REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés et l'environnement

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Thème

Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages semi-conducteurs BP et BAs

Présentés par :

- BOUNOUA NESRINE
- MAMI IHSSANE

Soutenu le: 22 /06/2022

Devant le jury :

Dr. Faouzi DIDI	MCB	P résident	Univ.Médéa
Habiba KACIMI	MAA	Examinatrice	Univ.Médéa
Dr.Abdellah IBRIR	/	Examinateur	/
Dr. Malika AMARI	MCA	Encadreur	Univ.Médéa

Promotion 2022

Remerciements

*Tout d'abord nous rendons grâce à **ALLAH**, lui qui nous a permis d'être bien portant afin d'effectuer ce travail du début jusqu'à la fin. Nous remercions nos parents respectifs pour leurs soutiens durant notre parcours de formation. Nos remerciements vont, à notre directrice de mémoire, **Dr .Malika AMARI** elle qui nous a guidés avec ses orientations, ses conseils et ses critiques tout au long de ce travail de recherche en nous laissant la liberté dont on avait besoins. On ne peut que lui être reconnaissant surtout pour ses qualités intellectuelles et humaines. . Nos remerciements vont aussi au membre du jury **Dr.Faouzi DIDI, Dr.Abdellah IBRIR et Mme Habiba KACIMI**, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'évaluer ce travail et de participer à la soutenance. Et enfin, no remerciements vont également à tous les professeurs du département de Génie des procédés et l'environnement pour leur contribution à notre formation, et également à nos camarades, amis pour leurs aides précieuses.*

Dédicaces

Remercier Allah pour sa bénédiction.

Je dédie ma réussite à ma chère mère ***ASSIA****, mon chère père* ***BEN YOUCEF*** *pour tous leur sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien tout au long de mes études, que Allah les protègent et les gardes pour moi, à mes adorables sœurs* ***AMEL MARWA*** *qui se réjouissent de ma réussite et m'ont toujours encouragé.*

À mon grand-père ***HANACHI*** *et ma grand-mère* ***AICHA*** *pour leurs encouragement et leurs douaa.*

À mes grands- parents paternels, qu'Allah ait pitiés de leurs.

J'adresse mes plus sincères remerciements à toutes ma famille, ***BOUNOUA*** *et* ***FATTOUMI****, mes oncles et mes tantes, mes cousins et mes cousines je n'oublierai jamais votre présence à mes cotés et m'encouragent à la réalisation de ce modeste travail.*

A mes chères amis et collègues ***SABRINA, FETHIA, NADJET, NAILA, HOURIA, HIBA, RADIA, KAOUTHER*** *et* ***YASMINE*** *et mes frères (amis)* ***YOUCEF, MUSTAPHA*** *et* ***OUSSAMA*** *avec qui j'ai vécu les plus beaux moments de la période d'études, et pour leurs encouragements permanent et leurs soutiens morales. A ma chère binôme* ***MAMI IHSSANE*** *qui était toujours à mes cotés et n'a jamais cessé de m'encourager.*

Merci à tous qui sont un soutien pour moi



BOUNOUA NESRINE

Dédicaces

Je dédie mon diplôme et ma réussite à mon premier soutien dans la vie, mon cher Père ***Mourad,*** *et à ma chère Mère* ***Menacer Souhila****, car ses prières ont été une lumière pour moi, ils m'ont toujours soutenu et encouragé tout au long de ma vie, que dieu inchalah les garde en bonne santé. à mes chères sœurs* ***Selma, Besma, Hafida, kaouther*** *et leurs maris, à mes chers frères* ***Fouad, Akram, Fateh*** *et* ***Achraf*** *(rahimaho allah).*

Sans oublier ma deuxième maman ma tante ***Menacer Hadjira****, et mes chères nièces* ***(Amani, Alaa, Nourcine).***

A mes chers amis ***loua, Nadia*** *(à l'étranger),* ***Ahmed****,* ***Houria, Hiba*** *où j'ai vécu les plus beaux moments avec eux, et pour leurs encouragements permanent et leurs soutiens morales.*

A ma chère binôme ***Bounoua Nesrine*** *qui était toujours à mes cotés et n'a jamais cessé de m'encourager.*

Merci à tous qui sont une source d'apprentissage, de tendresse, d'encouragement tout au long de mes études.

Ma proche famille, vous êtes ma source de bonheur, de joie et d'amour. Sans votre soutien et votre présence à mes cotés, je n'aurais pas réalisé mon rêve aujourd'hui.



Mami Ihssane

الملخص

موضوع هذه المذكرة يتمحور حول دراسة المبدأ الأول بدراسة الخصائص البنيوية الإلكترونية و البصرية بعدها و بتأثير الضغط و الحرارة قمنا بحساب خصائص الديناميكا الحرارية لأسباك أنصاف النواقل BP و BAsباستخدام برنامج FP-LMTO الذي يعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). يتم وصف طاقة التبادل و الارتباط من خلال تقريب الكثافة المحلية LDA باستخدام مبدأ perdew.

الخصائص التي تم حسابها تتوافق مع القيم التجريبية من النتائج المتحصل عليها نجد أن المادتين BP و BAs لهما سلوك نصف ناقل.

الكلمات المفتاحية :

نظرية الكثافة الوظيفية ; FP-LMTO ; LDA ; BAs ; BP ;أسباك ; نصف ناقل

Résumé

Le sujet de ce mémoire s'intéresse, dans le cadre d'une étude de premier principe, à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques Puis par effet de pressions et de température on a calculé les propriétés thermodynamiques pour les alliages semi-conducteurs BP et BAs en utilisant la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO). Cette méthode se base sur 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 les paramètres de perdew.

Les propriétés calculées sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles. D'après les résultats des propriétés calculées, on constate que ces matériaux BP et BAs ont un comportement semi-conducteur.

Mots clef:

DFT ; FP-LMTO; LDA ; BP ; BAs ; alliage ; semi-conducteur

Abstract

The subject of the memoris focuses on the study of structural properties, electronic and optic as part of a first principal study. Then by pressure and temperatur effect we calculated the thermodynamic properties for the BP and BAs semi-conductor alloys using the Full Potential linear muffintin-orbital method (FP-LMTO). This method is based on Density Functional Theory (DFT). The exchange and correlation energy is described in the local density approximation (LDA) using the perdew parameters.

The calculated properties are in good agreement with the available experimental results.

From the results of the calculated properties, we find that this materials BP and BAs has a semi-conductor behavior.

Keywords:

DFT ; FP-LMTO ; LDA ; BP ; BAs ; alloy ; semi-conductor

Table des matières

Remerciments

Dédicaces

Dédicaces

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Nomenclatures et Abréviations

Introduction Générale

Introduction Générale i

Références bibliographique

Chapitre I : La Théorie de la fonctionnelle de densité

I.1.Introduction..... 1

I.2. Approximation de Born-Oppenheimer..... 2

I.3.Approximation de Hartree..... 2

I.4.Approximation de Hartree-Fock..... 4

I.5.Théorie de la fonctionnelle de densité..... 5

I.6.Approximation de la densité locale..... 8

I.7.Approximation des gradients généralisés..... 11

I.8.Approximation de la densité de spin locale LSDA..... 11

I.9.La self-consistance dans le calcul de la DFT..... 12

Références bibliographique

Chapitre II : La méthode de la FPLMTO

II.1. Introduction..... 15
II.2. Instruction de base 16
II.3. Fonctions de base..... 16
II.3.1 Sphères muffin-tin.....17
II.3.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs.....19
II.4. Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions) 21
II.4.1. Propriétés de base.....21
II.4.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....22
II.4.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....23
II.5. Matrices du chevauchement et Hamiltonien 25
II.6. La contribution d'échange et de corrélation..... 26
II.7. Les fonctions d'ondes 26
II.8. Calcul de la densité de charge 27
II.9. L'harmonique sphérique 27
II.10. Augmentation LAPW et LMTO..... 28
II.11. Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO 29
Références bibliographique

Chapitre III : Généralité sur les alliages et présentation des matériaux

III.1. Introduction..... 32
III. 2. Les alliages semi-conducteurs..... 32
III.3. les semi-conducteurs binaires..... 32
III.4. présentation des matériaux..... 33
III.4.1 Le Bore.....33
III.4.2.Le phosphore.....35
III.4.3.L'Arsenic.....36
III.5. Présentation des alliages binaires BP et BAs.....37
III.5.1. Phosphure de bore (BP).....37
III.5.1.1 Structure cristallin.....38

III.5.2. L'arséniure de bore BAs.....39
III.5.2.1. Préparation et propriétés chimiques.....40
III.5.2.2 .Propriétés physique.....40
III.5.2.3 .Conductivité électrique.....40
III.5.2.4 Conductivité thermique.....40
III.6. Conclusion.....41
Références bibliographique

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.1 .Introduction..... 42
IV.2. Détail de calcul..... 42
IV.3. les propriétés structurales des composants (BP et BAs)..... 43
IV.3.1 .Résultats de calculs des alliages BP et BAs..... 43
IV3.2. La structure cristalline du composé.....46
IV.4. propriétés électroniques.....47
IV.4.1. Structure de Bandes.....47
IV.4.2. La densité d'états électronique..... 49
IV.5 .les propriétés optiques.....50
IV.5.1. la fonction diélectrique imaginaire.....51
IV.5.2. la fonction diélectrique réelle.....52
IV.5.3. la fonction de perte d'énergie.....53
IV.6. Les propriétés thermodynamiques 54
IV.6.1. Capacités calorifiques.....54
IV.6.2. Module de compressibilité.....56
IV.6.3. Température de Debye.....57
IV.6.4. L'énergie interne G de Gibbs.....58
IV.6.5. Entropie.....59
IV.6.6. L'énergie interne.....59
IV.7. Conclusion 60
Références bibliographique
Conclusion Générale.....iii
Référence bibliographique

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité	**13**
Figure II.1	Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse	**22**
Figure II.2	Une représentation qualitative des fonctions de base (LMTO) et (LAPW)	**29**
Figure III.1	Extrait de la classification périodique des éléments	**33**
Figure III.2	Le Bore	**33**
Figure III.3	Le phosphore	**35**
Figure III.4	L'Arsenic	**36**
Figure III.5	Structure cristalline de BP	**39**
Figure III.6	Structure cristalline de BAs	**41**
Figure IV.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume d'alliage BP	**45**
Figure IV.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume d'alliage BAs	**45**
Figure IV.3	La maille conventionnelle de la structure cubique à face centré d'alliage BP	**46**
Figure IV.4	La maille conventionnelle de la structure cubique centré d'alliage BAs	**46**
Figure IV.5	La structure de bandes de gap avec l'approximation LDA pour les alliages BP et BAs.	**48**

Figure IV.6	La densité d'état électronique DOS de BP par l'approximation LDA.	**49**
Figure IV.7	La densité d'état électronique DOS de BP par l'approximation LDA.	**50**
Figure IV.8	la fonction diélectrique imaginaire en (fréquence/Ry) de BP	**51**
Figure IV.9	la fonction diélectrique imaginaire en (fréquence/Ry) de BAs	**51**
Figure IV.10	la fonction diélectrique réelle en (fréquence/Ry) de BP	**52**
Figure IV.11	la fonction diélectrique réelle en (fréquence/Ry) de BAs	**52**
Figure IV.12	la fonction de perte d'énergie en (fréquence/Ry) de BP	**53**
Figure IV.13	la fonction de perte d'énergie en (fréquence/Ry) de BAs	**53**
Figure IV.14	Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs.	**55**
Figure IV.15	Variation de la capacité calorifique C_p en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs.	**55**
Figure IV.16	Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs.	**56**
Figure IV.17	Variation du volume élémentaire (V/V_0) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs.	**57**
Figure IV.18	Variation de la température de Debye théta en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs	**58**

Figure IV.19	Variation de l’énergie de Gibbs en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs.	**58**
Figure IV.20	La variation d'entropie S en fonction de la température pour les alliages BP et BAs à des pressions différentes.	**59**
Figure IV.21	Variation de l’énergie interne U en fonction de la température à différentes pressions de les alliages BP et BAs.	**60**

Tableau	Titre	Page
Tableau III.1	Propriétés de bore	**34**
Tableau III.2	Les propriétés de phosphore	**36**
Tableau III.3	Les propriétés d'Arsenic	**37**
Tableau III.4	Les propriétés d »alliage BP	**38**
Tableau IV.1	les propriétés des semi-conducteurs BP, BAs.	**43**
Tableau IV.2	les résultats d'énergie de cut-off E_{Cut} (en Rydberg), avec le volume $(u.a)^3$ pour des variations de rayon atomique en version LDA de BP et BAs.	**44**
Tableau IV.3	Paramètres utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.	**44**
Tableau IV.4	les propriétés structurales de BP, BAs par l'approximation LDA	**47**
Tableau IV.5	résultats de gap pour BP et BAs	**48**

Nomenclature et Abréviations : les notations utilisées dans ce mémoire sont listées ci-dessous :

AHF	L'approximation de Hartree-Fock
APW	Ondes planes augmentées
ASA	L'approximation de la sphère atomique
BAs	L'arséniure de bore
BC	Bande de conduction
BP	Le phosphure de bore
BV	La bande de valence
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
DFT	La théorie de la densité fonctionnelle
DOS	La densité d'état totale
E.g	Energie gap (ev)
E.g	Energie gap (ev)
F_{H-K}	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.
fond	Relatif à l'état fondamental
FP-LAPW	Ondes planes augmentées linéarisées a potentiel total

FP-LMTO	Orbitales muffin-tin linéarisées a potentiel total
GGA	Approximation de Gardient Généralisé
H	Hamiltonien d'un système.
HF	Hartree -Fock
H.K	Relatif a la théorie de Kohn et Sham
K.S	Kohn-Sham
LDA	Approximation de la densité locale
LSDA	L'approximation de la densité locale de spin
M	La masse molaire
MT	Muffin-tin
PV	Photovoltaïques.
T_e	Energie cinétique des électrons.
T_n	Energie cinétique des noyaux.
U_i	Répulsion coulombienne exercée sur l'électron ***i*** par tous les autres électrons ***j≠i*.**
V	Energie potentiel Muffin-tin.
V_{ee}	Energie potentielle de répulsion entre les électron

V_{eff}	Potentiel extérieur effectif.
$V_{Hartree}$	Potentiel de Hartree
V_{ne}	Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
V_{nn}	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.
v_m	La vitesse de son moyenne.
V_{Xa}	Potentiel local.
V_{XC}	Potentiel d'échange et corrélation.
W	Interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal.
Ψ	Fonction d'onde exacte d'un système à N particules.
ψ	Fonction d'onde indépendante du temps d'un système à N particules.
φ_j	Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule *j* (orbitale de Kohn-Scham
ρ_{fond}	Densité électronique de l'état fondamental.

∇	Opérateur gradient $\frac{\delta}{\delta_x}\vec{\imath} + \frac{\delta}{\delta_y}\vec{\jmath} + \frac{\delta}{\delta_z}\vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).
Δ	Opérateur Laplacien $\frac{\delta^2}{\delta_{x^2}}\vec{\imath} + \frac{\delta^2}{\delta_{y^2}}\vec{\jmath} + \frac{\delta^2}{\delta_{z^2}}\vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).
θ_D	Température de Debye
P	La densité

Introduction générale

Introduction générale

Dans ce mémoire, on s'est consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des semi-conducteurs III-V binaires phosphure de bore BP et arséniure de bore BAs , en utilisant l'étude ab-initio qui est l'un des buts primaires dans la recherche en physique et chimie des matériaux. La compréhension de ce phénomène nécessite l'utilisation de plusieurs méthodes telle que la théorie de la densité fonctionnelle DFT et la méthode de calcul FP-LMTO, sur lesquelles reposent les calculs théoriques actuels en physique de la matière condensée. Le but étant de générer des potentiels atomiques et d'observer les changements apportés par cette fonctionnelle par rapport aux fonctionnelles déjà existantes. [1] Pour permettre d'améliorer les propriétés étudiées.

La prédiction des propriétés électroniques, optiques de ces nouveaux matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Dans ce cadre, plusieurs méthodes de calcul ont été développées et en particulier, les méthodes du premier principe qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, élastiques électroniques, mécaniques, optiques, et thermodynamiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Parmi ces méthodes, la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) qui est l'une des méthodes les plus utilisées actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2-3]. Elle considère la contribution de l' ensemble des électrons en revanche les autres méthodes considère la contribution des électrons de valence seulement ce qui donne plus de précision.

Le travail qu'on présente s'articule autours de deux parties, organisées après une introduction générale, comme suit:

Le premier chapitre est consacré aux principes et aux fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), ainsi que son implémentation dans le code Mstudio Mindlab utilisé.

Le deuxième chapitre traite, d'une manière plus ou moins détaillée, les techniques de calcul de la structure électronique et en particulier la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le troisième chapitre aborde des généralités sur les alliages BP et BAs et présentation des matériaux et leurs propriétés.

Dans le quatrième et dernier chapitre, seront fournis les résultats obtenus suite aux calculs réalisés par la méthode (FP-LMTO) et seront mises en relief, les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages BP et BAs.

Finalement, ce travail s' achève par une conclusion générale qui résume les différents résultats obtenus.

Références bibliographique

[1] : mémoire Etude par les méthodes du premier principe des Propriétés structurales,électroniques et optiques des composés binaires GaAs, InAs par Haroud Amel **U**niversité Mohamed Boudiaf - **M**'sila, 04/6/2016.

[2] : Reiner M. Dreizler Eberhard Engel. Density Functional Theory, An Advanced Course. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.

[3] : Max C. Holthausen Wolfram Koch. A Chemist' s Guide to Density Functional

Chapitre I:

La Théorie de la fonctionnelle de densité

I.1.Introduction

Les solides sont constitués de combinaisons de particules élémentaires : ions et nuage électronique. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre L'organisation serrée de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, La mécanique classique ne suffit pas, il faut donc se tourner vers la mécanique quantique qui est basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger équation I.1 :

$$\hat{H}\,\Psi = E\Psi \qquad \text{I.1}$$

où : E est l'énergie totale du système

Ψ fonction d'onde (fonction propre)

$\hat{H}$ Hamiltonien

Les problèmes généraux peuvent être formulés sous la forme de toutes les équations de mouvement des particules présentes dans les cristaux. L'Hamiltonien cristallin exact (non relativistes) contient des thermes de force d'interaction électrostatique répulsive ou attractive, selon la charge des particules (noyau, électron) équation I.2 :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \qquad \text{I.2}$$

$\hat{T}_n = \sum_I^N -\frac{h^2}{2M_n}\nabla_I^2$: L'énergie cinétique des noyaux

$\hat{T}_e = \sum_I^N -\frac{h^2}{2m_e}\nabla_i^2$: L'énergie cinétique des électrons

$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2}\sum_I^N \sum_{\substack{J=1 \\ J\neq 1}}^N \frac{e^2}{|R_I - R_J|}$: L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

$\hat{V}_{n-e} = \sum_{i=1}^N \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}$: L'énergie potentielle d'interaction noyaux- électrons

$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{J=1 \\ J\neq 1}}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

L'équation (I.1) d'Erwin Schrödinger (1926) s'est révélée extrêmement difficile à résoudre, même dans le cas le plus simple. En effet, lorsque le nombre d'atomes augmente, la difficulté du calcul augmente de manière exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N, ces fonctions d'onde dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Donc la fonction globale dépend de 3N variables.

I.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Comme la masse du noyau est beaucoup plus grande que celle de l'électron, le mouvement du noyau est beaucoup plus lent [1]. Donc le mouvement des noyaux est négligeable par rapport à celui des électrons. A chaque instant, le système électronique peut être considéré comme étant à l'état fondamental de la configuration ionique. Cette approximation, également appelée approximation adiabatique, sépare le mouvement des électrons du mouvement du noyau. La fonction d'onde totale du système électron-noyau peut alors être décomposée en le produit de deux fonctions d'onde, une pour le noyau et une pour les électrons uniquement. L'hypothèse est considérée comme intéressante dans la plupart des cas, mais dans certains cas, le couplage du mouvement des électrons au noyau est important, comme dans la théorie des polarons dans les manganates. L'approximation adiabatique échoue lorsque l'état fondamental électronique est presque dégénéré.

