

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



Faculté des Sciences de

Département de Physique

la Matière

Mémoire

Présenté par :

Melle : Omrane Asmaa

Melle : Messaoudi Khaldia

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Génie des matériaux

Sujet :

***Etude théorique des propriétés structurales,
électroniques des semi-conducteurs GaAs et AlAs***

Soutenu le : ...juin 2015

Devant le jury:

- | | | |
|-------------------|-----|-----------|
| • Mr : BELARBI .H | Pr | Président |
| • Mr : BETTAHER.N | MCA | Examineur |
| • Mr. ADJADJ. A | MCA | Encadreur |

DEDICACE

Je dédie ce travail :

A mes chers parents, beaux parents

A mes frères Mohamed et Abd Elkader

A ma sœur Hayat et son fils

A tous qui m'ont soutenue

A tous mes amies

ASMAA



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À la mémoire de mes regrettables grands parents ;

*À mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu, aimé et
encouragé ;*

À mes petits anges Hiba, Oussama, Djalilou, Rayen ;

À mes sœurs Bakhta ; Souad et Aida ;

À ma belle sœur Moukhtaria ;

À mes frères Dada et Feghoul ;

À mes beaux frères Ali et Mohamed ;

À tous ceux qui m'aiment;

À tous ceux que j'aime ;

À tous mes amis ;

Khouloud





REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné la force, la volonté et le courage pour réussir un tel travail.

Je tiens tout d'abord à exprimer toutes mes reconnaissances à monsieur **ADJADJ Aze-Eddine**, Professeur à l'université de Tiaret, d'avoir accepté de diriger et suivre ce travail.

Je remercie vivement monsieur **BELLARBI.H**, professeur à l'université de Tiaret, et chef de spécialité qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.

Je remercie également monsieur **BETTAHR.N** d'avoir accepté d'examiner mon travail, et d'être membres du jury.

Un très grand merci pour ma seconde famille dans laquelle je pense avoir réussi à finir ces études Il s'agit du l'équipe « **Génie des matériaux** » avec qui j'ai été emmené à travailler, pour toute l'aide et les conseils qu'ils m'ont prodigués le long de la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I: LES SEMI-CONDUCTEURS III V	
I-1 Introduction	4
I-2 Les semi-conducteurs III-V.....	4
I-3 Propriétés physique des semi-conducteurs III-V	7
I-3-1 Propriétés Structurales	7
* La structure Zinc blende.....	7
* La structure Rock salt.....	9
I-3-2 Propriétés électronique.....	10
I-3-2-1 Structure de bande d'énergie des semi-conducteurs III-V.....	10
* Structure de bande de GaAs	12
* Structure de bande de AlAs.....	13
* Influence de la température sur la structure de bande	14
* Saturation de vitesse.....	15
* Gap direct et indirect.....	16
* Bandes interdites des principaux composés III-V.....	17
I-4 Les avantages des semi-conducteurs III-V.....	18
I-5 Applications industrielle est défis technologique.....	19
I-6 Conclusion	20
Références bibliographiques	21
Chapitre II : LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE	
II-1 Introduction	23
II-1-1 L'Hamiltonien du système	24
II-1-2 L'opérateur densité	25
II-1-3 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	26
II-1- 4 La théorie de Kohn-Sham	28
II-1- 5 La fonctionnelle d'échange-corrélation	31

II-1-5-1	Approximation de la Densité locale (LDA)	32
II-1-5-2	Approximation du Gradient généralisé (GGA)	33
II-1-6	La self-consistance dans les calculs de la DFT	34
II-1-7	La méthode du cristal virtuel (VCA)	36
II-2	Introduction à la méthode FP-LMTO	36
II-2-1	Introduction	36
II-2-2	Instruction de base	37
II-2-3	Fonction de base	38
II-2-3-a	Sphères muffin-tin	39
II-2-4	Fonctions lisse de Hankel	41
II-2-4-1	Propriétés de base	41
II-2-4-2	Formalisme des fonctions de Hankel lissées	43
II-2-4-3	les avantages des fonctions enveloppes lisses de hankel	44
II-2-5	Augmentation dans la méthode	47
II-2-6	Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie MT)	48
II-2-7	La contribution d'échange et de corrélation	49
II-2-8	Les fonctions d'ondes	49
II-2-9	Calcul de la densité de charge	50
II-2-10	Harmoniques sphériques	51
II-2-13	Augmentation LAPW et LMTO	52
II-2-14	Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	52
II-3	Conclusion	55
	Références bibliographiques	56
 Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS		
III-1	Introduction	57
III-2	Detail de calcul	57
III-2-1	Les propriétés Structurales	57
III-3	Detail de calcul	62
III-3-1	Les propriétés Structurales	63
III-3-1-1	Arséniure du gallium (GaAs)	64
	*Stabilité structurale	66

III-3-1-2 Arséniure d'aluminium (AlAs).....	66
III-3-2 Les propriétés électroniques.....	69
III-3-2-1 Structure de bande.....	69
III-4 Conclusion.....	73
Références bibliographiques.....	74
Conclusion générale.....	75

Liste des tableaux

Tableau I-1 Extrait de la classification périodique des éléments

Tableau I-2 Paramètres caractéristiques pour les principaux composés III-V

Tableau I-3: Paramètre de variation de la bande interdite en fonction de la température

Tableau III-1: les paramètres du réseau a , module de rigidité B et sa dérivée B' de GaAs dans la phase Zinc Blende et Rocksalt

Tableau III-2: les paramètres du réseau a , module de rigidité B et sa dérivée B' de AlAs dans la phase Zinc Blende et Rocksalt

Tableau III-3: paramètres constitutifs de GaAs utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO

Tableau III-4 : paramètres constitutifs de AlAs utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO

Tableau III-5 : Energies des transitions Γ - Γ , Γ -X de semi-conducteurs GaAs (LDA)

Tableau III-6 : Energies des transitions Γ - Γ , Γ -X de semi-conducteurs AlAs (LDA)

Liste des figures

Figure I-1: mailles cristallographiques de la structure Zinc Blende

Figure I-2-a: Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centrée

Figure I-2-b: plans et directions cristallographiques d'un substrat de GaAs

Figure I -3: Structure rock salt (NaCl)

Figure I-4: Structure de bandes de GaAs théorique.

Figure I-5: Structure de bandes de AlAs théorique.

Figure I-6 Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct

Figure I -7 : Evolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V

Figure II.1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de la densité.

Figure II.2: Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$

Figure II.3: La construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. pour le potentiel constant V_0

Figure II-4: Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.

Figure III-1 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé GaAs utilisant l'approximation LDA

Figure III-2 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé AlAs utilisant l'approximation LDA

Figure III-3 : Structure cristalline zinc blende

Figure III-4 : Les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé GaAs en utilisant la LDA dans deux structures B1 et B3.

Figure III-5 : Les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé AlAs en utilisant la LDA dans deux structures B1 et B3.

Figure III-6 : structure de bande de GaAs par l'approximation LDA

A : présente Zinc blende, B : présente Rocksalt

Figure III-7 : structure de bande de AlAs (Zinc blende) par l'approximation LDA

Introduction générale

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi conducteurs. Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semi-conducteurs interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques

La plus grande partie des composants (transistors, diodes...) sont réalisés en silicium qui joue un rôle prépondérant, sa technologie et sa connaissance théorique ont atteint des niveaux inégalés. En électronique rapide et en optoélectronique, les propriétés du silicium sont insuffisantes (mobilités des porteurs relativement petites et transitions électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). Dans de telles applications, les composés semi-conducteurs III-V sont préférables. Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs .

Les semi-conducteurs III-V à permis une nouvelle alternative pour l'électronique moderne. C'est en fait la nature directe du gap d'énergie de la plupart de ces matériaux qui leur confère une place privilégiée dans le domaine de l'optoélectronique de pointe. De plus, la possibilité de réaliser des alliages binaires, ternaires ou encore quaternaires à partir des composés III-V a permis l'essor d'une multitude de choix pour réaliser de nouveaux dispositifs optoélectroniques pouvant couvrir une gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet avec des paramètres de maille assez variés

Dans ce mémoire ; Nous allons nous consacrer à l'étude des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs III-V à base d'Arsenic tel que : l'arséniure d'aluminium (AlAs) et l'arséniure de gallium (GaAs) qui sont utilisés dans les

applications électroniques à haute fréquence et à haute puissance, de par leurs plus grande mobilité électronique comparée à celles des semi-conducteurs plus communs, comme le silicium.

Le GaAs est caractérisé par un gap direct et il est aussi utilisé comme substrat pour la croissance par épitaxie de composés optoélectroniques à base d'arséniure d'aluminium -gallium (AlGaAs). Le AlAs est caractérisé par un gap indirect.

Dans le présent travail, une étude théorique de type *Ab initio* des composés GaAs et AlAs à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est proposé Nous utilisons la méthode (FP-LMTO) (lineare muffin-tin orbital) Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés structurales et électroniques Le potentiel self-consistent, utilisé dans cette méthode, est base sur l'approximation de la densité locale (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce travail est divisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous présenterons une introduction sur les semi-conducteurs III-V et en particulier les propriétés électroniques et structural de l'arséniure d'aluminium (AlAs) et l'arséniure de gallium (GaAs), leurs applications.

Le second chapitre constitue l'outil théorique avec lequel ce travail a été effectué. Nous présenterons les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi ceux de la méthode de full potentiel linéair muff-tin orbital (FP-LMTO).

Le troisième chapitre représente la partie pratique de ce travail. Nous exposerons nos résultats correspondant aux propriétés structurales et électroniques des composés AlAs et GaAs. Dans le premier volé, les propriétés structurales à savoir le paramètre de maille, Dans le deuxième volé nous déterminerons les structures de bandes électroniques en particulier. Les résultats obtenus sont comparés à d'autres travaux théoriques et expérimentaux et un très bon accord est observé.

Enfin ; Nous terminerons par une conclusion générale dans laquelle nous allons montrer quelques perspectives liées à nos résultats et les matériaux étudiés.

Chapitre I

Les semi-conducteurs III-V

I-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 [1]

La majeure partie des textes est consacrée à la description complète des propriétés structurale, 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 [2]

I-2 Les semi conducteurs III V:

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III (ème) colonne et d'un élément de la V (ème) colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le tableau I-1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique).

Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe III à celui du groupe V, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe V -aux semi-conducteurs du groupe 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.

III	IV	V
10.31 ⁵ B	12.01 ⁶ C	14.01 ⁷ N
26.98 ¹³ Al	29.09 ¹⁴ Si	30.97 ¹⁵ P
69.74 ³¹ Ga	72.69 ³² Ge	74.72 ³³ As
114.82 ⁴⁹ In	118.69 ⁵⁰ Sn	121.76 ⁵¹ Sb

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

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

- Ga: le nombre d'électron de valence est 3 électrons.
- As: le nombre d'électron de valence est 5 électrons.

Alors :

Ga + As = GaAs : est un semi-conducteur car la somme des électrons des deux espèces (Ga et As) est égale à 08 électrons. Telle que (GaAs) il satisfait à la condition du Bragg ($2d \sin \theta = n \gamma$) Qui représenté la loi déplacement des électrons.(même pour AAs)

Le tableau (2) donne des exemples des matériaux ou de composés semi-conducteurs en fonctions des éléments qui les constituent et de la position de ces éléments dans le tableau de Mendeleïev [3, 4,5].

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. On considérera donc essentiellement les composés à base de d'indium (InP, InAs, InSb), ou gallium (GaAs, GaSb), dont les propriétés sont les plus intéressantes. Le tableau II résume quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III-V

Composé m-v	E_g (eV)	γ_g (μm)	m^*/m_0	a_0 (Å)	Structure de la bande interdite
AlP	2,45	0,51		3,463	indirecte
BN	7,5	0,17		3,615	
AlAs	2,16	0,57		3,661	
AlSb	1,58	0,75	0,12	6,138	
GaP	2,26	0,55	0,82	3,449	directe
InP	1,35	0,92	0,08	5,868	
GaAs	1,42	0,87		3,653	
GaSb	0,77	1,85	0,063	6,095	
In As	0,36	3,44	0,023	6,058	

Tableau I-2 : Paramètres caractéristiques pour les principaux composés III-V [6 , 7]

ϵ_g : Energie de bande interdite ;

γ_g : longueur d'onde du seuil d'absorption ;

m^* : masse effective des électrons;

a_0 : paramètre de maille du cristal.

I-3 Propriétés physique des semi-conducteurs III V :

I -3-1 Propriétés structurales :

*Structure zinc blende (sphalérite) (ZnS) type B3:

Les semi-conducteurs III-V formés à partir de Al, Ga, ou In d'une part, P, As, ou Sb d'autre part ont tous une structure de type zinc-blende (sphalérite). 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 .I.1). Ces deux sous réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, a_0 étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire. 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 [8].

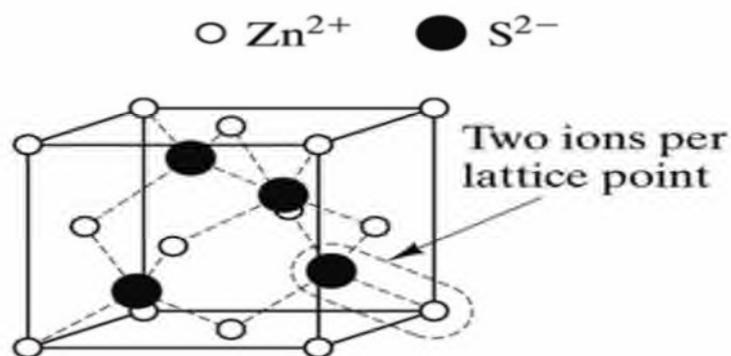


Figure I-1: mailles cristallographiques de la structure Zinc Blende [9]

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 d'onde \vec{k} caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique)

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc-blende est cubique centré. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure I.2.

