REPUPLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE de YAHIA FARES de Médéa



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

Prédiction de propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques du matériau semi-conducteur GaAs

Présenté par :

Aid Nour el Houda et Kouadri Fella

Soutenue le 15/07/2021.

Devant le jury composé de :

Chiba Younes	MCA	Président	Université Yahia Farès de Médéa
Kacimi Habiba	MAA	Examinatrice	Université Yahia Farès de Médéa
Amari Malika	MCB	Encadratrice	Université Yahia Farès de Médéa
Longuar Omar	MCB	Co encadreur	Université Yahia Farès de Médéa

Année universitaire 2021/2020

Dédicace

Je dédie ce travail à ma famille, ma mère Zoubida Mouhamde et mon père Hamoude, qu'ils trouvent en ce travail l'expression de ma profonde gratitude pour tout leur soutien et leur encouragement.

A mes chers frères et sœurs source de joie et de bonheur.

Aux enfants de ma petite sœur, les oiseaux Hussam, Israe et nouhe, les anges de la maison, et je leur souhaite un brillant avenir.

Aid Nour el Houda

Dédicace

Je dédie ce travail à ma famille, ma mère Aicha Brihmi et mon père Kouadri Ahmed, qu'ils trouvent en ce travail l'expression de ma profonde gratitude pour tout leur soutien et leur encouragement.

A mes chers frères et sœurs source de joie et de bonheur.

A tous mes amis.

A mon mari T. Mourad, source d'amour et de bonheur.

Kouadri Fella

Remerciements

La description de tout travail réalisé débute par des remerciements. Toutefois, il parait difficile de remercier en seulement quelques lignes et comme nous le voudrions toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Nous tenons à remercier ALLAH qui nous a donné la force de réaliser ce modeste travail. Nous sommes très heureuses de témoigner de notre profonde estime à notre encadreur Dr. AMARI MALIKA, Nous lui sommes très reconnaissantes de nous avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et d'avoir proposer et diriger ce travail. Elle a été très disponible malgré ses charges, elle a toujours pris le temps de répondre très clairement à nos questions. Qu'elle trouve ici toute notre gratitude.

Nous tenons à remarier Dr chiba et Kacimi d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer note modeste travail.

Nos remerciements vont également à tous les professeurs du département de Génie Procédé et Environnement

Résume

Le sujet de ce mémoire s'intéresse, dans le cadre d'une étude de premier principe, à l'étude des propriétés structurales. Puis nous avons calculé les propriétés électroniques, optiques et magnétiques pour le semi-conducteur *GaAs* en utilisant la méthode Full Potentiel linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) et FP-LAPW. Ces méthode se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation de la densité locale (LDA) en utilisant les paramètres de perdew et l'approximation du gradient généralisé GGA. Les propriétés calculées sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles. D'après les résultats des propriétés calculées, nous constatons que notre matériau *GaAs* a un comportement semi-conducteur.

Mots clés : DFT, FP-LMTO, FP-LAPW, GaAs

Abstract

The subject of this memoire focuses on the study of structural properties, as part of a first principal study.

Then we calculated, electronic, optic and magnetic properties at zero pressure for the GaAs compound using the Full Potential linear muffin-tin-orbital method (FP-LMTO) and FP-LAPW incorporated in Mstudio Mindlab and CASTEP codes.

These methods are based on density functional theory (DFT). The exchange and correlation energy is described in the local density approximation (LDA) using the Perdew parameters and general gradient approximation GGA.

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

From the results of the calculated properties, we find that our material GaAs has a semi-conductor behavior.

Keywords: DFT, FP-LMTO, FP-LAPW, GaAs

الملخص

موضوع هذه المذكرة يتمحور في دراسة مبدأ الاول في دراسة خصائص بنيوية وحساب خصائص الالكترونية والبصرية و المغناطيسية لنصف ناقل GaAs باستخدام برنامج FP-LMTOو FP-LAPW تعتمد هذه البرامج على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). يتم وصف الطاقة التبادل والارتباط من خلال تقريب الكثافة المحليةLDA باستخدام مبدأperdew وتقريب التدرج المعمم GGA,الخصائص التي تم حسابها تتوافق مع القيم التجريبية والنظرية المتاحة ومن النتائج المتحصل عليها نجد ان مادة GaAs لها سلوك نصف ناقل

كلمات المفتاحية : نظرية الكثافة الوظيفية FP-LAPW, FP-LMTO.

Plan de Travail

Dédicace
Remerciement
Résume
Plan de travail
Les listes des figures
Les listes des tableaux
Liste des abréviations
Introduction générale i

Chapitre. I. La théorie de la fonction de la densité DFT

I.1. Introduction 1
I.2. La base de la théorie 2
I.3. Equation de Schrödinger 2
I.4. Approximation fondamentales 4
I.4.1. Approximation de Born Oppenheimer 4
I.4.2. Approximation de Hartree 5
I.4.3. Approximation de Hartree-Fock 7
I.5. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité 8
I.5.1. L'approche de Thomas-Fermi 8
I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn 9
I.5.2.1. Périmer Théorème 9
I.5.2.2. Deuxième Théorème 9
I.5.3. Les équations de Kohn-Sham 10
I.6. Déférents type de fonctionnelles 11
I.6.1. Approximation de la densité locale (LDA) 12
I.6.2. Approximation du Gradient Généralisé(GGA) 14
I.6.3. Méta-GGA 15
I.6.4. Les fonctionnels hybrides 15
I.6.5. Les approximations de la densité local et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U) 17
I.7. Résolution des équations de Kohn et Sham 18
I.8. Conclusion 19
Référence

Chapitre. II. Les méthodes de calcul LMTO & LAPW

II.1. Introduction 21
II.2. Méthode de FB-LMTO 21
II.3. Approximation de Muffin-tin (MT) 22
II.4. Instruction de base 23
II.4.1. Fonction de bas 23
II.5. Sphères Muffin-tin 24
II.6. Augmentations dans la méthode FP-LMTO 26
II.7. Les avantage et inconvénients de la méthode FP-LMTO 26
II.7.1. Les avantages de la méthode FP-LMTO 26
II.7.2. Les inconvénients de la méthode FP-LMTO 27
II.8. La méthode de la FP-LAPW (Full Potentiel linearized augmented plane wave) 28
II.8.1. La méthode APW (ondes planes augmentées) 29
II.8.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées(LAPW) 31
II.9. Développement en orbitales locales 33
II.9.1. La méthode LAPW-LO 33
II.9.2. La méthode APW+LO 33
II.10. La basse de méthode FP-LAPW 34
II.11. Augmentation LAPW et LMTO 35
II.12. Le code de calcul Mstudio Mindlab 36
II.12.1. Définition de Mstudio Mindlab 36
II.12.2. Ensemble des propriétés calculées par Mstudio Mindlab 37
II.13. Le code de calcul CASTEP 38
II.14. Conclusion 39
Référence

Chapitre.III. Généralité de semi conducteur

III.1. Introduction 40
III.2. Définition des semi -conducteur 40
III.3. Définition du semi- conducteur binaire 41
III.4. Déférents type de semi –conducteur 41
III.4.1. Semi-conducteur extrinsèque 41
III.4.2. Semi-conducteur extrinséque 41
III.4.2.a. type-n 42
III.4.2.b. type-p 42