Dans cette approximation adiabatique l'équation (I.2) devient :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \qquad \text{I.3}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est dite adiabatique car elle consiste à séparer les problèmes électroniques des problèmes de vibration du réseau. Mais là encore se pose le problème de nombre de degrés de liberté où l'équation (I.3) est difficile à résoudre. C'est pourquoi Hartree a proposé une nouvelle correction.

I.3.Approximation de Hartree

Cette approximation, aussi appelée champ moyen, consiste à réduirele problème des N électrons en interaction au problème des N électrons indépendantsse déplaçant dans le champ moyen dû à tous les autres électrons. Ce champ est calculé à partir dela densité électronique totale. Dans l'approximation de Hartree [2], la fonction d'onde en N corps Ψ(r) est multiplié par la fonction d'onde à une seule particule$\Psi_i(r_i)$.

$$\Psi(r_1, r_2, \ldots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \qquad \text{I.4}$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$[-\nabla_i^2 + V_i^H + V_i^{ext}(r)]\psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \qquad \text{I.5}$$

Où maintenant, nous utilisons les unités atomiques en Rydberg ($\hbar$= 2m= e^2= 1). Le potentiel de Hartree est :

$$V_{\mathrm{i}}^{H}(r) = \int \frac{n_{\mathrm{i}}(r')}{|r-r'|}\mathrm{dr'} \qquad \text{I.6}$$

Obtenu à partir de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_{\mathrm{i}}^{H}(r) = 4\pi n_{\mathrm{i}}(r) \qquad \text{I.7}$$

Et le potentiel ionique externe :

$$V_{\mathrm{i}}^{ext}(r) = -\sum_I \frac{Z_I}{|r_{\mathrm{i}}-R_I|} \qquad \text{I.8}$$

Avec la densité électronique exprimée dans le potentiel de Hartree, définie par :

$$n_{\mathrm{i}}(\mathrm{r}) = \sum_{j=1\ j\neq \mathrm{i}}^{occ} |\psi_j(\mathrm{r})|^2 \qquad \text{I.9}$$

En principe, en calculant le potentiel Hartree de l'électron i, sa densité ne doit pas être inclus car il est explicitement écrit (j≠ *i*) dans la définition de ni(r) à l'intérieur. En pratique, cette limitation rend les calculs très difficiles, et la densité totale est utilisée à la place. En introduisant ainsi la mauvaise interaction de l'électron avec lui-même. C'est, Cependant, ce n'est pas le seul inconvénient majeur de l'approximation de Hartree.

Enfin, nous avons maintenant une solution au problème électronique. Cependant, nous sommes confrontés à un ensemble d'équations, une pour la fonction d'onde et la deuxième pour le potentiel Hartree.

La façon de le faire est d'utiliser un processus auto-cohérent : Commençant par la densité électronique n(r) et le potentiel de Hartee VH(r) , pour résoudre l'équation de Schrödinger afin de déterminer la fonction d'onde et la densité des électrons. S'ils sont différents, comparer la densité de sortie (output) avec la densité testée Fondamentalement, la boucle est continue et la densité de sortie est utilisée comme entrée pour l'équation de Poisson.

Le principal défaut de l'approximation Hartree est la fonction d'onde.
Les résultats de ces calculs approximatifs sont loin d'être représentatifs de la réalité. Les électrons sont des fermions, ils obéissent donc au principe d'exclusion de Pauli. La fonction d'onde totale du système de Fermi est l'arrangement de deux particules quelconques et la fonction d'onde Hartree Ψ (r) violent ce principe.

I.4.Approximation de Hartree-Fock

Afin de modérer le défaut de l'approximation de Hartree, Fock [3] a considéré la condition antisymétrique selon le principe de Pauli et a construit une fonction d'onde contenant plusieurs électrons. Dans cette approximation [3], la fonction d'onde s'écrit comme le déterminant de Slater de la fonction d'onde à un électron :

$$\Psi_e(r_1\sigma_1,\ldots,r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1)\psi_1(r_2\sigma_2) & \ldots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \Psi_2(r_1\sigma_1)\psi_2(r_2\sigma_2) & \ldots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1)\psi_2(r_2\sigma_2) & \ldots & \psi_2(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad \text{I.10}$$

Où r et σ sont respectivement les variables de position et de spin de l'électron. Par rapport à la fonction d'onde à un électron, le principe vibrationnel permet de calculer la fonction d'onde en minimisant l'énergie totale. Ce sont des paramètres du processus variationnel. En pratique, les fonctions d'onde à une seule particule sont souvent écrites comme des expansions d'orbitales gaussiennes ou de type Slater, et les paramètres variationnels sont les coefficients de ces expansions. Nous sommes alors amenés à résoudre une autre équation d'onde à un électron, qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$[-\Delta_i + V_{\mathrm{i}}^H(r) + V_{\mathrm{i}}^{ext}(r) + V_i^x(r)]\psi_{\mathrm{i}}(r) = \epsilon_{\mathrm{i}}\psi_{\mathrm{i}}(r) \quad \text{I.11}$$

Où $V_{\mathrm{i}}^H(\mathrm{r})$ et $V_{\mathrm{i}}^{ext}(r)$sont les mêmes potentiels définis précédemment, et le nouveau terme$V_i^x(r)$est l'operateur d'échange de Fock défini par son action sur la fonction d'onde (r) comme suit :

$$V_i^x(r)\psi_{\mathrm{i}}(r) = -\sum_j \delta_{\sigma\mathrm{i}\sigma\mathrm{j}}\,\psi_j\,(r)\int \frac{\psi_j^*\,(r')\psi_{\mathrm{i}}\,(\mathrm{r})}{|r-r'|}\,dr' \quad \text{I.12}$$

Pour les électrons à spins antiparallèles, ce potentiel disparaît. C'est un opérateur Intégral non local, ce qui rend l'équation HF difficile à résoudre. Le terme d'échange de Fock est purement quantique en raison de la nature des électrons étant des fermions. Les interactions électron-électron introduisent un terme supplémentaire qui n'existe pas dans la

théorie HF, appelé l'énergie de corrélation, qui est la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie Hartree-Fock. Les corrélations dans la théorie HF sont calculées en pratique en utilisant la méthode d'interaction de configuration (CI) [4], où les combinaisons linéaires des déterminants de Slater correspondent à des états excités mixtes. Cependant, le calcul devient prohibitif et ne peut être effectué que sur des systèmes simplifiés.

Lorsque la symétrie est brisée, HF surestime approximativement la compréhension et surestime également l'écart énergétique des semi-conducteurs et des isolants
Les systèmes connus sont métalliques. Il convient de mentionner ici l'approximation locale proposée par Slater [5] pour résoudre l'équation HF, qui est un précédent important pour l'approximation de densité locale discutée ci-dessous. Dans cette approximation, le potentiel d'échange de Fock non local est remplacé par un potentiel local égal au potentiel d'un gaz d'électrons uniforme de densité n(r) :

$$V_x(r) = -6\alpha\,[\frac{3n(r)}{2\pi}]^{1/2} \qquad \text{I.13}$$

Où α est modifié pour améliorer les résultats obtenus, généralement comparés à ceux obtenus par Hartree-Fock. Elle est devenue populaire car elle est beaucoup plus facile à mettre en œuvre que l'approximation HF.

I.5.Théorie de la fonctionnelle de densité

La quantité fondamentale dans la théorie Hartree et Hartree-Fock est la fonction d'onde électronique. Cependant, il existe une autre option, qui consiste à utiliser la densité électronique comme grandeur fondamentale pour résoudre les problèmes électroniques. L'approximation de Thomas-Fermi a été la première tentative d'introduire la densité comme variable fondamentale plutôt que comme fonction d'onde. Dans cette approximation, les électrons sont traités comme des particules indépendantes et leurs interactions ne sont décrites que par des termes de Hartree. L'énergie cinétique s'écrit en fonction de la densité électronique. Cependant, cela conduit à des résultats qui n'ont aucune réalité physique pour la plupart des systèmes : densité infinie près du noyau, décroissance lente de la charge loin du noyau, absence de liaisons chimiques et ferromagnétisme. Cet échec est dû à l'expression simpliste de l'énergie cinétique fonctionnelle écrit comme la fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, cela conduit à des résultats qui n'ont aucune réalité physique pour la plupart des systèmes : densité infinie près du noyau, décroissance lente de la charge loin du noyau, absence de liaisons chimiques et ferromagnétisme. Cet échec est dû à l'expression simpliste de

l'énergie cinétique fonctionnelle en termes de densité électronique. Le concept d'utilisation de la densité comme quantité fondamentale a ensuite été rigoureusement formulé par Hoedberg et Kuhn, qui ont créé la base de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

En DFT, toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique sont exprimées en fonction de la densité électronique de l'état fondamental. Hohenberg et Kohn[6] ont formulé deux théorèmes fondamentaux de la DFT : Pour un système à N électrons interagissant avec un état fondamental non dégénéré.

1. Le potentiel externe V^{ext}est déterminé uniquement par la densité électronique de l'état fondamental n(r), avec une constante supplémentaire.

2. L'énergie totale du système est minimisée par la densité électronique de l'état fondamental n(r).

Le premier de ces deux théorèmes est le résultat que la connaissance de la densité de l'état fondamental n(r) détermine complètement l'hamiltonien du système. Ce dernier est fixé par un potentiel lui-même fixé par la densité. Une fois que l'hamiltonien est connu, toutes les propriétés de l'état fondamental sont complètement déterminées. Ainsi, le théorème réduit le problème des N électrons pour déterminer une fonction de trois variables, la densité n(r).

Le deuxième théorème peut déterminer la densité de l'état fondamental en minimisant la fonctionnelle d'énergie, qui est le principe variationnel.

L'énergie totale du système électronique interagissant dans le potentiel $V\hat{}ext$Écrit extérieurement sous la forme suivante :

$$\mathrm{E[n]} = \mathrm{F[n]} + \int V^{ext}(r)n(r)dr \qquad \text{I.14}$$

$$\text{Où } \mathrm{F[n]} = \mathrm{T[n]} + V^{ee}\mathrm{[n]} \qquad \text{I.15}$$

F[n] est la fonctionnelle de la seule densité d'état fondamental. Le premier terme T[n], étantl'énergie cinétique et le second terme V^{ee}[n], la répulsion coulombienne. La fonctionnelle F[n]est universel et indépendante du potentiel externe. Par conséquent, si une bonne approximation peut être trouvée pour F[n], elle devrait être valide pour tous les potentiels externes possibles. En minimisant E[n] avec la contrainte

$$\int n(r)dr = N \qquad \text{I.16}$$

N est le nombre total d'électrons et donne l'énergie totale et la densité n de l'état fondamental. Malheureusement, la fonction F est inconnue.

Kohn et Sham[7] ont proposé l'existence d'un système d'électrons fictif sans interaction

avec la même densité d'états fondamentaux que le système original en interaction.
Pour le système fictif la fonctionnelle F[n] est alors :

$$F[n] = T_0[n] \quad \text{I.17}$$

Et sa fonctionnelle énergie est :

$$E[n] = F[n] + \int V^{eff}(r)n(r)dr \quad \text{I.18}$$

Pour le système d'origine en interaction (Équation I.15), la fonctionnelle F[n] s'écrit comme la somme de l'énergie cinétique et des termes supplémentaires du système sans interaction électron-électron :

$$F[n] = T_0[n] + \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[n] \quad \text{I.19}$$

Ceci définit la fonction d'échange et de corrélation E_{xc}[n], qui inclut les interactions entre électrons non inclus dans le premier terme. Le deuxième terme à droite est le terme classique HartreeV^H. La fonctionnelle énergétique du système en interaction est maintenant :

$$E[n] = F[n] + \int V^{ext}(r)n(r)dr = T_0[n] + \int n(r)[V^{ext}(r) + V^H(r)]dr + E_{xc}[n] \quad \text{I.20}$$

Comme indiqué dans le deuxième théorème, la minimisation de l'énergie totale par rapport à la densité donne :

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(r)} + V^{ext}(r)V^H(r) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} = \mu \quad \text{I.21}$$

Oùμ est le multiplicateur de Lagrange qui garantit que le nombre d'électrons est N. L'application du principe variationnel à des systèmes sans interaction donne :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) = V^{ext}(r) + V^H(r) + V_{xc}(r) \quad \text{I.22}$$

En comparant les deux dernières équations, on voit que les deux systèmes sont identiques si on a :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + V^H(r) + V_{xc}(r) \quad \text{I.23}$$

Où les potentiels d'échange et associés V_{xc}sont définis comme :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad \text{I.24}$$

Ensuite, en résolvant les équations de Kohn et Sham (KS) en une particule :

$$H_{KS}\,\Psi_{\mathrm{i}}(r) = \left[\Delta_i + V_i^{eff}(r)\right]\Psi_{\mathrm{i}}(r) = E_i\Psi_{\mathrm{i}}(r) \qquad \text{I.25}$$

Pour les systèmes virtuels, nous pouvons déterminer la densité d'une seule particule du système en interaction :

$$n(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i\,(r)\,|^2 \qquad \text{I.26}$$

Il s'agit d'une simplification significative du problème multi-électrons. Les équations de Kohn et Sham sont similaires aux équations de Hartree que nous savons résoudre de manière auto-cohérente. Cependant, le principe des valeurs propres ϵi et des vecteurs propres Ti ne doit pas être considéré comme l'excitation fondamentale et la fonction d'onde à un électron des systèmes réels. Ils correspondent à des systèmes auxiliaires et doivent donc être considérés comme des constructions mathématiques qui nous aident à résoudre le problème initial. Cependant, les niveaux d'énergie de KS et ceux obtenus par des travaux expérimentaux sont généralement en bon accord pour les métaux et les systèmes avec des corrélations faibles ou modérées.Sous la forme de Kohn et Sham, l'énergie totale E[n] de l'état fondamental du système électronique est donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^{occ} \epsilon_{\mathrm{i}} - \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}\,\mathrm{d}r\mathrm{d}r' - \int n(r)\,V_{xc}(r)\mathrm{d}r\;E_{xc}[n] \qquad \text{I.27}$$

Où les trois derniers termes sont des corrections pour les comptes répétés dans la somme des valeurs propres. Lorsqu'il s'agit d'énergies cinétiques et électrostatiques exactes, on espère que l'échange et les pièces connexes ne sont qu'une petite contribution, et son approximation devrait être un petit problème plus tard. Bien que ce soit le cas dans de nombreux systèmes, il y en a d'autres qui sont corrélés et les erreurs causées par les échanges et les approximations corrélées ne peuvent plus être ignorées.

I.6.Approximation de la densité locale

Les formulaires DFT présentés jusqu'à présent traitent du problème des systèmes électroniques en interaction précise. Cependant, afin de résoudre les équations DFT, des approximations sont nécessaires pour l'existence de termes d'échange et de corrélation inconnus. L'approximation la plus couramment utilisée pour les fonctionnelles d'énergie d'échange et de corrélation est l'approximation de densité locale (LDA). Cette

approximation est valable lorsque la densité de charge n(r) varie lentement en fonction de r. Dans l'approximation LDA [7], les énergies d'échange et associées sont données par :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r)\epsilon_{xc}\big(n(r)\big)dr \qquad \text{I.28}$$

Où ϵ_{xc}(n) sont les énergies d'échange et de corrélation de chaque particule d'un gaz d'électrons homogène en interaction de densité n.

L'énergieϵ_{xc} [n] peut être divisée en deux contributions :

$$E_{xc}[n] = E_x + E_c \qquad \text{I.29}$$

E_x[n] est l'énergie d'échange et E_c[n] est l'énergie de corrélation.

Gaz homogène d'électrons

Les systèmes simples jouent un rôle très important en science. Par exemple, l'atome d'hydrogène est le paradigme de toute la physique atomique. De même, le gaz d'électrons homogène [8] est le paradigme de la physique du solide et de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans ce système, la densité électronique n(r) est uniforme ou constante dans tout l'espace, donc le nombre d'électrons est infini. La charge négative des électrons est neutralisée par un fond rigide, positif et uniforme. Nous pouvons imaginer créer un tel système, en commençant par un simple métal considéré comme un cristal parfait formé d'électrons de valence et d'ions, puis en séparant les électrons des ions, rendant le fond uniforme et chargé positivement. En fait, le sodium est un bon exemple de gaz d'électrons homogène.

Ensuite, nous donnerons différentes expressions pour l'énergie cinétique, l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation du gaz d'électrons n de densité uniforme.

- **Energie cinétique**

Soit N= nν le nombre d'électrons dans un cube de volume ν. Ces électrons occupent les orbitales N inférieures de Kohn et Sham, c'est-à-dire $k<k_F$:

$$N = 2\frac{\nu}{(2\pi)^3}\int_0^{KF} dk 4\,\pi\,\mathrm{k}^2 = \mathrm{v}\frac{k_F^3}{3\pi^2} \qquad \text{I.30}$$

Où k_F est le vecteur d'onde de Fermi. Il est clair que :

$$n = \frac{k_f^3}{2\pi^2} = \frac{3}{4\pi r_s^3} \qquad \text{I.31}$$

Avec le rayon de Seitz r_s , c'est le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron. L'énergie cinétique vaut donc :

$$t(n) = \frac{3}{5}\frac{k_f^3}{2} = \frac{3}{10}(3\pi^2\, n)^{2/3} = \frac{3}{10}\frac{(9\pi/4)^{2/3}}{r_s^2} \qquad \text{I.32}$$

- **Énergie d'échange**

L'énergie d'échange d'un gaz d'électrons homogène est donnée par :

$$e_x(\mathrm{n}) = -\frac{3}{4\pi}k_f = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2\, n)^{1/3} = -\frac{3}{4\pi}\frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s} \qquad \text{I.33}$$

- **Énergie de corrélation**

L'expression analytique exacte de l'énergie de corrélation par électron e_c(n) d'un gaz homogène n'est connue que dans les plages extrêmes.○ À haute densité ($r_s \to 0$) :

$$e_c(n) = c_0 ln r_s - c_1 + c_2 r_s ln r_s - c_3 r_s + \cdots \qquad \text{I.34}$$

Déterminé par la théorie des perturbations Ncorps [9]. Deux nombres normaux c_0= 0,031091 [9] et c_1= 0,046644 [10] sont connus.

○À faible densité ($r_s \longrightarrow \infty$) : l'énergie de corrélation est [11] :

$$e_c(n) \to -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \cdots \qquad \text{I.35}$$

Les constantes d_0 = -9/10 et d1 peuvent être estimées à partir de l'énergie électrostatique et de l'énergie vibratoire de Madelung au zéro absolu, respectivement. L'expression contenant les restrictions (I.31) et (I.32) est [12] :

$$e_c(n) = -2c_0(1+\alpha_1 r_s)\ln\left[1 + \frac{2}{2c_0\left(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_1 r_s^{3/2} + \beta_1 r_s^2\right)}\right] \qquad \text{I.36}$$

Avec :

$$e_c(n) = -2c_0(1+\alpha_1 r_s)\ln\left[1 + \frac{2}{2c_0\left(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_1 r_s^{3/2} + \beta_1 r_s^2\right)}\right] \qquad \text{I.37}$$

$$\beta_2 = 2c_0\beta_1^2 \qquad \text{I.38}$$

Les coefficients α_1 = 0,21370, $\beta_3 = 1{,}6382$ et β_4 = 0,49294 sont obtenus en ajustant les énergies de corrélation aux estimations quantiques exactes de Monte Carlo [13] de r_s = 2, 5, 10, 20, 50 et 100.