Elle présente un centre de symétrie Γ à l'origine ($k=0$) et les axes de symétrie

Il existe: 3 axes équivalents $\langle 100 \rangle$

4 axes équivalents $\langle 111 \rangle$ avec les points correspondants L

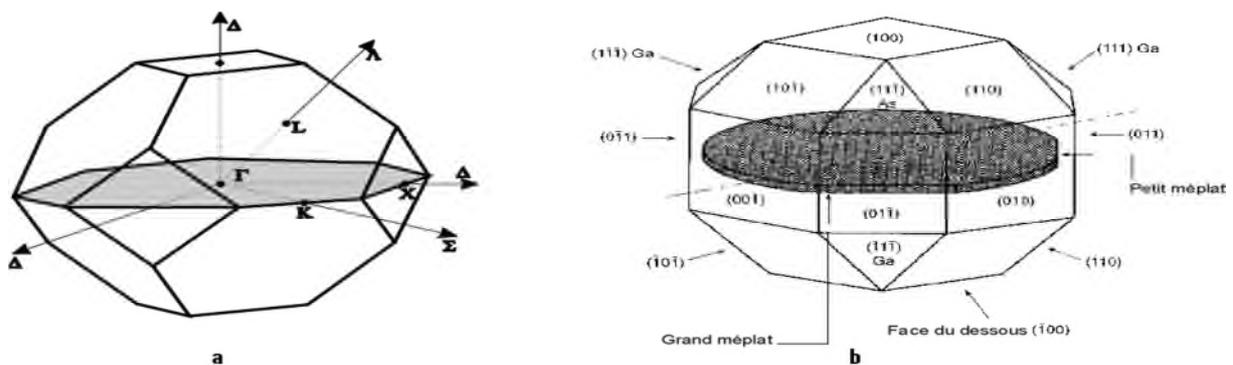


Figure I-2-a: Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centrée

Figure I-2-b: plans et directions cristallographiques d'un substrat de GaAs [10]

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 $\langle 011 \rangle$ [11].

*** Structure de type rock salt (NaCl) type B1 :**

La structure (rock salt) est formée par un réseau à faces centrées (c.f.c) de pas du réseau «a». Cette structure est formée par un réseau d'ions Na^+ et un réseau d'ions Cl^- décalés de «a/2», Figure (I -3).

La coordination des ions Na^+ est 6: chaque cation est au centre d'un octaèdre d'ions Cl^- . Chaque octaèdre est lié par tous ses sommets à un autre octaèdre. On retrouve bien le motif formulaire si on exprime l'entourage d'un ion Na^+ : Chaque ion Cl^- est commun à 6 octaèdres. Le groupe d'espace de cette structure cristalline est $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

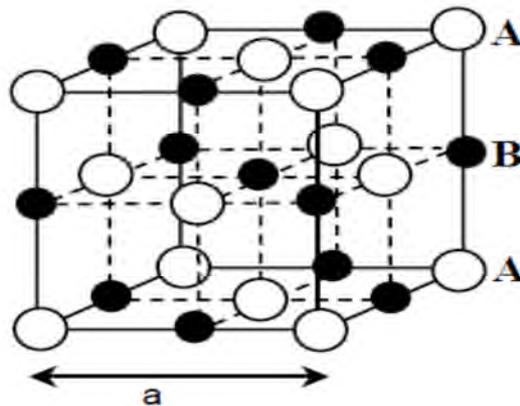


Figure I -3: Structure rock salt (NaCl)

I-3-2 Propriétés Electronique :

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple le gallium Ga s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As), et forment des liaisons Covalentes tétraédriques de type sp^3 : 4 orbitales liantes et 4 orbitales anti-liantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence.

Cette bande est pleinement occupée par des électrons à $T=0\text{K}$, pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales anti-liantes donnent naissance à quatre

bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur E_g (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct [12] le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ .

I-3-2-1 Structure des bandes d'énergie des semi-conducteurs III – V :

La description de la structure des bandes d'énergie s'effectue dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} c'est-à-dire l'espace réciproque. On considère les variations de d'énergie E en fonction de \vec{k} que selon les directions de plus haute symétrie et en se limitant à la première zone de Brillouin

La structure des bandes dans les composés III-V est décomposent en bandes de conduction et bandes de valences et bande interdite qui les sépare, d'énergie de la bande interdite est une mesure de la quantité d'énergie qu'il faut donner à un électron pour transiter du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction sous l'effet d'une excitation quelconque. La largeur de la bande interdite fixe la température critique c'est-à-dire la température maximale pour la quelle le matériau fonctionne normalement et que si on la dépasse, le matériau est détérioré [13].

Les propriétés de transport électronique dépendent principalement de la structure de la bande de conduction la plus basse (BC) et de celle de la bande de valence la plus élevée (BV). Les semi-conducteurs III-V sont à transitions directes c'est-à-dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont localisées au centre de la zone de Brillouin, ce qui les rend performant en optoélectronique.

De façon habituelle, à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger, les variables relatives aux vecteurs d'onde s'expriment par [14]:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad \text{(I-1)}$$

Donc :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \frac{\hbar^2}{m} \quad (\text{I-2})$$

Par définition, la dérivée seconde d'une fonction nous donne l'ouverture de sa courbe.

En tenant compte que la constante de Planck \hbar est constante, et que $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ change suivant l'ouverture de chaque vallée, ceci nous ramène alors que la masse ou plutôt la masse effective est différente dans chaque vallée et est défini par :

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \quad (\text{I-3})$$

La bande de conduction présente dans son minimum une courbure très accentuée, et par définition, la masse effective des électrons est inversement proportionnelle à cette courbure, ce qui implique que la masse effective des électrons dans cet endroit est très faible, et par conséquent, la mobilité électronique élevée. Il existe aussi dans la bande de conduction, la présence de vallées secondaires en bordure de la zone de Brillouin, quatre vallées L' équivalentes dans la direction $\langle 111 \rangle$, et trois vallées de type X dans la direction $\langle 100 \rangle$. Ces vallées sont caractérisées par une courbure faible et par conséquent, par des électrons ayant une masse effective élevée et donc une faible mobilité par rapport à la vallée centrale.

La bande de valence comporte trois vallées qui se situent à des niveaux énergétiques proches. Deux sous-bandes qui se rejoignent au centre de la zone de Brillouin et qui portent le nom de bande de trous lourds et bande de trous légers ayant des masses effectives différentes, car la courbure des deux sous-bandes n'est pas la même. La troisième bande qui correspond à des états d'énergie plus faible est dite split-off.

*** Structure de bande de GaAs :**

Pour le GaAs, le maximum de la bande de valence est en $K=0$ et celle-ci est doublement dégénérée avec deux branches $E=f(K)$ confondues au centre de la zone de Brillouin (Figure I-4).

Les deux bandes décrivent la disposition de porteurs de masses effectives différentes, la masse des trous lourds est de $0.68m_0$, celle des trous légers de $0,12m_0$ où m_0 est la masse de l'électron au repos. Une troisième branche de la bande de valence est abaissée par rapport aux deux premières d'une énergie Δ , égale à $0,33$ eV

La bande de conduction présente, au centre de la zone de Brillouin ($K=0$) un minimum non dégénérée, 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.

L'arséniure de gallium étant un composé à gap direct, les transitions électriques les moins énergétiques entre la bande de valence de la bande de conduction peuvent se faire avec conservation du vecteur d'onde K (sans l'intervention des phonons) [15].

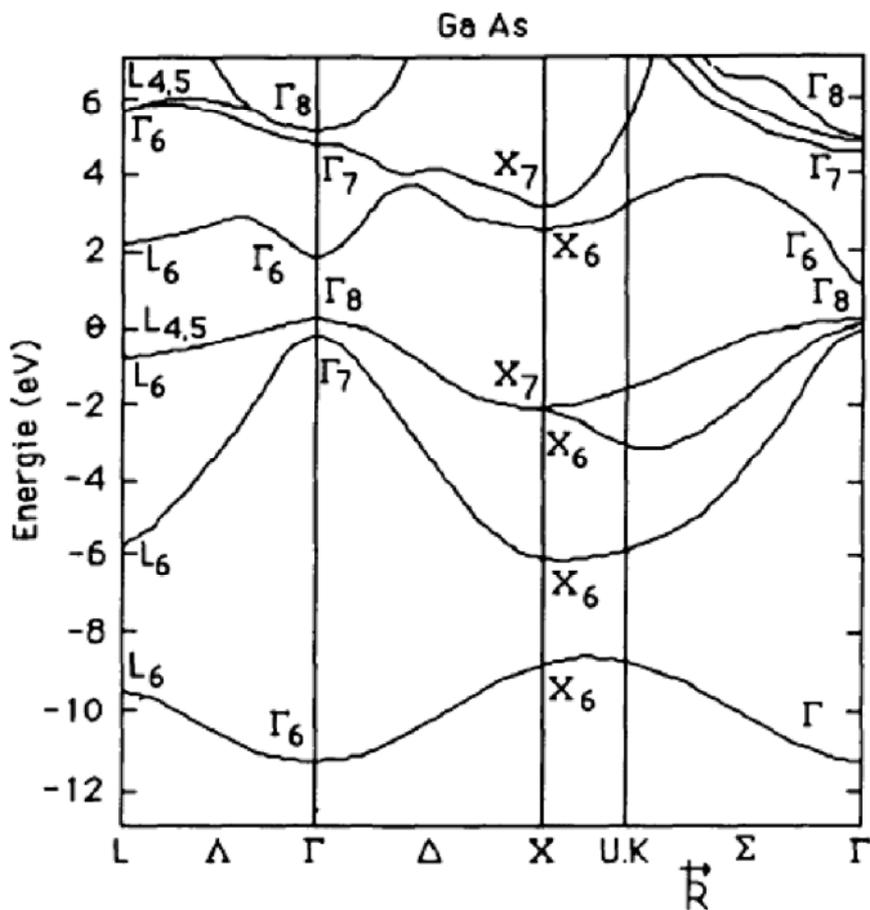


Figure I-4: Structure de bandes de GaAs (théorique).

*** Structure de bande de AlAs :**

La structure de bandes d'énergie pour le composé *AlAs* est calculée dans la phase de zinc blende (B3), en utilisant les deux approximations : la LDA et la GGA, selon les cinq lignes de haute symétrie de l'espace réciproque incluant les points W, L, Γ , X et K, pour 110 points dans la première zone de Brillouin. Le paramètre de maille utilisé pour chaque composé dans ce calcul est celui calculé à partir du programme d'optimisation géométrique dans chaque approximation. Les états *Al* (3s2 3p1) et *As* (4s2 4p3) sont traités comme étant des états de valence.

La figure 5.3 représente la structure de bande pour le composé *AlAs* au zéro absolu ($T = 0$ K). La structure de bandes obtenue en utilisant la LDA et la GGA sont très

semblables. On remarque aussi que pour ce composé, le maximum de la bande de valence se produit au point Γ et le minimum de la bande de conduction se produit au point X. En conséquence, nos composés sont caractérisés par un *gap fondamental indirect* (G - X).

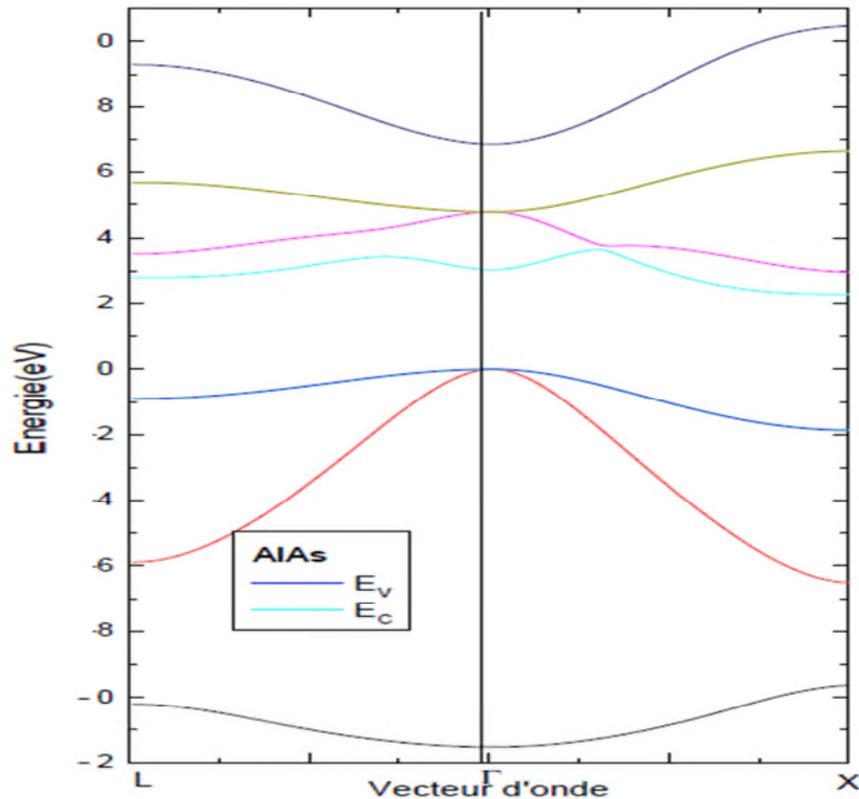


Figure I-5: Structure de bandes de AlAs (théorique).

***Influence de la température sur la structure de bande:**

La largeur de la bande interdite ou l'énergie de gap n'est pas constante, en effet, elle présente une variation avec la température. La relation qui nous donne cette variation est donnée par l'équation pseudo-empirique de Varshni [16]:

$$\varepsilon_g = \varepsilon_{g0} - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (\text{I-4})$$

Avec ϵ_{0g} est la largeur de la bande interdite à $T=0$, α et β sont des constantes propres à chaque matériaux

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des constantes α ; β et l'énergie de Gap à $T=0^\circ\text{k}$ et à $T=300^\circ\text{k}$ pour quelques semi-conducteurs [17]:

Matériaux	$\epsilon_{g\ 0^\circ}$ [ev]	α [ev/k]	β [K]	$\epsilon_{g\ 300^\circ}$ [ev]
Si	1.17	4.7310^{-4}	636	1.12
Ge	0.743	4.7710^{-4}	235	0.661
GaAs	1.521	$5.58\ 10^{-4}$	220	1.424
AlAs	2.239	$8.78\ 10^{-4}$	332	2.163
InAs	0.420	$2.5\ 10^{-4}$	75	0.360
GaN	3.28	$7.32\ 10^{-4}$	700	3.20
InN	2.01	$1.2\ 10^{-3}$	627	1.970

Tableau I-3: Paramètre de variation de la bande interdite en fonction de la température

*La saturation de vitesse

Dans certains matériaux comme GaAs et InP, les minima de ces vallées satellites et le minimum Γ 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 Γ . Leur masse effective est faible et leur mobilité élevée. S'ils gagnent de l'énergie en s'échauffant dans un champ électrique intense, ils vont monter dans la vallée Γ et pouvoir être portés à un niveau énergétique égal ou supérieur 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 diminuer de l'énergie de transfert et ont 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 $v(E)$ présentant une décroissance en champs forts) [18].

