}Sb$ , nous avons adopté une structure zinc-blende similaire à celle du InSb où l'atome de Fe se substitue à l'atome d'In. Ensuite, le paramètre cristallin a été optimisé en étudiant la variation de l'énergie totale en fonction du volume. La courbe de cette variation permet d'identifier le point d'équilibre et d'en déduire les paramètres du réseau (paramètre cristallin a, le module de compressibilité B et sa dérivée B'), et ce, en effectuant un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau pris au voisinage du paramètre du réseau expérimental.

Selon l'équation d'état de Murnaghan [1] qu'est donnée par :

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

$$\text{Avec : } V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B} \right)^{1/B'}$$

Où  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B$  et  $B'$  sont respectivement : l'énergie totale à l'équilibre, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. Le module de compressibilité est déterminé par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{4}{9a} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2}$$

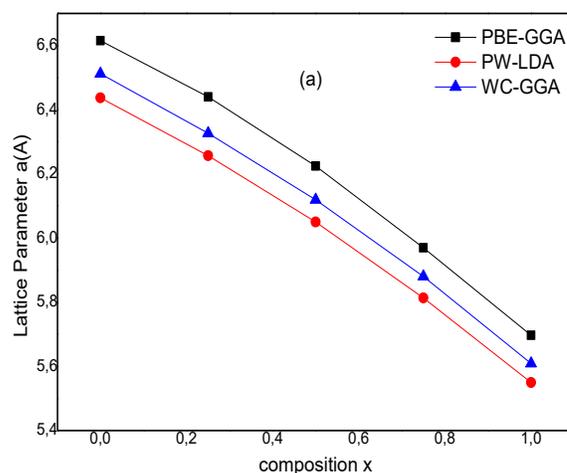
Les propriétés structurales à savoir, le paramètre du réseau à l'équilibre  $a_{eq}$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$  sont donc calculés en ajustant l'énergie  $E_{tot}$  en fonction du volume. Ces résultats sont regroupés dans le **tableau 1**.

Rappelons que le paramètre de maille expérimental du réseau d'InSb est  $a_0 = 6.479 \text{ \AA}$  avec un gap d'énergie de 0.18eV à 300°K [2].

Compound	Parameter	This work			Other Theoretical Studies WC-GGA	Experiment Data
		PBE-GGA	PW-LDA	WC-GGA		
InSb	a (Å)	6.6148	6.4373	6.5125	6.464 [11]	6.479 [2]
	B (GPa)	37.4611	47.6453	43.6769	37.368 [12]	
	B'	4.9989	4.922	4.6066	4.452 [12]	
Fe <sub>0.25</sub> In <sub>0.75</sub> Sb	a (Å)	6.4398	6.2569	6.3262		
	B (GPa)	42.2020	53.4046	49.3163		
	B'	4.781	4.77	5.0776		
Fe <sub>0.50</sub> In <sub>0.50</sub> Sb	a (Å)	6.2246	6.0498	6.1194		
	B (GPa)	50.6711	63.3146	58.798		
	B'	4.2773	4.5205	4.4667		
Fe <sub>0.75</sub> In <sub>0.25</sub> Sb	a (Å)	5.9695	5.8136	5.8798		
	B (GPa)	63.7181	80.3295	75.0278		
	B'	4.7241	4.5428	4.1166		
FeSb	a (Å)	5.697	5.5495	5.6089		4,307 [13]
	B (GPa)	83.1671	109.0366	103.1359		
	B'	4.8629	4.5534	4.1598		

**Tableau 1** : Paramètre du réseau  $a$  (Å), module de compressibilité  $B$  (Gpa) et sa dérivée  $B'$  calculés par les méthodes PBE-GGA, PW-LDA et par WC-GGA.

Nous montrons sur la **figure 1** la variation du paramètre cristallin "a" ainsi obtenu en fonction de la concentration  $x$  du composé  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ .

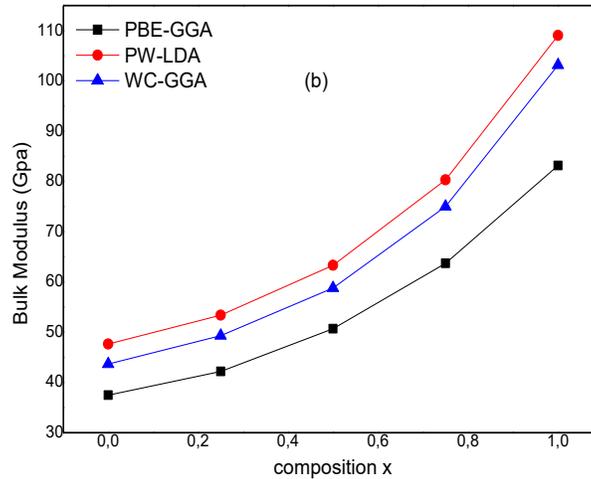


**Figure 1** : Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration  $x$  du composé  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ .

Nous remarquons une légère surestimation du paramètre cristallin en passant de la méthode PW-LDA vers la méthode PBE-GGA. Par contre la variation du paramètre cristallin en fonction de la concentration  $x$  est pratiquement la même quel que soit la méthode utilisée. En effet cette variation est linéaire en cohérence avec la loi de Végard. Le paramètre cristallin diminue de manière linéaire à mesure que la concentration  $x$  augmente.

Observons maintenant la variation du module de compressibilité en fonction de la concentration  $x$ . ce dernier présente un comportement inverse. En effet, le module de compressibilité augmente à mesure que la concentration augmente. Ce résultat est parfaitement cohérent car l'augmentation de la concentration  $x$  est accompagnée d'une réduction du paramètre cristallin (**Figure 2**) et ainsi une réduction du volume  $V$  de la maille. La réduction du volume  $V$  rend l'alliage moins compressible.

Le résultat le plus marquant est que cette variation ne respecte pas la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD : Linear Concentration Dependence). En effet, cette variation est plus lente au début et rapide lorsqu'on se rapproche de la valeur  $x = 1$ .