I.7.Approximation des gradients généralisés

Dans certains cas, LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, il a contredit les résultats expérimentaux. La plupart des corrections introduites par LDA reposent sur l'idée de prendre en compte les variations locales de densité. Pour cette raison, des gradients de densité électronique ont été introduits, conduisant à des approximations de gradient généralisées (GGA), où l'échange et les énergies associées sont des fonctions de la densité électronique et de son gradient. :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r)\, f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \qquad \text{I.39}$$

$[(r), \nabla\rho(r)]$ sont des fonctions d'échange et de corrélation qui dépendent de la densité électronique et de son gradient. Le paramétrage utilisé pour GGA est différent. Parmi eux, Perdew et al. (1992) [14] et Perdew et al. (1996) [15]. Il existe plusieurs versions de GGA, les plus couramment utilisées sont celles de Perdew et Wang [16] et Perdew [17].

I.8.Approximation de la densité de spin locale LSDA

Il existe également une version de LDA qui prend en compte les spins des électrons : c'est l'approximation de la densité de spin LSDA. Les énergies d'échange et de corrélation E_{xc}deviennent des fonctions à la fois des hautes et des basses densités de spin :

$$E_{xc}^{LDSDA}(\rho\uparrow, \rho\downarrow) = \int \rho(r)\, \epsilon_{xc}(\rho\uparrow(r), \rho(r)\downarrow) dr \qquad \text{I.40}$$

Comme remarque importante, les énergies d'échange et de corrélation du gaz d'électrons libres ont deux contributions :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(r) + \epsilon_c(\rho) \qquad \text{I.41}$$

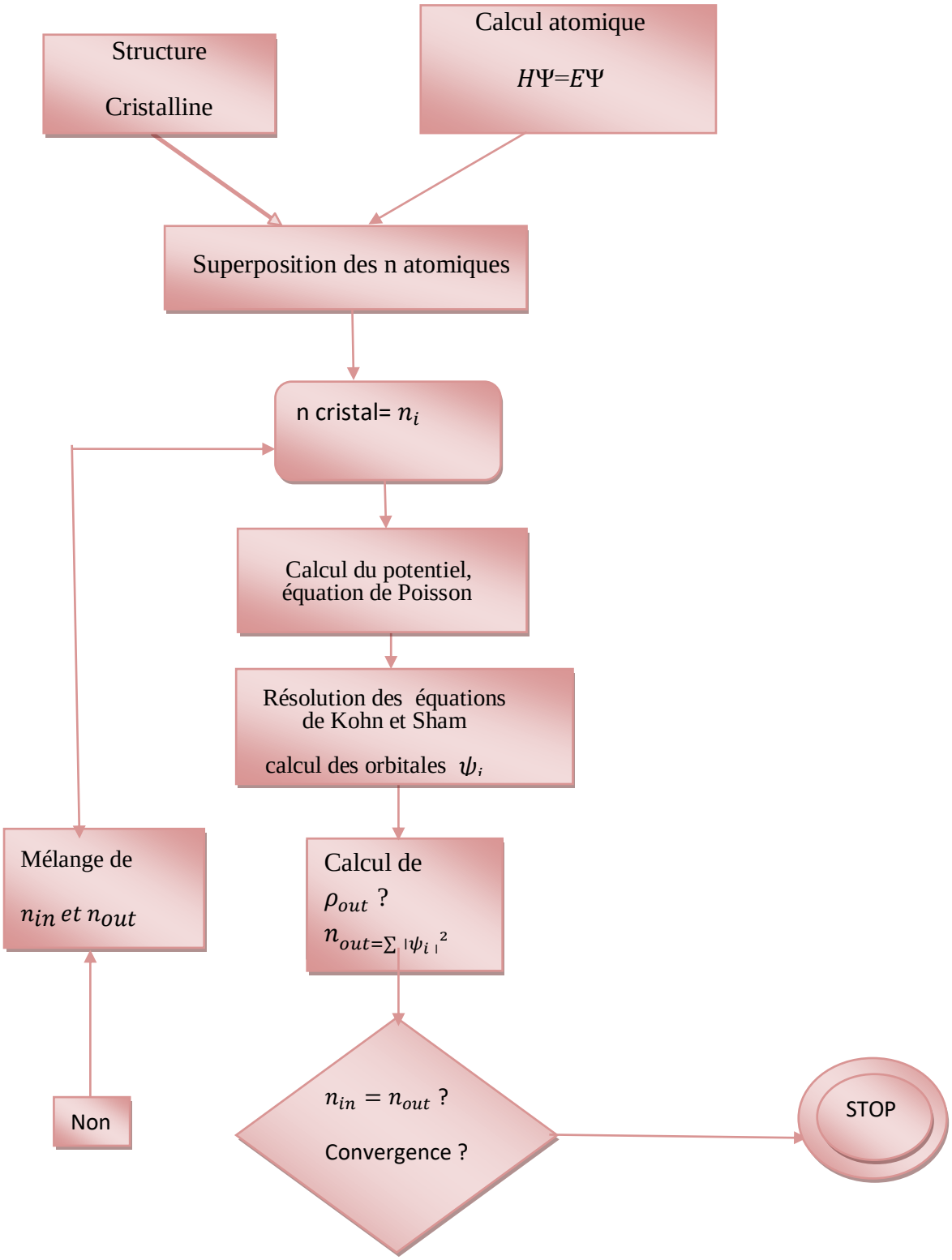
ϵ_{xc} est l'énergie d'échange et$\epsilon_c$est l'énergiede corrélation .Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie d'échange totale et l'énergie associée $\epsilon_{xc}[\rho]$ s'écrit

$$\epsilon_{xc} = \frac{e^2}{2} \int d^3 r \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] \qquad \text{I.42}$$

L'énergie de corrélation est surestimée, mais comme elle contribue très peu à l'énergie totale, l'erreur est faible. Étant donné que la densité électronique est considérée comme localement uniforme, un système avec des changements soudains de densité ne peut pas être correctement décrit.

I.9.La self-consistance dans le calcul de la DFT

Le calcul du potentiel auto cohérent ou densité électronique auto cohérente consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de manière auto cohérente (champ auto cohérent). La procédure habituelle est illustrée à la Figure (I.1). Le point de départ des calculs est la structure cristalline, ou plus généralement les positions atomiques.



Figure(I.1):Schéma général de la procédure d'auto cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

Pour chaque type d'atome du système étudié, la densité de charge a été calculée par des calculs atomiques impliquant la résolution auto cohérente de l'équation de Schrödinger.

Puis, étant donné la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomique, ce qui donne une densité cristalline appelée nin, qui devient le point de départ d'un cycle auto cohérent

La circulation auto cohérente se déroule alors comme suit. A partir de nin, on calcule le potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite appliqué à l'équation de Kohn-Sham (équation .24), à partir de laquelle la nouvelle densité électronique $nout$ est déterminée. Ensuite, nous comparons nin avec $nout$. S'ils sont différents (il s'agit de l'a priori à la fin de la première itération), on détermine le nouveau nin en mélangeant

n_{in}etn_{out} on recommence le cycle. La façon la plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$n_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)n_{in}^{n} + \alpha n_{out}^{n} \qquad \text{I.43}$$

Où l'exposant est le nombre d'itérations et α est le paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour obtenir la convergence. Lorsque est n_{out}égal àρ_{out}, le processus a en fait convergé. La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

Références bibliographiques

[1] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 1927, p 457.

[2] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 1928, p 89.

[3] V. Fock, Z. Physik 61, 1930, p 126.

[4] C. F. Bender and E. R. Davidson, Phys. Rev. 183, 1969, p 23.

[5] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 1951, p 385.

[6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, (B), 1964, p 864.

[7] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, (A), 1965, p 1133.

[8] P. Fulde, Electron cCorrelations in Molecules and Solids, Springer, Berlin, 1993

[9] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, Phys. Rev. 106, p 364, 1957.

[10] L. Onsager, L. Mittag and M. J. Stephen, Ann. Phys. (Leipzig) 18, p 71,1966.

[11] R. A. Coldwell-horsfall and A. A. Maradudin, J. Math.Phys. 1, p 395, 1960. p 566

[12] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, p 13244, 1992.

[13] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 1980, p 566.

[14] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev.* B **46**, 6671 (1992).

[15] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

[16] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* B **33**, 8800 (1986).

[17] J. P. Perdew in '*Electronic Structure of Solids*', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).

Chapitre II :

La méthode de la FPLMTO

II.1. Introduction

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est l'une des techniques qui joue un rôle très important dans la résolution des équations fonctionnelles de densité des systèmes de matière condensée. Cette méthode a deux caractéristiques :

• Utiliser une fonction de base atomique centrale définie par le moment cinétique, construite en plus de la fonction de Hankel.

• Utiliser l'augmentation pour introduire des détails atomiques dans les fonctions de base près de chaque noyau.

En général, le raisonnement derrière cette approche est de construire des fonctions de base qui ressemblent beaucoup à la fonction d'onde en premier lieu. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre doit être positif si l'approximation de la sphère atomique est utilisée. Le potentiel des électrons est modélisé par la superposition des potentiels des sphères dans les sphères qui se chevauchent. Lorsque cette approximation est vraie, la méthode (LMTO-ASA) est probablement le moyen le plus efficace de résoudre l'équation fonctionnelle de densité avec une précision raisonnablement élevée. Cependant, le plein potentiel dépasse (ASA); cela est dû aux changements de l'énergie totale associés à la déformation des phonons et à la relaxation atomique, en particulier autour des surfaces ou des impuretés, et aussi parce que la méthode (LMTO-ASA) Cas invalide pour la faible symétrie. Enfin, l'énergie associée à cette déformation n'étant pas fiable, le problème du calcul de la force sur l'atome ne se pose même pas. Cependant, la force est une condition nécessaire dans le calcul. Pour améliorer l'efficacité, la fonction de base (LMTO) du procédé est modifiée afin que l'ensemble de base puisse être plus petit et que la charge de travail d'intégration numérique des éléments de matrice latente soit réduite. Dans le même temps, étant donné que l'expansion des constantes structurelles ne peut pas être utilisée pour la fonction modifiée, la méthode d'expansion doit être reformulée.

Par exemple, Methfessel **[1]** a développé la méthode (FP-LMTO), qui agit comme la fonction enveloppe de la méthode (LMTO) en considérant le lissage de la fonction de Hankel « Enhanced Smoothing Hankel function », une autre D'une part, Savrasov a considéré la fonction de Hankel et a introduit la transformée de Fourier pour effectuer des calculs dans la région de l'écart. Typiquement, ces standards sont utilisés pour améliorer et

développer des méthodes (LMTO) ; nous décrirons ces développements et montrerons les différences avec d'autres méthodes telles que la méthode (FP-LAPW).

II.2. Instruction de base

L'espace cristallin est supposé être divisé en sphères et régions centrées sur l'atome ce qui reste est la zone d'écart. La densité de charge et le potentiel effectif sont améliorés par des harmoniques sphériques dans une sphère :

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_\tau) i^1 Y_L(r) \qquad \text{II.1}$$

$$V_\tau(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}(r_\tau) i^1 Y_L(r) \qquad \text{II.2}$$

L'équation de Schrödinger est résolue selon le principe variati onnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = 0 \qquad \text{II.3}$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A^{k\lambda}{}_{LK\tau} \chi^{k\lambda}{}_{LK\tau}(r) \qquad \text{II.4}$$

Et le problème aux valeurs propres est :

$$\sum_{LK\tau\langle\chi_{L'k'\tau'}} |-\nabla^2 + V|\chi^k{}_{LK\tau}\rangle - E_{k\lambda}\langle\chi^k{}_{L'K'\tau'}|\chi^k{}_{LK\tau}\rangle A^{k\lambda}{}_{LK\tau} = 0 \qquad \text{II.5}$$

II.3. Fonctions de base

L'espace est divisé en sphères de moules à muffins qui ne se chevauchent pas (légèrement se chevauchent) le SR entourant chaque atome, et les régions restantes sont des régions interstitielles Ωint. A l'intérieur de la sphère, les fonctions de base sont représentées par la solution valeur numérique de l'équation radiale de Schrödinger pour l'énergie potentielle dans les parties sphériques multiplier par les harmoniques sphériques et leurs dérivés énergétiques un certain niveau d'énergie ε_v . Dans la zone d'écart, le potentiel est essentiellement constant, la fonction de base est l'onde sphérique extraite de la solution de l'équation Helmholtz : $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$ une 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), valeur choisie de $K_v{}^2 = 0$. Développement de la méthode LMTO pour toute forme de potentiel (plein potentiel), plusieurs ensembles de base kappa souvent utilisé pour augmenter les degrés de liberté variationnels des

fonctions de base une nouvelle technologie LMTO récemment développée évite ce problème.

Exister le calcul utilise le principe variationnel. Dans le cadre de l'approche LMTO, quelques techniques différentes ont été développées pour tenir compte des corrections asphériques. Ils comprennent les transformées de Fourier dans la région interstitielle, l'expansion des harmoniques sphériques au centre en unités atomiques, l'interpolation des fonctions de Hankel et le calcul direct des densités de charge dans les représentations à liaison étroite. Dans les deux arrangements, la manipulation des structures ouvertes, telles que les structures en diamant, est complexe et les sphères interstitielles sont généralement placées entre les sphères atomiques

Par conséquent, la technique a été développée en utilisant la représentation d'une onde plane de Fourier (Linear Response LMTO)

Onde plane partielle ou piste de moule à muffins définie dans l'espace tous:

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r_\tau}) = \mathbf{\Phi}^{H}{}_{Lk\tau}(\mathbf{r_\tau}) \qquad \boldsymbol{r_{\tau<S_\tau}} \qquad \text{II.6}$$

et

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r_\tau}) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r_\tau}) \qquad \boldsymbol{r_{\tau>S_\tau}} \qquad \text{II.7}$$

Où $\Phi^{H}{}_{Lk\tau}(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire $\phi_v$et $\dot{\phi}_v$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.3.1 Sphères muffin-tin

Les fonctions de base de la méthode LMTO sont données par BLOCH de ces ondes partielles :

$$\chi^{k}{}_{LK\tau}(r) = \sum_R e^{iKR}\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau) = \Phi^{H}{}_{LK\tau}(\mathbf{r_\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{iKR}H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau) \qquad \text{II.8}$$

L'utilisation du théorème d'addition donne la relation suivante :

$$\sum_R e^{iKR}H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau) = -\sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r_{\tau'}})Y_{l'\tau'}S^{k}{}_{L'\tau'L\tau}(k) \qquad \text{II.9}$$

Une constante telle que la structure $S_{L'\acute{\tau}L\tau}(K)$ est stable et la valeur de $\gamma_{l',\tau'} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)}$, alors la relation 2.8 devient :

$$\chi^{k}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi^{H}{}_{LK\tau}\{(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S^{k}{}_{L'\tau'L\tau}(k) \qquad \text{II.10}$$

L'utilisation de l'augmentation dans la sphère MT montre que $J_{Lk\tau}(r_\tau) \to \Phi^{J}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau)$, où $\Phi^{J}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau)$ est une combinaison linéaire de $\phi_v$et $\dot{\phi}_v$ conditionnée par l'ajout de lissage à la sphère. Les fonctions de base du champ sont réécrites comme suit :

$$\chi^{k}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi^{H}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S^{k}{}_{L'\tau'L\tau}(k) \qquad \text{II.11}$$

Dans la région d'écart, les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi^{k}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_{\tau'}) = H_{lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S^{k}{}_{L'\tau'L\tau}(k) \qquad \text{II.12}$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi^{k}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = a^{H}{}_{lk\tau}\phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, \mathbf{E}_{\mathbf{v}}) + b^{H}{}_{lk\tau}\dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, \mathbf{E}_{\mathbf{v}}) \qquad \text{II.13}$$

$$\Phi^{J}{}_{LK\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = a^{J}{}_{lk\tau}\phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, \mathbf{E}_{\mathbf{v}}) + b^{J}{}_{lk\tau}\dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}, \mathbf{E}_{\mathbf{v}}) \qquad \text{II.14}$$

Où

$$a^{H}{}_{lk\tau} = +W\{\dot{\phi}_{vlk\tau}H_{lk\tau}\} \qquad \text{II.15}$$

$$b^{H}{}_{lk\tau} = -W\{\phi_{vlk\tau}H_{lk\tau}\} \qquad \text{II.16}$$

$$a^{J}{}_{lk\tau} = +W\{\dot{\phi}_{vlk\tau}J_{lk\tau}\} \qquad \text{II.17}$$

$$b^{J}{}_{lk\tau} = -W\{\phi_{vlk\tau}J_{lk\tau}\} \qquad \text{II.18}$$

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

$$\int_0^{S_\tau} \phi^2{}_{vlK\tau}(r)r^2{}_\tau dr_{\tau} = W\{\dot{\phi}_{vlk\tau}\phi_{vlk\tau}\} = 1 \qquad \text{II.19}$$

$$\int_0^{S_\tau} \dot{\phi}_{vlK\tau}(r_\tau)\phi_{vlk\tau}(r_\tau)r^2{}_\tau dr_\tau = 0 \qquad \text{II.20}$$

II.3.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation ne sera utilisée que pour décrire les fonctionnalités de base dans la région d'écart Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est remplacee $r_R < S_R$ .par une fonction de lissage. Cette fonction régulière sera notée $\widetilde{H}_{KRL}$. La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{\chi}^K_{KRL}\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}^K{}_{KRL}(\mathrm{r}) = \sum_{\mathrm{R}} e^{\mathrm{iKR}}\, \tilde{\mathrm{H}}_{\mathrm{LK\tau}}(\mathbf{r}_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{\mathrm{lk\tau}}(k+G)e^{i(K+G)r} \qquad \text{II.21}$$

Cette représentation est la même que la vraie somme dans la région de l'écart.

La fonction de Hankel considérée est $H_{KL}(r) = H_{lk}(r)i^1Y_{1m}(r)$, et l'énergie k² est singulière à l'origine. La transformée de Fourier tridimensionnelle de cette fonction $H_{KL}(r)$ est connue, elle se comporte donc comme K^{1-2} pour les grandes valeurs.