*** Gap direct – Gap indirect:**

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans la figure I.4 font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur.

Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$). Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de

grande masse effective, donc ayant une faible mobilité.

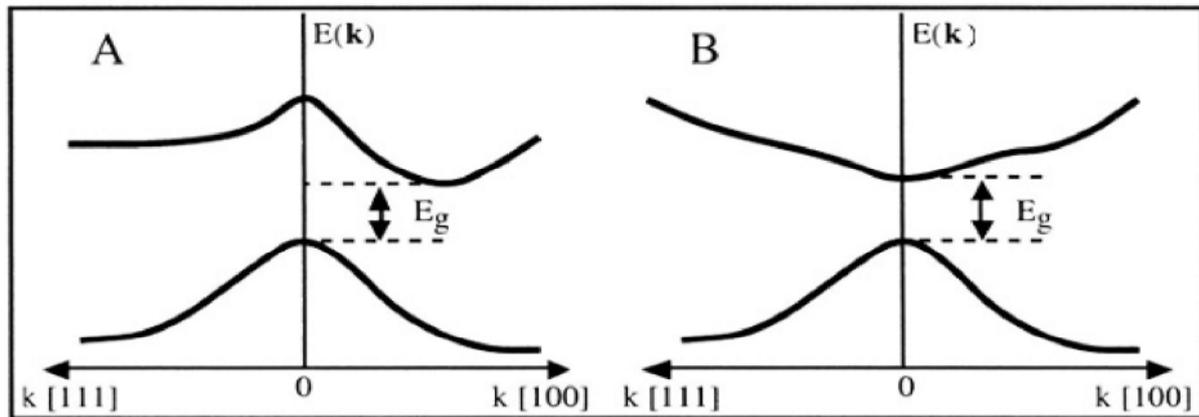


Figure I-6 : Structure de bande d'énergie du :A-gap indirect et B-gap direct [19]

*** Bandes interdites des principaux composés III-V :**

Le diagramme de la (figure I- 7) représente 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 figurent 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 GaAs ou InP. Les matériaux III-V offrent donc une grande variété de compositions permettant de modifier leurs propriétés électroniques.

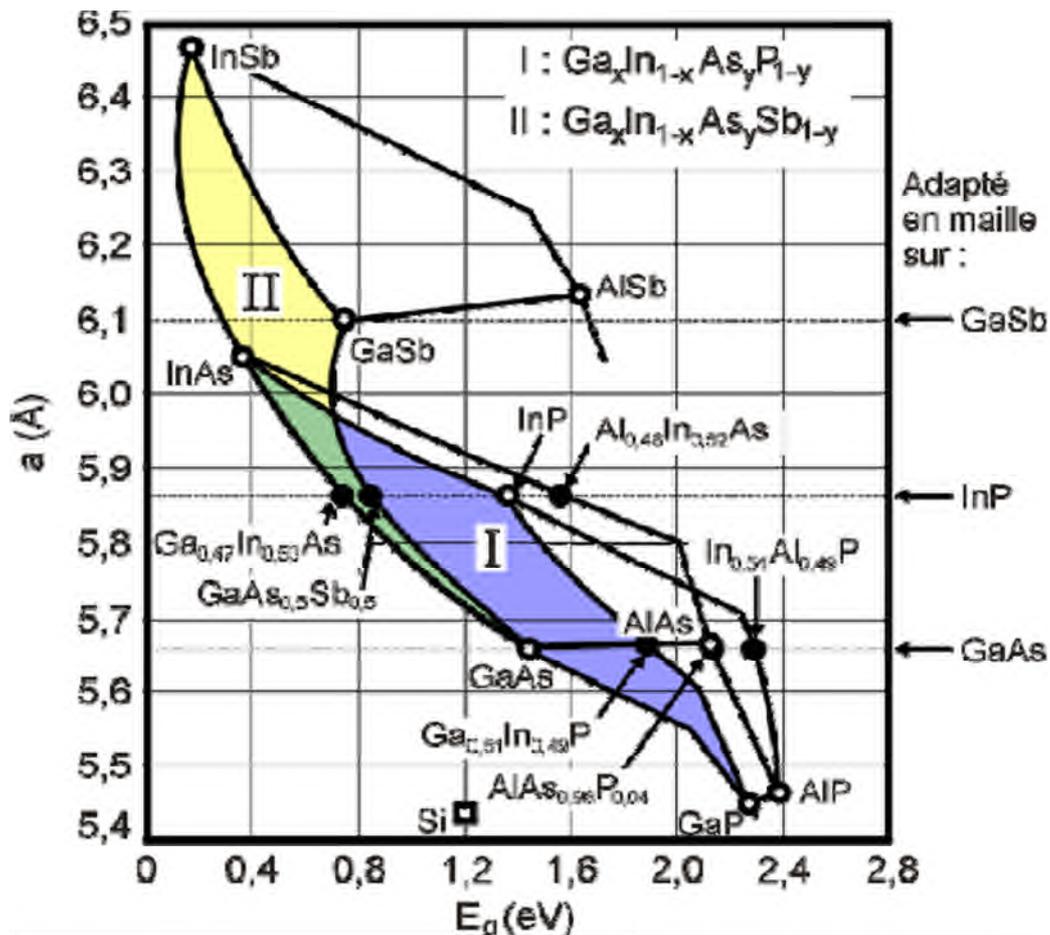


Figure I -7 : Evolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V [20].

I-4 Les avantages des semi-conducteur IIIV:

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

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

- Leur très vaste domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de 1 GHz à plus de 100 GHz.

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz [21].

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium [22].

Les composés III-V sont donc parfaitement appropriés à la réalisation de circuits hyperfréquences. On peut classer ces circuits par type :

1- Les circuits bas niveau :

- Amplification faible bruit,
- Fonction de contrôle,
- commutation, etc.

2- Les circuits de puissance : Parmi les applications évoquée par la nouvelle technologie, le domaine des télécommunications pour les composants discrets et le balayage électronique radar pour les circuits intégrés micro-ondes

3- Les circuits numériques : Pour toutes les applications qui étaient couvertes jusqu'à présent par des circuits intégrés bipolaires au silicium.

I-5 Applications industrielles et défis technologiques

Le marché des lasers à semi-conducteur (GaAs, AlAs,...) est très important. Ils jouent un rôle clé dans beaucoup d'applications, comme par exemple l'écriture ou la lecture optique a haute résolution. En effet, l'enregistrement optique requiert une réduction optimale de la longueur d'onde du faisceau utilisé car le gain en densité d'information varie.

2. Les matériaux III-V sont donc utilisés dans les technologies CD (Compact Disk) et DVD (Digital Versatile Disk), mais aussi pour les imprimantes laser, les fax ou les photocopieurs.

Autrement, le domaine des télécommunications et de l'informatique, montre un intérêt grandissant pour les semi-conducteurs composés III-V (GaAs, AlAs,...), notamment grâce à leurs fortes vitesses de commutation.

Cependant de plus en plus d'applications vont mettre en jeu des technologies à base de matériaux III-V (GaAs, AlAs,...). Le tableau I.4. Montre la feuille de route des performances des SSL-LED (éclairage à l'état solide LED« solid state lighting ») de plus en plus utilisés dans les technologies de l'éclairage. Ce tableau expose ainsi les progrès technologiques qu'ils restent à faire dans l'efficacité lumineuse, le flux / lampe, le coût d'achat ou encore l'indice de coloration. De plus, d'autres caractéristiques dont les impacts sont difficiles à évaluer quantitativement pourraient venir améliorer cette feuille de route : la réduction de taille, la robustesse et la résistance aux vibrations, la compatibilité avec des conditions environnementales extrêmes (froid et chaleur), et une efficacité accrue dans l'éclairage dirigé [23].

I-6 Conclusion :

Dans ce chapitre on a présenté les propriétés physiques des matériaux III-V, Ainsi que les structures cristallines, et les bandes d'énergies.

L'utilisation des matériaux composés apporte de nombreux avantages en termes de propriétés des matériaux. En effet, le but de leur fabrication est de profiter des bonnes propriétés de chaque matériau afin d'en former un qui sera mieux adapté à certaines applications. La combinaison de deux matériaux ou plus, permet donc d'améliorer les propriétés d'un matériau, est cela a fait l'objet de plusieurs étude et l'intérêt de plusieurs chercheurs.

Références bibliographiques

- [1] R. Castagné et all. Circuits Intégrés en arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989).
- [2] S.Laval .Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique(2002).
- [3] Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de physique, paris, (1988).
- [4] Peter Y.YU,Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).
- [5] C. Kittel .Introduction a la physique de l'état solide, Dunode (1972)
- [6] J.S.Blakemore.Semiconducting and other major properties of gallium arsenide.J.Appl.phys.53(10) .October (1982).
- [7] Bounab Sabrina . Etude des état électronique et positronique de l'alliage AlInN dans la phase Zinc-Blinde (2002).
- [8] 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).
- [9] Youla Fatima-Zohra, Modelisation de structure guide d'onde en semiconducteur III-V pour la commutation optique. Mémoire de magister Constantine (2003)
- [10] John H. Davies, The physics of low-dimensional semiconductors, Cambridg University Press, (1998).
- [11] WOLNY. M. et SELLE. D., Introduction aux composants à hétérostructures, l'onde électrique, mai-juin, vol 70, 3, 1990, pp. 59-74.
- [12]: S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- [13] : A.PHILIPPON-MARTIN, « Etude d'une nouvelle filière de composants sur technologie GaN : Conception et réalisation d'amplificateurs distribués de puissance large bande à cellule cascade en montage flip-chip et technologie MMIC », Docteur en Télécommunication, Université de Limoges, 2007.

- [14] : O.BONNAUD, « physique des Solides, des Semi conducteurs et Dispositifs », juin 2003.
- [15] John Wiley and Sons, Ltd, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, Japan, 2005
- [16] : K.P.O'DONNELL, X.CHEN, « Temperature dependence of semiconductor band gaps», Appl. Phys. Lett. 58 (25), 24 June 1991.
- [17] : R.Quay, « Analysis and simulation of high electron mobility transistors », Université de Vienne, 1969
- [18] D.M. Roessler, D.E. Swets, J. Appl. Phys. 49 (1978) 804.
- [19] Alain Ricaud, Convertisseurs photovoltaïques, 2007
- [20] J.C. Phillips, Bonds and bands in semiconductors, Academic press; San Diego, 1973
- [21] J.Zimmermann, these de doctorat d'état << Etude par la méthode Monte Carlo des phénomènes de transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaires et non stationnaire. Application à la simulation de composants submicroniques>>, université de l'île 1, (1980)
- [22] : W.T.Anderson << simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms>>, Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany (2003)
- [23] N. M. Ravindra, S. Auluck and V. K. Srivastava, Phys. Stat. Sol. (b) 93 (1979) k155.

Chapitre II

***LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE
LA DENSITE***

I-1 Introduction :

Initiée en 1926 par Thomas et Fermi [1, 2, 3, 4], la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière. C'est une méthode dite de premiers principes. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées, indépendantes des mesures expérimentales : pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Pour ce faire, elle a recours à des approximations comme par exemple l'approximation de Born-Oppenheimer. La DFT permet de traiter des systèmes de taille importante avec une bonne précision dans la mesure où elle permet une excellente prise en compte des interactions électroniques [5].

Au cours de ce chapitre, nous présenterons, dans une première partie, les fondements sur lesquels repose la DFT, en discutant des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Les différentes implémentations possibles de la DFT seront décrites. Dans une deuxième partie, nous aborderons les concepts de la méthode de calcul utilisée dans notre travail, la méthode (FP-LMTO). Le potentiel self-consistent, utilisé dans cette méthode, est basé sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II-1.1. L'Hamiltonien du système

L'Hamiltonien d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction peut se décomposer en 5 contributions.

$$H = T_e + V_{ext} + V_{int} + T_n + E_{II} \quad (2.1)$$

Dans ce qui suit, les indices minuscules se rapportent par convention aux électrons, tandis que les majuscules concernent les noyaux.

Voici la signification et la forme explicite de chacun des différents termes dans le système d'unités atomiques (Ce système d'unités est défini par $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$).

- Énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.2)$$

- énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux :

$$V_{ext} = \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (2.3)$$

- énergie d'interaction entre les électrons :

$$V_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.4)$$

- énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\frac{1}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 \quad (2.5)$$

-énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux :

$$E_{II} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.6)$$

Une première simplification peut être effectuée en adoptant l'approximation de Born-Oppenheimer qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En fait, vu le rapport des masses, il est raisonnable de négliger T_n en comparaison avec T_e de sorte que l'énergie des noyaux se réduit à l'énergie d'interaction électrostatique classique E_{II} . Dans ce contexte, les noyaux apparaissent comme des particules classiques et leur position devient un paramètre du système.

L'Hamiltonien se réduit donc à l'expression suivante (T représente désormais l'énergie cinétique des électrons).

$$H = T + V_{ext} + V_{int} + E_{II} \quad (2.7)$$

Le terme qui rend la résolution directe du problème très difficile est l'énergie de répulsion entre électrons V_{int} qui dépend des positions relatives de toutes les paires d'électrons et qui requiert la connaissance de la fonction d'onde à N corps. La DFT et l'approche Kohn-Sham permettent de reformuler le problème sous une forme pouvant être traitée en pratique.