III.5. Structure cristalline des semi-conducteurs 42
III.6. structure des bandes d'énergie 43
III.7. propriétés Electroniques 45
III.7.1. Gap direct et indirect 45
III.7.1.a. Le gap direct 46
III.7.1.b. le gap indirect 46
III.8.L'intérêt de gap 47
III.9. Propriétés électrique et physiques du GaAs 48
III.10. Propriétés optiques du GaAS 49
III.10.1.Propriétés diélectrique 49
III.10.1.1. Relation de dispersion 49
III.10.2. L'absorption 50
III.10.3. Indice de réfraction 52
III.11. Avantages du GaAs par rapport au silicium 52
III.12. L'inconvénient majeur du GaAs 52
III.13. Conclusion 53
Référence

Chapitre .IV. Résultats et discussions

IV.1. Introduction 54
IV.2. Utilisé code CASTEP. 54
IV.2.1. Test de convergence en énergie de coupure 54
IV.2.2. Test de convergence en énergie en K-points 55
IV.2.3.Propriétés structurale 57
IV.2.4. Propriétés électroniques 59
IV.2.4.1. Structures de Bandes 59
IV.2.4.2. La densité d'états électronique 61
IV.2.5. Les propriétés optiques 62
IV.2.5.1. La fonction diélectrique 62
IV.2.5.2. La réflectivité 64
IV.2.5.3. L'absorption 65
IV.3.Utilise le code Mstudio Mindlab 67
IV.3.1.Propriétés structurale 67
IV.3.2. Les propriétés électronique 68
IV.3.2.1. Bande d'énergie 68
IV.3.2.2. La densité d'états électronique 69

IV.3.3. Les propriétés optique 70
IV.3.3.1. La Fonction diélectrique..... 70
IV.3.3.2. La fonction de perte d'énergie..... 71
IV.4.Propriété magnétique..... 71
IV.5. Conclusion..... 72
Référence
Conclusion générale ……...ii

Liste des figures

Chapitre. I. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Figure I.1 : Mise en œuvre d'algorithmique e l'approximation de Born-Oppenheimer. 05

Figure I.2 : (a) système réel constitue de plusieurs électrons en interaction, (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et même densité électronique que le système réel. 10

Figure I.3 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 19

Chapitre. II. Les méthodes de calcul FP-LMTO et FP-LAPW

Figure II.1 : Potentiel Muffin-Tin 23

Figure II.2 : potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total et (b) potentiel Muffin-Tin 29

Figure II.3: la représentation duale des fonctions d'ondes dans les méthodes (APW) et (LAPW) 31

Figure II.4 : Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW 36

Figure II.5 : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab 38

Figure II.6 : face graphique du code CASTEP 39

Chapitre. III. Généralités sur les matériaux semi -conducteur

Figure III.1 : Tableau périodique illustrant l'ensemble des semi-conducteurs 40

Figure III.2: 1-Première zone de Brillouin de la structure Zinc-Blende 2- structure Zinc-Blende 42

Figure III.3: Structure cristalline du GaAs 43

Figure III.4 : Diagramme de bandes d'énergie des semi-conducteurs 44

Figure III.5 : Structure de la bande d'énergie pour compose GaAs 45

Figure III.6 : Structures de bandes schématiques d'un semi-conducteur à gap direct et gap Indirect pour compose GaAs 45

Figure III.7 : Le gap d'énergie « largeur de la bande interdite » 46

Figure III.8: Structure de bande d'énergie du ; A-gap indirect et B-gap direct 47

Figure III.9 : Spectre d'absorption du GaAs pour différentes températures. 51

Chapitre .IV. Résultat et discussions

Figure IV.1 :L'énergie totale en fonction de l'énergie Ecutoff à K-point $10 \times 10 \times 10$ .. 55

Figure IV.2 : L'énergie totale en fonction de K-point à E_{cutoff}=300 ev 56

Figure IV.3. Structure optimisée du composé GaAs 56

Figure IV.4. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille conventionnelle pour l'approximation GGA. 58

Figure IV.5. La maille conventionnelle de GaAs 59

Figure IV.6 : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centré 60

Figure IV.7 : La structure des bands de GaAs dans l'approximation GGA 60

Figure IV.8 : La structure de band de GaAs dans l'approximationLDA 60

Figure IV.9: La densité d'états électronique DOS de GaAs pour l'approximation LDA ... 61

Figure IV.10. La densité d'états électronique DOS de GaAs pour l'approximation GGA .. 62

Figure IV.11. La fonction diélectrique de GaAs pour l'approximation GGA 63

Figure IV.12 : La fonction diélectrique de GaAs pour l'approximation LDA 63

Figure IV.13. La réflectivité de GaAs pour l'approximation GGA 64

Figure IV.14. La réflectivité de GaAs pour l'approximation LDA 65

Figure IV.15. L'absorption de GaAs pour l'approximation GGA 66

Figure IV.16. L'absorption de GaAs pour l'approximation LDA 66

Figure IV.17 .La variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs 67

Figure IV.18. La structure des bands de GaAs 69

Figure IV.19. La densité d'états électronique DOS de GaAs. 69

Figure IV.20. La fonction diélectrique imaginaire de GaAs pour l'approximation LDA. .. 70

Figure IV.21. La fonction diélectrique réale de GaAs pour l'approximation LDA 70

Figure IV.22. La fonction de perte de GaAs pour LDA 71

Les listes des tableaux

Chapitre III. Généralités sur les matériaux semi -conducteurs

Tableau III.1 : d'éléments des colonnes III-V et II-VI du tableau périodique 41

Tableau III.2 : Caractéristiques du GaAs. 48

Chapitre. IV. Résultats et discussions

Tableur IV.1 : Le résultat des calcules d'énergie totale en fonction E_{cutoff} pour K-point $10 \times 10 \times 10$ 54

Tableau IV.2 : Le résultat des calcules d'énergie totale en fonction de K-point à E_{cutoff}=300 ev 55

Tableau IV.3 : Les paramètres des réseaux $a_{éq}$ (A°), les modules de compressibilité B(GPa) et leur dérivés B', les énergies totales d'équilibres E (ev) des composés binaires GaAs 58

Tableau IV.4. Paramètre de maille après optimisation 58

Tableau IV.5.Les valeurs calculées de gap Eg comparée à d'autre résultat 61

Tableur IV.6.Les valeurs de la partie réelle et imaginaires pour compose GaAs a l'approximation GGA& LDA 64

Tableau IV.7 : Les valeurs des coefficients de réflectivité de compose GaAs à l'approximation GGA & LDA 65

Tableau IV.8 : Les propriétés structurales de GaAs 68

Tableau IV.9. Paramètre de maille après optimisation 68

Tableau IV.10 Les valeurs calculées de Eg comparée à d'autres résultats … 68

Tableau IV.11. Les valeurs calculées des moments magnétique µB de composé GaAs 72

Liste des abréviations

AHF: L'approximation de Hartree-Fock.

ASA : L'approximation de la sphère atomique.

APW : ondes planes augmentées.