La partie divergente de $H_{lk}(r)$ doit être remplacée par une fonction régulière mais lisse dans une certaine sphère s. Cette fonction a été choisie pour la convergence rapide de la transformée de Fourier. Dans la méthode de Weyrich (plein potentiel LMTO**) [2],** la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{KL} et la dérivée de son énergie J_{KL} et sa dérivée la radiale du premier ordre correspond à la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge en K^{-4} , y compris la dérivée de l'énergie$J_{KL}{}^{(n)}$, pour avoir la même régularité à la limite de la sphère, jusqu'à l'ordre n. Ceci est fait pour le problème de résolution de l'équation de Poisson. Ici la transformée de Fourier converge vers la valeur $K^{-(3+n)}$ mais la valeur augmente de (2l+2n+3) !! Cela démontre clairement l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n. La même procédure est utilisée dans la méthode LMTO de Wills **[3].** D'autre part, S. Savrasov **[4]** a utilisé une approche différente basée sur la méthode d'Ewald. Methfessel et Mark Schilfgaard **[5]** ont également mis en œuvre la même idée. Au lieu de remplacer la partie divergente par juste r<s, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)\tilde{H}_{kL}(r) = a_l(\tfrac{r}{S})^l e^{-r^2\eta^2 + \frac{k^2}{\eta^2}} i^l Y_{lm}(r) \qquad \text{II.22}$$

La fonction du côté droit de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne Réduire. Le paramètre a_1 est une constante de normalisation telle que $a_1 = \sqrt{\frac{2}{\pi}}(\frac{2\eta)^{(2)l+\frac{3}{2}}S^{2l+1}}{2l-1}!!$. Le paramètre le plus important est η. Il est choisi pour que pour r>s la fonction gaussienne soit approximativement égale à 0, et η dépende de l et du rayon s de la sphère. Par conséquent, la solution $K\tilde{}_{kl}(\boldsymbol{r})$ est une fonction de Hankel pour les grandes valeurs de r, c'est une fonction régulière pour les petites valeurs de r, et elle est aussi lisse que ces dérivées radiales quel que soit r. La fonction $H\tilde{}_{kl}(\boldsymbol{r})$ peut être calculée comme l'erreur du contour intégral comme suit :

$$H\tilde{}_{kl}(\boldsymbol{r}) = \frac{(2S)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!}\mathrm{r}^{l}\int_{0+}^{\eta}\boldsymbol{\xi}^{2l}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{r}^2\xi^2+\mathrm{k}^2/4\xi^2}\mathrm{d}\xi \qquad \text{II.23}$$

Lorsque $\eta \to \infty$ l'intégrale est appelée intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier à décroissance exponentielle $H\tilde{}_{kl}(\boldsymbol{r})$ dont l'équation est donne :

$$H\tilde{}_{kl}(\boldsymbol{r}) = \frac{2}{\pi}\frac{\mathrm{S}^{l+1}}{(2l-1)!!}\int_0^{\infty}\mathrm{k}^2\,\mathrm{dk}\,\mathrm{j}_l(\mathrm{kr})\frac{\mathrm{k}^l\mathrm{e}^{(\mathrm{k}^2-\mathrm{k}^2)/4\eta^2}}{\mathrm{k}^2-\mathrm{k}^2}\,. \qquad \text{II.24}$$

Le pseudo LMTO $x\tilde{}_{kRl}(\boldsymbol{r})$ est l'onde de Bloch du vecteur d'onde k avec les coefficients de Fourier $x\tilde{}_{kRl}(k+G)$donnés par :

$$x\tilde{}_{kRl}(k+G) = \frac{4\pi}{\Omega_c}\frac{\mathrm{S}^{l+1}{}_{\mathrm{R}}}{(2\mathrm{L}-1)!!}\frac{|\mathrm{K}+\mathrm{G}|^{l}}{|\mathrm{K}+\mathrm{G}|^2-\mathrm{K}^2}\times \mathrm{e}^{\left(\mathrm{k}^2-|\mathrm{K}+\mathrm{G}|^2\right)/4\eta_{\mathrm{Rl}}{}^2}\mathrm{Y}_{\mathrm{L}}(\mathrm{k}+\mathrm{G})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathrm{k}+\mathrm{G})\mathrm{R}} \qquad \text{II.25}$$

Où Ω_c est le volume de la cellule unitaire. En calcul réel, le paramètre η_{R1} peut être Choisie parmi le rapport entre la fonction de Hankel sur la sphère et la solution, c'est-à-dire $\widetilde{H}_{kl}(S_R)\,/\widetilde{H}_{kl}(S_R) = 1+\boldsymbol{\delta}$. L'erreur |δ| prend une valeur n'excédant pas 0,03, ce qui fait varier le nombre d'onde plan par atome entre 150 et 250 lorsque l = 2, ce qui est nécessaire à la convergence. Pour les orbitales s et p, ce nombre est 2 à 3 fois plus petit. Détermination des potentiels d'échange et de corrélation à l'aide des transformées de Fourier. Les éléments de la matrice de potentiel rapide et d'écart sont explicitement évalués.

II.4. Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions)

La fonction enveloppe de la méthode standard (LMTO) est la fonction de Hankel, qui le paramètre d'énergie est nul ou négatif, multiplié par l'harmonique sphérique. Cette fonction est représentée par (fonction de Hankel du solide). Résous l'équation
le potentiel constant de Schrodinger diminue de façon exponentielle à grande distance si le paramètre est un nombre négatif multiplié par l'harmonique sphérique et est en n'est centré. L'essence de la modification est de supprimer la singularité. Ces fonctions de Hankel sont fluides et analytiques dans toutes les parties de l'espace. Quand donc les fonctions servent à construire la base et peuvent (ou doivent) choisir des paramètres faire de la fonction une variante non lisse en dehors de la gamme atomique central. Cela accélère le calcul pour deux raisons :

1. La base peut être plus petite.
2. L'intégration numérique peut être effectuée à l'aide d'une grille plus grossière.

II.4.1. Propriétés de base

Informations appropriées dans le cadre de la réalisation ou de l'exploitation de calculs apropos de la fonction de Hankel lisse **[6,7]** peut être obtenue à partir de la figure (II.1). Pour certains pour les grands rayons, la fonction de lissage pour chaque moment cinétique est égale à la fonction de Hankel le critère correspondant, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp^{(-ikr)}$ spécifiée par le paramètre d'énergie négative $\varepsilon - k^2$.

Pour les petits rayons, la fonction est courbe et la dépasse progressivement jusqu'à ce qu'elle approche éventuellement r^1 autour de r = 0. Lorsqu'il est multiplié par la fonction harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est une analyse de toutes les parties de l'espace. Tout aussi important est le R_{sm}, spécifié comme rayon de lissage associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard. Lorsque la gaussien $\left[\exp^{(-r2/R2sm)}\right]$ est négligeable, Hankel et sa variante lisse sont égaux, c'est-à-dire $r > 3R_{sm}$. Lorsque R_{sm} augmente, dériver des fonctions standard en commençant par des valeurs r plus grandes, la fonction résultante est fortement lissée.

Généralement, deux paramètres différents déterminent la forme de chaque fonction.

L'énergie rend les grands rayons plus petits, les rayons lisses déterminent comment

la fonction est fortement lissée. Pour optimiser les bases d'un type d'atome donné, ces deux paramètres doivent être ajustés. En tant qu'ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes .grâce au comportement de l'autre fonction d'onde exponentielle pour les grandes valeurs de r, leur application montre que les calculs sont plus stables que ceux utilisant des fonctions gaussiennes. Près de l'origine, Il a une forme lisse non singulière. Plusieurs grandeurs importantes peuvent être évaluées pour analyser ces fonctions.

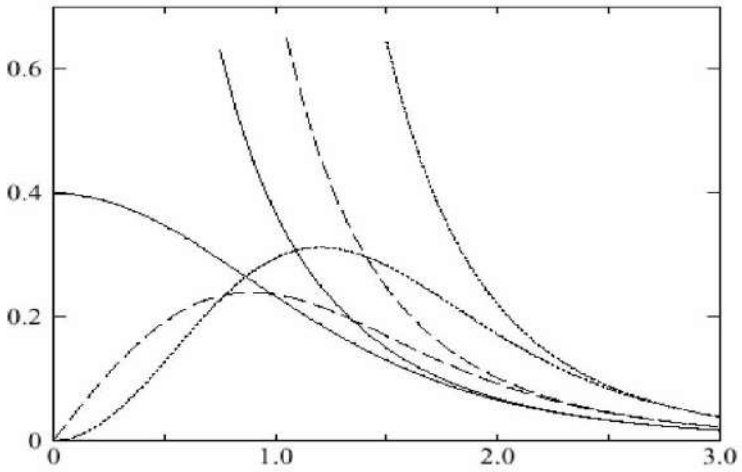


Figure II.1 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour l = 0 (lignes continues), l = 1 (tiret) et l = 2 (lignes pointillées). L'énergie ε = -1 et le rayon lisse R_{sm}=1.0. Pour des grands rayons, les fonctions lisses et standard coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^1 tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{1+1}$ **[8-9-10-11]**.

II.4.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées

Nous définissons la fonction de Hankel lissée comme suit : La fonction de Hankel, généralement pour un moment cinétique nul, est $h_0(r) = e^{-Kr}/\boldsymbol{r}$ où k définit la décroissance aux grands rayons. En fonction de r = |r| dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta + \mathcal{E})h_0(r) = -4\pi\delta(r) \qquad \text{II.26}$$

Où $\mathcal{E} = -K^2$ est l'énergie associée à la fonction, qui est toujours traitée comme un nombre négatif. Par conséquent, la valeur $(\Delta+\mathcal{E})$ appliquée à h_0 est nulle partout sauf lorsque r = 0, la fonction Δ donne la singularité (1/r) de h_0 . Autrement dit, $h_0(r)$ est la réponse de l'opérateur $(\Delta+\mathcal{E})$ Pour un terme source particulier, la fonction Δ. Pour changer cette fonction critère de Hankel en tant que fonction de Hankel lisse, la forme fonctionnelle de Δ est infinie Pointez vers et prenez la forme d'une gaussienne à l'extérieur :

$$(\Delta + \mathcal{E})h_0(r) = -4\pi g_0(r) \qquad \text{II.27}$$

Une normalisation appropriée est donnée par $g_0(r) = C\exp^{\left(\frac{r2}{R2sm}\right)}$. Ensuite, la fonction de Hankel lissée se rapproche de la fonction standard pour des valeurs plus grandes pour r plus petit, il atteint la droite non négligeable de $g_0(r)$, la courbe de fonction pour r→0 , il est plus lisse et se comporte comme un r^1 constant.

La fonction Smooth Hankel est également utilisée pour les moments à angle élevé fonctions de base pour la construction d'états : s, p, d, etc. Ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant l'opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = r^1 Y_L$ est un polynôme en x, y et z, par exemple $C(x^2 - y^2)$. L'opérateur souhaité est obtenu de manière simple en substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z en x, y, et z respectivement. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne des dipôles, des quadripôles, etc., appliquez-le également à $g_0(r)$ donne des courbes autres que la forme gaussienne. Par conséquent, la fonction de lissage un Hankel d'ordre L est $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfait l'équation différentielle :

$$(\Delta + \mathcal{E})H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \qquad \text{II.28}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, telles qu'autrement dit, entre l'intégrale de chevauchement et la valeur de probabilité de l'énergie cinétique deux fonctions quelconques. Ils peuvent également augmenter dans une certaine fourchette point dans la cellule **[7]**.

II.4.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel

L'intérêt de définir la fonction de base de la méthode LMTO comme une fonction de Hankel augmentée n'est pas évident. Cela conduit à un formalisme complexe et à beaucoup d'efforts de programmation. Par conséquent, les avantages de la méthode LMTO.

- ✓ La fonction LMTO est construite pour ressembler à la fonction d'onde réelle d'un cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximativement sous la forme d'un muffin-tin, c'est-à-dire sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la vraie fonction d'onde du cristal devient une somme finie de fonctions LMTO.
- ✓ En raison de la petite base, le calcul devrait être rapide. Plus précisément, couper la base en deux permet d'économiser sept huitièmes de temps informatique.
- ✓ Une autre conséquence des petites bases de données est la réduction de la mémoire requise, ce qui est également important pour gagner du temps machine lors du calcul de grands systèmes**.**
- ✓ La fonction enveloppe de la méthode LMTO, c'est-à-dire la fonction de Hankel solide, plus simple analytiquement. Cela permet d'effectuer différentes étapes

Doit être complétée. En fin de compte, de nombreuses propriétés utiles ont émergé parce que la fonction c'est la fonction caractéristique de l'opérateur d'énergie cinétique.

$\Delta H_L(r) = \mathcal{E}\, H_L(r)$ où $\mathcal{E} = -K^2$ est l'énergie caractérisant la localisation de la fonction.

- ✓ Sélectionnez le groupe de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peu utiliser La base, que peut être soit conçue en fonction du problème, en option chaque atome est séparé, parfois les résultats peuvent être expliqués plus simplement aux fonctions de base orientées vers les atomes.

Les caractéristiques communes aux méthodes LAPW incluent :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le cas de la résolution d'équations Schrödinger. Aussi, parce que chaque fonction individuelle est déjà une solution à l'équation.
- L'ensemble de base des méthodes LMTO fonctionne aussi bien pour tous atomes dans le tableau périodique des éléments. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est requis nécessaire pour construire et vérifier les pseudo potentiels appropriés.
- Comme avec d'autres approches entièrement électroniques, les données sur l'état du cœur est valide et ne peut pas être fourni directement dans la formulation du pseudo potentiel. Les grandeurs relatives sont la densité du noyau et le gradient du champ électrique. En améliorant pour un électron central, l'énergie au niveau nucléaire de la liaison peut être directement calculée comme la différence de

l'énergie totale. Comme inconvénient majeur, cette approche doit être soulignée. En plus d'une plus grande exécution, il y a deux conséquences principalement comme suit :

- En appliquant des méthodes utilisant un ensemble de méthodes LMTO de base, un nombre raisonnable de paramètres doit être choisi. C'est de la part de lorsque les rayons de la sphère atomique sont définis et choisis pour diviser l'espace paramètres de base. Après cela, l'un des paramètres de convergence (par exemple le moment coupure d'angle) doit être spécifié.
- Apporter des changements est extrêmement difficile. Par exemple, considérez l évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire la valeur de l'opérateur le gradient i entre les deux fonctions d'onde. Dans l'ensemble d'ondes planes fondamentales, cela peut être c'est fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base des méthodes LMTO, cette coloration est grands projets de programmation.

II.5. Matrices du chevauchement et Hamiltonien

Les matrices superposées et les Hamiltoniens sont séparés par les contributions suivantes :

$$H^{K}{}_{L'k'\tau'Lk\tau} = H^{K,MT}{}_{L'k'\tau'Lk\tau} + H^{K,NMT}{}_{L'k'\tau'Lk\tau} + K^2\, O^{K,INT}{}_{L'k'\tau'Lk\tau} + V^{K,INT}{}_{L'k'\tau'Lk\tau}$$

II.29

$$O^{K}{}_{L'k'\tau'Lk\tau} = O^{K,MT}{}_{L'k'\tau'Lk\tau} + O^{K,INT}{}_{L'k'\tau'Lk\tau} \qquad \text{II.30}$$

Où la première entrée dans la matrice H représente la contribution de la portion de moule à muffins l'Hamiltonien de l'électron, le deuxième terme est la correction d'étain non muffin dans l'espace (MT). Le troisième terme est l'élément de la matrice d'énergie cinétique dans la région interstitiel, le quatrième terme est l'élément de la matrice potentielle interstitielle. Cette matrice O est également divisée en contributions dans la sphère et la région interstitielle.

La partie moule à muffins de la matrice qui se chevauche et l'Hamiltonien sont donnés par l'équation suivante :

$$H^{K,MT}{}_{L'k'\tau'Lk\tau} = \langle x^{K}{}_{L'k'\tau'} | -\nabla^2 + V^{MT} | x^{K}{}_{Lk\tau} \rangle \Omega_{MT} \qquad \text{II.31}$$

$$O^{K,MT}{}_{L'k'\tau'Lk\tau} = \langle x^K{}_{L'k'\tau'} || x^K{}_{Lk\tau} \rangle \Omega_{MT} \qquad \text{II.32}$$

II.6. La contribution d'échange et de corrélation

Les potentiels d'échange et de corrélation utilisant l'approximation (L.D.A) sont différents de potentiel de Coulomb car il n'est pas linéaire. Il faut donc supposer que la partie la densité de charge non sphérique est faible, c'est-à-dire :

$$\rho_\tau(r_\tau) = \rho_{L=0\tau}(r_\tau) Y_{00} + \sum_{L\neq 0} \rho_{L\tau}(r_\psi) i^l Y_L(\hat{r}_\tau) = \rho_\tau{}^{sph}(r_\tau) + \delta\rho_\tau(r_\tau) \qquad \text{II.33}$$

Alors :

$$V^{xc}[\rho_\tau(r_\tau)] = V^{xc}[\rho_\tau{}^{sph}] + \frac{dV^{xc}}{d\rho}|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_\tau(r_\tau) + \frac{1}{2}\frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 \qquad \text{II.34}$$

Où : $$[\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 = \delta^2\rho_\tau(r_\tau) = \sum_l \delta^2 \rho_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}_\tau) \qquad \text{II.35}$$

Du fait de la contribution de la dérivée radiale et de la partie sphérique, le potentiel d'échange et la corrélation est donnée par la relation suivante :

$$V_\tau{}^{xc}(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}{}^{xc}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}_\tau) \qquad \text{II.36}$$

Utilisez la notation suivante pour les différentes dérivées de la formule

Approximation de la densité locale :

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \; ; \; \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \; ; \; \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \qquad \text{II.37}$$

II.7. Les fonctions d'ondes

La fonction d'onde décrite par l'équation (2.34) est donnée comme une extension de la méthode (LMTO). La fonction est représentée par deux régions, l'intra-sphère et la région d'écart. A l'intérieur de la sphère MT, il est représenté par développez jusqu'à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A^{K\lambda}{}_{Lk\tau} \phi^H{}_{LK\tau}(r_\tau) - \sum_{Lk} S^{K\lambda}{}_{Lk\tau} \gamma_{l\tau} \phi^J{}_{LK\tau}(r_\tau) \qquad \text{II.38}$$

Et dans la région de l'écart, la fonction d'onde a la forme :

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A^{K\lambda}{}_{Lk\tau} H_{Lk\tau}(r_\tau) - \sum_{Lk} S^{K\lambda}{}_{Lk\tau} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathrm{r}_\tau) \qquad \text{II.39}$$

Où $A^{K\lambda}{}_{Lk\tau}$ sont les coefficients de variation du problème aux valeurs propres de la méthode (LMTO) et $S^{K\lambda}{}_{Lk\tau}$ sont leurs convolutions avec des constantes structurelles, à savoir :

$$S^{K\lambda}{}_{Lk\tau} = \sum_{L'\tau'} S^{K}{}_{L\tau L'\tau'}(k) A^{K\lambda}{}_{L'k\tau'} \qquad \text{II.40}$$

II.8. Calcul de la densité de charge

La densité de charge se compose de deux composants, la densité de charge totale, la sphère (M.T) et densité de charge extra-sphère (M.T).

La densité de charge dans la sphère (M.T) est donnée comme le développement harmonique sphérique.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_\tau) i^{l''} Y_{L''}(\hat{r}_\tau) \qquad \text{II.41}$$

Il en est de même pour la densité de charge (M.T) en dehors de la sphère.

Pour calculer la densité de charge, il faut calculer l'intégrale selon la zone de Brillouin $T^{\tau(i)}{}_{L'k'Lk}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces par exemple, l'intégrale se réduit à l'intégrale irréductible de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T^{\tau(i)}{}_{L'k'Lk} = \sum_{\mathrm{K}\lambda} 2\mathrm{f}_{\mathrm{K}\lambda} A^{K\lambda *}{}_{L'k'\tau} B^{K\lambda}{}_{Lk\tau} \qquad \text{II.42}$$

Ils sont ensuite symétrisés selon le groupe cristallographique selon l'équation suivante:

$$T^{\tau(i)}{}_{lm'k'lk} = \sum_{\gamma} \sum_{\mathrm{m\ 1m\ 2}} U^{l'*}{}_{m'ml}(\gamma) T^{g-1(i)}{}_{l'm1k'lm2k} U^{l}{}_{mm2}(\gamma) \qquad \text{II.43}$$

II.9. L'harmonique sphérique

La fonction harmonique sphérique Y est la vraie fonction de la partie angulaire de l'équation de La place et est définie comme suit :

$$\mathrm{Y}_{lm}(\hat{\mathrm{r}}) = (-1)^{m+\frac{|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l{}^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \qquad \text{II.44}$$

L'ortho normalisation est effectuée dans la sphère S.

$$\int_s Y^*_{l'm'}(\hat{r})Y_{lm}(\hat{r})d\,\hat{r} = \delta_{l'l}\delta_{m'm} \qquad \text{II.45}$$

$P^m{}_l$ est le polynôme de Legendre augmenté et α_{lm} est le coefficient standardisation. Le développement des deux harmoniques sphériques est donné par :

$$Y^*_{L'}(\hat{r})Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C^{L''}{}_{L'L}Y_{L''}(\hat{r}) \qquad \text{II.46}$$

Où $$C^{L''}{}_{L'L} = \int_s Y_{L'}(\hat{r})Y_{L''}(\hat{r})\,Y^*_L(\hat{r})d\,\hat{r} \qquad \text{II.47}$$

Sont des coefficients de Gaunt.

II.10. Augmentation LAPW et LMTO

Amélioré en coupant l'espace en sphères de muffins centrées sur divers noyaux et une zone d'espace, qui est la zone qui se forme entre les sphères. Dans chaque sphère atomique, la fonction d'enveloppe analytique est remplacée par solution numérique de l'équation de Schrodinger, qui devient lisse sur la surface sphère. Cette solution peut être facilement calculée car l'énergie potentielle est à peu près sphérique, permettant différentes solutions à l'équation radiale de Schrödinger plus précisément, dans le cadre de la définition de l'ensemble de base, les potentiels proches du noyau sont considérés comme sphériques, mais les termes non sphériques sont inclus plus tard.