**Figure 2** : Variation du module de compressibilité **B** en fonction de la concentration **x** du Fer.

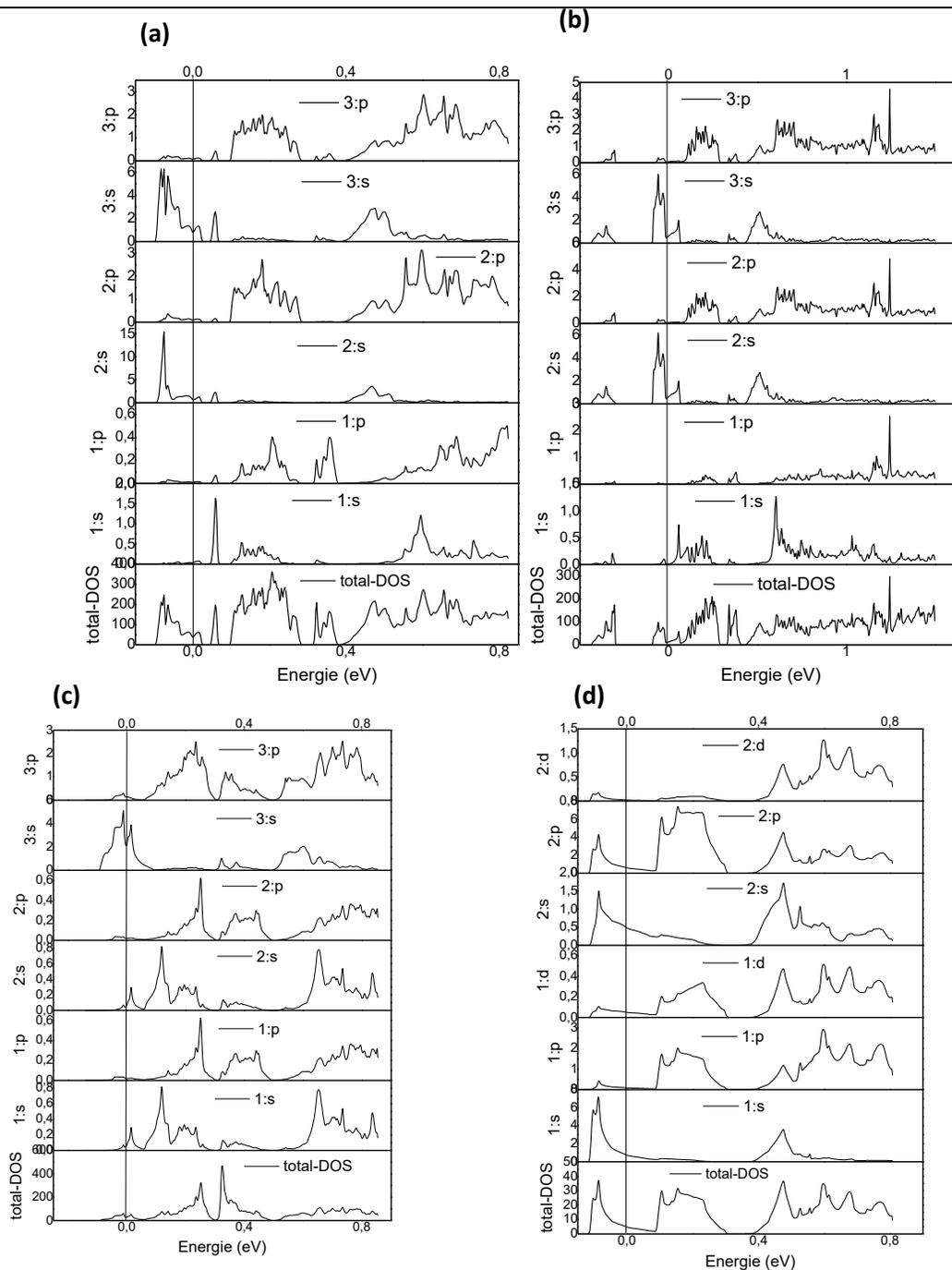
## IV.2. Propriétés électroniques

Pour déterminer les propriétés électroniques de l'alliage  $F_xIn_{1-x}Sb$ , nous avons calculé ses densités d'états partielles et totales ainsi que sa structure de bandes en utilisant non seulement les approximations WC-GGA et PBE-GGA mais aussi l'approximation mBJ. Nous avons eu recours à cette dernière car elle donne un résultat plus proche à ceux expérimentaux notamment le gap. Il est établi que la méthode mBJ surestime le gap, mais ce qui nous intéresse c'est surtout sa variation en fonction de la concentration.

Rappelons que la densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, entre autre la détermination des propriétés électronique telle que la conduction électronique du matériau.

Chaque atome est représenté par une sphère de rayon donné. A à l'intérieur de la sphère, on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f, on obtient ainsi des densités d'états partielles, ce qui nous permet de remonter la liaison chimique entre les atomes du matériau.

Nous montrons dans la **figure 3**, les densités d'états partiels et la densité totale pour différentes valeurs de la concentration **x**.



**Figure 3 :** La densité d'état (DOS) totale et partielle des composés  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$  : (a) :  $x=0.125$  calculé par la super-celle mBJ, (b) :  $x=0.25$  calculé par la super-celle mBJ, (c) :  $X_c=0.5$  calculé par GGA. (d) :  $x=0$ , InSb calculé par GGA.

On constate qu'il est difficile de voir le caractère semi-conducteur sur le matériau InSb moyennant la méthode GGA, il est donc préférable d'utiliser la méthode mBJ.

Nous allons maintenant montrer la structure de bandes de l'alliage  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$  en utilisant deux points de haute symétrie,  $\Gamma$  et X. Le calcul de l'énergie totale, dans la zone de Brillouin a été effectué avec 10 k-points spéciaux.

Rappelons la configuration électronique des trois atomes formant l'alliage :

Fe:  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$  valence.

In:  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 p^1$  valence.

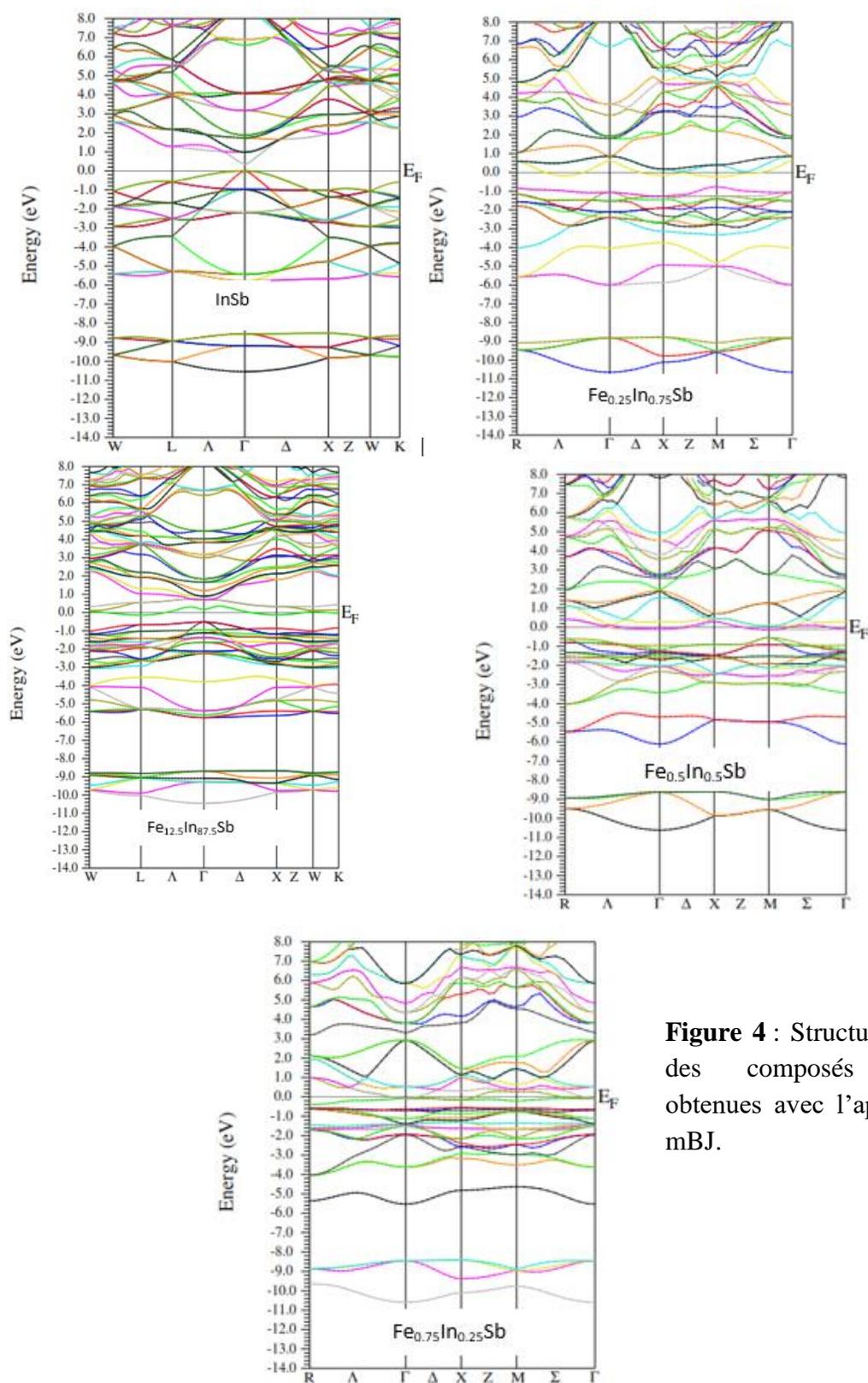
Sb:  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 p^3$  valence.