BV : la bande de valence.

BC : bande de conduction.

CASTEP: Cambridge Serial Total Energy Package.

DOS : la densité d'état totale.

DFT : la théorie de la densité fonctionnelle.

FP-LMTO : orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total.

FP-LAPW : ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total

GGA : Approximation du Gradient Généralisé.

GaAs: Arséniure de gallium.

HF: Hartree-Fock.

KS: Kohn-Sham.

LSDA : l'approximation de la densité locale de spin.

LDA : Approximation de la densité locale

MT : Muffin-tin.

Introduction générale

Introduction générale

Ce travail tente de présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les méthodes de calcul FP-LMTO (des orbitales muffin-tin linéarisées) et FP-LAPW (des ondes planes augmentées linéarisées), 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.

Les semi-conducteurs III-V (nombre des colonnes à tableau périodique) sont caractérisés par une bande interdite directe et ils se cristallisent dans la phase zinc blende, à permis une nouvelle alternative pour l'électronique moderne. C'est en fait la nature directe du gap d'énergie de la plupart de ces matériaux qui leur confère une place privilégiée dans le domaine de l'optoélectronique de point. De plus, la possibilité de réaliser des alliages binaires, ternaires ou encore quaternaires à partir des composés III-V a permis l'essor d'une multitude de choix pour réaliser de nouveaux dispositifs optoélectroniques pouvant couvrir une gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet avec des paramètres de maille assez variés. [1]

Ce mémoire, est consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques et magnétiques du semi-conducteur III-V binaires GaAs.

Dans le premier chapitre nous allons exposer le principe de la théorie fonctionnelle de la densité DFT énoncé par Hohenberg et Kohn. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham, pour un système d'équation de Schrödinger mono électroniques par des approximations dites LDA et GGA.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié les deux méthodes de calcul (FP-LMTO et FP-LAPW) utilisées dans notre travail, implémentés dans les codes des calculs CASTEP et Mstudio Mindlab, qui se base sur la DFT.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié les propriétés physiques du semi-conducteur III-V comme les propriétés structurales, propriété électroniques, optiques et magnétiques. Nous essayerons de donner quelques généralités sur les semi-conducteurs et les propriétés physiques.

Enfin, nous exposons dans le quatrième chapitre nos résultats et discussions de ce travail.

---

[1] Haroud Amel, Etude par les méthodes du premier principe des Propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires GaAs, InAs, Université M'sila, 2016.

Chapitre I :

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

I.1. Introduction

La physique des matériaux consiste l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires afin d'extraire les différentes propriétés chimiques et physiques telles que les propriétés structurales, élastiques, thermiques, magnétiques et électroniques. Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien ***allemand Max Planck***, et passant par l'explication de l'effet photoélectrique par ***Albert Einstein***. Après ce dernier phénomène et ses conséquences, le modèle atomique de ***Bohr (1913)*** [1,2] constitue une révolution par l'application des idées de ***Planck*** et d'***Einstein*** sur la quantification de l'énergie. L'atome devient un objet connaissable par la science. Il était devenu clair que la lumière présente une dualité onde-corpuscule. Cette vision qui s'avère ultérieurement étendue à toutes les composantes de la matière quantique résulte la plus grande révolution scientifique du siècle dernier dont les implications, autant physiques que philosophiques, ont changé la façon d'appréhender la physique.

Dans les années vingt, il est apparue la formalisation mathématique par ***Erwin Schrödinger*** du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est la clé de voûte de la physique quantique. Mais malheureusement, elle possède une solution exacte seulement pour des systèmes atomiques ou moléculaires qui comporte un seul électron. Pour ce fait, dans la majorité des cas l'équation est trop compliqués pour admettre une solution analytique de sorte que sa résolution est approchée et/ou numérique, c.-à-d. pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, on doit penser se contenté d'une solution approchée.

L'objectif de la physique quantique est d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger qui soit la plus proche possible à celle du système physique réel.

L'un des problèmes de la physique du solide qui présente un défi d'actualité pour les physiciens de la matière, c'est de comprendre et maitriser l'organisation intime de ces particules qui composent les cristaux.

Dans ce chapitre, nous introduisons les principales idées physiques qui sont en jeu dans ce domaine. A partir d'un bref rappel des notions élémentaires, nous entamons l'équation de Schrödinger qui présente une grande utilité dans toute la physique de la matière condensée, ensuite nous détaillons les approximations utilisés pour simplifier la complexité de ce problème où nous montrons les limites d'une résolution directe (exacte ou approché) basé sur la fonction d'onde, nous présentons les théorèmes de Hohenberg-Khon qu'ils Constituent les

fondements de la DFT et sont basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde. Puis, nous discutons le terme d'échange-corrélation, dont nous définissons les principales approximations utilisés en matière condensée. Nous introduisons la résolution des équations de la DFT dans une base d'ondes planes en présentant les différentes contributions à l'énergie totale du système. [3]

I.2. Les bases de la théorie

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électronique et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [4]. A des fins d'interprétation des mesures expérimentales, de prévoir des effets nouveaux, ou de concevoir des nouveaux matériaux, plusieurs modèles théoriques ont été proposés.

D'un point de vus microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, Composé de noyaux atomique (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionnés à (R_1 ; I=1,……..N_n) et à $\vec{r}$= [((r_i) $\vec{}$.σ_i) ; di=1,……N_e] respectivement

$$H\psi(\vec{R},\vec{r}) = E(\vec{R},\vec{r}) \qquad \text{(I.1)}$$

Où dans le cas simple :

L'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des Noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions cinq entre eux :

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R},\vec{r}) \qquad \text{(I.2)}$$

La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tache difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatique .Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

I.3. Equation de Schrödinger

Au 17^{éme} siècle, ISAAC NEWTON formule la mécanique classique dont les lois régissante déplacement des objets macroscopique la mécanique classique du 20^{éme}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportements est régit par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$H\Psi = E\Psi \qquad (I.3)$$

Avec : ψ : La fonction d'onde du système (fonction propre).

E : L'énergie totale du système. (Énergie du cristal)

H : L'Hamiltonien de ce système.

L'Hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,…etc.).

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \qquad (I.4)$$

Ou :

$T_e = -\sum_i \frac{h}{2m}\nabla_i^2$: L'énergie cinétique des électrons.

$T_n = -\sum_i \frac{h^2}{2M_k}\nabla_k^2$: L'énergie cinétique des noyaux.

$V_{n-n} = \frac{1}{2}\sum_{k,e}\frac{Z_k\, Z_e e^2}{|\overrightarrow{R_k}-\overrightarrow{R_e}|}$: L'énergie potentille d'interaction entre les noyaux.

$V_{n-e} = -\sum_k \frac{Z_k\, e^2}{|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{R_k}|}$: L'énergie potentille d'attraction noyaux-électrons.

$V_{e-e} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{r_j}|}$: L'énergie potentille de répulsion entre les électrons.

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H = -\sum_i \frac{h}{2m}\nabla_i^2 \; -\sum_i \frac{h^2}{2M_k}\nabla_k^2 + \frac{1}{2}\sum_{k,e}\frac{Z_k\, Z_e e^2}{|\overrightarrow{R_k}-\overrightarrow{R_e}|} - \sum_k \frac{Z_k\, e^2}{|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{R_k}|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{r_j}|} \qquad (I.5)$$

Ou : m : la masse de l'électron.