La différence entre l'utilisation des méthodes entièrement électroniques améliorées est l'ensemble des fonctions d'enveloppe qu'elles utilisent. Cette sélection est limitée par la tâche. D'autre part, toutes les demandes doivent être calculées, y compris les intégrales qui se chevauchent et les éléments de la matrice Hamiltonienne, ainsi que la norme au carré de la fonction d'onde de densité de sortie. D'autre part, l'ensemble de base doit être aussi simple que possible pour permettre d'effectuer des calculs dans un temps court et limité. La méthode LAPW (Linear Augmented Plane Wave) utilise une onde plane comme fonction d'enveloppe.

Chaque fonction d'enveloppe est uniformément répartie sur la cellule unitaire et est indépendante du site. Le principal avantage de cette option est la simplicité.

L'inconvénient est que, selon le système, de nombreuses fonctions de base souvent nécessaire. La méthode Linéare Muffin Tin Orbit (LMTO) est plus compliqué. La fonction d'enveloppe est la "fonction de Hankel solide".

$H_L(\hat{r}) = h_i(kr)Y_L(\hat{r})$. Ils consistent en des fonctions de Hankel radiales multipliées par des harmoniques sphériques d'angles. Le moment cinétique est bien défini $L=(l, m)$ et il est centré sur un atome particulier dans le cristal où il y a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont illustrées à la Figure 2.2

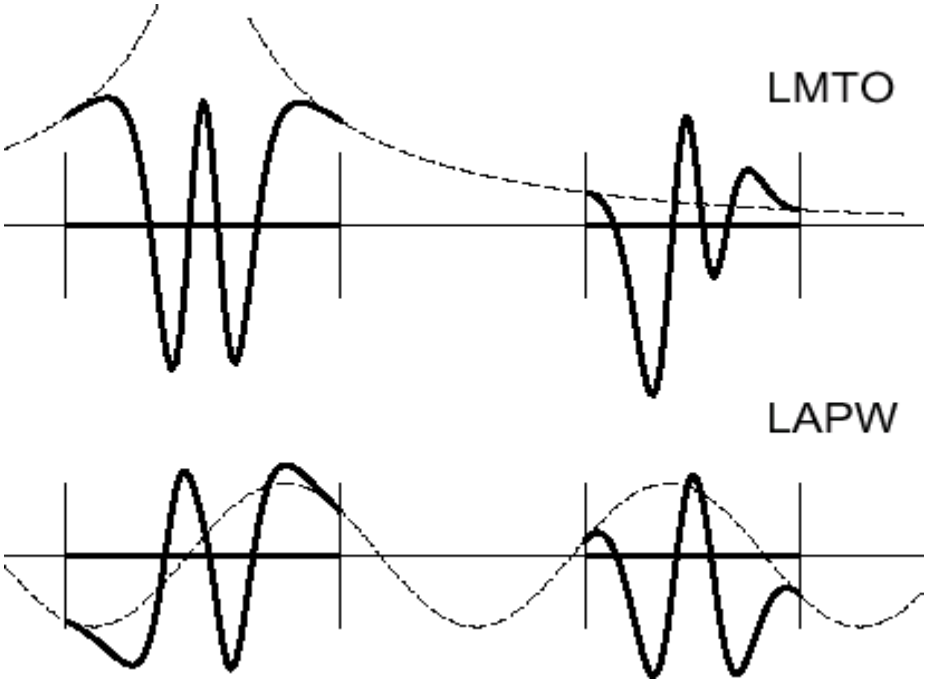


Figure II.2: une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. Al'intérieur des sphères atomiques (lignes 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.11. Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO

L'intérêt de définir la fonction de base (LMTO) de cette méthode comme une fonction de Hankel augmentée n'est pas évident. Cela conduit à un formalisme complexe et à beaucoup d'efforts de programmation. C'est donc ici que réside l'avantage de cette méthode (LMTO). (LMTO) est construite comme une fonction d'onde réelle cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé sous forme de moule à muffins, c'est-à-dire la sphère est une sphère à l'intérieur et une constante à l'extérieur, la vraie fonction d'onde le cristal

devient une somme finie de fonctions (LMTO).

- Les calculs doivent être rapides en raison de la petite base. Suite pour être exact, couper la base en deux permet de gagner un huitième de temps machine.

- Une autre conséquence de la petite taille de la base de données est la réduction de la mémoire requêtes, ce qui est également important pour gagner du temps machine calcul de grands systèmes.

- La fonction d'enveloppe de la méthode (LMTO), la fonction solide de Hankel, est plus simple à analyser. Cela aide avec les différentes étapes qui doivent être faites. Enfin, de nombreuses propriétés utiles émergent car ces fonctions sont des fonctions caractéristiques de l'opérateur énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon\, H_L(r)$ ou $\varepsilon = -k^2$ est l'énergie caractérisant la position de la fonction.

- En sélectionnant les paramètres de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut utiliser. La base peut être conçue en fonction du problème, en option chaque atome est séparé, parfois les résultats peuvent être expliqués plus simplement aux fonctions de base orientées vers les atomes.

Parmi les fonctionnalités partagées par cette méthode (LAPW), nous citons :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le cas de la résolution d'équations.

Schrödinger. Aussi, parce que chaque fonction individuelle est déjà une solution à l'équation.

L'ensemble de méthodes de base (LMTO) s'applique de la même manière à tous atomes dans le tableau périodique des éléments. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est requis il est nécessaire de construire et de vérifier les pseudos potentiels appropriés.

Comme inconvénient majeur, la complexité de la méthode doit être soulignée. En dehors de l'exécution est très puissante, principalement avec les deux conséquences suivantes :

- Lors de l'application d'une méthode utilisant le jeu de base de la méthode (LMTO), un nombre considérable de paramètres doivent être choisis raisonnablement, à commencer par le découpage spatial en définissant le rayon de la sphère atomique et le choix de l jeux de base. Après cela, l'un des paramètres de convergence (par exemple le moment cinétique de coupure) doit être indiqué.

- Les modifications sont très difficiles. Par exemple, envisagez d'évaluer l'élément de la matrice optique, c'est-à-dire la valeur de l'opérateur gradient entre les deux fonctions d'onde.

Dans un ensemble d'ondes planes de base, cela peut être fait en quelques lignes. En général cette tâche est un important projet de programmation basé sur la méthode LMTO.

Liste des références

[1] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).

[2] K.H.Weyrich and al.Phys Rev B.38, 2 p(1392-1396)(1988)

[3] J.M. Wills ,O.Eriksson,M.Alouani et D.L. Price in elecronique structure and physical properties of solids .edited by H.dreyss´e (springer verlag ,berlin 2000) pp 148,147.

[4] S. Savrasov and D. Savrasov.Phys. Rev. B 46, 12181 (1992).

[5] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).

[6] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, phys.rev,B30,678,(1684).

[7] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,Sci.Technol.21,544;(1982).

[8] O. K. Andersen, Phys. Rev B12, 3060 (1975).

[9] G. B. Bachelet, D. R. Haman & M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).

[10] Q.C.Zhu and H.Kroemer,phys.rev,B27,3519,(1983).

[11] E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).

Chapitre III:

Généralité sur les alliages et présentation des matériaux

III.1. Introduction

Avec le développement des techniques modernes de croissance et de purification des cristaux semi-conducteurs, plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires ont été fabriqués dans une bonne période, le mot alliage n'était utilisé que pour les métaux, mais le sens s'est rapidement associé à d'autres matériaux, où il désignait la combinaison d'un élément avec un ou plusieurs autres éléments chimiques, un élément qui offrait la possibilité de moduler le matériau spécifique qui s'ajuste l'amplitude de gap et d'autres paramètres physiques pour mieux optimiser et élargir le champ d'application. L'utilisation de la structure électronique de ces alliages dans divers domaines, dont la microélectronique et l'optoélectronique, a encouragé les chercheurs à développer des intérêts théoriques et expérimentaux en inventant de nouvelles méthodes de simulation numérique permettant de bien comprendre les propriétés des matériaux.

III. 2. Les alliages semi-conducteurs

Les alliages semi-conducteurs sont divisés en plusieurs groupes selon le nombre de composants [1]:

- Alliage binaire de type AB.
- Alliages ternaires : Ces alliages sont caractérisés par une concentration x lorsque les deux éléments binaires AB et AC sont combinés.
- Alliages quaternaires : Ce type d'alliage semi-conducteur implique quatre composés binaires caractérisés par la présence de deux concentrations différentes de x et y.

III.3. les semi-conducteurs binaires

Les semi-conducteurs binaires sont constitués des éléments des colonnes IIIA et IVA ou IIIA et VA dont la somme d'électron de valence des deux atomes égale à huit.

Un semi-conducteur III-V est un semi-conducteur composite fabriqué à partir d'un ou plusieurs éléments de la colonne III du tableau périodique des éléments (bore, aluminium, gallium, indium, etc.), et d'un ou plusieurs éléments de la colonne V ou pnictogènes (azote, phosphore, arsenic, antimoine, etc.).

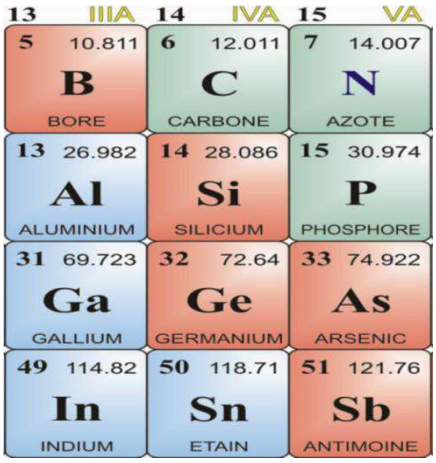


Figure III.1 : Extrait de la classification périodique des éléments. [3]

L'alliage BP est un alliage binaire qui se compose de deux composés le Bore et le Phosphore : B+P=BP.

La même chose pour l'alliage BAs qui se compose de Bore et d'arsenic :

B+As=Bas.

-B de la $III^{éme}$ colonne : le nombre d'électron de valence est trois électrons.

-P et As de la $V^{éme}$ colonne : le nombre d'électron de valence est cinq électrons.

Alors : ces alliages (BP et Bas) appartiennent aux matériaux semi-conducteur III-V car la somme des électrons de valence des deux espèces (B et P) , (B et As) est égale à huit électrons . **[2]**

III.4. présentation des matériaux

III.4.1 Le Bore



Figure III.2 : Le Bore **[4]**

Le bore est l'élément chimique de numéro atomique 5, de symbole B. C'est la tête de fil du groupe 13 du tableau périodique, de bloc P et de couleur noir.

Il fait partie, avec le lithium et le béryllium, des quelques éléments légers qui ont échappé aux principaux processus de nucléosynthèse (nucléosynthèse primordiale et nucléosynthèse stellaire). Leur (faible) abondance cosmique est imputable à la spallation cosmique (bombardement interstellaire d'éléments plus lourds par les rayons cosmiques) **[5]**

Cet élément ne fut isolé qu'en 1808 par Sir Humphry Davy, Gay-Lussac et le baron Louis Jacques Thénard, qui obtinrent une pureté de 50%. Ils n'identifièrent cependant la substance comme un élément.

Ce fut Jöns Jacob Berzélius qui en 1824 identifia le bore comme un élément. Le premier échantillon de bore pur fut obtenu par le chimiste américain W. Weintraub en 1990. **[6]** Le bore pur n'est pas facile à préparer. Les premières méthodes impliquaient la réduction de l'acide borique avec un métal tel que le magnésium ou l'aluminium. Toutefois le produit est presque toujours contaminé par des borures métalliques. Le bore très pur est préparé en réduisant des halogénures de bore volatils avec de l'hydrogène à haute température. **[6]** dont les caractéristiques suivantes :

Tableau III.1 propriétés de bore. **[6]**

Masse Atomique	10,81 g.mol^{-1}
Configuration électronique	[He] $2s^2\ 2p^1$
Point de fusion	2 075 °C[4]
Conductivité électrique	$1.0\times 10^{-4} S.m^{-1}$
Conductivité thermique	27.4 W.$m^{-1}.K^{-1}$

- Le composé du bore ayant la plus grande importance économique est le borax ou tétra borate de sodium $Na_2B_4O_7{\cdot}5H_2O$, qui est notamment utilisé pour la fabrication de fibre de verre isolante et comme agent de blanchiment.

- Le bore et ses composés sont étudiés pour un très grand nombre d'applications tel que (certain produit textiles, conservateur alimentaire, médicament, pesticides, les verres comme pyrex …). **[6]**
- Dans l'industrie des semi-conducteurs, le bore est un dopant accepteur (type-P), notamment dans le silicium. Le diamant naturel a une mauvaise conductivité électrique, mais il peut être utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs s'il a été dopé avec des impuretés de bore, bore-deutérium (ou de phosphore) ; un diamant fortement dopé au bore (plus de 3 10^{20} B.cm^{-3}) acquiert un comportement métallique et peut même être utilisé comme électrode pour l'électrochimie. De telles électrodes sont capables de « réduire à des bas potentiels et même d'oxyder à des hauts potentiels des composés que certaines électrodes conventionnelles telles que l'or, le platine, le carbone vitreux ne peuvent atteindre. Elles pourraient servir à réduire les nitrates et oxyder certains polluants organiques des eaux (sans attaquer l'eau elle-même). **[7]**

III.4.2.Le phosphore



Figure III.3 : Le phosphore. **[8]**

Le phosphore est l'élément chimique de numéro atomique15, de symbole P. de bloc P. C'est un membre du groupe des pnictogénes. Le corps simple phosphore se présente sous plusieurs formes de couleurs différentes : blanc-jaune, rouge et violet-noir. Très pur, le phosphore « blanc » est transparent ; plus généralement il est blanc ambré, légèrement malléable avec une faible odeur d'ail Les formes rouge et noire peuvent se présenter en poudre ou cristallisées.

On attribue la découverte du phosphore à l'Allemand Hennig Brandt, en 1669, qui l'obtint à partir de l'urine au cours de ses recherches sur la pierre philosophale. Pelletier, Lavoisier, Dulong et Davy ou encore Berzélius en ont étudié les combinaisons avec d'autres éléments et composés. **[9]**

Le phosphore provient de roche phosphatée transformée chimiquement. Entre 120 et 170 millions de tonnes de roches sont extraites chaque année depuis les trente dernières années, correspondant de 20 à 30 millions de tonnes de phosphore purifié par an. Dont ces propriétés sont :

Tableau III.2 les propriétés de phosphore. **[9]**

Masse Atomique	30.97376 g.mol^{-1}
Configuration électronique	[Ne] $3s^2\ 3p^3$
Point de fusion	44,15 °C (blanc) 590 °C (rouge)
Conductivité électrique	$1{,}0\times10^{-9}$ S·m^{-1}
Conductivité thermique	0,235 W·m^{-1}·K^{-1}
Conductivité de pauling	2.19

- phosphore noir présente en effet une bande interdite. Il ne devient donc conducteur qu'à condition que ses électrons absorbent suffisamment d'énergie (chaleur, lumière, etc.) pour sauter cette bande interdite. **[10]**

III.4.3.L'Arsenic



Figure III.4 : L'Arsenic **[11]**

L'arsenic est l'élément chimique de numéro atomique 33,de bloc P noté par le symbole As. Le corps simple correspondant est un solide cristallin argenté, est de couleur gris métallique.

L'arsenic (du groupe V (nitrogènes que sont : N, P, As, l'Sb, Bi et Mc) a des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux, comme l'antimoine dont il est proche. Il est généralement considéré comme un métalloïde. C'est un élément hautement toxique, **[12]**

L'arsenic est chimiquement très semblable au phosphore, élément non métal qui le précède dans le même groupe. On dit qu'il est son « analogue chimique ». Il présente aussi une grande analogie avec l'antimoine semi-métallique plus lourd qui le suit dans le groupe. Dont ces propriétés physicochimiques sont :

Tableau III.3 propriétés d'Arsenic. **[13]**

Masse Atomique	74.921 595 ± 0.000 006 u g. mol^{-1}
Configuration électronique	[Ar] $3d^{10}4s^{2}4p^{3}$
Point de fusion	817 °C (28 bar), pas de fusion à la pression normale
Conductivité électrique	3,45×106 S·m-1
Conductivité thermique	50 W·m-1·K-1

- Les alliages composés d'arsenic et de gallium (GaAs) ou d'indium (InAs) donnent des matériaux semi-conducteurs (dits III-V par référence aux colonnes de la table des éléments), utilisés pour la fabrication de cellules photovoltaïques, de diodes électroluminescentes (DEL) et de transistors à très haute fréquence. **[2]**

III.5. Présentation des alliages binaires BP et BAs

III.5.1. Phosphure de bore (BP)

Phosphure de bore est un composé inorganique du phosphore et du bore, de formule chimique BP. Les cristaux, de structure zinc-blende, sont des semi-conducteurs III V avec un gap d'environ 2,1 eV. **[14]** Le phosphure de bore a été synthétisé en 1891, est

transparent tandis que dopé, les cristaux de type n sont rouge-orangé et ceux de type p sont rouge foncé. **[15]**

Il n'est pas attaqué par les acides ou des solutions aqueuses bouillantes de bases. Ainsi, aucun agent de gravure connu ne l'attaque. En revanche, il est dissous par les hydroxydes de métal alcalin en fusion. **[16]**

Tableau III.4 propriétés d'alliage BP. **[15]**

Propriétés chimique :	
Masse molaire :	41.785 ± 0.007 g/mol B 25.87 %, P 74.13 %
Propriétés physique :	
Masse volumique :	2.970 g.cm^{-3}
Température de fusion :	1227 C°
Conductivité thermique :	4W.$cm^{-1}.K^{-1}$ à 300 K
Propriétés électronique :	
Bande interdite :	2.1 eV (indirect, à 300 K)
cristallographie :	
Système cristallin :	Blende
Notation Schönflies :	F43m
Strukturbericht : B3	
Paramètre de maille :	0.45383 nm à 297 K
Propriétés optique :	
Indice de réfraction :	3.34 à 454 nm 3.0 à 632.8 nm (ép. : 0.63μm)

III.5.1.1 Structure cristallin

Le phosphure de bore est un matériau à gap direct composé de deux semi-conducteurs de la colonne III et V de tableau périodique, la figure (III.5) montre la structure cristallin de BP dans laquelle chaque atome de B a quatre plus proches voisins de

P ,et ce dernier a comme plus proche voisins quatre atomes de P. les atomes occupent les sites cristallographique

B :$1s^2 2s^2 2p^1$

P :$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

Les atomes de type III sont dans les positions en (0,0,0) ; (0, 1/2, 1/2) ; (1/2, 0, 1/2) ; (1/2, 1/2, 0), et les atomes de type V en : (1/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 3/4, 1/4) ; (3/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 3/4, 3/4).

Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre **[17]** avec un a_0= 4.5383 A°.

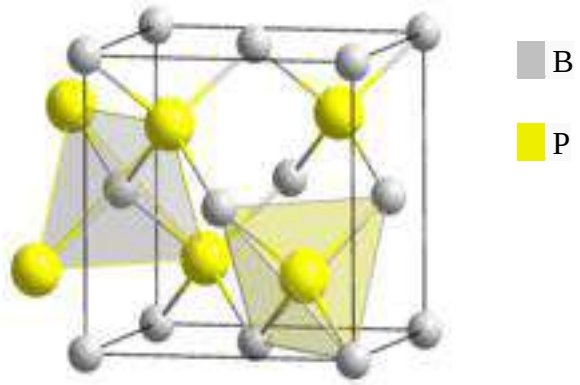


Figure III.5 : Structure cristalline de BP **[18]**

- Le phosphure de bore est utilisé entre autres, en tant que matériaux dans

des diodes électroluminescentes (LED) particulières, **[19]** et dans la photovoltaïque.

III.5.2. L'arséniure de bore BAs

L'arséniure de bore est un composé chimique d'Arsenic et de Bore. Il s'agit d'un solide semi-conducteur de type III-V cristallisant dans le système réticulaire cubique (structure Zinc-blende) avec un paramètre cristallin de 4,777A° et une bande interdite à gap indirect large d'environ 1,5 eV. **[20]** Sa conductivité thermique est exceptionnellement élevée (plus de 900 W m^{-1} K^{-1}) à température ordinaire), à condition qu'il soit très pur.