Rappelons que les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs III-V sont situés au centre de la zone de Brillouin. Les semi-conducteurs III-V ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale "s" de l'atome de la colonne III et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale "p" de l'atome de la colonne V.

Nous avons employé la notation conventionnelle pour distinguer un gap direct d'un gap indirect :

$E_{\Gamma\Gamma}$  : le gap direct est égal à  $\Gamma_c - \Gamma_v$ .

$E_{\Gamma X}$  : le gap indirect est égal à  $X_c - \Gamma_v$ .

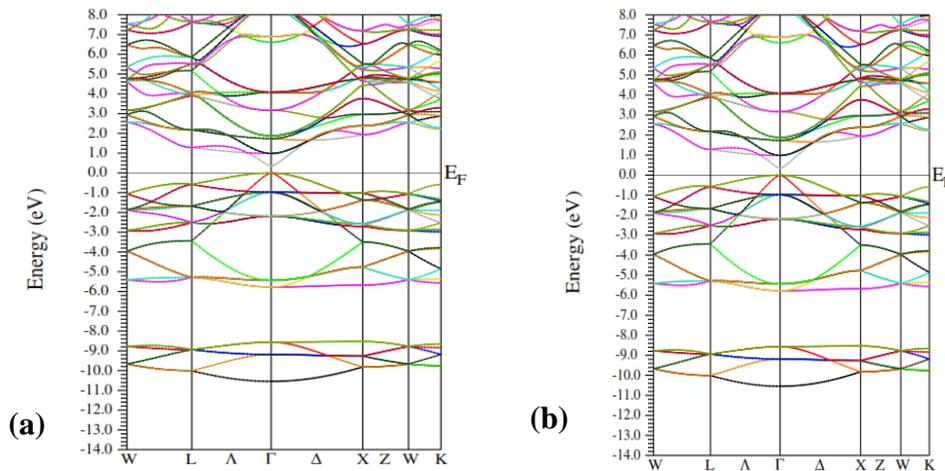


**Figure 4** : Structure de bandes des composés  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$  obtenues avec l'approximation mBJ.

La structure de bandes calculée par l'approximation mBJ montre bien un gap direct pour le semi-conducteur InSb, avec une valeur 0.26eV surestimé par rapport à la valeur expérimental 0.18eV. Pour  $x=0.125$ , on observe bien au point  $\Gamma$  un gap où le niveau de Fermi se rapproche de la BC.

En se dirigeant vers les points  $x$  de la ZB, le niveau de fermi se retrouve dans la BC ce qui suggère le caractère d'un semi-conducteur dégénéré. Pour des valeurs de  $x$  supérieures à 0.125, nous pensons que l'alliage a un caractère plutôt métallique. Ce résultat est cohérent avec les études expérimentales concernant le dépôt de métaux de transitions sur les semi-conducteurs III-V notamment Mn/InSb. En effet, le matériau garde le caractère semi-conducteur seulement lorsque le métal est suffisamment dilué dans le semi-conducteur, autrement dit lorsque  $x$  est suffisamment faible. Lorsque  $x$  devient important l'alliage devient métallique.

Rappelons que nous avons utilisé la valeur expérimentale du paramètre de maille  $a = 6.47 \text{ \AA}$  dans nos calculs de structure de bandes. La méthode mBJ et mBJ supercellle donnent les mêmes structures de bandes, seul le gap est surestimé dans le deuxième cas. Ceci est montré dans la figure ci-dessous.



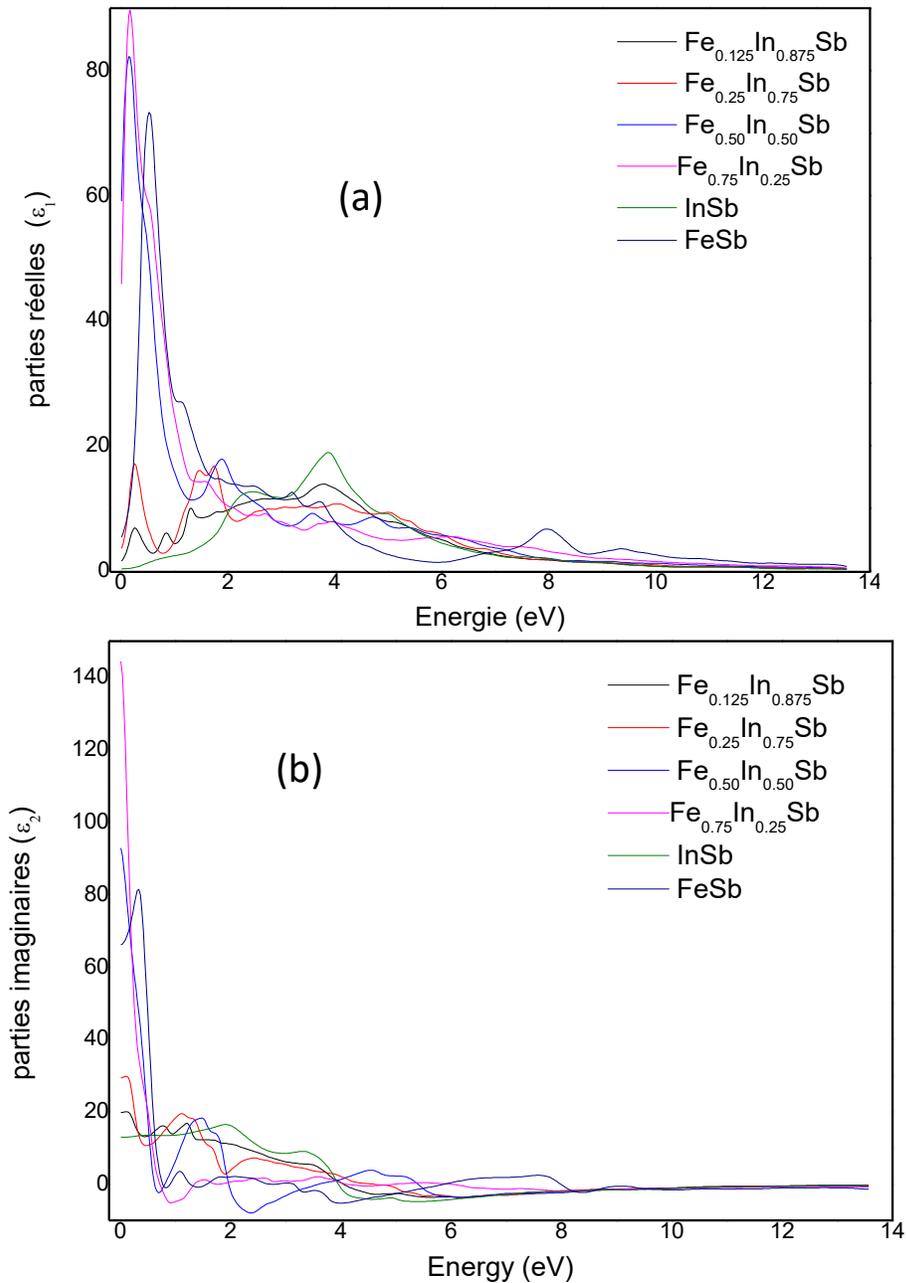
**Figure 5** : Structure de bandes du composé InSb obtenue avec : (a) mBJ, (b) mBJ supercellle.