II-1.2. L'opérateur densité

Comme son nom l'indique, la DFT réserve un rôle particulièrement important à la densité électronique, de sorte que nous allons préciser l'expression mathématique et la signification physique de cette fonction. L'équation de Schrödinger non relativiste dépendant du temps permettant de décrire un ensemble de N particules de coordonnées (On suppose que la notation r_i contient l'information sur le spin de la particule i) r_i est bien connue.

$$i\hbar \frac{d\Psi(\{r_i\}; t)}{dt} = H\Psi(\{r_i\}; t) \quad (2.8)$$

Il est essentiel de voir que la fonction d'onde $\Psi(\{r_i\}; t)$ dépend des positions de toutes les particules et donc de $3N$ variables spatiales. $|\Psi(\{r_i\}; t)|^2 dr_1 \dots dr_N$ donne la probabilité qu'à l'instant t , la particule 1 se trouve en r_1+dr_1 , que la particule 2 est située en r_2+dr_2, \dots . Insistons sur le fait que $|\Psi|^2$ ne permet pas de compter directement les particules, mais définit plutôt la probabilité que les systèmes quantique se trouvent dans un certain état. Rappelons également que le principe de symétrisation impose que la fonction d'onde d'un système d'électrons, ou de fermions en général, doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules.

La valeur moyenne d'un opérateur quelconque \hat{A} est donnée par

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.9)$$

L'opérateur densité est défini par

$$\hat{n}(r) = \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \quad (2.10)$$

Il permet de savoir si une particule se trouve en r ou pas. La densité de particules n'est rien d'autre que la valeur moyenne de cet opérateur et vaut par conséquent :

$$n(r) = \frac{\langle \Psi | \hat{n}(r) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = N \frac{\int dr_2 \dots dr_N \sum_{\sigma_1} |\Psi(r, r_2 \dots r_N)|^2}{\int dr_1 \dots dr_N |\Psi(r_1, r_2 \dots r_N)|^2} \quad (2.11)$$

Si on intègre cette fonction dans un certain volume, on obtient le nombre moyen (pas nécessairement entier) de particules qui se trouvent dans la région considérée. L'intégrale sur tout l'espace doit évidemment être égale au nombre total de particules. Ces définitions permettent une reformulation de l'expression de l'énergie du système.

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \hat{H} \cdot \rangle = \langle \hat{T} \cdot \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \int dr V_{ext}(r) n(r) + E_{II} \quad (2.12)$$

Il est facile de définir de la même manière les densités des particules de spin up $n\uparrow(r)$ et de spin down $n\downarrow(r)$. On a bien sûr la relation $n(r) = n\uparrow(r) + n\downarrow(r)$.

II-1.3. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le but de cette section est de présenter la théorie élémentaire de la DFT et d'en décrire l'extension aux aimantations scalaires. Conceptuellement, le passage aux systèmes à aimantation scalaire est facile, mais nous n'en donnerons pas ici les justifications mathématiques car, comme nous le verrons, ce n'est qu'un cas particulier de la théorie présentée dans l'annexe A. La DFT s'articule autour des deux théorèmes démontrés par Hohenberg et Kohn [6] et qui s'énoncent comme suit :

1- Dans tout système de particules en interaction placées dans un potentiel extérieur V_{ext} , ce ; potentiel V_{ext} est fixé à une constante près par la densité de particules de l'état fondamental ; $n_0(r)$.

2- Il est possible de définir une fonctionnelle universelle $E[n]$ qui permet de déduire l'énergie d'un système à partir de sa densité $n(r)$. De plus, l'énergie exacte de l'état fondamental est le minimum global de $E[n]$, et la densité qui minimise ce fonctionnel est la densité d'état fondamental $n_0(r)$.

Ces théorèmes sont vrais en général, mais en pratique, nous allons nous placer dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Remarquons que l'état fondamental est considéré à 0K, car sinon la probabilité qu'au moins un des électrons se trouve dans un état excité est non nulle et ne correspond donc plus au résultat obtenu par la minimisation de la fonctionnelle.

Les conséquences de ces théorèmes fondamentaux méritent une analyse un peu plus détaillée. D'après le premier théorème, la densité de l'état fondamental fixe le potentiel et donc l'Hamiltonien du système à une constante près. En principe, la résolution de l'équation de Schrödinger donne alors accès à toutes les fonctions d'onde (états fondamental et excités) ainsi qu'aux énergies correspondantes (Le choix de l'origine des énergies est arbitraire). Ceci entraîne que toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité de l'état fondamental.

Ce théorème ne fournit pas de méthode explicite de résolution, mais a une grande importance conceptuelle puisqu'il change radicalement notre point de vue. Il n'est plus nécessaire de connaître l'expression compliquée de la fonction d'onde poly électronique, mais toute l'information est contenue dans la densité de l'état fondamental. Beaucoup d'approches usuelles destinées à résoudre l'équation de Schrödinger ont postulé une forme approchée de la fonction d'onde poly électronique, ce qui revient à étudier un système constitué de N particules en faisant intervenir $3N$ variables spatiales. La DFT est construite autour de la densité électronique qui est une fonction scalaire définie en chaque point de l'espace, qui si on l'intègre sur un certain volume donne le nombre d'électrons dans la région de l'espace considérée. Il est important de voir que cette nouvelle description ne dépend plus que de trois variables spatiales.

Comme toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique, des grandeurs telles que l'énergie cinétique des électrons, leur énergie d'interaction, . . . peuvent être vues comme des fonctionnelles de la densité électronique. Ceci nous amène à écrire la fonctionnelle d'énergie totale basée sur l'expression (2.12).

$$E_{HK} = T[n] + E_{int}[n] + \int V_{ext}(r) n(r) dr + E_{II} \quad (2.13)$$

$$E_{HK} = F_{HK}[n] + \int V_{ext}(r) n(r) dr + E_{II} \quad (2.14)$$

Les deux premiers termes représentant la fonctionnelle d'énergie cinétique et la fonctionnelle d'énergie d'interaction inter particulaire peuvent être regroupés dans la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[n]$. Dans le cas particulier des électrons, cette fonctionnelle se compose donc de l'énergie cinétique des électrons et de leur énergie de répulsion. D'après le deuxième théorème, la minimisation de la fonctionnelle d'énergie ainsi définie est équivalente à la résolution de l'équation de Schrödinger. Pour l'instant, nous savons juste qu'une fonctionnelle $E_{HK}[n]$ existe, mais nous n'avons aucun renseignement concernant sa forme exacte. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn ont donc juste permis de voir le problème sous un autre angle, mais ne donnent pas de méthode explicite de résolution.

L'approche de Kohn et Sham va reprendre ces idées et reformuler la théorie sous une forme permettant d'envisager certaines approximations.

II-1.4. La théorie de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [7] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité d'état fondamental d'un système de particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Malheureusement, cette affirmation n'est pas démontrée en général, mais les résultats auxquels elle donne lieu sont plausibles, ce qui justifie a posteriori l'application de cette méthode que nous allons détailler ci-dessous.

Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Comme l'Hamiltonien du nouveau système est séparable, on obtient une équation de Schrödinger pour chacune des particules, ce qui constitue un problème soluble en pratique. Le potentiel effectif est une nouvelle fonctionnelle de la densité dont la forme est inconnue. Nous verrons qu'il sera nécessaire en pratique de poser une expression approchée de ce potentiel, mais la forme générale des équations que nous allons présenter dans cette section ne dépend pas de l'approximation choisie.

Une fois que la convergence est atteinte, nous pouvons disposer de toutes les informations relatives à l'état fondamental du système fictif. Le théorème de

Hohenberg-Kohn permettra de faire le lien avec les propriétés du système réel, car les densités des deux ensembles de particules sont identiques par construction. En résumé, il est possible de déterminer la densité d'état fondamental des particules auxiliaires qui donne accès à toutes les propriétés du système d'électrons en interaction.

Si les particules sont indépendantes, l'Hamiltonien peut s'écrire comme une somme d'opérateurs n'agissant que sur une particule, de sorte que nous obtenons une équation de Schrödinger pour chaque particule.

$$H_{aux}^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(r) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}^{\sigma}(r) \right] \psi_i^{\sigma}(r) = \varepsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(r) \quad (2.15)$$

$V_{eff}^{\sigma}(r)$ est le potentiel effectif local inconnu a priori agissant sur une particule fictive de spin σ située en r . Si un système de $N = N\uparrow + N\downarrow$ particules indépendantes est dans son état fondamental, chacune des N^{σ} orbitales $\psi_i^{\sigma}(r)$ correspondant aux énergies propres ε_i^{σ} les plus basses est occupée par une particule. La densité du système auxiliaire s'obtient grâce à l'expression suivante :

$$n(r) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(r)|^2 \quad (2.16)$$

L'énergie totale des particules indépendantes peut être calculée grâce à la connaissance des orbitales individuelles $\psi_i^{\sigma}(r)$ ou de la densité donnée par l'équation (2.16). En effet, l'énergie cinétique T_S des particules de Kohn-Sham peut se mettre sous la forme suivante :

$$T_S = \frac{-1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle \quad (2.17)$$

L'énergie cinétique est donnée explicitement par l'équation (2.17), mais une application des théorèmes de Hohenberg-Kohn à l'Hamiltonien H_{aux}^{σ} introduit dans l'équation (2.15) montre qu'elle peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité $T_S[n]$ inconnue a priori.

De plus, l'énergie d'interaction coulombienne classique d'une densité charge $n(r)$ avec elle-même est bien connue. Il s'agit de l'énergie d'Hartree qui peut être vue comme une fonctionnelle de la densité. Plus précisément, il s'agit d'une moyenne temporelle puisque la densité est considérée comme statique.

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.18)$$

Si on tient encore compte de l'énergie d'interaction E_{II} entre les noyaux, et du potentiel V_{ext} (supposé indépendant du spin) qui contient tous les champs extérieurs et l'interaction des particules avec les noyaux, on parvient à calculer l'énergie des particules fictives indépendantes et des noyaux. Kohn et Sham ont alors proposé d'écrire la fonctionnelle d'énergie de Hohenberg-Kohn (2.13) sous la forme suivante :

$$E_{KS} = T_S[n] + \int V_{ext}(r) n(r) dr + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n] \quad (2.19)$$

On y introduit un terme d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$. Il regroupe essentiellement toutes les grandeurs dont on ne connaît pas d'expression analytique exacte. Notons que les contributions à longue portée (énergie coulombienne) sont déjà reprises dans d'autres termes de sorte que la fonctionnelle d'échange-corrélation pourra être calculée dans le cadre d'une approximation locale.

Si on impose que l'énergie du système réel est identique à celle du système fictif, en écrivant $E_{HK}[n] = E_{KS}$, on trouve la condition suivante :

$$E_{XC}[n] = F_{HK} - (T_S[N] + E_{Hartree}[n]) \quad (2.20)$$

$$= T[N] - T_S[N] + E_{int}[n] - E_{Hartree}[n] \quad (2.21)$$

Comme les seconds membres sont des fonctionnelles de la densité, $E_{xc}[n]$ doit également en être une. Il s'agit en fait d'une grandeur qui traduit les différences d'énergie cinétique et d'interaction entre le système réel et le système fictif.

On définit également le potentiel d'échange-corrélation comme étant la dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[n]$ par rapport à la densité :

$$V_{xc}^\sigma[n] = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(r,\sigma)} \quad (2.22)$$

En minimisant sous contrainte l'énergie E_{KS} par rapport aux fonctions d'onde mono électroniques, on obtient une condition sur les potentiels permettant d'écrire l'équation de Schrödinger pour chaque particule. Si on y ajoute l'équation (2.16), on obtient les équations de Kohn-Sham qui doivent être résolues de manière self-consistante.

$$\begin{cases} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma(r) \right] \psi_i^\sigma(r) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(r) \\ V_{KS}^\sigma = V_{ext}(r) + V_{Hartree} + V_{xc}^\sigma \\ n(r) = \sum_\sigma n(r, \sigma) = \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(r)|^2 \end{cases} \quad (2.23)$$

On constate que les différents potentiels (voir plus loin pour le cas de $V_{xc}^\sigma[n]$) sont déterminés par la densité $n(r)$, ce qui signifierait qu'il faut connaître la réponse avant de pouvoir formuler la question. En fait, il est possible de résoudre cet ensemble d'équations numériquement de façon self-consistante, c'est-à-dire itérative. On utilise la densité de sortie pour construire le potentiel de l'étape suivante et on arrête le processus lorsque les changements sont inférieurs à une certaine tolérance. Remarquons qu'il n'est généralement pas possible de déduire les énergies des transitions électroniques à partir des énergies propres ε_i^σ des particules fictives. Toute l'information du système est contenue dans la densité d'état fondamental que nous pouvons calculer, mais les théories actuelles ne permettent pas de déterminer exactement les propriétés faisant appel à des états excités, comme par exemple le gap électronique. Insistons finalement qu'à ce stade-ci, nous ne sommes pas encore capables de minimiser la fonctionnelle d'énergie ou, ce qui est équivalent, de résoudre le système d'équations de Kohn-Sham puisque l'expression mathématique du terme d'échange corrélation est inconnue.

II-1.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : **L'effet d'échange**, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron.

L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Φ .

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

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

L'approche de Kohn-Sham a permis de séparer les contributions à longue portée d'origine coulombienne des autres effets. Il est donc raisonnable d'espérer pouvoir écrire $E_{xc}[n]$ comme une fonctionnelle (quasi-)locale de la densité et introduire une énergie par électron $\varepsilon_{xc}([n], r)$ définie par :

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) dr \quad (2.24)$$

Cette fonctionnelle est qualifiée de locale, parce que l'énergie par particule $\varepsilon_{xc}([n], r)$ ne dépend que de la densité dans un voisinage de r , ce qui permettra d'appliquer diverses approximations.

Une interprétation physique donnée dans les Réfs [8, 9] montre que l'énergie d'échange corrélation est essentiellement une énergie coulombienne qui ne distingue pas les particules de spins différents, de sorte que seule la densité totale intervient dans l'intégrale. L'information sur les spins est incorporée dans $\varepsilon_{xc}([n], r)$.