III.5.2.1. Préparation et propriétés chimiques

- Masse molaire : 85.733 ± 0.007 g/mol (As 87.39%, B 12.61%).
- L'arséniure de bore peut être obtenu par réaction directe de bore et d'arsenic à 1 200 °C sous forte pression.
- L'arséniure de bore cubique BAs se décompose en subarséniure de bore $B_{12}As_2$ à une température supérieure à 920 °C. **[21]**

III.5.2.2 .Propriétés physique

- Masse volumique : 5.22 g.cm^{-3}
- Température de fusion : 1100 C°

III.5.2.3 .Conductivité électrique

Lui-même semi-conducteur de type III-V, l'arséniure de bore peut être allié à de l'arséniure de gallium GaAs pour produire des semi-conducteurs ternaires et quaternaires. **[22]**

III.5.2.4 Conductivité thermique

La conductivité thermique des semi-conducteurs et des isolants non magnétiques est contrôlée par la dispersion des phonons (en), et pour l'essentiel par les interactions à trois phonons. Dans les années 1970 on a pensé que seules les substances constituées d'éléments légers fortement liés pourraient avoir une conductivité thermique très élevée. En 2013 des calculs théoriques ont montré qu'un composé associant un élément léger et un élément lourd, comme l'arséniure de bore, pouvait avoir, à température ordinaire ou élevée, une conductivité thermique de l'ordre de 2 000 W m^{-1} K^{-1} (donc proche de celles du diamant et du graphite), **[23]** estimation ramenée ensuite à 1 400 W m^{-1} K^{-1} en tenant compte des interactions à quatre phonons .

La synthèse de cristaux suffisamment gros et pauvres en défauts d'arséniure de bore suffisamment pur est difficile, aussi les premières mesures de conductivité thermique n'ont-elles donné que des valeurs de l'ordre de 200à 350W m^{-1} K^{-1}. En 2018 on a obtenu à température ordinaire 800 et 900 W m^{-1} K^{-1} pour deux cristaux entiers, et plus de 1 000 W m^{-1} K^{-1} pour quelques zones particulièrement pauvres en défauts cristallins. **[24]**

III.5.2.5. Structure cristallin

L'arséniure de bore est un matériau à gap direct composé de deux semi-conducteurs de la colonne III et V de tableau périodique, la figure (III.6) montre la structure cristallin de BAs dans laquelle chaque atome de B a quatre plus proches voisins de P ,et ce dernier a comme plus proche voisins quatre atomes de As. les atomes occupent les sites cristallographique.

B :$1s^2 2s^2 2p^1$

As :$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

Les atomes de type III en (0,0,0) ; (0, 1/2, 1/2) ; (1/2, 0, 1/2) ; (1/2, 1/2, 0), et les atomes de type V en : (1/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 3/4, 1/4) ; (3/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 3/4, 3/4).

Chaque atome est entouré de quatre atome de l'autre espéce, placés aux sommets d'un tétraèdre **[17]** avec un a_0= 4.777 A°.

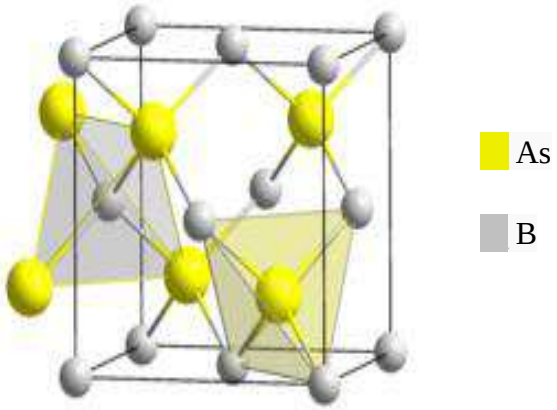


Figure III.6 : Structure cristalline de BAs **[25]**

-L'arséniure de bore a été proposé pour le développement de cellules photovoltaïques, mais n'est pas encore utilisé en pratique pour ce type d'application. **[22, 26]**

III.6. Conclusion

Les semi-conducteurs III-V présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés :

- ils sont robustes ;
- ils possèdent une conductivité thermique élevée ;

- leur point de fusion est élevé ;
- ils ont une bande interdite directe.

Ces matériaux sont principalement utilisés en microélectronique pour des circuits intégrés, dans les cellules photovoltaïques et dans les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes (DEL ou LED en anglais), **[27]** donc on peut dire que BP et BAs sont parmi eux.

Références bibliographiques

[1] P. Kiréev, « La Physique des semi-conducteurs », édition Mir, Moscou (1975).

[2] haroud amel, etude par les méthodes du premier principe des propriétés structurales, électroniques et optiques ds composés binaires GaAs, InAs université mohamed bodiaf- M'sila, 04/06/2016.

[3] https://www.google.dz/search?q=tableau+p%C3%A9périodique consulté le (01.02.2016).

[4] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/f7/Borax_crystals.jpg/250px-Borax_crystals.jpg.

[5] https://www.futura-sciences.com/scienc es/definitions/chimie-bore-14502/

[6] http://www.physique et matiére .com/bore.php

[7] Charles Agnes (2009) Le diamant dopé au bore pour la bioélectronique: Biocompatibilité et Fonctionnalisation Matériaux. Thèse soutenue le 13 février 2009 à l'Université Joseph-Fourier - Grenoble I | Français

[8] https://www.google.com/search?q=le+phosphore&rlz

[9] https://www.britannica.com/science/phosphorus-chemical-element

[10] https://www.futura-sciences.com/sciences/actualites/physique-phosphore-noir-nouveau-materiau-miracle-electronique

[11] https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.santescience.fr%2Farsenic%2F&psig

[12] Directive 2004/107/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant, Journal Officiel de l'Union européenne L23 du 26 janvier 2005, p. 3-16

[13] https://www.lenntech.fr/periodique/elements/as.htm Arsenic propriétés chimiques

[14] O. Madelung, Semiconductors: Data Handbook *[*archive*]*, Birkhäuser, 2004,

[15] H. Moissan, Préparation et Propriétés des Phosphures de Bore [archive], Comptes Rendus, 1891, vol. 113, p. 726–729

[16] L.I. Berger, Semiconductor Materials *[*archive*]*, CRC Press, 1996, p. 116

[17] Donald A.Neamer, Mc Graw-Hill, « semi-conducteur physics and devices basic principales ».Third Edition, 2003.

[18] https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Ffr.wikipedia.org%2Fwiki%2FPhosphure_de_bore

[19] Takashi Udagawa, brevet US6809346 [archive], Boron phosphide-based semiconductor light-emitting device, production method thereof, and light-emitting diode, déposé le 9 mars 2004, publié le 26 octobre 2004.

[20] Gus L. W. Hart et Alex Zunger, « *Electronic structure of BAs and boride III-V alloys* », Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics),vol. 62, nº 20, 15 novembre 2000, p. 13522-13537

[21] T. L. Chu et A. E. Hyslop, « *Preparation and Properties of Boron Arsenide Films* », Journal of the Electrochemical Society, vol. 121, nº 3, 1974, p. 412-415

[22] J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, Sarah R. Kurtz *et al.*, « *BGaInAs alloys lattice matched to GaAs* », Applied Physics Letters, vol. 76, nº 11, mars 2000, article nº 1443

[23] D. A. Broido, L. Lindsay et T. L. Reinecke, « *Ab initio study of the unusual thermal transport properties of boron arsenide and related materials* », Physical Review B, vol. 88, 11 décembre 2013, article nº 214303

[24] Fei Tian, Bai Song, Xi Chen, Navaneetha K. Ravichandran, Yinchuan Lv *et al.*, « *Unusual high thermal conductivity in boron* 361, nº 6402, 10 août 2018, p. 582-585*arsenide bulk crystals* », Science, vol.

[25] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/1/12/Sphalerite_polyhedra.png/225px-Sphalerite_polyhedra.png

[26] *J. L.* Boone et T. P. Vandoren, *« Boron arsenide thin film solar cell development »*, Final Report Eagle-Picher Industries, Inc., Miami, OK. Specialty Materials Div., septembre *1980*

[27] Thèse de Damien Bordel : Développement de nouveaux substrats compliants pour l'hétéroépitaxie de semi-conducteurs [archive].

Chapitre IV :

Résultats et Discussions

IV.1 .Introduction

Pour une bonne compréhension de l'étude ab-initio des propriétés structurales , électroniques (structure de bands et DOS), optiques et thermodynamiques des alliages semi-conducteurs BP et BAs nécessite l'utilisation de la méthode linéaire des orbitales muffin-tin avec un potentiel total (FP- LMTO) basé sur La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) où on a introduit l'approximation de la densité local (LDA) , pour savoir comment les atomes et les molécules sont disposés à l'intérieur des solides. En effet, c'est l'un des buts primaires de la recherche en physique des matériaux pour l'amélioration de leurs propriétés qui engendre le développement industriel.

IV.2. Détail de calcul

Dans ce travail, on a réalisé les calcules pour les alliages semi-conducteurs BP et BAs avec une simulation informatique, à l'aide de la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO) basés sur les ondes planes linéarisées dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation de la densité local (LDA) implémentée dans le code (M studio Mindlab5.0) et pour les graphes (L'origine 5.0).

La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) (MT), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle situé entre les sphères (IR), située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que la région interstitielle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul. [1]

Dans les calculs, la première étape consiste à déterminer l'énergie du cut off E_c pour assurer la convergence de l'énergie totale E_{tot} et les paramètres constitutifs de la méthode.

La seconde est d'effectuée l'optimisation structurale des semi-conducteurs étudiés en calculant l'énergie totale en fonction du volume V, ensuite on déterminera l'état fondamentale. Le procédé d'itérations est alors répéter jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge.

Les paramètres des réseaux à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation d'état de Murnaghan [2] donnée par :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0}{B'_0+(B'_0-1)}\left[V\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} - V_0\right] + \frac{B_0}{B'_0}(V - V_0) \qquad \text{IV.1}$$

Avec $$V = V_0(1 + \frac{B'P}{B})^{1/B'} \qquad \text{IV.2}$$

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe E_{tot} (v), et le module de compressibilité B et sa dérivé par rapport à la pression sont déterminés par :

$$B_0 = V\frac{d^2E_T}{dV^2} \quad \text{IV.3}$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad \text{IV.4}$$

Où $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V, et V_0 le volume de la cellule unité à une pression nulle.

IV.3. les propriétés structurales des composants (BP et BAs)

Les propriétés structurales sont le point de départ de notre étude à cause de leur importance sur la compréhension des propriétés électroniques, optiques et thermodynamiques.

Tableau IV.1 les propriétés des semi-conducteurs BP, BAs. [3, 4]

Les semi-conducteurs	Masse molaire	Masse volumique	Paramètre de maille	Energie gap
BP	41.785g/mol	$2.970 g.cm^{-3}$	$4.5383 A^{\circ}$	2.1eV à 300 K°
BAs	85.733g/mol	$5.22 g.cm^{-3}$	$4.777 A^{\circ}$	1.5eV

1 u.a. = 0.529177 A° IV.5

1 Ry = 13.605814 eV IV.6

IV.3.1 .Résultats de calculs des alliages BP et BAs

On a obtenu ces résultats avec les équations suivants :

Il s'agit d'une dilatation et compression au voisinage du paramètre de maille expérimental :

$$a_i = a_i \pm 2\%\, a_i \quad \text{IV.7}$$

$$a_1 = a_0 + 2\%a_0 \quad a_2 = a_1 + 2\%a_1 \ldots\ldots \text{ jusqu'à } a_9 = a_8 + 2\%a_8 \quad \text{IV.8}$$

$a_1' = a_0 - 2\%a_0 \quad a_2' = a_1 - 2\%a_1 \ldots\ldots$ jusqu'à $a_9' = a_8 - 2\%a_8$ IV.9

Tableau IV.2 les résultats d'énergie de cut-off E_{Cut} (en Rydberg), avec le volume$(u.a)^3$ pour des variations de rayon atomique en version LDA de BP et BAs.

L'approximation LDA					
A_0(BP)	V$(u.a)^3$	E(Ry)	A_0((Bas)	V$(u.a)^3$	E(Ry)
7.9104	123.7472	-731.24147280752	8.324	144.1904	-4565.3522361516
8.0718	131.4774	-731.26601076661	8.494	153.2064	-4565.3764404905
8.2366	139.6960	-731.28197133650	8.668	162.8159	-4565.3920019269
8.4046	148.4196	-731.29021044710	8.846	173.0537	-4565.3996686154
8.5761	157.6919	-731.29132385258	9.027	183.8952	-4565.4003914504
8.7477	167.3484	-731.28624285147	9.209	195.2439	-4565.3951760852
89227	177.5942	-731.27572031613	9.392	207.1163	-4565.3842271995
9.1011	188.4611	-731.26034887120	9.579	219.7357	-4565.3695355264
9.2831	199.9950	-731.24073409029	9.770	233.1437	-4565.3510540322

Tableau (IV.3) Paramètres utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.

LDA					
		BP		BAs	
NPW		5064		5064	
	$E_{cutt}(Ry)$	156.6477		141.7503	
Lmax		6		6	
G		16.9705		16.9705	
MTS		B	P	B	As
		1.6960	1.9920	1.7451	2.1329

A partir des résultats obtenus on a tracé les deux courbes suivantes de l'énergie totale en fonction du volume $E_{tot} = f(V)$ des alliages BP et BAs.

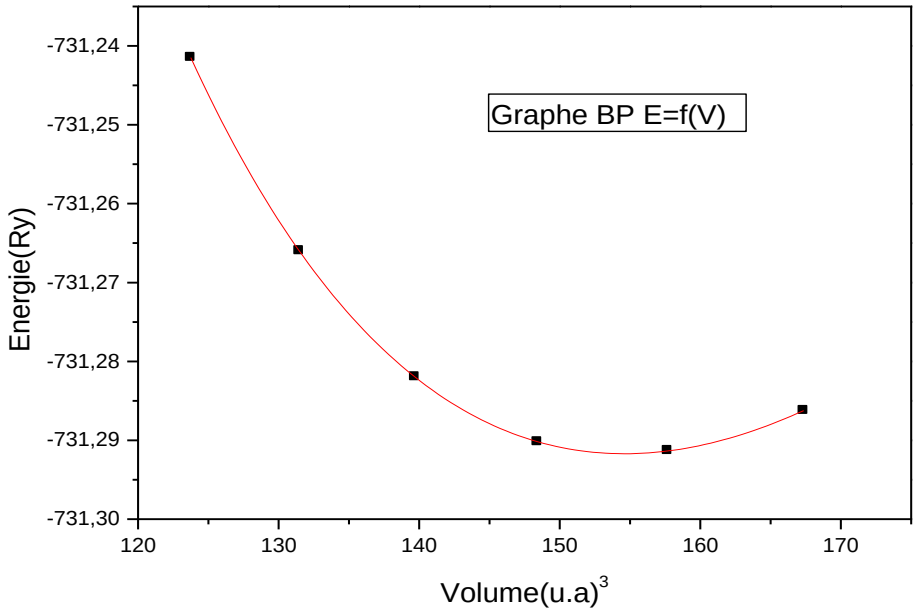


Figure IV.1 Variation de l'énergie totale en fonction du volume d'alliage BP.

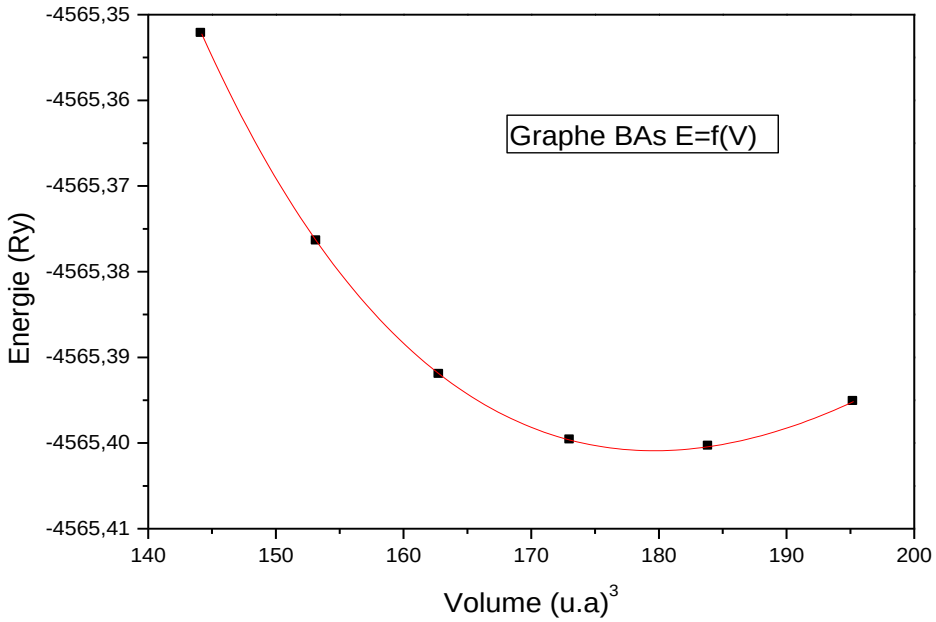


Figure IV.2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume d'alliage BAs.

La figure (IV.1) et la figure (IV.2) montrent la variation de l'énergie totale des deux semi-conducteurs BP, BAs en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan d'état

(EOS) pour déterminer le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B_0' dans leurs structure stable zinc-blende. les résultats obtenus indiquent que l'énergie totale est en décroissance avec l'augmentation de volume par l'approximation LDA pour ces alliages.

IV3.2. La structure cristalline du composé

Les semi-conducteurs BP, BAs cristallisent dans une structure zinc-blende avec le groupe d'espace 216 (F43m) Dans cette structure la maille conventionnelle contient huit atomes occupant les positions suivantes : (0, 0, 0), (1/4, 1/4, 1/4) ; l'unité de longueur du paramètre de maille étant (u.a), les figures (IV.3), (IV.4) suivantes représentent les mailles :

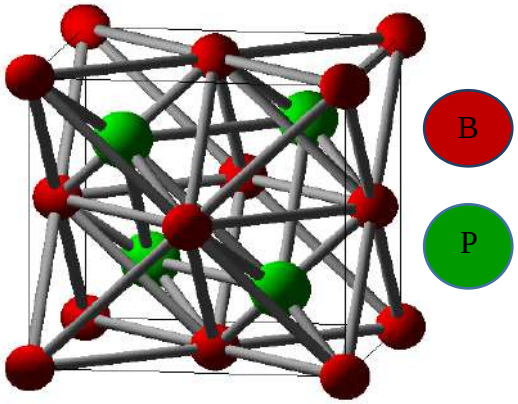


Figure IV.3 : La maille conventionnelle de la structure cubique à face centré d'alliage BP.

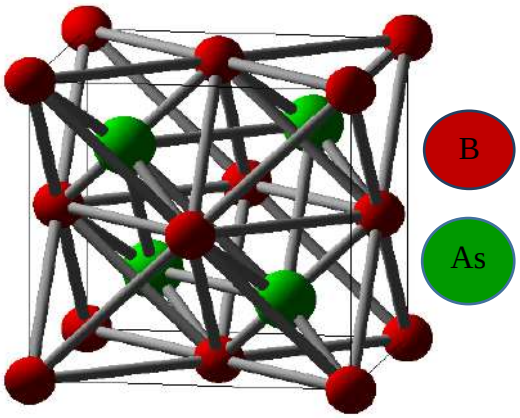


Figure IV.4 : La maille conventionnelle de la structure cubique à face centré d'alliage BAs.

Les valeurs optimisés de a_0 et de E_0 s'avèrent en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques .le tableau (IV.3) montre les résultats structuraux obtenus pour les matériaux.

Tableau IV.4 : les propriétés structurales de BP, BAs par l'approximation LDA.