### IV. 3. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous allons décrire les propriétés optiques de l'alliage  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ . Ces propriétés présentent un grand intérêt pour connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec le matériau. En effet, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et la bande de conduction. Ces transitions peuvent être directes ou indirectes selon le gap et peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et des niveaux énergétiques se trouvant généralement dans la bande interdite et qui sont dus à des impuretés ou des défauts. Selon ces propriétés, un solide pour absorber, émettre la lumière [3] ou être transparent. Les mesures optiques peuvent aussi nous renseigner sur la composition ( $x$ ) et la structure de l'alliage.

### IV. 3. a. Fonction diélectrique

Les courbes (a) et (b) de la figure 5 montrent l'évolution de la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  en fonction de l'énergie allant de 0 à 14 eV pour les alliages  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$  et les composés binaires  $\text{InSb}$ ,  $\text{FeSb}$ . Pour ces alliages nous avons utilisé les approximations suivantes : super-celle pour  $x=0.125$ , mBJ pour  $x=0.25$  et GGA pour  $x=0.5$



**Figure 5 :** Variation de la partie réelle (a) et la partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique des alliages ternaires  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$  et des composés binaires  $\text{FeSb}$  et  $\text{InSb}$ .

La partie imaginaire reflète l'absorption, les pics qui apparaissent dans les graphes sont reliés à des transitions optiques. Les seuils d'absorption correspondent aux gaps optiques. La partie réelle est reliée à la polarisation.

Observons les courbes de la **figure 4 (a)**, L'analyse de ces spectres montre que les alliages pour  $x$  allant de 0.125 à 0.75 ont tous un premier point critique de la fonction diélectrique correspondant aux seuils d'absorption fondamentale qui commence pratiquement à la même valeur de l'énergie 0.3eV. Ce premier pic correspond au maximum de l'absorption. L'origine de ce point est due à la transition optique entre le sommet de la bande de valence et les bas de la bande de conduction. Pour le composé binaire FeSb, le seuil fondamental commence à 0.56eV, il correspond aussi au maximum d'absorption. Enfin, pour le composé binaire InSb son premier point critique se présente à une énergie plus élevée que tous les autres composés.

Observons maintenant la variation de la **figure 4 (b)** de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie. Nous remarquons le composé binaire InSb présente une courbe qui s'annule à une valeur d'énergie la plus faible (vers 4 eV). Ce point correspond à l'inexistence de diffusion. La partie réelle de la fonction diélectrique du composé métallique FeSb s'annule à une valeur plus élevée (supérieure à 9 eV). Pour les composés ternaires, Le passage à zéro de leurs spectres se trouve entre ces deux limites.

### IV.3. b. Indice de réfraction

L'indice de réfraction  $n$  représente la capacité d'un matériau à pouvoir ralentir et à dévier la lumière. Cet indice de réfraction est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide ( $c=299\ 792$  Km/s) et la vitesse de la lumière dans le matériau, on peut exprimer l'indice de réfraction sous une forme complexe où la partie réelle représente l'indice de réfraction réelle et la partie imaginaire représente le coefficient d'extinction.

Selon Moss [4] la relation entre l'indice de réfraction et le gap énergétique  $E_g$  est donnée par :

$$n^4 E_g = k$$

Où la constante  $k = 108$  eV est établi par Ravindra et Srivastava [5]

La forme linéaire de Ravindra :

$$n = \alpha + \beta E_g$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes, avec  $\alpha = 4,16 \text{ eV}$  et  $\beta = -0,85 \text{ eV}^{-1}$

La forme linéaire de Gupta et Ravindra :

$$n = a + b E_g$$

Où :  $a = 4.084$  et  $b = -0.62 \text{ eV}^{-1}$

La relation de Reddy et Anjaneyulu [6] :

$$E_g e^n = 36,3$$

La relation empirique de Reddy et Ahmmed [7] :

$$n^4 = (E_g - 0,365) = 154$$

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est donné par :

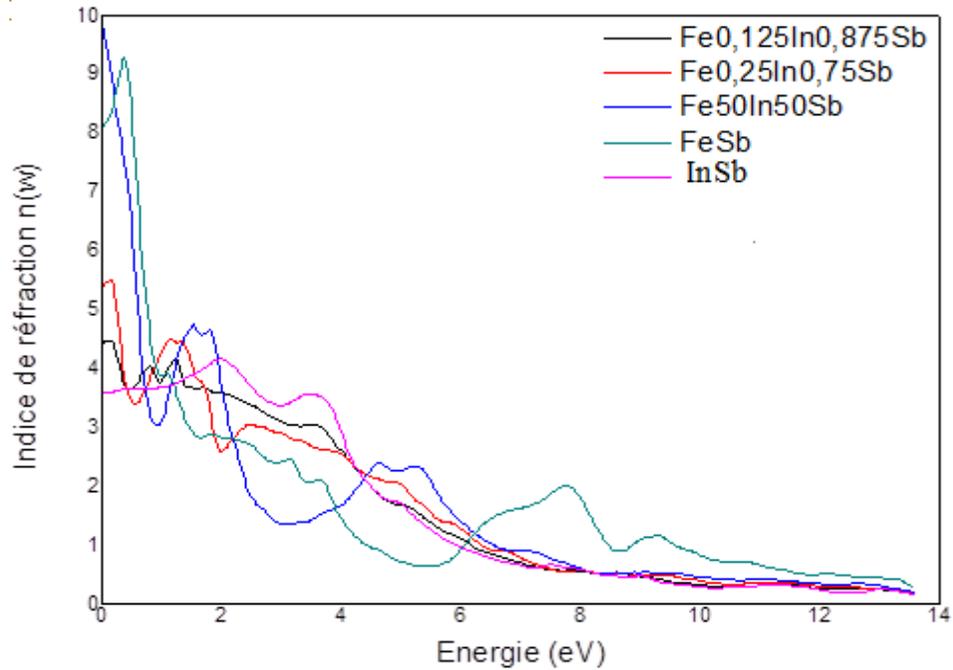
$$n(\omega) = \left\{ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{1/2}$$

Où  $\epsilon_1(\omega)$  : est la partie réelle de la fonction diélectrique.