R_{ij} : est la distance entre l'électron i et électron j.

M_k : est la masse de noyau.

Z_k et Z_e : les nombres atomiques des noyaux k et électron e.

Le premier terme désignant l'énergie cinétique des noyaux, le second celui des électrons et les trois derniers représentant les énergies potentielles d'interaction entre: noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons.

Vu le nombre élevé de degrés de liberté (3N +3M) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes (tridimensionnels à plusieurs corps), leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser. Devant l'impossibilité à trouver une solution exacte de l'équation dans le cas des systèmes poly électroniques à N corps, il est nécessaire d'utiliser des approches. [5]

L'équation de Schrödinger n'a de solution analytique exacte que pour les atomes des hydrogènes, ne possédant qu'un électron. Dans tous les autres cas, il sera donc nécessaire d'effectuer un certain nombre d'approximations sur la nature de la fonction d'onde car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Cela ne tient, non seulement, à des difficultés de calcul d'ordre technique mais aussi à une impossibilité de le faire, puisque dans $1cm3$ d'un solide cristallin on trouve prés de 5.10^{22} atomes, ce qui mène à un nombre important de variables de l'ordre de 10^{24}.[6]

I.4. Approximations fondamentales

I.4.1. Approximation de Born Oppenheimer

Selon **Born-Oppenheimer** (**Max Born** (1882-1970) et **Robert Oppenheimer** (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-dure partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basé sur approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO» [7] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux. [8]

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [9]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [10].

Le Hamiltonien électronique peut ainsi être définit comme :

$$\hat{H}=\hat{T}_e+\hat{V}_{e\text{-}e}+\hat{V}_{e\text{-}n} \qquad (I.6)$$

Avec :

$\hat{T}_e$: L'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_e$: L'énergie de répulsion entre des électrons.

$\hat{V}_{e\text{-}n}$: L'énergie d'attraction noyaux-électrons.

Alors : $$H_{e=}-\sum_i \frac{h}{2m}\Delta_i^2+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|}-\sum_k \frac{Z_k\ e^2}{|\vec{r_i}-\vec{R_k}|} \qquad (I.7)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\sum_i \frac{h}{2m}\Delta_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|} - \sum_k \frac{Z_k\, e^2}{|\vec{r_i}-\vec{R_k}|}\right]\Psi_e = E_e\Psi_e \qquad \text{(I.8)}$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.8) dont les premières sont celles de Hartree et Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres (Individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système [11].
La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant: [figure I.1]

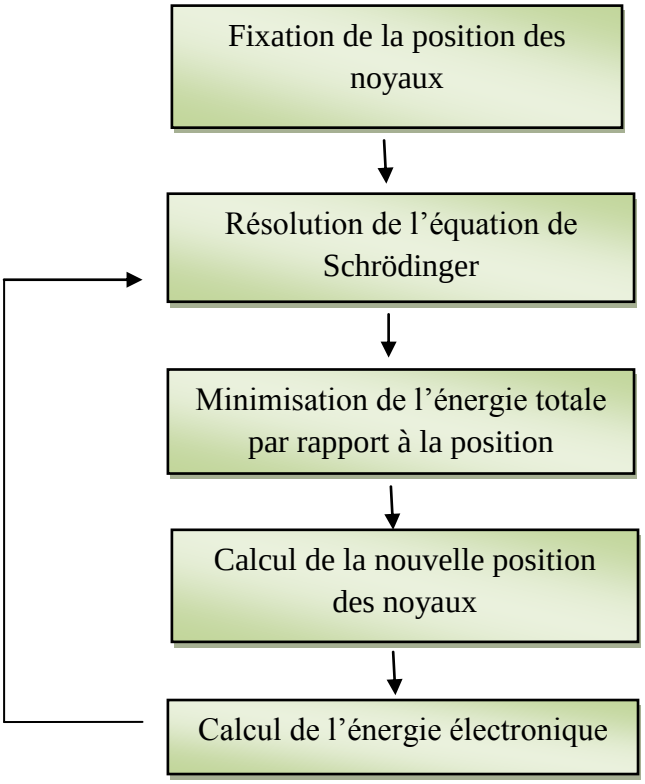


Figure I.1 : Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

I.4.2. Approximation de Hartree

Partant du constat -presque trivial- qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe a étudier, et sachant que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient presqu'intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono électroniqueH_1^1. Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de

fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux [12], la fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\psi(r_1, r_2, \dots \dots r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \dots \dots \dots \psi_n(r_n) \quad \text{(I.9)}$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree

S'écrivent :

$$-\frac{h}{2m}\Delta_i^2\Psi_i(r) + V_{eff}(r) = \epsilon_i\Psi_i(r) \quad \text{(I.10)}$$

Dans ce qui suit les vecteurs **r** et **R** expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

Dans l'équation (I.10) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et V_{eff} (**r**) est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (I.10) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe vibrationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_n(r) = -Ze^2 \sum_r \frac{1}{|r-R|} \quad \text{(I.11)}$$

Et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat a prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative ρ(**r′**). En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électro statique moyen V_H(**r**) provenant de l'ensemble des électrons voisins exprime par :

$$V_H(r) = -e \int d^S r' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \quad \text{(I.12)}$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad \text{(I.13)}$$

Il est important de signaler que le terme (I.11) est a un seul centre, en **r**, alors que (3.4) est a deux centres, en **r** et **r'**. Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes.

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (I.10) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \Psi_i(r)'\Psi_i(r) \quad \text{(I.14)}$$

La relation « densité-potentiel» est obtenue par l'équation de poisson :

$$\Delta V_H(r) = -\rho(r)/\epsilon_0 \quad \text{(I.15)}$$

Ou V_H(**r**) est le potentiel de Hartree en **r** et ρ(**r**) est la densité électronique. ε_0 est le constant diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir propose une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

I.4.3. Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation est très fréquemment utilisée, dans la mesure où elle est à la base de Presque toutes les méthodes ab initio. Une solution exacte de l'équation (I.15), n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène, en raison de l'absence des termes de répulsion Coulombienne multiples présents dans les systèmes poly électroniques. Afin de contourner Cette difficulté, une première approximation, celle de Hartree, considère la fonction d'onde Multiélectronique d'un système à N électrons comme étant le produit de fonctions à une Particule (mono électroniques), désignées par le terme „" orbitale „". La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme:

$$\psi(r_1, r_2, \dots \dots r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \dots \dots \dots \psi_n(r_n) \qquad \text{(I.15)}$$

La fonction d'onde Ψ est appelée "produit de Hartree". La répulsion coulombienne est Considérée comme un effet moyen, d'où le nom de cette approximation : principe du champ moyen.

Cette approximation ne tient pas compte des interactions entre les électrons et les états De spins.

L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange; en d'autres termes le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Pour décrire Complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin doit être introduite, elle Prend la valeur$\frac{1}{2}$ou$\frac{-1}{2}$.