Composantes	$a_0(A^\circ)$	B_0(GPa)	B'_0(GPa)	E_0(Ry)
BP	4.5083 4.5383 [3]	167.61	3.6776	-731.2916
BAs	4.7394 4.777 [4]	144.09	3.6414	-4565.4009

les calculs ont permis de retirer les conclusions suivantes :

On a trouvé le paramètre du réseau a_0 , module de compressibilitéB_0 ainsi que sa dérivé B'_0 et l'énergie E_0 des Composants BP, BAs obtenu par l'approximation LDA sont on bon accord avec les résultats expérimentales et théoriques.

IV.4. propriétés électroniques

Dans le domaine de la physique, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k. A partir de l'équation de dispersion E(K) qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, ces propriétés électroniques comprennent les structures de bandes, les gaps d'énergies (Eg) , les densités d'états totale et partielle et la densité de charge électronique.[5]

IV.4.1. Structure de Bandes

Dans cette section, on a étudié les structures de bande des composants binaires. Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leur structure électronique, dont la description de la structure de bande est une relation contraignante. E = E(k) [6].

Le gap est l'énergie nécessaire pour permettre à un électron de sauter de la bande de valence vers celle de conduction peut absorber des rayons.

Il existe deux gaps différents : gap directe qui présente le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point de l'espace k, et le gap indirect qui présente le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace k.[7, 8]. Le calcul de la structure de bande des composants est basé sur la direction de haute symétrie de la

première zone de Brillouin, y compris la bande de valence et la bande de conduction qui sont séparée par une bande interdite.les résultats de BP et BAs sont présentés dans la figure(IV.5) suivante :

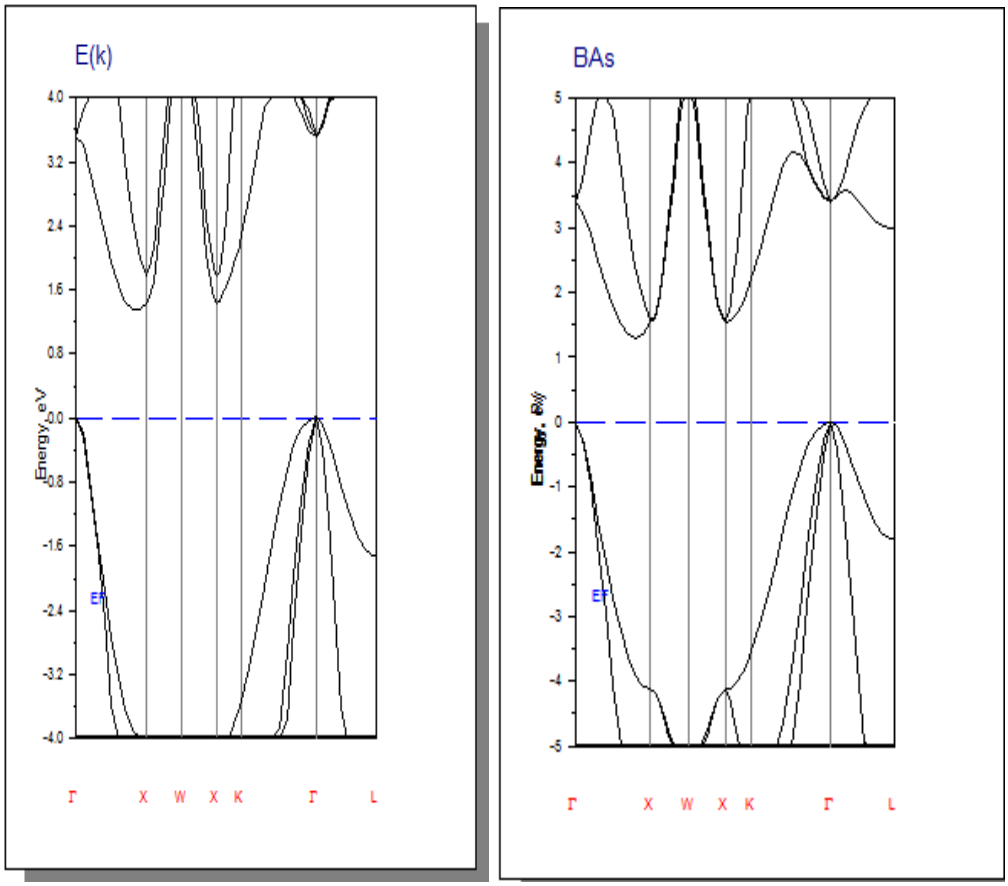


Figure IV.5: La structure de bandes de gap avec l'approximation LDA pour les alliages BP et BAs.

La figure (IV.5) représente le comportement de gap avec l'approximation LDA pour les semi-conducteurs BP , BAs qui montre un gap indirect . c'est à dire que le minimum de la bande de conduction est situé en Γ et le maximum de la bande de valence est situé en N .les valeurs de gap sont dans le tableau (IV.4) suivant :

Tableau IV.5 résultats de gap pour BP et BAs

Composants	Le gap (ev)
BP	1.4 à 0k
BAs	1.5

IV.4.2. La densité d'états électronique

Le calcul de la densité d'état électronique (DOS) permet de comprendre la structure de bande est son origine, et savoir la contribution de chaque atome et de chaque orbital aux différentes bandes. le DOS des semi-conducteurs BP, BAs est représenté dans les figures suivantes (voir figure IV.6 et figure IV.7) :

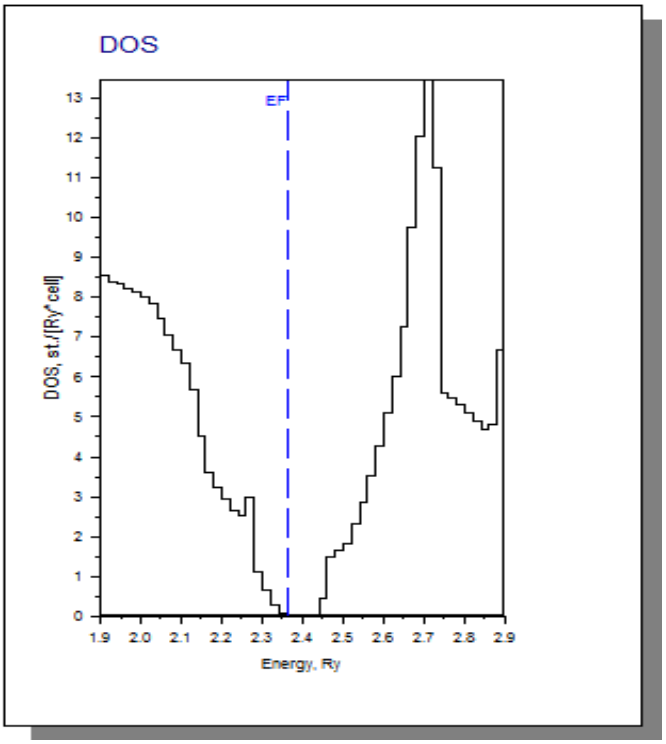


Figure IV.6 : La densité d'état électronique DOS de BP par l'approximation LDA.

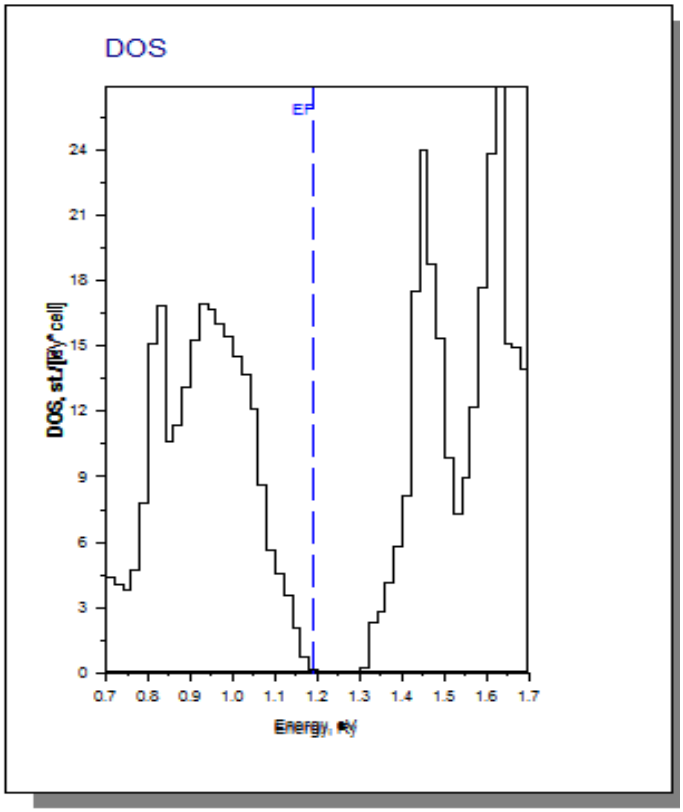


Figure IV.7 : La densité d'état électronique DOS de BAs par l'approximation LDA.

D'après la densité d'état électronique DOS on confirme que le gap de alliages BP et BAs est un gap indirect, car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace k.

IV.5 .les propriétés optiques

Pour décrire le comportement des semi-conducteurs BP et BAs soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), on a calculé la fonction diélectrique imaginaire et réelle, et la fonction de perte d'énergie par l'approximation LDA, qui sont présentées dans les figures (IV.8) ; (IV.9) ; (IV.10) ; (IV.11) ; (IV.12) ; (IV.13) suivantes :

IV.5.1. la fonction diélectrique imaginaire

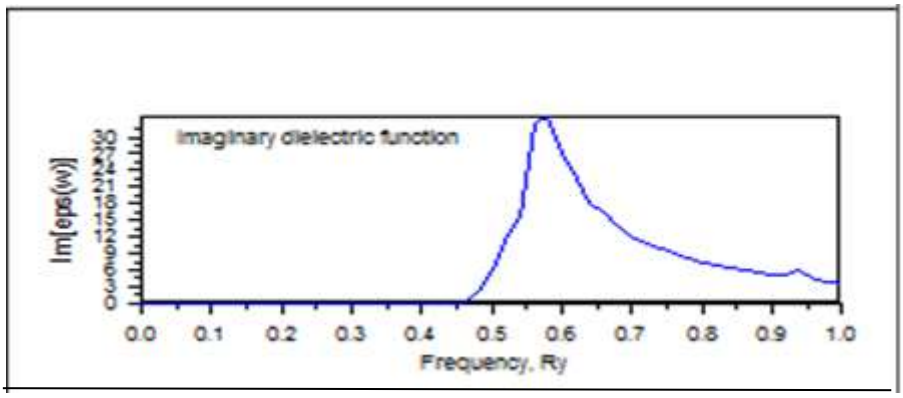


Figure IV.8 : la fonction diélectrique imaginaire en (fréquence/Ry) de BP

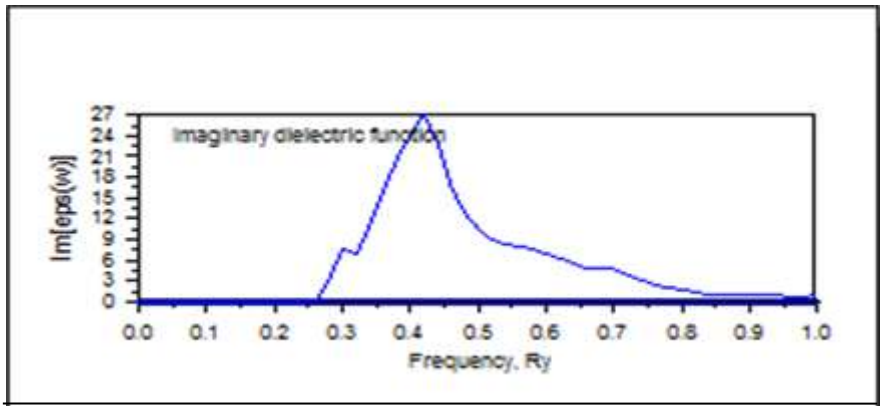


Figure IV.9 : la fonction diélectrique imaginaire en (fréquence/Ry) de BAs

Sur la figure (IV.8) de BP on remarque que l'absorption est nulle jusqu'à la fréquence (0.46, 1) qui commence à une augmentation qui prend une valeur maximale (0.58, 35.9) après l'absorption est décroissante puis tend vers zéro.

Sur la figure (IV.9) de BAs on remarque que l'absorption est nulle jusqu'à la fréquence (0.26, 1) qui commence à une augmentation qui prend une valeur maximale (0.43, 26.9) après l'absorption est décroissante puis tend vers zéro.

On va déterminer le spectre d'absorption de ces deux semi-conducteurs : $\lambda = \frac{c}{\nu}$

Or pour BP: $0.5Ry \leq \nu \leq 0.8Ry$ BAs: $0.3Ry \leq \nu \leq 0.7Ry$

En conversant en HZ on trouve :

BP : $13.4nm \leq \nu \leq 838nm$ BAs : $22.3nm \leq \nu \leq 958nm$

Le spectre réelle des semi-conducteurs BP et BAs appartient au spectre visible $400nm \leq$ visible $\leq 700nm$

IV.5.2. la fonction diélectrique réelle

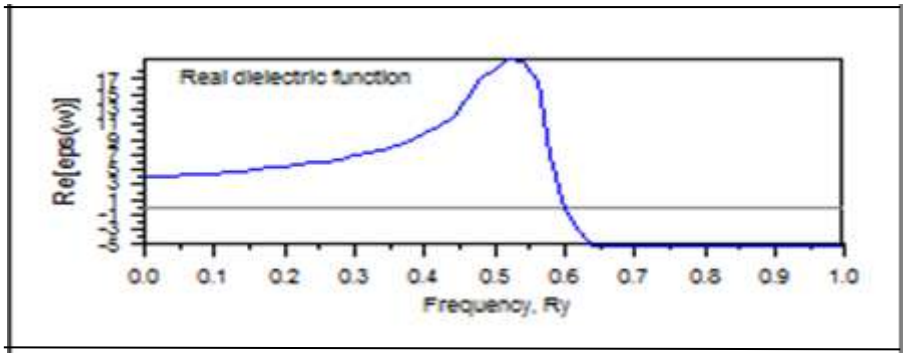


Figure IV.10 : la fonction diélectrique réelle en (fréquence/Ry) de BP

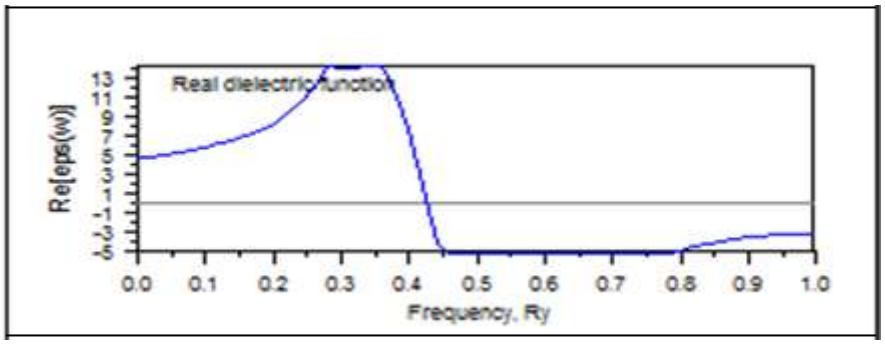


Figure IV.11 : la fonction diélectrique réelle en (fréquence/Ry) de BAs

Sur la figure (IV.10) de BP on remarque une augmentation de réflectivité dans un intervalle [0, 0.55], après elle est décroissante puis tend vers zéro dans l'intervalle [0.64, 1].

Sur la figure (IV.11) de BAs on remarque une augmentation de réflectivité dans un intervalle [0, 0.36], après elle est décroissante puis tend vers zéro dans l'intervalle [03.6, 0.79], ensuite on remarque une augmentation avec des valeurs négatives dans l'intervalle [0.79, 1].

IV.5.3. la fonction de perte d'énergie

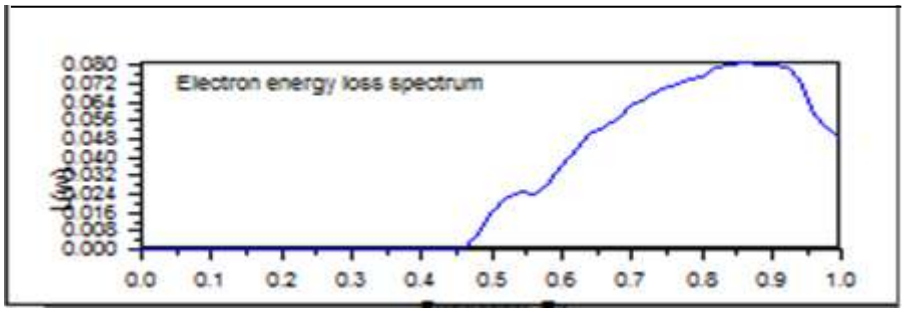


Figure IV.12 : la fonction de perte d'énergie en (fréquence/Ry) de BP

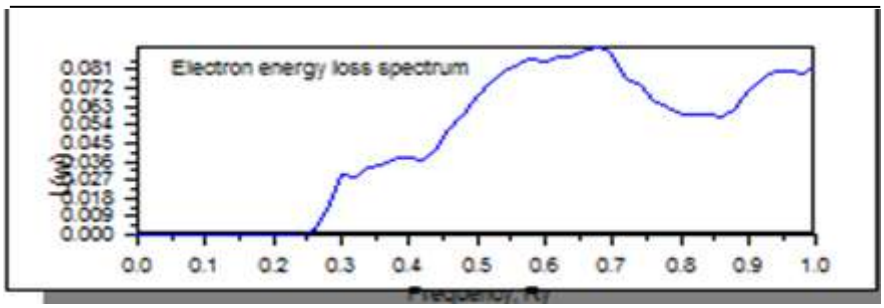


Figure IV.13 : la fonction de perte d'énergie en (fréquence/Ry) de BAs

Sur la figure (IV.12) de BP on remarque que la valeur de perte est nulle au début puis elle augmente en fonction d'énergie à une valeur maximale (0.92, 0.079) à l'intervalle [0.46, 0.92], ensuite se diminue.

Sur la figure (IV.13) de BAs on remarque que la valeur de perte est nulle au début puis elle augmente en fonction d'énergie à une valeur maximale (0.69, 0.089) à l'intervalle [0.25, 0.69], ensuite se diminue à une valeur de (0.86, 0.063), enfin recommence à augmenter.

Alors on peut conclure que ces alliages semi-conducteurs BP et BAs sont prêtes pour l'utilisation dans la cellule photovoltaïque à cause de leurs bonne absorption dans le spectre visible.

IV.6. Les propriétés thermodynamiques

Pour étudier les propriétés thermodynamiques des semi-conducteurs BP et BAs sous haute température et haute pression, on a appliqué l'approximation Quasi-harmonique de Debye établi par le programme Gibbs, Les propriétés thermodynamiques sont déterminées dans la gamme de température de 0 à 3000 K et une gamme de pression de 5 à 30Gpa, où le modèle quasi-harmonique de Debye reste entièrement valable.

IV.6.1. Capacités calorifiques

La capacité calorifique ou thermique est l'énergie ou la chaleur qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin. Elle s'exprime en joule par kelvin (J/K). Deux grandeurs macroscopiques sont définies qui sont les capacités calorifiques à pression et à volume constants sont $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ et $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$. [9]

Les valeurs de la capacité calorifique C_v et C_p sont en fonction de la température et de la pression de manière presque linéaire pour les alliages BP et BAs sont représentées respectivement sur les figures (IV.14) (IV.15) suivantes :

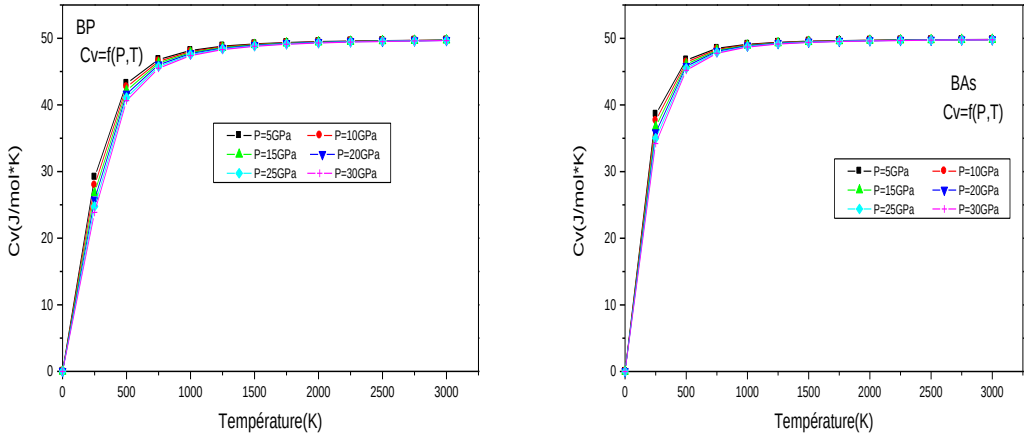


Figure (IV.14) : Variation de la capacité calorifiqueC_v en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs.