$\epsilon_2(\omega)$  : est la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

Pour les faibles fréquences  $\omega (0)$  la dernière relation devient :

$n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$  appelé indice de réfraction statique.

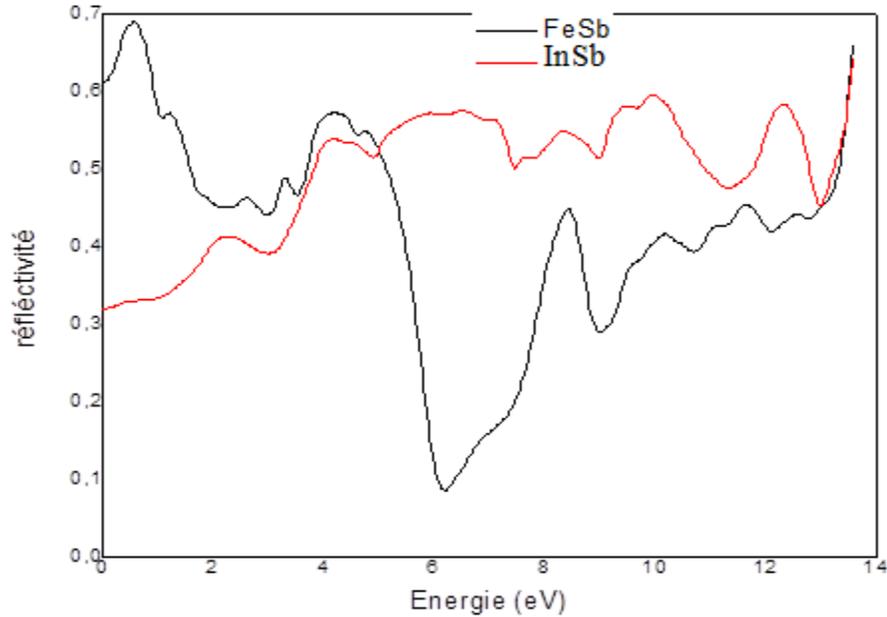


**Figure 6** : L'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les alliages  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$  et les composés binaires InSb et FeSb.

L'indice de réfraction des alliages  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$  montre une variation qui ressemble plus à celle du composé binaire FeSb que le composé InSb. Cette variation n'est pas monotone, elle présente des ondulations décroissantes à mesure que l'énergie augmente.

### IV.3. c. Réflectivité

Nous avons calculé le spectre de la réflectivité pour les deux composés binaires FeSb et InSb, ils sont représentés dans la **Figure 7**.

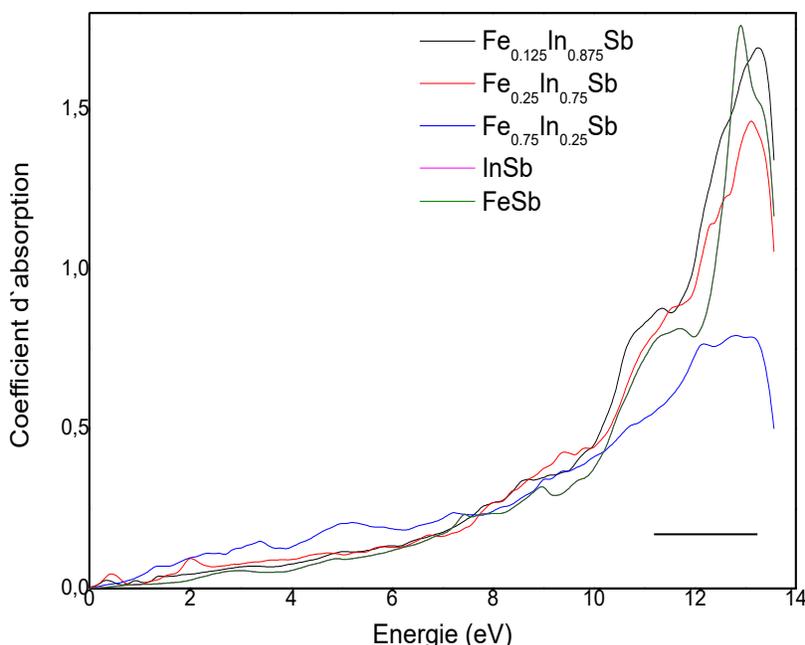


**Figure 7** : La réflectivité en fonction de l'énergie de InSb, FeSb.

D'après les spectres de la **figure 7**, le composé semi-conducteur InSb présente une réflectivité bien meilleure que celle du FeSb. Pour un alliage  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ , il est donc plus judicieux d'avoir un composé qui présente un comportement plus proche au semi-conducteur InSb que le composé métallique FeSb pour d'éventuelle application optoélectronique.

#### **IV.3. d. Coefficient d'absorption**

Dans les figures suivantes, nous montrons le spectre du coefficient d'absorption  $\alpha_0$  des composés binaires ou bien ternaires dans la structure cubique.



**Figure 8** : Variation du coefficient d'absorption des composés FeSb, InSb,  $\text{Fe}_{0.125}\text{In}_{0.875}\text{Sb}$  supercellle,  $\text{Fe}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Sb}$  mBJ et  $\text{Fe}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{Sb}$ .

Le coefficient d'absorption traduit la capacité d'un matériau à absorber un rayonnement électromagnétique, ceci se traduit par une transition électronique, pour l'énergie considérée, de la bande de valence vers un état vide. En dessous de ce seuil, on n'observe pas d'absorption. Pour les spectres de la **figure 8**, on observe un maximum d'absorption pour des énergies comprises entre 12.88eV et 13,26eV. Le composé correspondant à  $x=0.75$  présente un coefficient d'absorption plus faible et différent des autres composés.

#### IV.4. Effet de la pression sur les propriétés physiques

##### IV.4. A. Effet de la pression sur les propriétés électroniques

L'étude des matériaux sous haute pression est devenue un sujet très important et attractif, ce qui est principalement dû aux développements théoriques et expérimentaux qui ont facilité ce travail.

Le phénomène le plus important qui peut se produire sous la pression appliquée est le changement dans l'arrangement des atomes, c'est-à-dire une transition de phase de la structure résultant du changement du type d'arrangement atomique.

L'effet de la haute pression peut conduire à une réduction du volume en provoquant d'énormes changements dans les distances interatomiques [8-9].

On a étudié les énergies de la bande interdite et les propriétés optiques des composés cubiques FeSb, InSb et Fe<sub>0.75</sub>In<sub>0.25</sub>Sb sous pression en utilisant la méthode FP-LAPW dans l'approximation PBE-GGA.

La dépendance du paramètre de réseau avec la pression est donnée par [10] :

$$a(p) = a(0) \left[ 1 + \left( \frac{B'}{B} \right) P \right]^{-\frac{1}{3B'}} \quad (8)$$

Avec : B est le module apparent et B' la dérivée de pression du module apparent.