II-1.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation *LDA*) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange- corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (2.25)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (*LSDA : Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (2.26)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.27)$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [10], Ceperly et Alder [11], Perdew et Zunger [12], Kohn et Sham [7], Hedin et Lundqvist [13] et Perdew et Wang [14].

II-1. 5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (**GGA, generalized Gradient Approximations**), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (2.28)$$

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [15], et Perdew et al. (1996) [16]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [17] et Perdew [18].

II-1.6. La self-consistance dans les calculs de la DFT.

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie est vibrationnelle. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation 2.16 et la densité de charge de l'itération ($i+1$) se met sous la forme ;

$$n_{ent}^{i+1} = (1-\alpha) n_{out}^{i+1} + \alpha n_{out}^i \quad (2.29)$$

α : est un paramètre.

Plusieurs techniques de calcul ont été mise en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [17], figure 2.1.

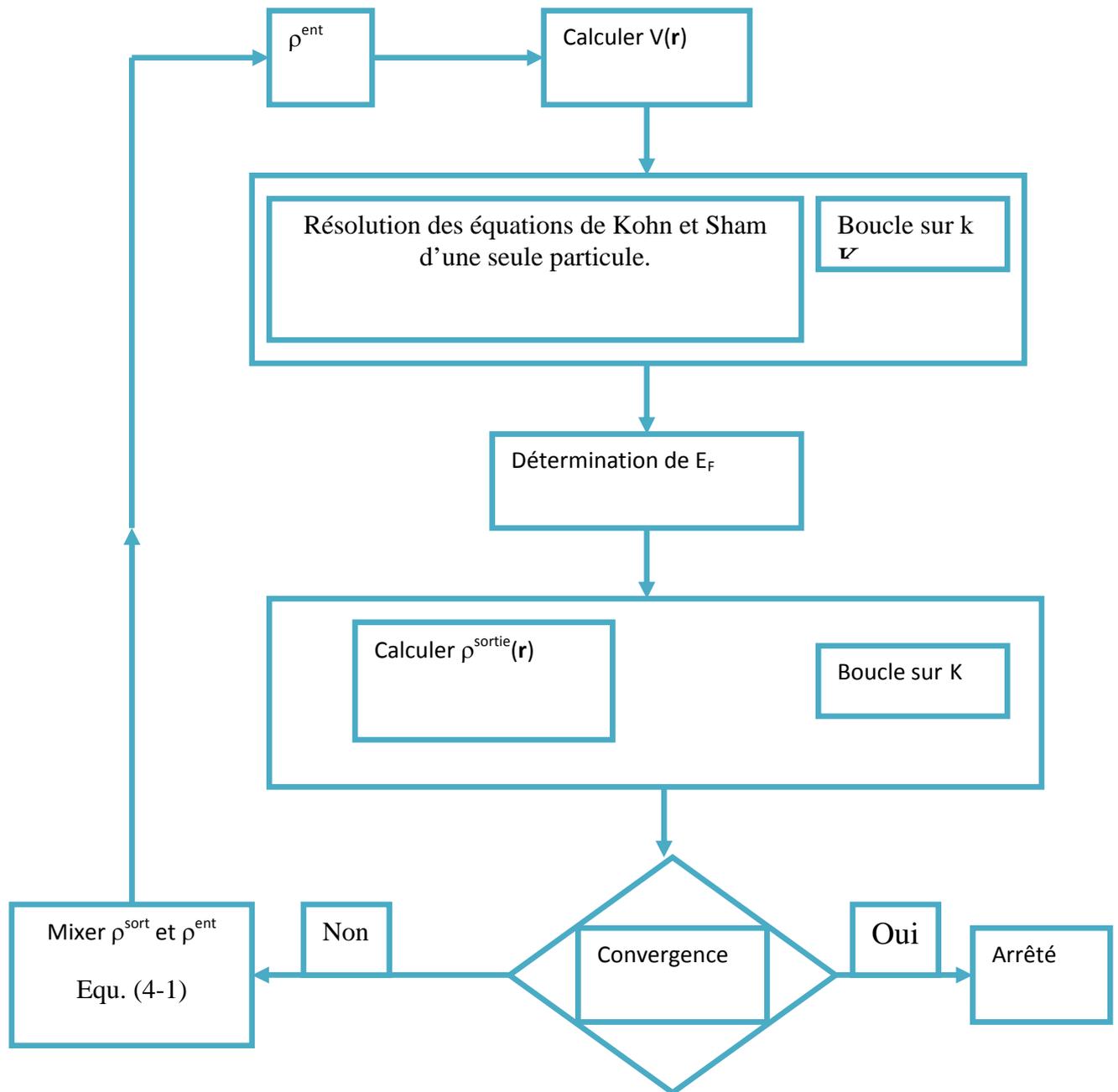


Figure II.1 : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de la densité.

II-1.7. La méthode du cristal virtuel (VCA) :

Dans l'approximation du cristal virtuel (VCA), on considère que les distorsions sont suffisamment faibles (théorie de perturbation du premier ordre), ces distorsions sont dues à la différence entre les potentiels intrinsèques des constituants et les paramètres du matériau. Pour préserver la structure de bande du cristal parfait, ce qui permet de définir une nouvelle constante de réseau et un nouveau potentiel cristallin moyen. Ce modèle prévoit une variation linéaire des principaux paramètres dans l'alliage. En particulier, le potentiel cristallin est défini par interpolation linéaire entre ceux des composants qui constituent le cristal.

$$V_{alloy}(r) = V_{VCA}(r) + V_{dis}(r) \quad (2.30)$$

Où $V_{VCA}(r)$ est le potentiel du cristal virtuel et $V_{dis}(r)$ est le potentiel de désordre.

II.2-Introduction à la méthode FP-LMTO :

II-2.1- Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [6] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation

est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [19] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

II-2.2- Instruction de base :

On suppose que l'espace cristallin soit divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(r) \quad (2.31)$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (2.32)$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \psi_{k\lambda} = 0 \quad (2.33)$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (2.34)$$

et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{Lk\tau}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{Lk\tau}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (2.35)$$

II-2.3- Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz : $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = k_v^2$.

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont

été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau < S_\tau \quad (2.36)$$

$$\text{Et} \quad \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau > S_\tau \quad (2.37)$$

où $\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II-2.3.a- Sphères Muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de Bloch de ces ondes partielles :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) \quad (2.38)$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = - \sum_L J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L\tau} S_{L\tau}^k(k) \quad (2.39)$$

pour que les constantes de la structure $S_{L\tau}^k(k)$ se stabilisent et la valeur de

$\gamma_{L\tau} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)}$ alors, la relation (2.38) devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad (2.40)$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que $J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$, où $\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_{ν} et $\dot{\phi}_{\nu}$ avec la Condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L \Phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad (2.41)$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad (2.42)$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad (2.43)$$

$$\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad (2.44)$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} \dot{H}_{lk\tau} \right\} \quad (2.45)$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (2.46)$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} \dot{J}_{lk\tau} \right\} \quad (2.47)$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{\nu lk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (2.48)$$

avec $W_{f,g} = S^2(f'g - fg')$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{lk\tau}$. Les propriétés d'ortho normalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{vlk\tau} \phi_{vlk\tau} \right\} = 1 \quad (2.49)$$

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}(r_\tau) \phi_{vlk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (2.50)$$

II-2.4- Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- La base peut être plus petite
- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

II-2.4.1- Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [20,21] peut être prise de la figure 3.1. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une

décroissance exponentielle proportionnelle à (e^{-ikr}) , spécifiée par le paramètre d'énergie négatif

$$\epsilon = -k^2.$$

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r=0$. Une fois multiplier par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le

gaussien $e^{(-r^2/R_{sm}^2)}$ est négligeable, c'est à dire pour $r > 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r=0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

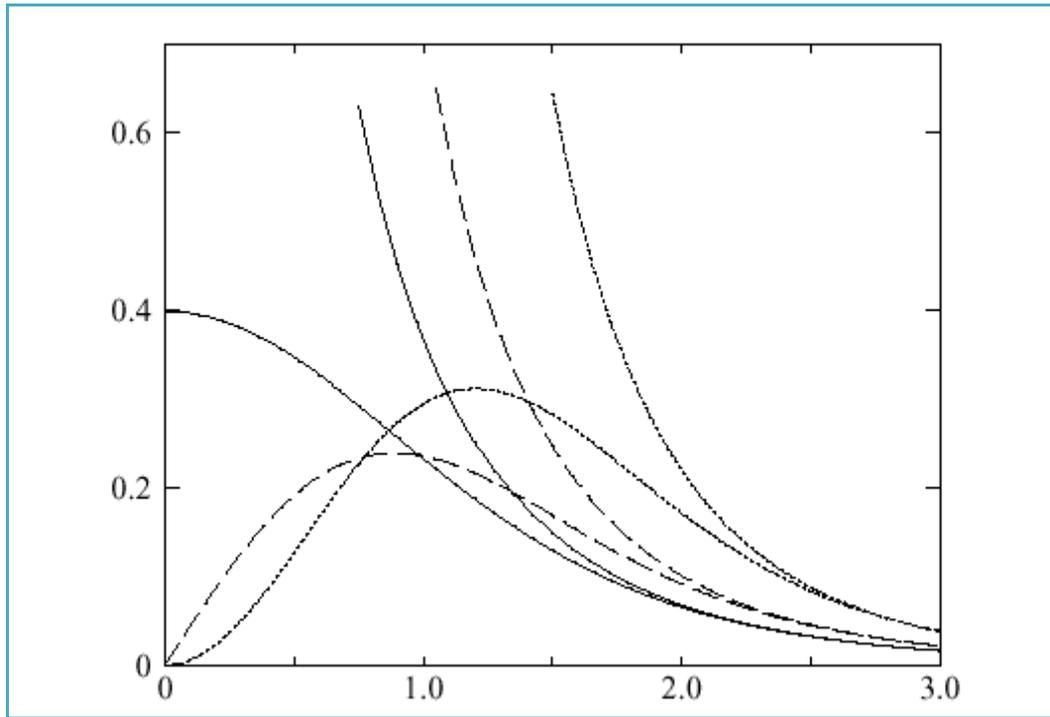


Figure II.2 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

II-2.4.2- Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante.

La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(r)=e^{-kr}/r$ où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r=|r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta+\varepsilon) h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (2.51)$$

où $\varepsilon=-k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta+\varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r=0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ est la réponse de l'opérateur $\Delta+\varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour

changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta+\varepsilon) h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (2.52)$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r)=C \exp(r^2/R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe, avec un lissage plus important, et se comporte comme une constante r^l pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base de l'état s , p , d etc. Ceux ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r)=r^l Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2-y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x , y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla) h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta+\varepsilon)H_L=-4\pi G_L(r)=-4\pi y_L(-\nabla) g_0(r) \quad (2.53)$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [22].

II-2.4.3- Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est

illustré dans la figure (3.2), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome s p peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit. Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (2.54)$$

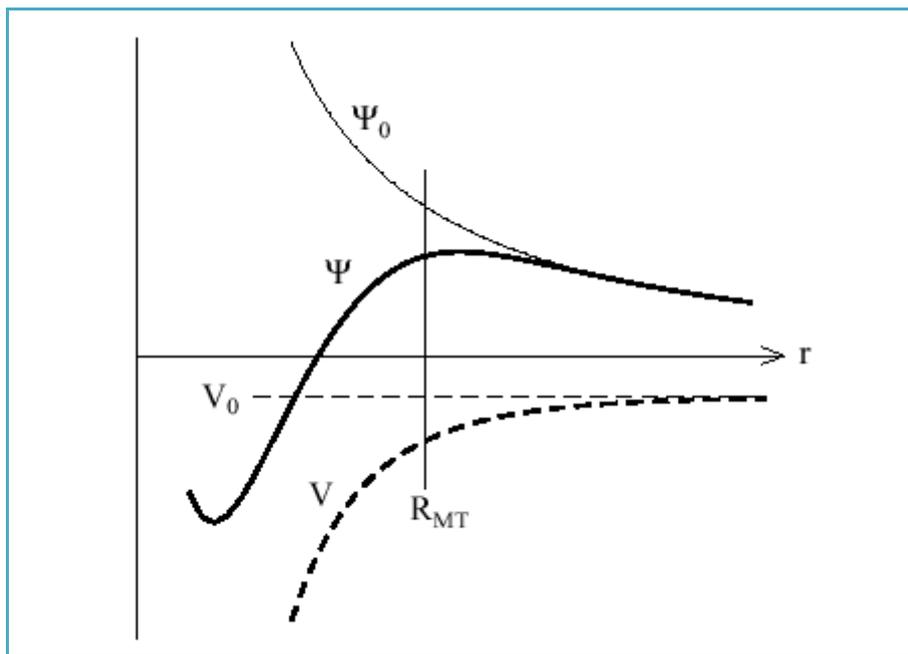


Figure II.3 : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 Bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 Bohr. En dehors de la

sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 Bohr.

Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 Bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II-2.5- Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [23], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour ressembler à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [22] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement

basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II-2.6- Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) :

Les matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{Lk\tau Lk}^K = H_{Lk\tau Lk}^{KMT} + H_{Lk\tau Lk}^{KNMT} + k^2 O_{Lk\tau Lk}^{KINT} + V_{Lk\tau Lk}^{KINT} \quad (2.55)$$

$$O_{Lk\tau Lk}^K = O_{Lk\tau Lk}^{KMT} + O_{Lk\tau Lk}^{KINT} \quad (2.56)$$

où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie MT des matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{Lk\tau Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{Lk\tau}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (2.57)$$

$$O_{Lk\tau Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{Lk\tau}^k \parallel \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (2.58)$$

II-2.7- La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire :

$$\rho_{\tau}(\vec{r}_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(\vec{r}_{\tau}) Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(\vec{r}_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(\vec{r}_{\tau}) + \delta \rho_{\tau}(\vec{r}_{\tau}) \quad (2.59)$$

alors

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(\vec{r}_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta \rho_{\tau}(\vec{r}_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta \rho_{\tau}(\vec{r}_{\tau})]^2 \quad (2.60)$$

Où

$$[\delta \rho_{\tau}(\vec{r}_{\tau})]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(\vec{r}_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(\vec{r}_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (2.61)$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{\tau}^{xc}(\vec{r}_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(\vec{r}_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (2.62)$$

en utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad \eta^{xc} = \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho} \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3 V^{xc}}{d^3 \rho} \quad (2.63)$$

II-2.8- Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation (3.4) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à

l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) \quad (2.64)$$

et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad (2.65)$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients vibrationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est à dire

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (2.66)$$

II-2.9- Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_\tau(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_\tau) i^{L''} Y_{L''} \left(\hat{\mathbf{r}}_\tau \right) \quad (2.67)$$

de la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'kLk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients vibrationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'kLk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (2.68)$$

puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{lmk}^{(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m_1 m_1}^{l*}(\gamma) \tilde{T}_{l m_1 k l m_2 k}^{\tilde{g}^{-1}(i)} U_{m_2 m_2}^l(\gamma) \quad (2.69)$$

II-2.10- Harmoniques sphériques :

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (2.70)$$

qui est ortho normalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (2.71)$$

et P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (2.72)$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (2.73)$$

sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que $m-m'$ et $l''=|l-l'|$, $|l-l'|+2, \dots, l+l'$. Les relations suivantes sont valables :

$$C_{l'ml}^{l''m} = C_{l''m-lm}^{l'm} = (-1)^{m-l''} C_{l'ml}^{l''m-l} \quad (2.74)$$

II-2.11- Augmentation LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphériques sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes. Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide » $H_L(\mathbf{r}) = h(k \mathbf{r}) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (3.3).

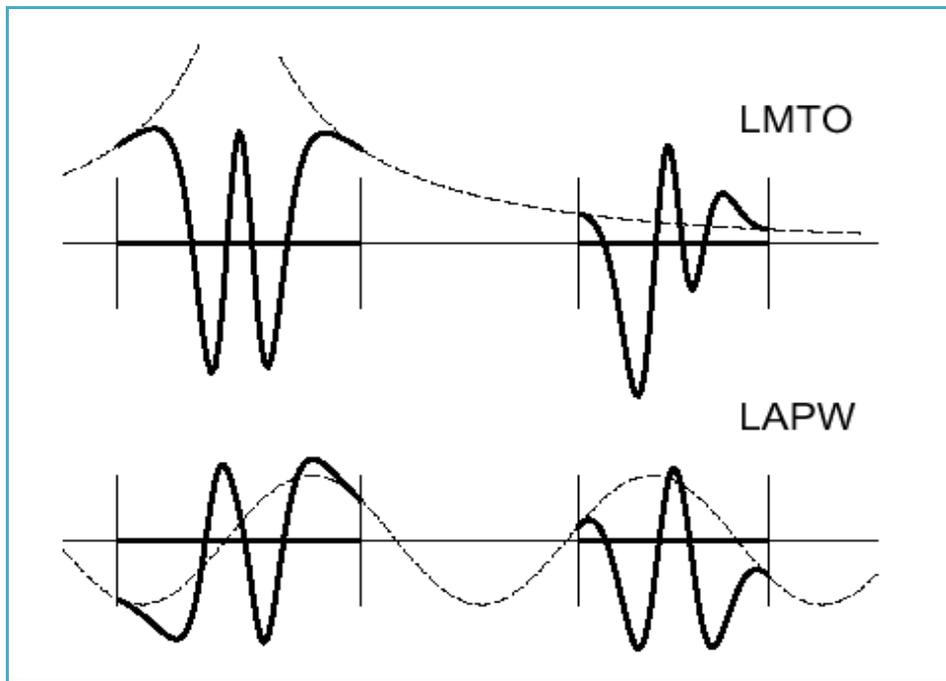


Figure II-4 : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

II-2.12- Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devrait être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une

formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqué.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

Conclusion:

Nous pouvons dire que lors de cette étude, grâce à une méthode de calcul qui est la DFT, nous avons pu déterminer un ensemble de conclusions intéressantes.

Références bibliographiques

- [1] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [2] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [3] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [4] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **7**, 342 (1928).
- [5] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [6] P Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864, 1964.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133, 1965.
- [8] P. Ghosez. First-principles Study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate. PhD thesis, Université Catholique de Louvain, 1997.
- [9] R. M. Martin. *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [10] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [11] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [13] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [15] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [16] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [18] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [19] K. B. Wong, M. Jaros, M. A. Gell, D. Ninno, *J. Phys C* **19**, 53 (1986).
- [20] R. A. Morrow and K. R. Brownstein, *Phys. Rev. B* **30**, 678 (1984).
- [21] S. R. White, G. E. Margues, and L. J. Sham, *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 544 (1982)
- [22] Q. C. Zhu and H. Kroemer, *Phys. Rev. B* **27**, 3519 (1983).
- [23] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1988)

Chapitre III

Résultat & discussion

III-1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qu'on a obtenu et la discussion sur les propriétés structurales, électroniques de deux alliages GaAs et AlAs. En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k.

III-2 Détail de calcul :

Les calculs sont fait en utilisant le code WIEN2k [1] basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) comme nous somme expliquées dans le chapitre précédent. Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) proposée par Teter et Pade [2].

Dans ce travail les ondes sont limitées à $R_{mt} \times k_{max} = 9$ (ou R_{mt} est le plus petit rayon des sphères MT et k_{max} est le maximum du vecteur d'onde K). La configuration électronique de chaque élément étudié est :

Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$) Al ($2s^2 3p^1$) et As ($4s^2 4p^3$).

Il est important de noter que dans tous les calculs ab-initio, le choix de certains paramètres est crucial pour l'obtenions de fiables résultats. Ainsi dans nos calculs le rayon de coupure ($R_{mt} \times k_{max}$) et le nombre de points spéciaux (Nkpt) utilisés pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin ont été choisis après des tests de convergence. Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $R_{mt} \times k_{max}$ et le nombre de points spéciaux (Nkpt). Nous avons trouvé que l'énergie totale converge à partir de $R_{mt} \times k_{max} = 10^{-4}$ et de 72 et 84 points pour les structures NaCl et Wurtzite respectivement dans la zone irréductible de Brillouin.

III-2-1 Les propriétés structurales :

Les propriétés de l'état fondamental de nos matériaux sont obtenues en utilisant un calcul scalaire relativiste basé sur la méthode FP-LMTO, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par la LDA, ce choix est motivé par un souci d'enrichissement de la base de données existante.

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [3] qui est donnée par l'expression suivante :

$$V = V_0 (1 + B'P/B)^{1/B'} \quad \text{(III-1)}$$

Où V_0 est le volume à l'état fondamental. Le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale $E_{\text{tot}}(a)$, et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$E(V) = E(V_0) + B_0/B_0' + (B_0' - 1)[V(V_0/V)^{B_0'}] + B_0/B_0'(V - V_0) \quad \text{(III-2)}$$

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

$$B' = V (\delta^2 E / \delta V^2) \quad \text{(III-3)}$$

Les figures (III-1) et (III-2) montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés GaAs et AlAs, respectivement. Les grandeurs structurales à l'équilibre à savoir le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') calculées à l'aide de l'approximation LDA sont données dans les tableaux (III-1) et (III-2).

D'après les résultats dans les tableaux (III-1) et (III-2), on constate qu'ils sont en bon accord avec les données disponibles pour les deux composés.

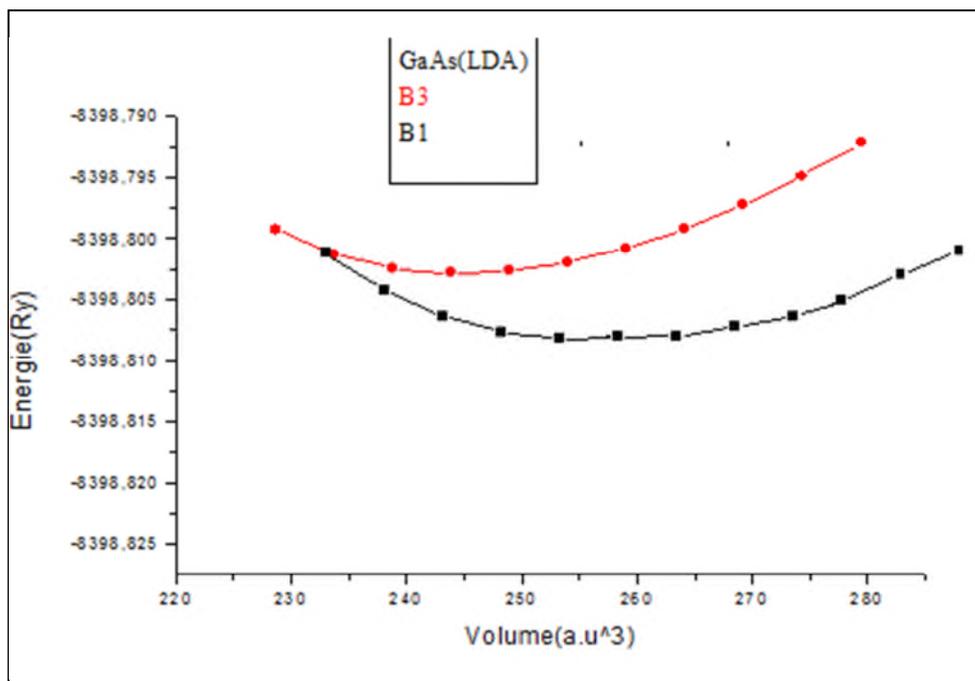


Figure III-1 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé GaAs utilisant l'approximation LDA

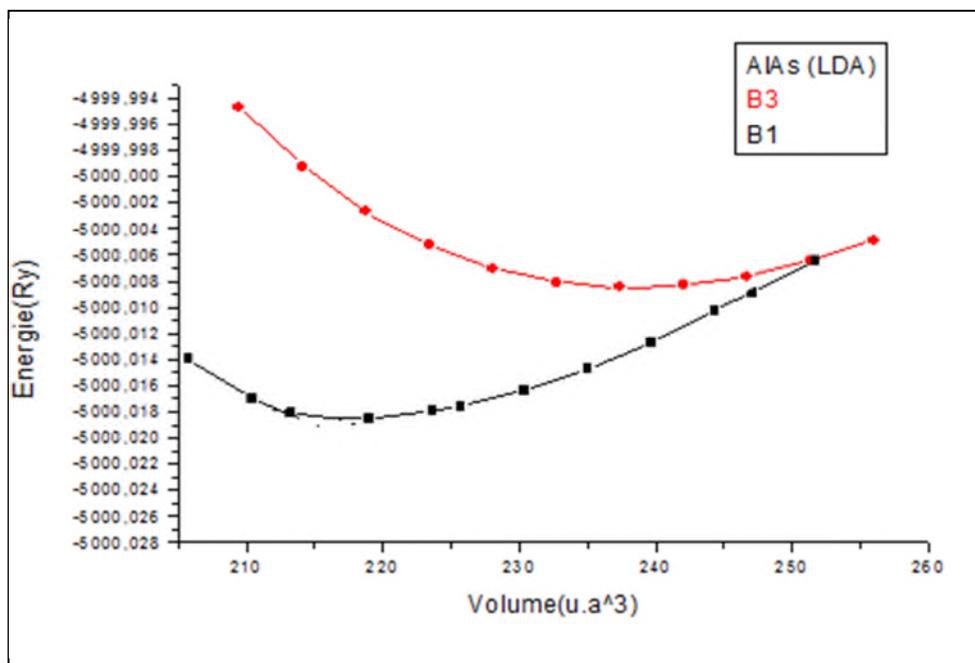


Figure III-2 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé AlAs utilisant l'approximation LDA

GaAs			
	a_0	B (GPa)	B'
<u>Zinc Blende</u>			
Calc. [4]	5.64	74.7	4.71
	5.59	72.5	4.56
Nos Calc	5.49	70.15	5.71
Exp. [4]	5.65	60.4	4.8
<u>Rocksalt</u>			
Calc. [4]	5.31	69.95	4.77
	5.28		
Nos Calc	5.13	84.12	5.04
Exp. [4]	5.32	73.54	4.05

Tableau III-1 : les paramètres du réseau a, module de rigidité B et sa dérivée B' de GaAs dans la phase Zinc Blende et Rocksalt

AlAs			
	a_0	B (GPa)	B'
<u>Zinc Blende</u>			
Calc. [5]	5.64	76.66	4.16
	5.63	76.41	3.80
Nos Calc	5.50	72.5	5.71
Exp. [5]	5.66	76.9	4.01
<u>Rocksalt</u>			
Calc. [5]	5.21	91.63	4.19
	5.24	96.60	4.21
Nos Calc	5.08	92.5	4.32
Exp. [5]	5.16	95.4	4.21

Tableau III-2 : les paramètres du réseau a, module de rigidité B et sa dérivée B' de AlAs dans la phase Zinc Blende et Rocksalt

En ce qui le composé GaAs, le paramètre du réseau a été trouvé égal à 5.6534 Å et 5.32 Å dans les structures Zinc Blende et Rocksalt respectivement, et le paramètre de maille du composé AlAs a été égal à 5.6605Å et 5.167Å dans les structures Zinc blende et Rocksalt respectivement.

On observe que les résultats sont proches dans les deux semi-conducteurs.

III-3 Détail de calcul :

Les calculs ont été effectués avec le logiciel **MStudio Mindlab 5.0** pour les applications scientifiques et industrielles, ce logiciel décrit les fonctions de base, dans lequel l'espace est divisé en deux régions qui ne se chevauchent pas : des sphères atomiques (MT) entourant les sites atomiques et la région interstitielle (IR), situé entre les sphères, utilise une base plus complète que d'autre programme conçu pour le même objectif. Dans les régions IR, les fonctions de base sont représentées par des séries de Fourier. L'intérieur de la sphère MT, les fonctions de base sont développées dans des combinaisons de fonction harmoniques sphériques conduisant à une meilleure précision des valeurs propres.

Ce moyen permet de calculer la structure électronique des solides cristallins, il est conçu pour réaliser la structure de band électronique, densité d'états, les opérations du groupe cristal, l'énergie totale d'un cristal des forces. Le processus est basé sur la théorie de la fonction de la densité DFT [6]. Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA [7]. Les fonctions de bases, les densités électroniques et potentielles sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères muffin-tin, et en ondes planes dans la région interstitielles.