Pour tenir compte du principe de Pauli, l'approximation de Hartree-Fock [13] a été introduite. Dans cette approximation, la fonction d'onde multiélectronique Ψest exprimée comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde mono électroniques Ψ :

$$\psi(x_1, x_2 \dots \dots \dots x_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} = \begin{Bmatrix} \psi_1(x_1)\psi_1(x_2) \dots \dots \dots \psi_1(x_n) \\ \psi_2(x_1)\psi_2(x_2) \dots \dots \dots \psi_2(x_n) \\ \psi_n(x_1)\psi_n(x_2) \dots \dots \dots \psi_n(x_n) \end{Bmatrix} \qquad \text{(I.16)}$$

Ou $\frac{1}{\sqrt{N}}$ est la constante de normalisation.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de **Hartree-Fock (**AHF).

Que sont appelés termes d'énergie de corrélation [14]. Ces équations de **Hartree-Fock** sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

I.5. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent Introduites dans les travaux de Thomas [15] et Fermi [16] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964[17] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

I.5.1. L'approche de Thomas-Fermi

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1927. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. Thomas-Fermi considère que l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel, dépend de la distribution de densité ($r^{\rightarrow}$) de ces électrons. Cette théorie considère également un système d'électrons en interaction dans un champ de Coulomb $V(r^{\rightarrow})$, crée par l'ensemble des noyaux, quasiment immobile. Dans l'approche de Thomas- Fermi, l'énergie totale du système est la somme de l'énergie cinétique des électrons, de leur interaction coulombienne et de leur interaction avec les noyaux et l'énergie d'échange-corrélation [18]. C'est énergie

$$E = \int \varepsilon_i \, \rho(r) \, dr \qquad (I.17)$$

La densité du gaz homogène : $\rho = \frac{1}{3\pi}\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{2}{3}}$ (I.18)

Avec E_f est énergie de fermi.

L'énergie cinétique du gaz homogène : $T = \frac{3}{5}\rho E_f$ (I.19)

Alors : $T = \frac{3h^2}{10m}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{5}{3}}$ (I.20)

L'énergie cinétique de Thomas-Fermi par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnée comme suit :

$$T_{TF} = \int T dr \rightarrow T_{TF} = \frac{3h^2}{10m}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \qquad (I.21)$$

Donc l'énergie totale d'un système d'électrons :

$$E = \frac{3h^2}{10m}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} + \int V(r)\,\rho(r)dr + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' \qquad (I.22)$$

I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et kohn

à 1964 et 1965 le développement de la DFT est commencé avec les publications de Hohenberg et Kohn. Par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontré par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

I.5.2.1. Périmer Théorème

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donnée. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental p_0, comme suit :

$$E = (\varphi|H|\varphi) = F(\rho) + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr \qquad (I.23)$$

$$F(\rho) = (\varphi|U + T|\varphi) \qquad (I.24)$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F(\rho) = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}drdr' + G(\rho) \qquad (I.25)$$

G(ρ) : représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique F(ρ) et G(ρ) sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

I.5.2.2. Deuxième Théorème

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = MinE \qquad (I.26)$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie E[ρ], et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

I.5.3. Les équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, comme nous avons déjà mentionné la forme exacte de potentiel d'échange-corrélation Vxc est inconnue. C'est en 1967 que ***Walter Kohn*** et ***Lu Sham*** [19] proposent de ramener le problème à un système d'équations mono-électroniques pouvant être résolu de la même manière que la méthode Hartree-Fock. Kohn et Sham ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité que le système d'électrons en interaction.

Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

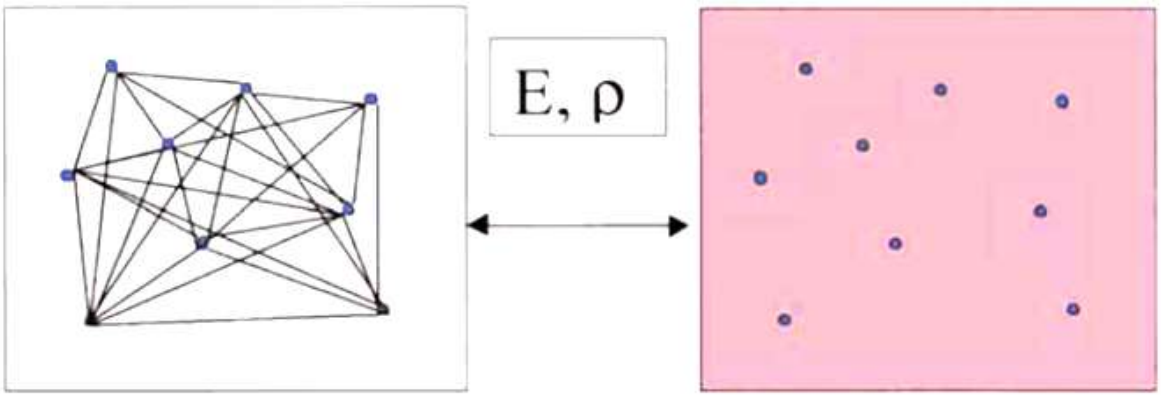


Figure I.2 : (a) système réel constitue de plusieurs électrons en interaction, (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et même densité électronique que le système réel.[3]

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad \text{(I.27)}$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: Le terme de Hartee.

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: Énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante:

$$.\left[-\frac{h^2}{2m_e}\overrightarrow{\nabla_i^2} + V_{eff}(\vec{r})\right]|\varphi_i(\vec{r})| = \varepsilon_i|\varphi_i(\vec{r})|, i = 1 \dots \dots \dots, N \quad \text{(I.28)}$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}\overrightarrow{dr'} + V_{xc} \quad \text{(I.29)}$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad \text{(I.30)}$$

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N}|\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{(I.31)}$$

Il faut penser à la forme la plus exacte possible de terme échange-corrélation, ce qui reste toujours à l'heure actuelle un véritable défi. Cependant, l'inclusion de la corrélation électronique est intrinsèque à la méthode KS, ce qui représente un avantage du temps de calcul (comparable à HF) et considéré comme des atouts majeurs de cette approche en comparaison des méthodes post-HF.

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho]$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus φ sera connue avec précision, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation qui se rapproche plus de l'expression exacte. [20]

I.6. Différents type de fonctionnelles

Il existe plusieurs approximations. La plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes, c-à-d la densité varie lentement en fonction de position. Vient en suite l'approximation de la densité locale Spin (LSDA) qui présente le modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes d'Approximation du Gradient Généralisé **(**GGA) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées, puis les méthodes meta-GGA et les fonctionnelles hybrides.

Alore Il existe de nombreuses approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. pour cela, on a classes de fonctionnelles sont disponibles.

I.6.1. Approximation de la densité locale(LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA, local Density, approximation) est l'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC}. L'idée de l'approximation de la densité locale est de la substitution de la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. Autrement dit, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non- homogène à une densité similaire à une distribution de celles d'un gaz homogène. La LDA est une approximation qui repose sur l'hypothèse disant que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]d^3r \qquad \text{(I.32)}$$

Dans laquelle (r) représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de l'énergie d'échange et de corrélation (r), le potentiel d'échange-corrélation (r) peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta\rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \qquad \text{(I.33)}$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA : Local Spin Density Approximation) dont l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}.\rho_{\downarrow}] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[(\rho_{\uparrow}(r)\rho_{\downarrow}(r)]d^3r \qquad \text{(I.33)}$$

L'énergie d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$, supposée purement locale par LDA, est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \qquad \text{(I.34)}$$

$\varepsilon_x[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_c[\rho(r)]$: est l'énergie de corrélation.