A partir des valeurs du paramètre de réseau déduites de l'équation (8), les bandes interdites directes ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) et indirectes ( $\Gamma \rightarrow X$ ) du composé InSb ont été déterminées dans la gamme de pression (de 0 GPa à 25 GPa) et les résultats sont présentés dans le **tableau 2**. On a remarqué que les bandes interdites directes du composé binaire InSb diminuent avec la diminution de la pression. La variation des bandes interdites directes et indirectes en fonction de la pression hydrostatique pour le composé binaire InSb est représentée sur la **figure 8**.

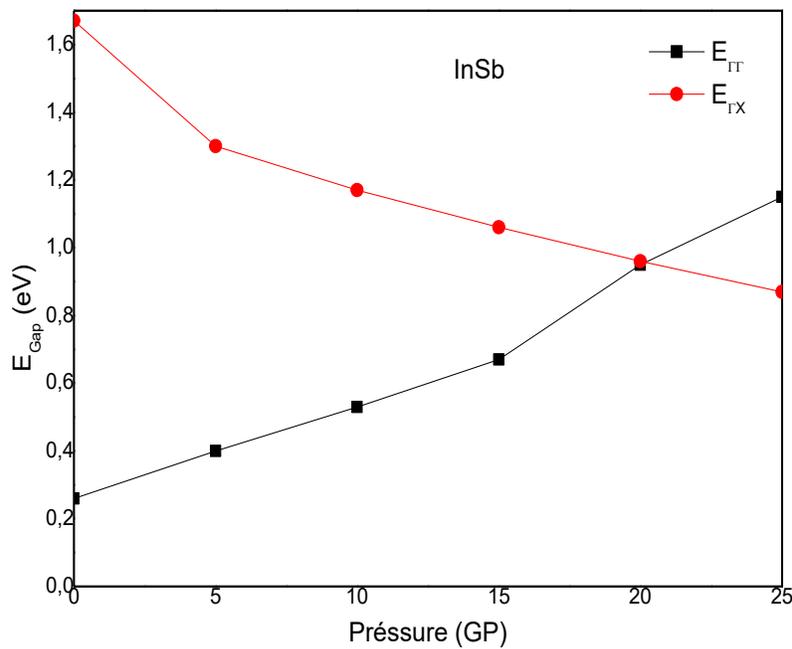
La dépendance de la pression des principales énergies de bande interdite est donnée par la formule empirique suivante : [10]

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2 \quad (9)$$

Où  $E_g(0)$  en eV représente l'énergie de la bande interdite à pression nulle, P est la pression en (GPa),  $\alpha$  et  $\beta$  sont les coefficients de pression de premier et second ordre.

Composition x au niveau de l'atome In	Pression (GPa)	Énergie de la bande interdite (eV)	
		$\Gamma$ - $\Gamma$	$\Gamma$ -X
		TB-mBJ	PBE-GGA
InSb	0	0,26	1,67
	5	0,40	1,30
	10	0,53	1,17
	15	0,67	1,06
	20	0,95	0,96
	25	1,15	0,87

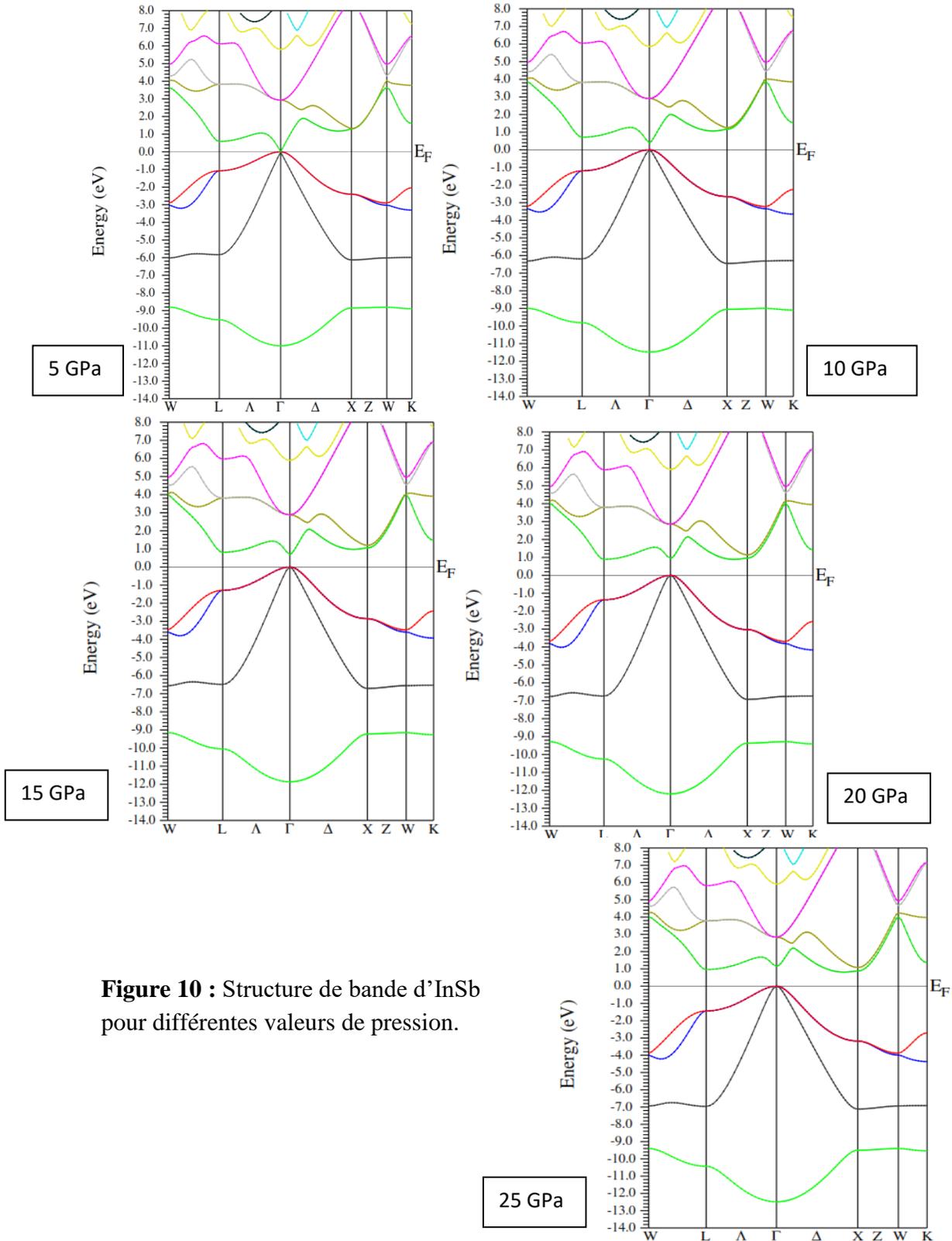
**Tableau 2** : Energie de bande directe et indirecte du composé binaire InSb à différentes valeurs de pression.



**Figure 9** : Effet de la pression sur le gap d'InSb

Pour le semi-conducteur InSb, le gap direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) augmente en fonction de la pression de manière presque linéaire. A 20 GPa, la courbe du gap direct se croise avec celle du gap indirect et au-delà de cette valeur de pression, le semi-conducteur devient un SC à gap indirect !