Dans ce chapitre, nous allons analyser les résultats obtenus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, appliquée aux GaAs et AlAs. Les calculs entrepris nous ont permis d'évaluer les différentes propriétés des binaires et de les comparer aux résultats expérimentaux disponibles.

En premier lieu, on a déterminé l'énergie de cut-off E_C pour assurer la convergence de l'énergie totale et les paramètres constitutifs de la méthode, afin d'obtenir les données structurales de binaire étudiées dans les deux phases Zinc blende (B3) et NaCl (B1) en ajustant l'Energie totale en fonction du volume V , pour la détermination de l'état fondamental.

Ces paramètres sont calculés après avoir effectué le filtrage en utilisant l'équation de Murnaghan donnée par l'équation (III-1).

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(a)$, et le module de compressibilité B est déterminé par l'application de la formule (III-2) figurant à la partie III-A

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par l'équation (III-3) transcrite dans la même partie.

III-3-1 Les propriétés structurales :

Nous avons présenté une optimisation structurale détaillée en minimisant l'énergie totale. L'optimisation structurale pour les deux binaires GaAs et AlAs s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , on doit connaître pour chacun d'entre eux les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre a_0 , le module de compression B et sa dérivée par rapport à la pression B' à partir d'un seul paramètre du réseau "a" pour la structure zinc blende, qui se cristallisent dans le groupe d'espace (F43m) où la base de la maille primitive contient deux atomes ; l'un dans la position (0,0,0), et dans la position (1/4,1/4,1/4).

Les vecteurs fondamentales sont données par leur composantes : $\vec{a} = (0,1/2,1/2) a$; $\vec{b} = (1/2,0,1/2) b$; $\vec{c} = (1/2,1/2,0) c$.

L'hybridation des orbitales atomiques dans la structure zinc blende est de type sp^3 où la coordination est tétraédrique.

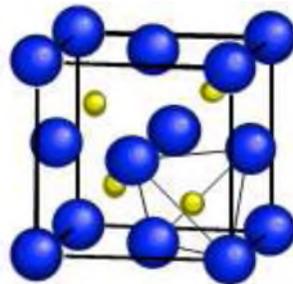


Figure III-3 : Structure cristalline zinc blende, les cercles bleus sont occupé par un type d'atome et les cercles jaunes par un autre. Les liaisons tétraédriques entre premiers voisins sont représentées (Figure extraite de la référence [8]).

III-3-1-1 Arséniure du gallium « GaAs » :

Nous avons utilisé une énergie de cutoff $E_c = 53.31612$ pour la LDA, l'énergie totale a été calculée d'une façon auto cohérente, le rayon de la sphère MT(RMT) et le nombre des ondes planes utilisées (PW) sont donnés dans le tableau (III-5).

	Zinc blende	NaCl
	LDA	LDA
PW	5064	5064
RMT (a.u)		
Ga	2.266	2.133
As	2.359	2.220
Cutoff (Ry)	99.6188	112.49
k-points	22	66

Tableau III-3 : paramètres constitutifs de GaAs utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO ($1 \text{ a.u} = 0.529177\text{\AA}$ et $1 \text{ Ry} = 13.605814\text{ev}$) dans les deux structures

A parais de l'ajustement de courbes de la figure (III-6) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan, nous avons calculé le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée première. Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux, ils sont comparés avec d'autres calculs ab-initio.

A titre de comparaison, nos résultats des calculs obtenus pour la paramètre de maille par la LDA sont en concordance avec les valeurs expérimentales, tandis que la LDA sur estime par rapport à a_{exp} .

Les valeurs du module de compressibilité trouvée par la LDA est sous estimée comparativement à d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

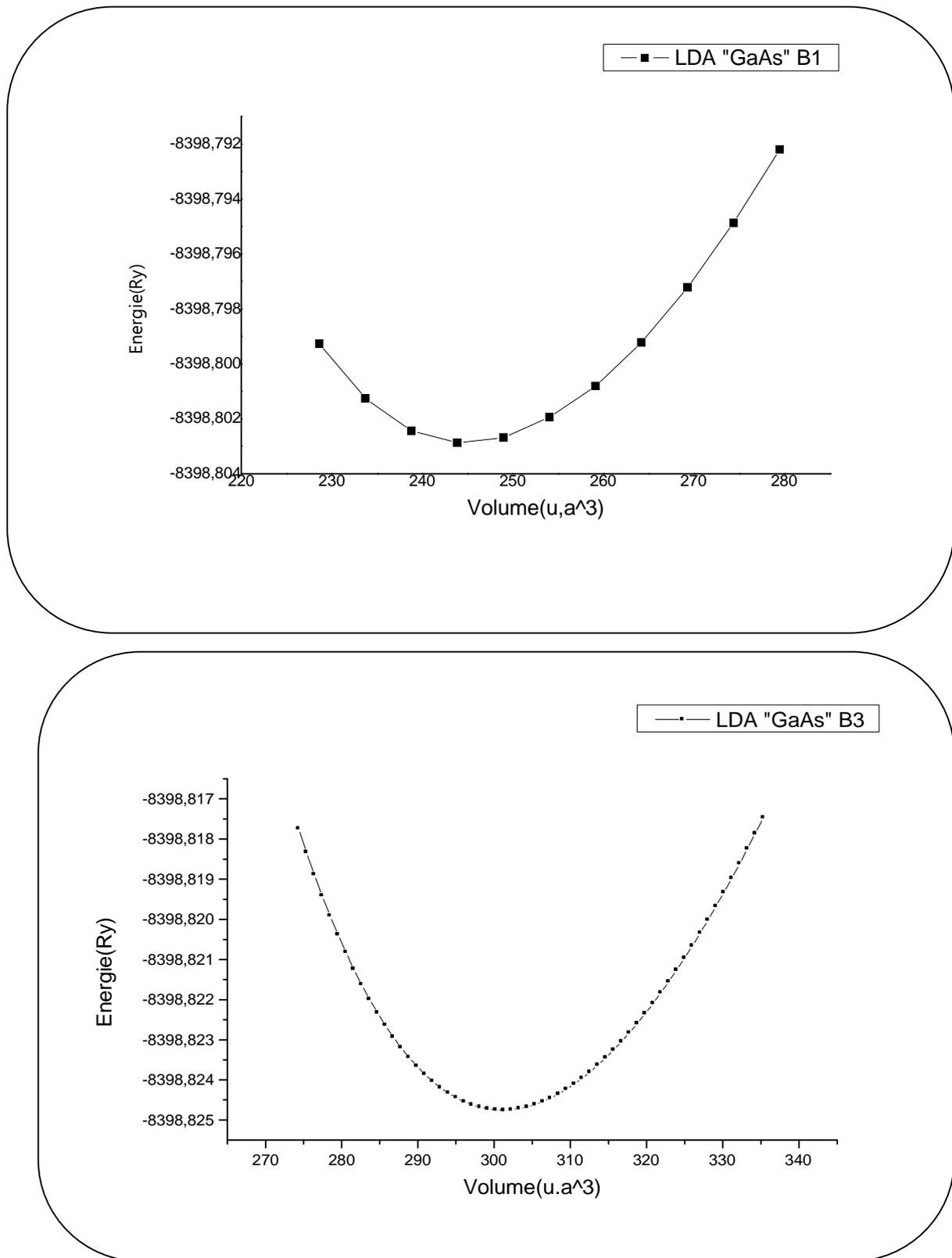


Figure III-4 : montre les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé GaAs en utilisant la LDA dans deux structures B1 et B3.

*** Stabilité structurale :**

La phase la plus stable à une énergie et à une température données, est associée à l'énergie libre de Gibbs la plus faible, définie par $G = U + PV - TS$ où U , P , V , T et S présentent respectivement l'énergie interne, la pression, le volume, la température et l'entropie du système. Pour les matériaux semi-conducteurs, la transition de phase structurale provoquée par un changement de pression demeure peu affectée par la température, du moins à la température ambiante. Il en résulte que, la contribution de l'entropie ($-TS$) à l'énergie libre de Gibbs est généralement négligée, ce qui est équivalent à considérer la température nulle. Il est alors possible de minimiser l'énergie libre de Gibbs, qui correspond à l'enthalpie $H = U + PV$ du système en vue de prédire une éventuelle transition structurale.

Les phases I et II entre lesquelles la transition est susceptible de se produire, possèdent des enthalpies de valeur égale aux points $E_I(V_I)$ et $E_{II}(V_{II})$ correspondant aux points de contact de la tangente correspond à la pression de coexistence (ou d'équilibre), pression à laquelle la transition structurale se produit telle que :

$$P_T(I/II) = - (E_{II} - E_I) / (V_{II} - V_I)$$

III-3-1-2 Arséniure de aluminium « AlAs » :

Pour résoudre l'équation d'état dans les différentes phases structurales ; nous avons utilisé des rayons RMT constants et propres à chaque type d'atome. Les valeurs des rayons muff-tin RMT et le nombre des ondes planes utilisées (PW) pour les différentes structures (B1 et B3) sont représentés dans le tableau (III-4).

	Zinc blende	NaCl
	LDA	LDA
PW	2974	3942
RMT (a.u)		
Al	2.430	2.392
As	2.512	2.489
Cutoff (Ry)	100	100.6219
k-points	66	66

Tableau III-4 : paramètres constitutifs de AIs utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.

A titre de comparaison, nos résultats des calculs obtenus pour la paramètre de maille par la LDA sont en concordance avec les valeurs expérimentales, tandis que la LDA sur estime par rapport à a_{exp} .

Les valeurs du module de compressibilité trouvée par la LDA est sous estimée comparativement à d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

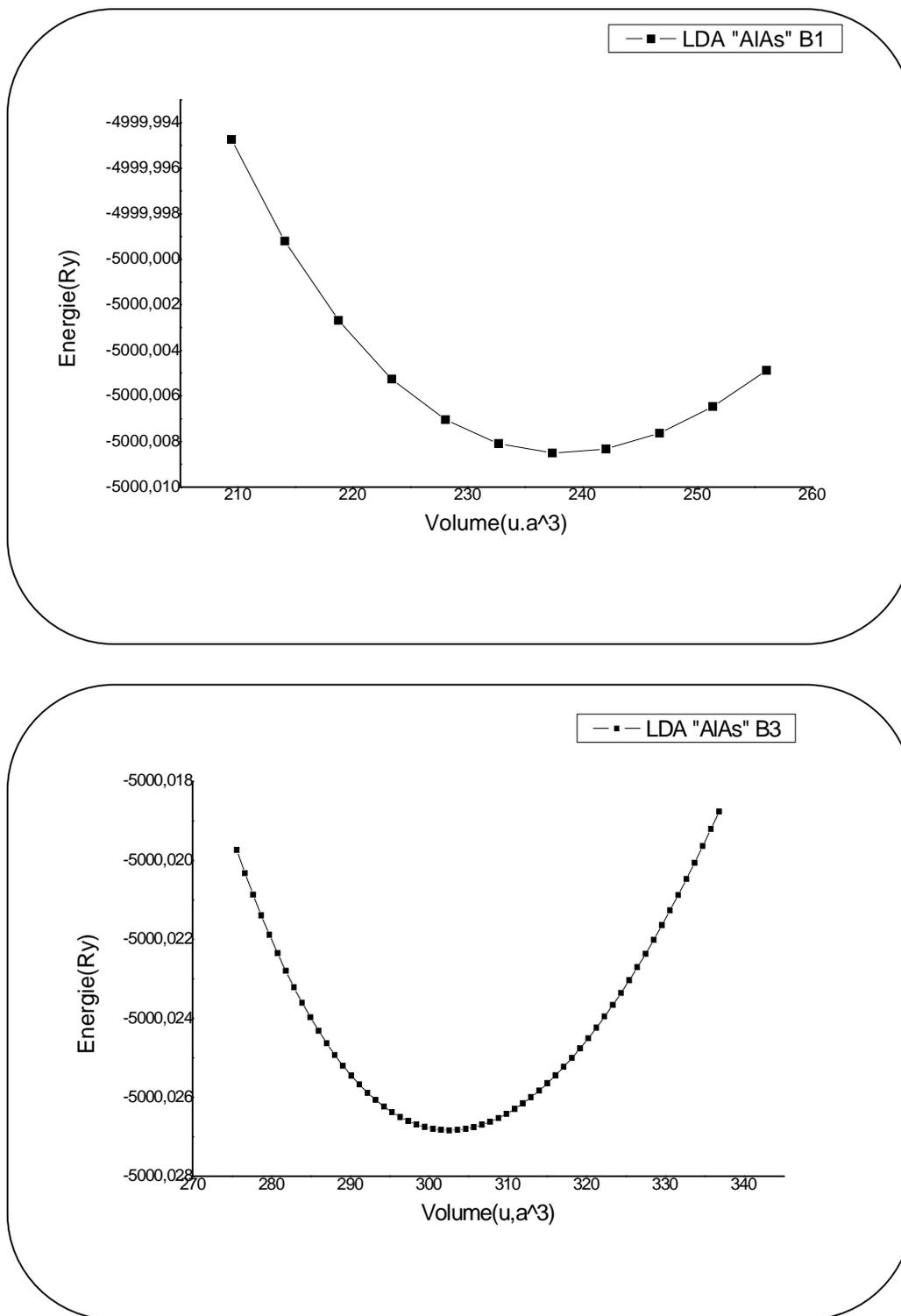


Figure (III-5) : montre la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé AIAs en utilisant la LDA dans deux structures B1 et B3.

La même interprétation que celle établie précédemment pour le composé GaAs, peut être appliquée à la figure (III-6) qui schématise la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour AlAs dans l'approximation LDA. Cette figure confirme la stabilité de AlAs dans la structure zinc blende.

III-3-2 Les propriétés électroniques :

Les structures de bandes des composés étudiés dans ce chapitre ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques plutôt que ceux fournis par l'expérience. Cette démarche est logique dans le contexte d'un calcul premier principe auto cohérent et permet de comparer les résultats théoriques à l'expérience.