Nous avons plusieurs méthodes et approximations qui donnent des formules pour calculer l'énergie d'échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ et l'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$. On trouve que la méthode Xα qui a été formulée par Slater [21] en 1951 donne l'énergie d'échange par l'équation (I.35), où celle-ci $E_{xc}[\rho]$ est donnée comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contenant un paramètre ajustable α. Ce paramètre a été optimisé empiriquement pour l'intégralité des atomes [22] dont la valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part d'entre eux. Pour un gaz homogène, la valeur est exactement 1.5 [23]. Le potentiel d'échange dans cette méthode est donné par l'équation(I.36). L'approximation de Ceperley et Alder est considère que l'énergie d'échange est l'énergie de Dirac l'équation(I.37) ; le potentiel de cette approximation est donné par l'équation (I.38) [24] .Dans cette approximation l'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est paramétrées par Perdew et Zunger [25] par un calcul de Monté Carlo. Le potentiel de corrélation est, également, donné par l'équation(I.39) en fonction du paramètre r_s (paramètre de séparation inter-électronique). L'énergie d'échange et de corrélation et le potentiel d'échange et de corrélation utilisés par l'approximation de Hedin et Lunqdvist sont donnés par les équations (I.40) et (I.41), respectivement.

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha\left(\frac{3}{4\pi}\right)\int \rho^{\frac{4}{3}}(r)dr \qquad \text{(I.35)}$$

$$V_{x\alpha}(r) = -\frac{3}{2}6\alpha\left[\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})}\right]^{\frac{1}{3}} \qquad \text{(I.36)}$$

$$\begin{cases} \varepsilon_x[\rho(r)] = -C_x\rho(r)^{\frac{1}{3}} \\ C_x = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \end{cases} \qquad \text{(I.37)}$$

$$V_x = -\frac{C_x}{3}\rho^{\frac{-2}{3}} \qquad \text{(I.38)}$$

$$\begin{cases} V_c = (0.03)\ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s \qquad r_s < 1 \\ V = -0.1423\frac{1+1.2284\sqrt{r_s}+0.4445 r_s}{\left(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.334\right)^2} \\ r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}} \end{cases} \qquad \text{(I.39)}$$

$$\begin{cases} \varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3e^2}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi a r_s} : \frac{3\pi}{3}(r_s a_b) = \frac{1}{\rho} \\ \varepsilon_c[\rho(r)] = -\frac{Ce^2}{2}\left[(1+x^3)\log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3}\right] : A = 21, C = 0.045 \text{ et } x = \frac{r_s}{A} \end{cases} \qquad \text{(I.40)}$$

$$\begin{cases} V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s d\varepsilon_x(r_s)}{3dr_s} = \frac{4}{3}\varepsilon_x(r_s) \\ V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s d\varepsilon_c(r_s)}{3dr_s} = -\frac{Ce^2}{2}\log(1+\frac{1}{x}) \end{cases} \qquad \text{(I.41)}$$

I.6.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Au niveau moléculaire, les inhomogénéités de la densité peuvent se révéler les conséquentes et le besoin d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ainsi, dans le but de rechercher de meilleures performances et des résultats bien précis, et comme une tentative de hiérarchisation des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation [26]. Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [27] qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient c-à-d inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. C'est l'approche GGA, aussi dénommée approche semi-locale dans la littérature, apparaît déjà dans l'article fondateur de Kohn et Sham [28] et reprise un peu plus tard par ***Ma et Brueckner***[29] pour construire l'approximation d'Expansion de Gradient (GEA).

Cependant le trou d'échange, même s'il est mieux modélisé à courte distance que le trou LDA présente un sérieux défaut à longues distances, du fait l'apparition de fonctions oscillantes sans justifications physiques. Il ne respecte pas la règle de normalisation dans le modèle GEA [30,31]. Afin de remédier à ce comportement oscillant à longue distance, l'idée d'une troncature dans l'espace réel **[32]** se révèle être la base de l'approximation GGA.

Dans le même temps ***Becke*** propose la construction d'une fonctionnelle d'échange avec correction de gradient [33,34] pour l'approche empirique, qui se révèle être de la même forme que celle proposée par ***Perdew***, soit avec l'aide d'un gradient réduit.

Dans cette approximation, l'expression d'E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sera sous la forme suivante [35]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \qquad \text{(I.42)}$$

Ou $f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ r est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Comme le terme ε_{xc}^{hom} en LDA (et LSDA) est paramétrée, f_{xc} doit être aussi paramétrée sous forme analytique. Il existe de nombreux paras métrisations de la fonction f_{xc} en GGA [36, 37,38]. Ces derniers dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales, électroniques, structure de bande). La GGA conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition). L'approche locale est la mère de toutes les approximations, qui utilise que les densités de spin sous la forme LSDA, suivant par l'approximation GGA qui amène une meilleure précision.

I.6.3. Méta-GGA

Dans le but d'améliorer encore les performances des GGA, les fonctionnelles d'échange - corrélation meta-GGA (mGGA) prennent en compte la densité d'énergie cinétique des orbitales Kohn-Sham :

$$\tau = \frac{1}{2}\sum_i^{acc}|\nabla\Psi_i|^2 \qquad \text{(I.43)}$$

En plus de la dépendance sur le gradient de la densité déjà inclus dans les GGA. Le terme d'échange E_x^{mGGA} peut s'écrire :

$$E_x^{mGGA} = \frac{-3}{4}\left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{3}}\int f(\rho,\nabla\rho,\tau)\rho^{\frac{4}{3}}(r)dr \qquad \text{(I.44)}$$

La dépendance du terme d'échange au la placien de la densité améliore beaucoup la précision de ces fonctionnelles. Cependant, la dépendance sur la densité d'énergie cinétique pose des problèmes d'implémentation de ces fonctionnelles dans un schéma auto-cohérent pour le potentiel d'échange-corrélation, rendant la procédure SCF plus consommatrice de temps.

D'autre part, la précision chimique n'a pas été encore atteinte et la principale partie à améliorer est l'échange. La question est donc : pourquoi utiliser une fonctionnelle d'échange approchée alors que nous savons calculer l'échange de manière exacte ?

I.6.4. Les fonctionnels hybrides

Lorsqu'ils ont proposé leur approche en 1965, Kohn et Sham avaient déjà mentionné l'intérêt que pourrait avoir un traitement exact de l'échange. Ils avaient déjà établi une expression formelle de l'énergie d'échange-corrélation basée sur l'approximation de Hartree-Fock pour l'échange, le terme de corrélation restant inchangé par rapport à la LDA. Ils avaient également noté que le potentiel effectif aurait, grâce à l'utilisation de ce fonctionnel hybride, un comportement asymptotique correct (en 1/r) loin de l'atome. Cette idée s'est montrée efficace pour traiter les atomes mais a conduit à des résultats décevants sur les molécules. Les GGA parvenaient, dans l'immense majorité des cas, à une meilleure précision.