Nous avons regroupé dans la **figure 10** la structure de bandes pour les différentes valeurs de pressions :

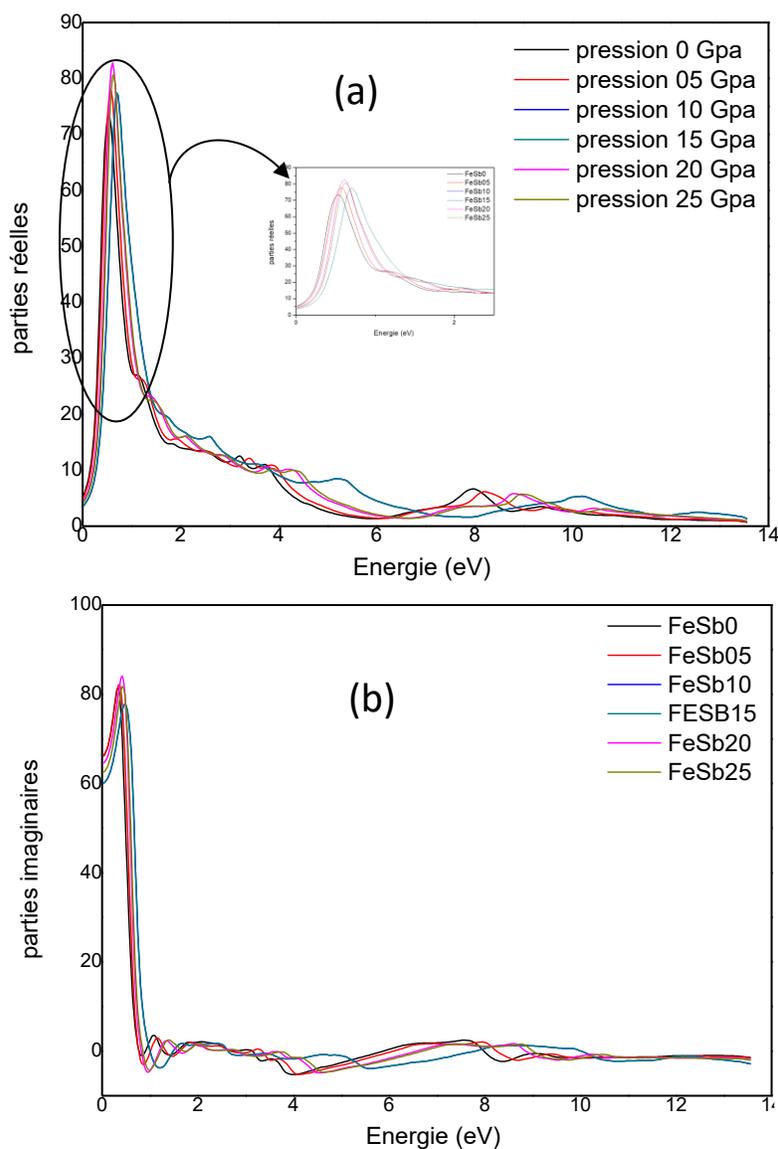


**Figure 10** : Structure de bande d'InSb pour différentes valeurs de pression.

## IV. 4. B. Effet de la pression sur les propriétés optiques

### IV. 4. B. 1. Fonction diélectrique

Nous présentons dans la **figure 11**, l'effet de la pression sur la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique du composé binaire FeSb.



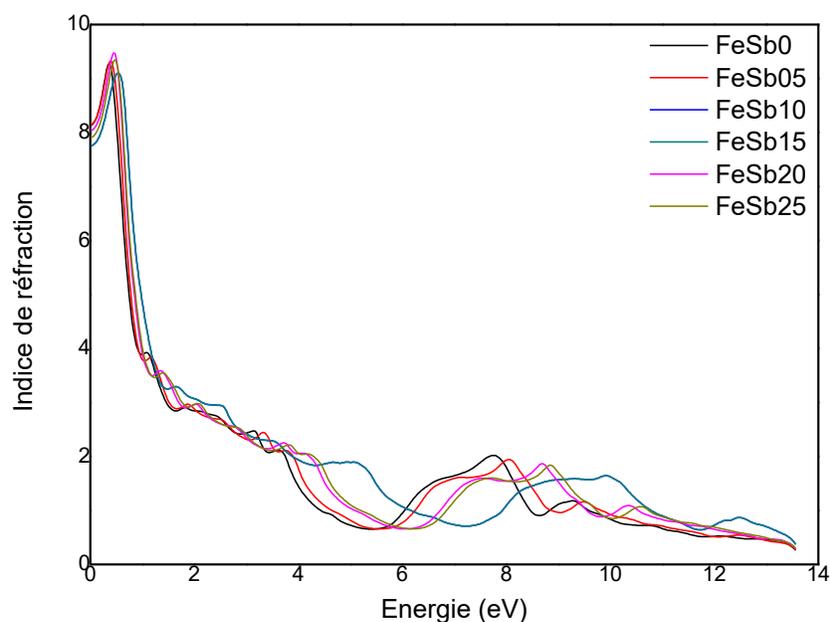
**Figure 11:** (a) et (b) représentent l'effet de la pression sur la dépendance en énergie des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du composé FeSb en utilisant l'approximation GGA.

L'effet le plus marquant qui ressort de la **figure 11** est que le premier point critique de la fonction diélectrique correspondant aux seuils d'absorption fondamentale se décale vers la haute

énergie et ce jusqu'à 20 GPa, au-delà de cette valeur de la pression, ce seuil fondamental se décale de nouveau vers les basses énergies. Ce résultat est en bonne cohérence avec ceux du gap.

#### IV. 4. B. 2. Indice de réfraction

Sur la **figure 12**, nous montrons la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie et ce pour différentes valeurs de pression. Nous présentons seulement les résultats obtenus sur le composé binaire FeSb.

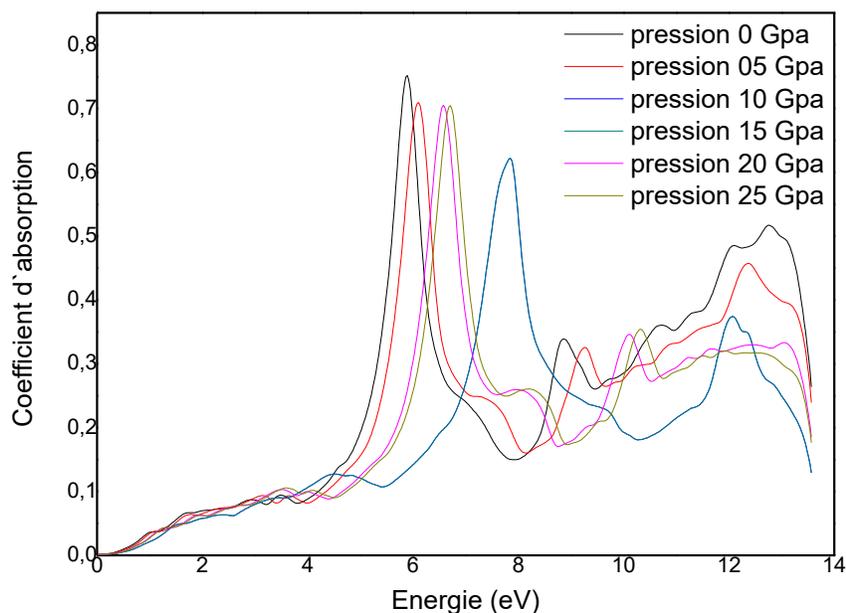


**Figure 12 :** Effet de la pression sur la dispersion des indices de réfraction : composé FeSb.

Au-delà de 20 GPa, nous n'avons pas observé une variation notable sur l'indice de réfraction. Pour les valeurs inférieures de la pression, les courbes de l'indice de réfraction se décalent progressivement vers les hautes énergies.