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous trouvons que le maximum de la bande de valence, et le minimum de la bande de conduction se trouve au point de symétrie Γ . Donc, tous les semi-conducteurs possèdent une transition directe (gap direct) et l'inverse pour le point d'asymétrie Γ -X, les semi-conducteurs possèdent une transition indirecte (gap indirect).

III-3-2-1 Structure de bande :

Nous avons étudié la structure de bandes des composés GaAs, AlAs dans la phase zinc-blende, en utilisant l'approximation LDA. Les figures (III-6) et (III-7) représente l'énergie le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Nos résultats sont comparés avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans les tableaux (III-5) et (III-6). En prenant en considération l'approximation LDA appliquée au potentiel d'échange-corrélation, nos résultats sont généralement en bon accord avec ceux obtenus auparavant auteurs. Cependant, les valeurs obtenues sont sous-estimées en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles, quelle que soit la méthode de calcul utilisée. La sous-estimation de la bande interdite s'explique par l'absence du terme non-local dans le potentiel d'échange corrélation utilisée dans le formalisme de fonctionnelle densité (DFT) [9].

Gap d'énergie	Γ - Γ	Γ -X
Type	direct	indirect
	LDA	LDA
Nos calculs	1.41	1.95
Résultats Expérimentaux [10]	1.42	1.95
Autres calculs [10]	2.29	1.51

Tableau III-5 : Energies des transitions Γ - Γ , Γ -X de semi-conducteur GaAs (LDA)

Gap d'énergie	Γ - Γ	Γ -X
Type	direct	indirect
	LDA	LDA
Nos calculs	2.144	1.263
Résultats Expérimentaux [11]	3.099	2.24
	2.95	2.22
Autres calculs [11]	1.96	1.32
	2.28	1.33

Tableau III-6 : Energies des transitions Γ - Γ , Γ -X de semi-conducteur AlAs (LDA)

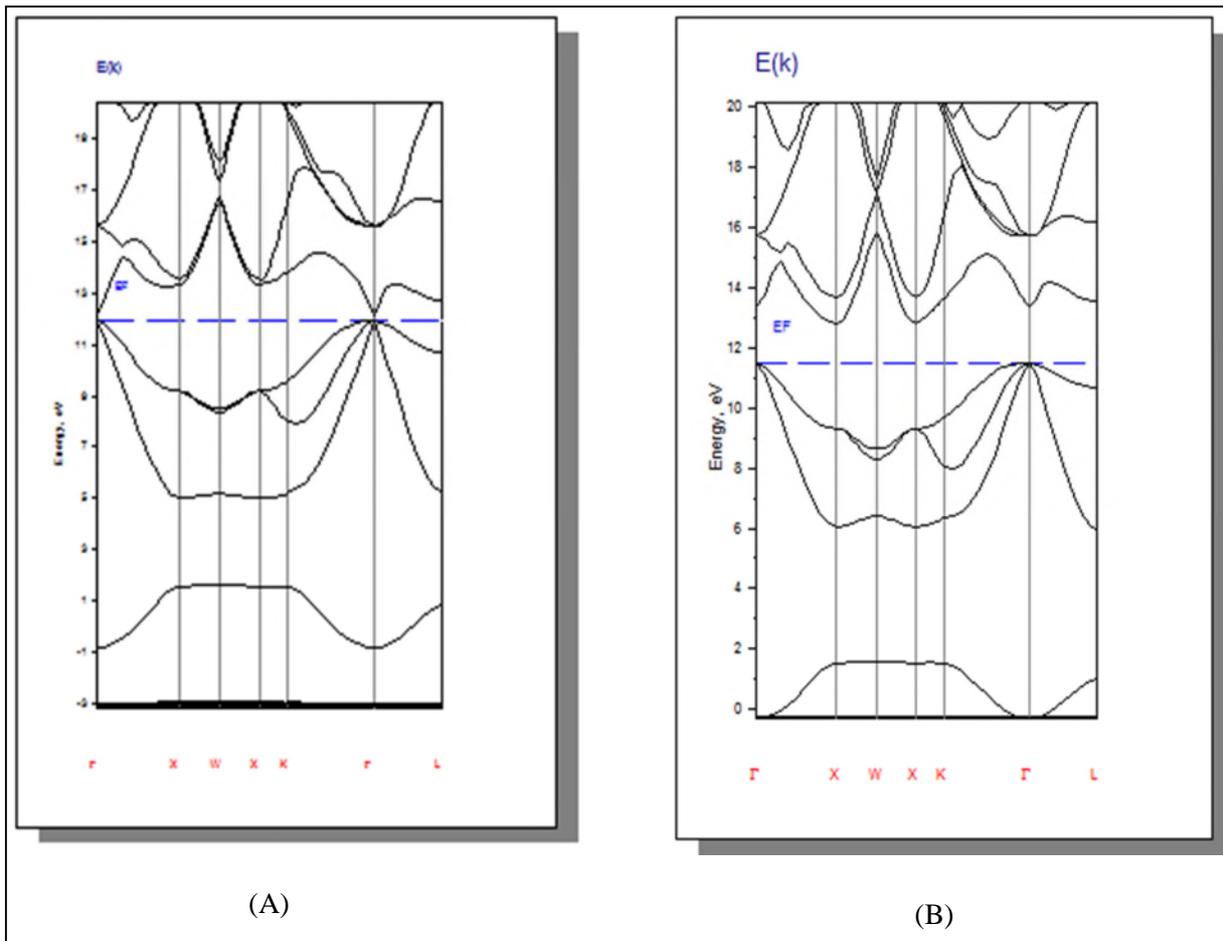


Figure III-6 : structure de bande de GaAs par l'approximation LDA

A : présente Zinc blende, B : présente Rocksalt

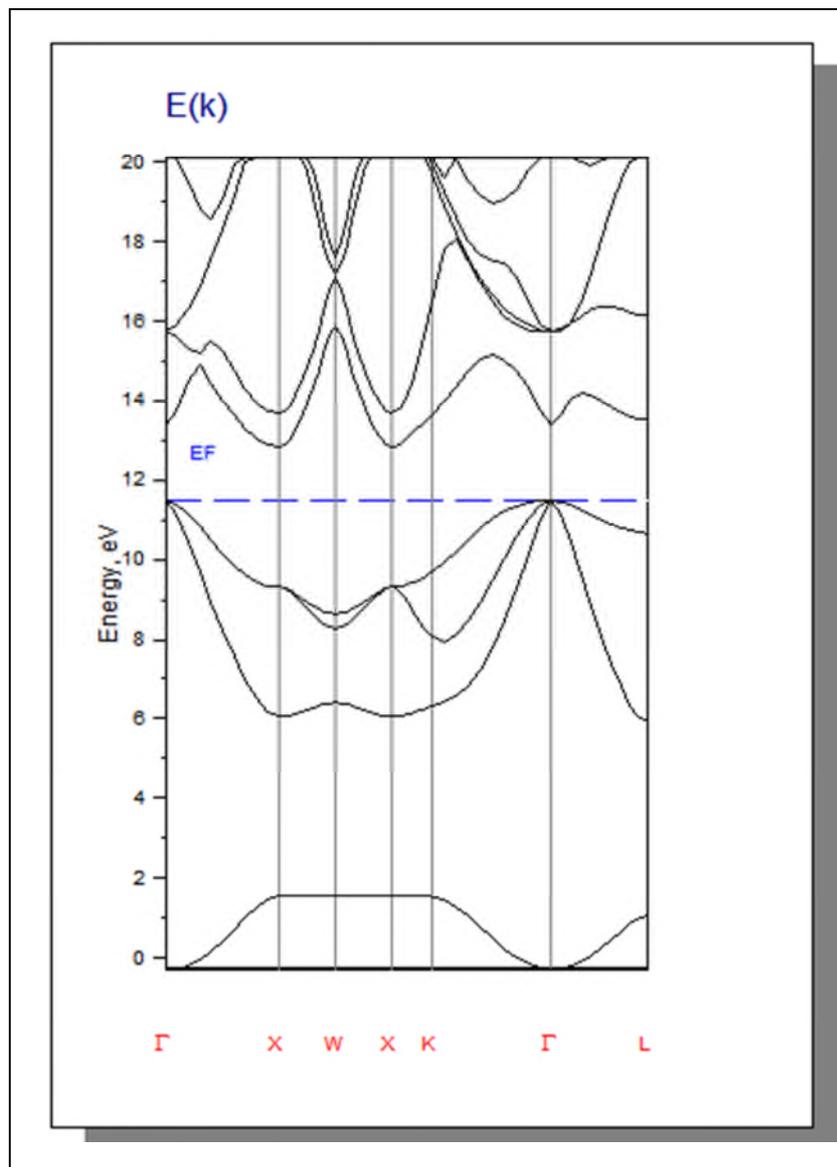


Figure III-7 : structure de bande de AlAs (Zinc blende) par l'approximation LDA

III-4 Conclusion:

Dans ce chapitre, on peut dire que tous les résultats qui obtenues sont très proche à ce lui théoriques et expérimentales dans les autres travaux.

Logiciel de MStudio Mindlab 5.0 est un programme très richesse par les informations structurales et électroniques qui aident dans ce travail.

Références bibliographiques

- [1] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [2] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703 (1996).
- [3] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [4] BAGHDADLI Nawel. Magister 2009/2010. UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID – TLEMCEN.
- [5] BEDJAOUI Abdelhak. Magister 2011. Université Ferhat Abbas–SETIF.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, Rev. B 136 (1964) 864.
- [7] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [8] BEDJAOUI Abdelhak. Magister 2011. Université Ferhat Abbas–SETIF.
- [9] M. S. Hyversten, S. G. Louie, Phys. Rev. B 34: 5390, 1986; R. W. Godby, M. Schluter, L. J. Sham, Phys. Rev. Lett. 56: 2415, 1986; R. W. Godby, M. Schluter, L. J. Sham, Phys. Rev. 35: 4170, 1987.
- [10] BAGHDADLI Nawel. Magister 2009/2010. UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID – TLEMCEN.
- [11] BEDJAOUI Abdelhak. Magister 2011. Université Ferhat Abbas–SETIF.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des composés GaAs et AlAs de la famille des semi-conducteurs du groupe III-V dans la structure zinc blende (B3), rock salt (B1).

Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) avec un potentiel total. L'effet d'échange-corrélation quant à elle est traité dans le cadre de l'approximation largement utilisée : L'approximation de la densité locale (LDA).

Nos calculs montrent que le paramètre du réseau est sous estimé par la (LDA). Presque le même comportement est observé pour le module de compressibilité B.

Pour les semi-conducteurs III-V *GaAs* et *AlAs* étudiés, la comparaison avec des résultats expérimentaux existants montre que nos calculs utilisant l'approximation Suscitée donnent des résultats très proches, ce qui encourage l'utilisation de cette même méthode pour d'autres systèmes.

Nos calculs de la structure électronique des deux binaires *GaAs* et *AlAs*, indiquent correctement la présence d'un gap direct au point Γ pour *GaAs*, tandis que pour *AlAs* nous avons trouvé un gap indirect suivant (Γ -X) ce qui en accord avec l'expérience et les résultats de calculs ab initio d'autres auteurs.

Cependant, les gaps pour les matériaux étudiés sont sous-estimés par rapport aux données expérimentales. Ceci est une limitation bien connue de la (DFT) qui n'est strictement parlant correcte que pour les propriétés de l'état fondamental, l'évaluation du gap quant à elle n'étant pas de ces dernières puisqu'elle fait intervenir les états excités de la bande de conduction.

Parmi les grandeurs que nous avons calculées par logiciel MStudio Mindlab le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivé B' , rayon de

sphère MT ,le nombre des onde planes (PW) et l'énergie cut-off , figurent de variation de l'énergie totale et nous avons pu remarquer que les courbes de variation de l'énergie obtenues par la (*LDA*) sont très proches de celle de l'expérience.

Nous avons ensuite étudié les propriétés électroniques, cette étude nous a permis de déterminer que notre alliage présente un gap indirect au point $\Gamma-X$ pour la concentration ($x=0.1$)

En fin , l'étude présentée dans cette mémoire a l'originalité d'être effectuées avec la méthode FP-LMTO. En récurrence, il n'y a aucun résultat théorique ou expérimental pour comparaison. En particulier, la méthode FP-LMTO s'est révélée bien adaptée, elle a aussi donné de bons résultats pour l'étude des propriétés structurale et électronique des matériaux.

Résumé :

Dans ce projet, nous nous sommes intéressées par à l'étude théorique du GaAs et AlAs en utilisant des méthodes ab initio pour étudier les propriétés structurales et électroniques en utilisant la méthode FP-LMTO (lineare muffin-tin orbital) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation de la densité locale (*LDA*) en utilisant le code WIEN2K. En premier abord, nous avons repris les propriétés physiques précisons les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs III-V GaAs et AlAs et en les comparant avec les résultats théoriques.

Mots clefs

Ab initio, (FP-LMTO), LDA, code WIEN2K, semi-conducteur III- V GaAs et AlAs

Abstract:

In this project ; we have been interested in studying the GaAs and AlAs theoretical by using ab initio calculation, using the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method in the framework of density- functional theory (DFT); method the echange correlation energy is described in the located density approximation (LDA). We use principally the WIEN2K code which implements the density functional theory. We firstly study the binaries GaAs and AlAs physical properties (structural and electronic) to simulation and comparing them with the theoretical results.

Keywords

Ab initio, III-V semi conductors GaAs and AlAs, (FP-LMTO), density functional LDA, WIEN2K

ملخص الرسالة :

من خلال هذا البحث قمنا بدراسة خواص التركيب الجزيئي و الخواص الالكترونية لل GaAs و AlAs بطريقة ab initio باستعمال اسلوب FP-LMTO في سياق نظرية الكثافة الوظيفية DFT. يوصف تبادل الطاقة والربط في تقريب الكثافة المحلية LDA بواسطة برنامج WIEN2K

في بداية الأمر قمنا بحساب بعض الخواص الفيزيائية المعروفة لشبه نواقل III-V : GaAs و AlAs و قارننا بينهما وبين النتائج النظرية

الكلمات المفتاحية

ab initio , برنامج WIEN2K, FP-LMTO, AlAs و GaAs, LDA

شبه النواقل III-V