La raison de cet échec est le caractère artificiel de la séparation des termes d'échange et de corrélation : en combinant un trou d'échange non local (Hartree-Fock) avec un trou de corrélation local (LDA), l'auto cohérence de la description du trou local a été perdu. Becke a donc choisi d'utiliser différemment l'échange exact en incluant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation. Il a proposé à cet effet une expression à trois paramètres qui sera désignée par B3 :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (I.45)$$

Où les coefficients a_0, a_x et a_c sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales. E_{xc}^{exact} Représenté ici l'énergie d'échange exacte obtenue à partir d'un calcul Hartree-Fock. Dans le premier terme correctif, la valeur du coefficient a_0 peut être reliée au caractère "particules indépendantes" du système. Les deux termes suivants permettent d'optimiser des corrections de gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation. A ce titre, l'équation ci-dessus représente la manière la plus simple de prendre en compte l'échange exact et de retrouver la limite du gaz d'électrons uniforme.

Grâce à cette approximation, la précision sur les énergies est encore meilleure que lorsque l'on utilise les corrections de gradient généralisées.

C'est aujourd'hui une variante de cette approche, faisant appel à l'approximation de Lee, Yang et Parr (LYP) plutôt qu'à celle de Perdew et Wang, connue sous le nom de B3LYP, qui est la plus populaire.

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_x^{LDA} + (1 - a_0) E_x^{exact} + a_1 \Delta E_x^{B88} + E_c^{LDA} + a_2 (E_c^{LYP} + E_c^{LDA}) \quad (I.46)$$

Où a_0 = 0.80, a_1 = 0.72 et a_2 = 0.81. Les paramètres a_0, a_1 et a_2 sont des quantités semi empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes. Il a également été démontré qu'elle permet, contrairement aux GGA, de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires de métaux de transition et de ligands. Cependant, elle est loin de mettre un point final aux problèmes liés à l'échange et à la corrélation en DFT.

Un certain nombre de voies sont actuellement explorées afin de retirer le maximum de bénéfices de l'échange exact. D'un côté, Becke a construit de nouvelles fonctionnelles prenant en compte à la fois l'échange et la corrélation. Selon lui, les fonctionnelles basées sur les GGA et incorporant une proportion déterminée d'échange exact sont arrivées à une limite.

D'autres fonctionnelles ont également été développées par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sur des bases purement théoriques. Leurs performances sont tout à fait comparables à celles des fonctionnelles semi-empiriques actuellement utilisées et semblent très prometteuses pour l'étude des propriétés magnétiques. Les développements actuels visent à corriger une bonne fois pour tout le problème de *self-interaction* et considèrent des termes d'ordre plus élevé dans le développement du gradient de la densité électronique, constituant ainsi une étape nouvelle à la suite des GGA. De leur côté, Hamprecht, Cohen, Tozer et Handy (HTCH)

ont mis au point une fonctionnelle n'utilisant pas une fraction de l'échange exact mais qui donne de meilleurs résultats que B3LYP pour de nombreux systèmes, concernant les énergies mais aussi les géométries. Elle est basée sur la reparamétrisation d'une fonctionnelle proposée par Becke et a récemment subi des améliorations afin d'élargir son champ d'application.

I.6.5. Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U)

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U, terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande. La méthode LDA est alors insuffisante et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. Les isolants de Mott Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série 3d, de terres rares, ou d'actinides sont en effet obtenus métalliques en LDA.

Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode LDA, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital l. Le potentiel effectif mono électronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de l. Ceci viole la deuxième règle de Hund associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbar ($\widehat{H}_{Hubbar}$)[39,42]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev et al [40], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\widehat{\mathrm{H}}_{\mathrm{Hubbar}} = \frac{\mathrm{U}}{2}\sum_{\mathrm{m,m',\sigma}} \hat{\mathrm{n}}_{\mathrm{m,\sigma}}\hat{\mathrm{n}}_{\mathrm{m',-\sigma}} + \frac{(\mathrm{U-J})}{2}\sum_{\mathrm{m\neq m',\sigma}} \hat{\mathrm{n}}_{\mathrm{m,\sigma}}\hat{\mathrm{n}}_{\mathrm{m',-\sigma}} \qquad (\mathrm{I.47})$$

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier. $E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$. J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à

l''énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev et al [41, 42]. Est obtenue :

$$E = E + \frac{(U-J)}{2}\sum_{m\sigma}(\hat{n}_{m\sigma} - \hat{n}^2_{m\sigma}) \quad \text{(I.48)}$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence (U_{eff} = U- J).

I.7. Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante [43]:

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij}\phi_j(\vec{r}) \quad \text{(I.49)}$$

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

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

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent, Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir la figure)

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
2. Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, …) ; Fin de calcul.

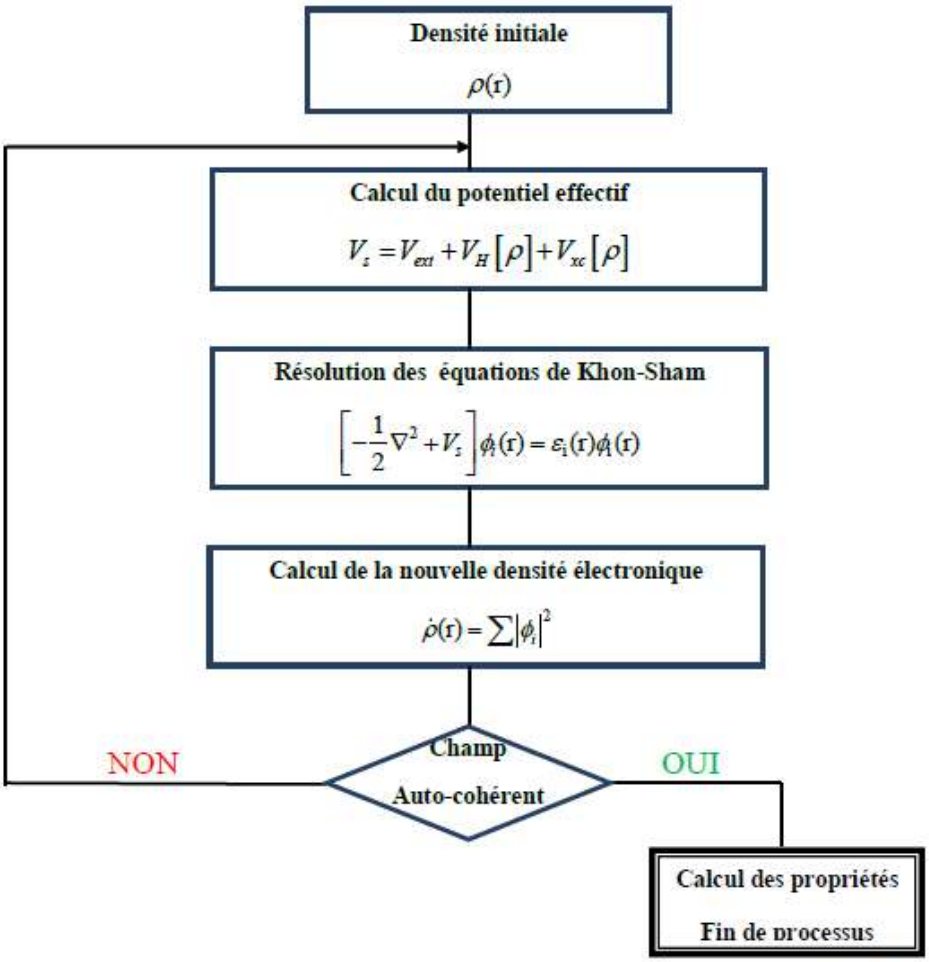


Figure I.3 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[3]

I.8. Conclusion :

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.