La figure (IV.14) représente La variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à des pressions allant de 5 à 30 GPa . Il se trouve que lorsque T <1000 K. A plus haute température (T> 1000 K) C_v tend vers la limite Petit et Dulong (3R), qui est commun à toutes les matières solides à haute température.

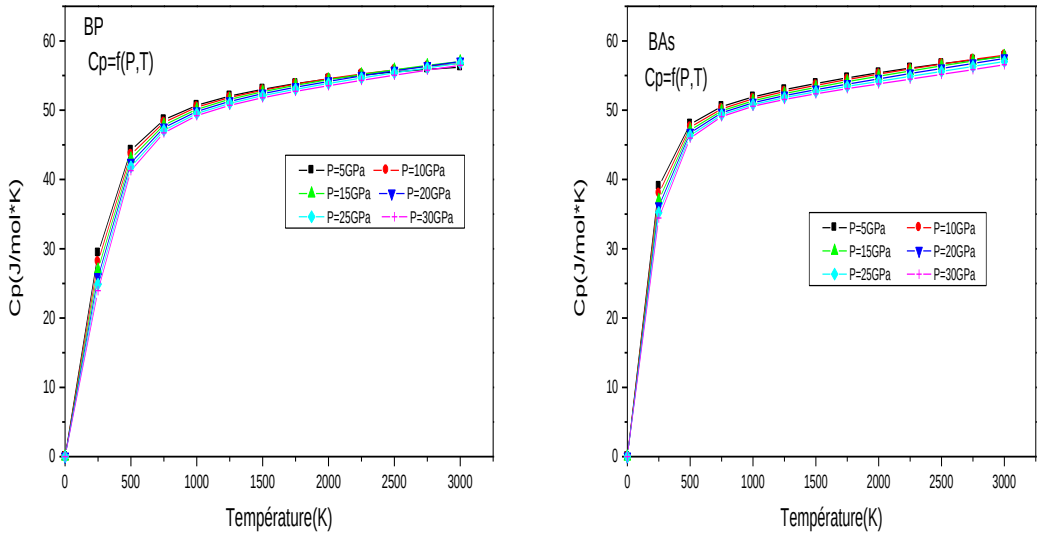


Figure (IV.15): Variation de la capacité calorifique $C_p$en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs.

La figure (IV.15) représente la variation de la capacité calorifique C_p en fonction de la température à différentes pressions pour BP et BAs. Il se trouve qu'elle augmente fortement avec l' augmentation de la température au dessous de 1000 K. Au-delà de celle-ci, elle augmente faiblement avec l' augmentation de la température. On note bien que la capacité calorifique de ces alliages diminue avec l' augmentation de la pression.

IV.6.2. Module de compressibilité

Les valeurs de la variation du module de compressibilité B et de volume V/V_0 en fonction de la température, à différentes pressions pour les alliages BP et BAs sont représentés respectivement dans les figures (IV.16) (IV.17) suivantes :

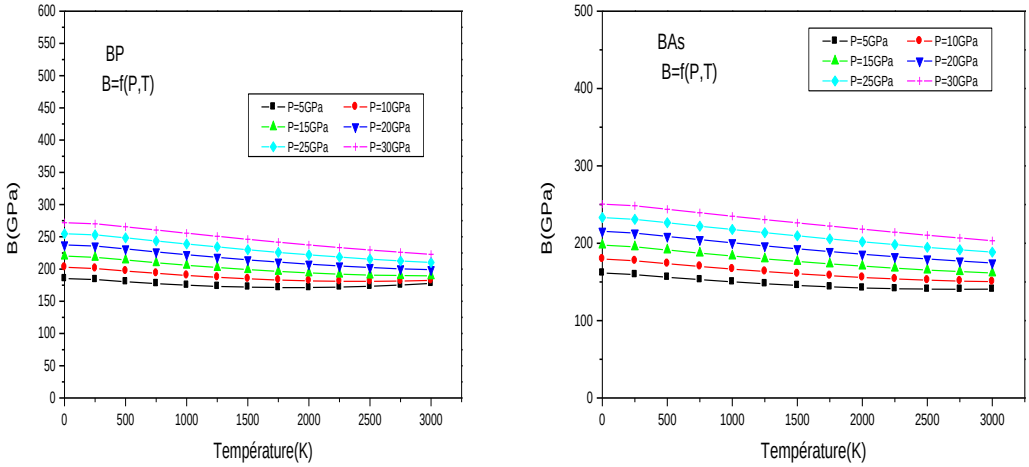


Figure (IV.16) Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs.

La figure (IV.16) représente la variation du module de compressibilité *B* en fonction de la température, à différentes pressions. On aperçoit que le module de compressibilité est presque constant de 0 à 1000 K et décroît linéairement quand la température augmente au-delà de 1000 K. La compressibilité diminue avec l'augmentation de la température à pression constante et à T constante B augmente avec l'augmentation de la pression.

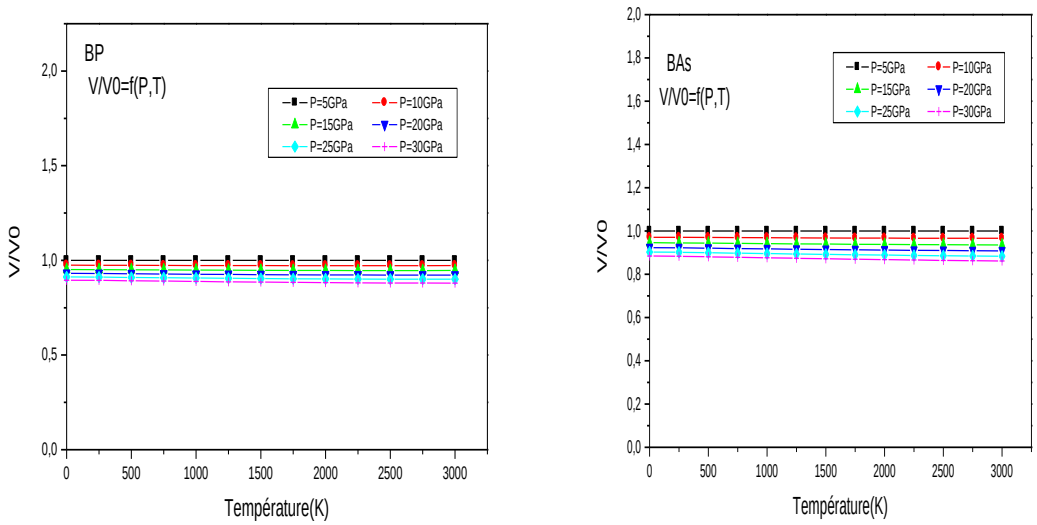


Figure (IV.17) Variation du volume élémentaire(V/V_0) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs.

La figure (IV.17) représente la Variation du volume élémentaire(V/V_0) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs. On aperçoit que le (V/V_0) est fixé et stable directement avec la température.

IV.6.3. Température de Debye

La température de Debye θ_D est un paramètre important, caractérisant les propriétés thermiques des solides. Dans l'approximation de Debye, la vitesse du son est considérée comme constante pour chaque type de polarisation.[9] La variation des valeurs de cette température pour les alliages BP et BAs sont représentées sur la figure (IV.18) suivante :

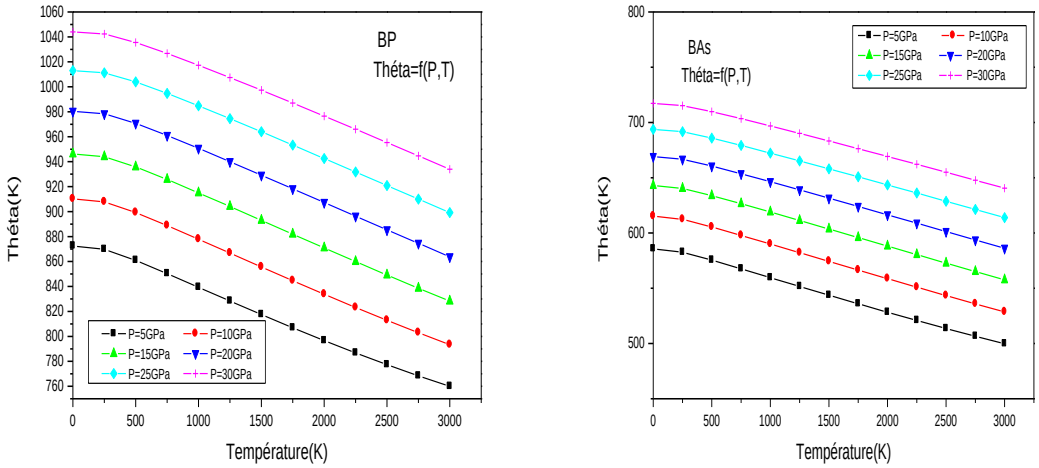


Figure (IV.18) Variation de la température de Debye théta en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs

La figure (IV.18) représente la variation de la température de Debye (théta) en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs. On trouve que théta diminue avec l'augmentation de la température à pression (zéro) pour BP théta=871(k) ; BAs théta=590(k).

IV.6.4. L'énergie interne G de Gibbs

L'énergie interne de Gibbs des alliages BP et BAs est présenté dans la figure (IV.18) suivant :

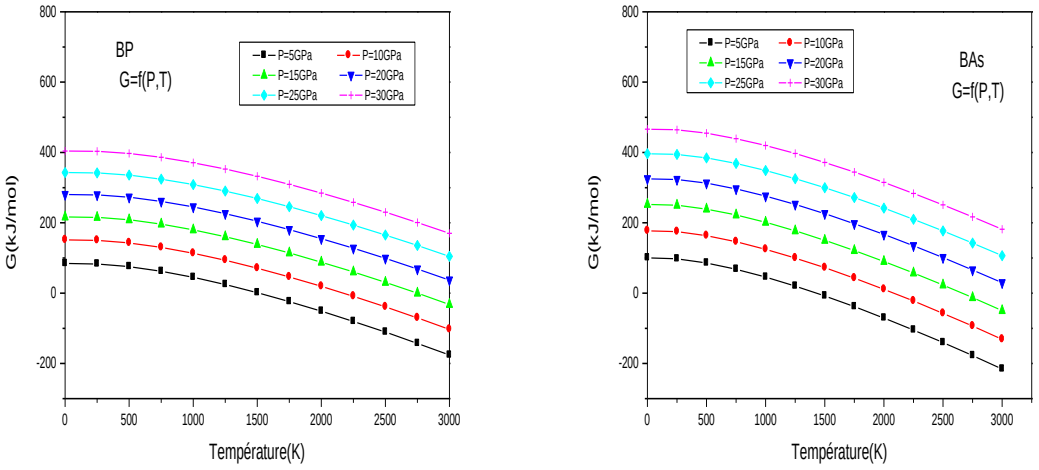


Figure (IV.19) Variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs.

La figure (IV.19) représente la variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs. On aperçoit quelle diminue par rapport à la température et augmente par rapport à la pression.

IV.6.5. Entropie

L'entropie est une grandeur physique abstraite. Elle peut être interprétée comme la mesure du degré de désordre d'un système au niveau microscopique.[9] La variation des valeurs des alliages BP et BAs sont représentés dans la figure (IV.20) suivante :

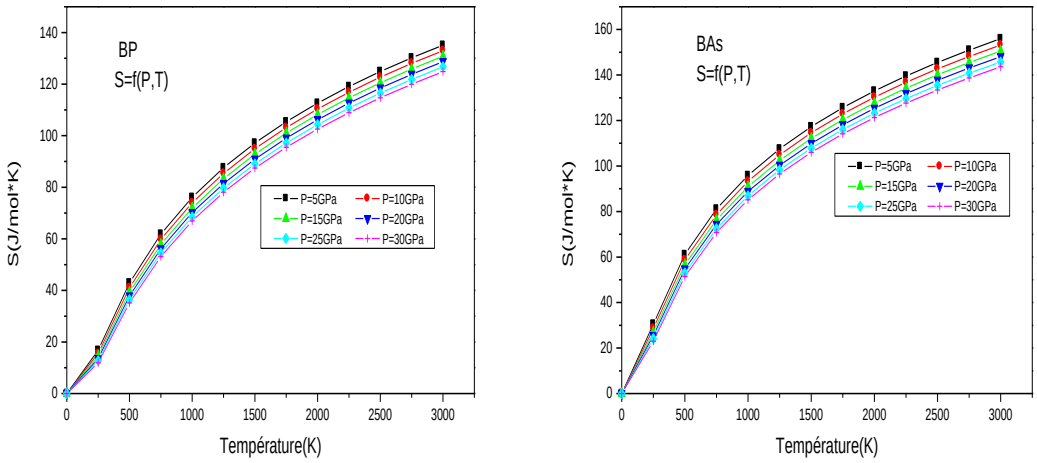


Figure (IV.20): La variation d'entropie S en fonction de la température pour les alliages BP et BAs à des pressions différentes.

La figure (IV.20) représente la variation d'entropie S en fonction de la température pour les alliages BP et BAs à des pressions différentes. On voit que l'entropie S augmente fortement jusque à ce que la température atteigne 1000K. Au dessus de cette valeur S augmente de manière presque linéaire avec l'augmentation de la température. Toutefois, elle diminue avec l'augmentation de la pression.

IV.6.6. L'énergie interne

Les valeurs de la variation de l'énergie interne U en fonction de la température à différentes pressions pour les alliages BP et BAs sont présentées dans la figure (IV.21) suivante :

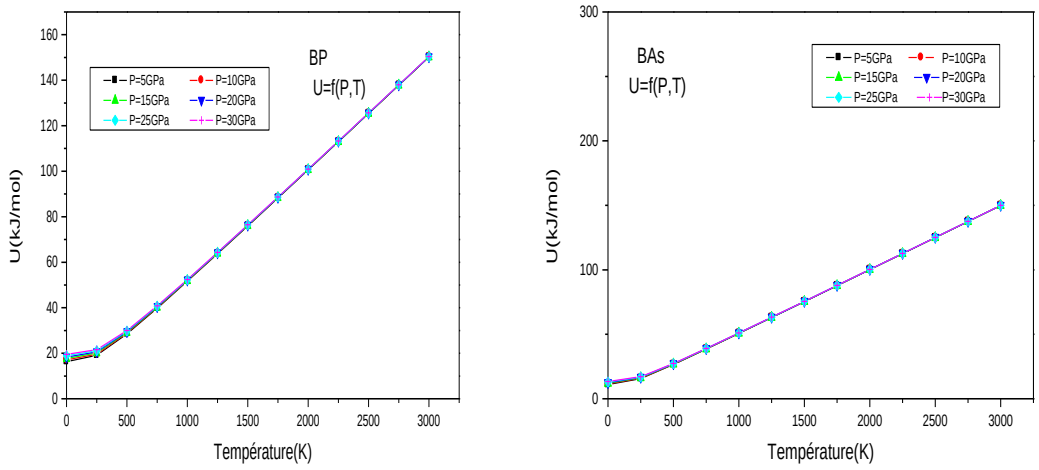


Figure (IV.21) Variation de l'énergie interne U en fonction de la température à différentes pressions de les alliages BP et BAs.

La figure (IV.21) représente la variation de l'énergie interne U en fonction de la température à différentes pressions des alliages BP et BAs. L'énergie interne augmente avec l'augmentation de la température sans influence de la pression.

IV.7. Conclusion

On conclue que l'effet de l'augmentation de la température sur le volume de la cellule élémentaire est la même que la diminution de la pression. On a une forte augmentation de la température jusqu'à 1000 K. Au-dessus de cette température, une augmentation presque linéaire.

[1] Mémoire DE MAGISTER**,** Melle MOUSSALI Amel, Université Djilali LIABES, 2016.

[2] F. D. Murnaghan, "the Compressibility of Media under Extreme Pressures", Proc. Natl.Acad. Sci. USA,Vol. 30 pp. 244-247, (1944).

[3] H. Moissan, Préparation et Propriétés des Phosphures de Bore [archive], Comptes Rendus, 1891, vol. 113, p. 726–729.

[4] T. L. Chu et A. E. Hyslop, « *Preparation and Properties of Boron Arsenide Films* », Journal of the Electrochemical Society, vol. 121, n° 3, 1974, p. 412-415

[5] Etude des propriétés électroniques de quelque semi-conducteur III-V : Application dans la photovoltaïque, Khiereddine Fouzia, Bahira Fettoum, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, 2019.

[6] C. kittel, physique de l'état solide, édition Dunod ,Paris (1998).

[7] V.Fock, Z. Phys.61,126(1930) ;62.795(1930).

[8] B.yamina, Mémoire de Magister. Université batna (2008).

[9] Thèse de doctorat, AMARI Malika, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, 22/03/2018.

Conclusion générale

Conclusion générale

Pour atteindre l'objectif de la technologie photovoltaïque - rapport coût-efficacité-, il est nécessaire d'explorer de nouveaux matériaux à moindre coût et plus de performances. Les semi-conducteurs III-V attire l'attention des chercheurs depuis une décennie, ils ont confirmé leurs potentialités dans les applications photovoltaïques. Ceux-ci sont considérés en tant que matériaux prometteurs dans la fabrication et l'amélioration de la couche absorbante des cellules solaires. Pour une compréhension fondamentale des propriétés structurales et électronique des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits : ab-initio. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs groupes de chercheurs ont rapporté les propriétés des composés III-V par la DFT en utilisant différents code [1]. D'autre part, dans cette étude on a calculé les propriétés structurales, électroniques, optiques, et thermodynamiques des alliages BP et BAs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) par le code Mstudio Mindlab [1]. Pour le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) [2].

En premier lieu, on a déterminé les propriétés structurales des semi-conducteurs BP et BAs. En second lieu, on a déterminé les propriétés électroniques, optiques et thermodynamiques, par effet de la pression qui varie d' une gamme de 5 Gpa à 30 Gpa. Les valeurs obtenues pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité sont en bon accord avec les résultats théoriques mais légèrement déviés par rapport aux résultats expérimentaux en utilisant l'approximation LDA.

L' étude des structures de bandes électroniques, nous a permis de conclure que les alliages BP, BAs présentent un comportement semi-conducteur vu l'existence d'une bande interdite entre les bandes de conduction et de valence.

L'étude des propriétés optiques (fonction diélectrique, la réflectivité, l'absorption) soumis à l'effet de lumière permettre de dire que BP et BAs sont bien pour l'utilisation en photovoltaïque grâce à leurs bonne absorption du spectre visible.

Concernant les propriétés thermodynamiques (capacités calorifiques, Module de compressibilité, Température de Debye, l' énergie interne de Gbbs, l' entropie) elles sont déterminées en utilisant QHD. L'effet de l'augmentation de la température sur le volume de la cellule élémentaire est la même que la diminution de la pression, avec théta à pression (zéro) BP théta=871(k) ; BAs théta=590(k).

Références bibliographiques

[1] : M. Chaouche Thèse Doctorat Universite Badji Mokhtar Annaba (2018)

[2] : P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnika, J. Luitz, Revised edition WIEN2K. 14.2 Vienna University of Technology, Austria, (2014).