#### IV.4. B.3. Coefficient d'absorption

Nous montrons sur la **figure 13** le coefficient d'absorption calculé pour le composé binaire FeSb pour différentes valeurs de la pression.



**Figure 13 :** Variation du coefficient d'absorption de composé FeSb pour différentes valeurs de la pression.

Le coefficient d'absorption diminue et se décale progressivement vers les hautes énergies. A 20 GPa, il se décale vers les basses énergies et son intensité augmente de nouveau, au-delà de cette valeur de la pression, nous n'observons pas de changement notable. Ces résultats sont tous en bonnes corréférences.

## IV. 5. Propriétés magnétiques

Cette partie n'a pas pu être abordée en détail en raison de la lenteur des calculs (par exemple, les calculs via la supercellule prend plusieurs jours) et le peu de temps qu'on a, à cause de la conjoncture actuelle imposée par la situation sanitaire. Nous nous contentons donc de donner juste les valeurs du moment magnétique calculé pour les trois alliages, à savoir le composé métallique FeSb, le semi-conducteur InSb ainsi que le composé ternaire  $\text{Fe}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Sb}$ . Cette partie sera détaillée dans la perspective d'un futur travail de recherche.

### Moment magnétique de FeSb

MAGNETIC MOMENT IN INTERSTITIAL = -0.00121

MAGNETIC MOMENT IN SPHERE 1 = 0.67763

MAGNETIC MOMENT IN SPHERE 2 = -0.06761

### Moment magnétique de InSb

MAGNETIC MOMENT IN INTERSTITIAL = -0.00121

MMI001: MAGNETIC MOMENT IN SPHERE 1 = -0.00060

MMI002: MAGNETIC MOMENT IN SPHERE 2 = 0.00171

### Moment magnétique de $\text{Fe}_{25}\text{In}_{75}\text{SbInSb}$

MAGNETIC MOMENT IN INTERSTITIAL = 1.18761

MMI001: MAGNETIC MOMENT IN SPHERE 1 = 2.93795

MMI002: MAGNETIC MOMENT IN SPHERE 2 = 0.01729

MMI003: MAGNETIC MOMENT IN SPHERE 3 = 0.01726

MMI004: MAGNETIC MOMENT IN SPHERE 4 = 0.01726

MMI005: MAGNETIC MOMENT IN SPHERE 5 = 0.04689

MMI006: MAGNETIC MOMENT IN SPHERE 6 = 0.04684

MMI007: MAGNETIC MOMENT IN SPHERE 7 = 0.04683

MMI008: MAGNETIC MOMENT IN SPHERE 8 = 0.04744

Le composé métallique FeSb ainsi que l'alliage ternaire  $\text{Fe}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Sb}$  présentent un moment magnétique notable seulement sur la sphère 1.

## Références bibliographiques

[1]	F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
[2]	Interface Mn/InSb (001) Structure atomique, électronique et magnétique Thèse présenté par Miloud Zarrouki –Univ. Cergy- Pontoise Dpt. Phy. Soutenu 11/07/2005.
[3]	S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869
[4]	T.S. Moss, Proc. Phys. B 63 (1950) 167.
[5]	N. M. Ravindra, V. K. Srivastava, Infrared Phys. 19 (1979) 603
[6]	V.P. Gupta, N. M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. (b) 100 (1980)
[7]	P. Hervé, LK.J. Vandamme, Infrared Phys. Technol. 35 (1994) 609
[8]	Ackland G J 2001 Rep. Prog. Phys. 64 485
[9]	Jappor H R, Abdulsattar M A and Abdul-lettif A M 2010 Open Condens. Matter Phys. J. 3 1
[10]	Adachi S 2005 Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors (New York: Wiley) ch 2
[11]	J. W. Orton : Semiconductors and the Information Revolution : Magic Crystals that Made IT Happen. Academic Press. 138-139 (2009).
[12]	U.P. Verma, N. Devi, S. Sharma, P. Jensen, Eur. Phys. J. B 81, 381 (2011).
[13]	] G. Lefevre, M. Ulrich, F. Behar, C. Servant, G. Cizeron, Structures des phases Fe <sub>1+x</sub> Sb ET FeSb <sub>2</sub> , J. Less-Common Met. 60 (1978) 283–299

# Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude par simulation des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques du composé Fe/InSb.

La compréhension des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des hétérostructures métal/semi-conducteur semble aujourd'hui être une voie très prometteuse pour le développement de la nanotechnologie. En effet, la maîtrise des propriétés des nanostructures magnétiques (Métal /SC) devrait permettre d'accéder à l'électronique de spin avec des applications tels que les transistors de spin (spin FET) ou les diodes de spin (spin LED). Le but de ce travail est de prédire les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux formés par association d'un métal de transition (tel que le fer) à un semi-conducteur III-V (tel que l'InSb) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées au potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code de calcul Wien2k.

Pour le calcul des propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA et PBE-GGA) ainsi que par PW-LDA. Pour l'alliage  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ , nous avons adopté une structure zinc-blende similaire à celle du InSb où l'atome de Fe se substitue à l'atome d'In. Ensuite, le paramètre cristallin a été optimisé en étudiant la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Ainsi, nous avons pu identifier le point d'équilibre et d'en déduire les paramètres du réseau (paramètre cristallin  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ ). Les résultats obtenus moyennant l'approximation WC-GGA et PBE-GGA ont montré une bonne cohérence avec les études antérieures.

Pour déterminer les propriétés électroniques de l'alliage  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ , nous avons calculé ses densités d'états partielles et totales ainsi que sa structure de bandes en utilisant les approximations WC-GGA, PBE-GGA ainsi que l'approximation mBJ. Cette dernière a donné un résultat plus proche à ceux expérimentaux notamment le gap. La méthode super-cellule a aussi donné des résultats satisfaisants. Lorsque la concentration du fer est faible ( $x \leq 0.125$ ) le composé ternaire semble garder le comportement d'un semi-conducteur avec des propriétés remarquables. Lorsque la concentration augmente, l'alliage adopte un comportement métallique. Ces résultats sont très similaires aux résultats expérimentaux obtenus sur un système similaire (Mn/InSb).

Nous avons déterminé les propriétés optiques de l'alliage  $\text{Fe}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$  en calculant la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité ainsi que le coefficient d'absorption. L'analyse de l'ensemble de ces données ont permis de décrire les différentes manières dont la lumière interagit avec ces alliages selon la concentration  $x$ . Ces paramètres optiques ont aussi été étudiés en fonction de la pression exercée, allant de 0 à 25 GPa.

Enfin, pour les propriétés magnétiques, nous nous sommes contentés de donner juste les valeurs du moment magnétique calculé pour les trois alliages : le composé métallique FeSb, le semi-

conducteur InSb ainsi que le composé ternaire  $\text{Fe}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Sb}$ . Cette étude nécessite plus de temps et fera l'objet d'un futur travail de recherche.