Dans ce chapitre, Nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail.

De nos jours la DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, elles ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales.

Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (FP-LMTO) qui seront décrit au chapitre suivant [43].

Chapitre II :

Les méthodes de calcul FP-LMTO et FP-LAPW

II.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés de solides classées en trois catégories selon les données utilisées (des résultats expérimentaux ou des données fondamentales)

- Les méthodes empiriques présentent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques sont des techniques qui résolvent l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons dans lesquelles les calculs nécessitent des résultats purement expérimentaux et des données fondamentales c-à-d les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont développés des méthodes basées sur des concepts purement théoriques connus sous le nom « les méthodes de premier principes ».

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leur point commun est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) et la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO : Full Potential Linearized Muffin Tins Orbitals) qui permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul qui seront présentées dans les paragraphes suivants [1].

II.2. Méthode de FP-LMTO

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) [2-3] est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [4] pour un système électronique dans le domaine de matière condensée. Pour augmenter le nombre de système auxquels la méthode de LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec une base symétrie, un certains nombre de techniques ont était développé [5-6], Parmi les quels on trouve la méthode FP-LMTO (potentiel total-linéaire des orbitaux muffins tin). Cette approche est caractérisée par deux points :

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

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

De façon générale, le raisonnement de cette approche et de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiel sphérique à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à bases symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de bas de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le Développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [3] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov [7] a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitiel.

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

II.3. Approximation de Muffin-tin (MT)

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [08]**,** englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique comme la montre la figure (III.1).

- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement.

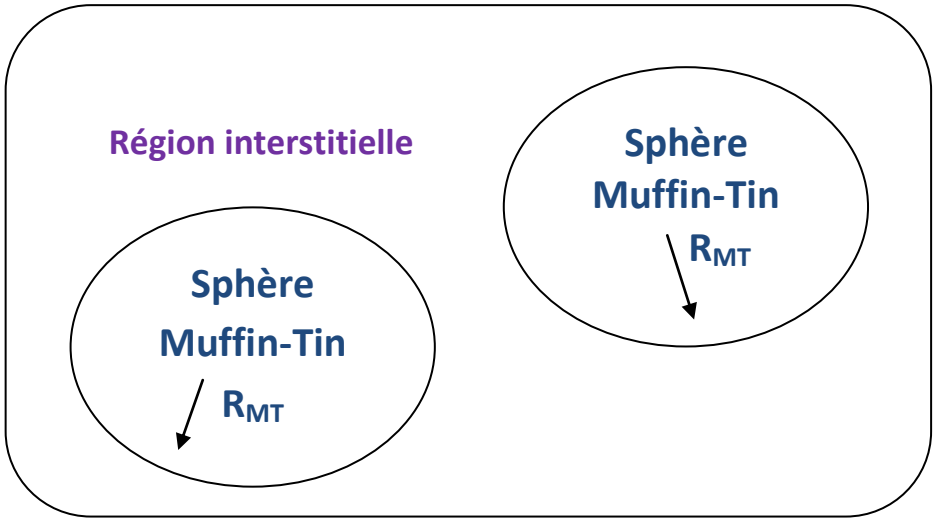


Figure .II.1 : Potentiel Muffin-Tin

II.4. Instruction de base

On suppose que l'espace cristallin soit divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères [9] :

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

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

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

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

$$\Psi_{k\lambda}(r) = \sum_{LK\tau} A^{k\lambda}_{LK\tau} X^k_{LK\tau}(r) \qquad \text{(II.4)}$$

Et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{LK\tau}\left(X^k_{L'K'\tau'}|-\nabla^2 + V|X^k_{LK\tau}\right) - E_{k\lambda}\left(\frac{X^k_{L'K'\tau'}}{X^k_{LK\tau}}\right) A^{k\lambda}_{LK\tau} = 0 \qquad \text{(II.5)}$$

II.4.1. Fonction de base

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int}. A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de L'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multiplié par des Harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie

ε_v. Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz :

$$(-\nabla^2 - \varepsilon) f(r, \varepsilon) = 0 \qquad \text{(II.6)}$$

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

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe vibrationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, la technique (linear-response LMTO) est développée en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier [9].

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

$$X_{LK\tau}(r_\tau) = \phi^H_{LK\tau}(\boldsymbol{r_\tau}) \qquad \boldsymbol{r_\tau < S_\tau} \qquad \text{(II.7)}$$

$$X_{LK\tau}(r_\tau) = H_{LK\tau}(r_\tau) \qquad r_\tau > S_\tau \qquad \text{(II.8)}$$

Ou $\phi^H_{LK\tau}(\boldsymbol{r_\tau})$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et $\dot{\phi v}$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.5. Sphères Muffin-Tin

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles [9]:

$$X^k_{Lk\tau}(r) = \sum_R e^{ikR} X_{Lk\tau}(r - R - \tau) = \phi^H_{Lk\tau}(r_\tau)\delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r - R - \tau) \qquad \text{(II.9)}$$

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

$$\sum_R e^{ikR} X_{Lkt}(r-R-\tau) = -\sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l'\tau'} S^k_{L'\tau'L\tau}(k) \quad \text{(II.10)}$$

Pour que les constantes de la structure $S^k_{L'\tau'L\tau}$se stabilisent et la valeur de $\gamma_{l'\tau'} = \frac{1}{Sr(2l+1)}$ on obtient :

$$X^k_{Lk\tau}(r_\tau) = \phi^H_{Lk\tau}(r_\tau)\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l'\tau'} S^k_{L'\tau'L\tau}(k) \quad \text{(II.11)}$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{L'k'\tau'}(r_{\tau'}) \rightarrow \phi^J_{Lk\tau}(r_\tau)\ ou\ \phi^J_{Lk\tau}(r_\tau)$ Est une combinaison linéaire de ϕ_v et ϕ_v avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère .Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont récrites sous la forme suivante :

$$X^k_{Lk\tau}(r_\tau) = \phi^H_{Lk\tau}(r_\tau)\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \phi^J_{Lk\tau}(r_\tau)\gamma_{l'\tau'} S^k_{L'\tau'L\tau}(k) \quad \text{(II.12)}$$

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

$$X^k_{Lk\tau}(r_\tau) = H^H_{Lk\tau}(r_\tau)\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J^J_{Lk\tau}(r_\tau)\gamma_{l'\tau'} S^k_{L'\tau'L\tau}(k) \quad \text{(II.13)}$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\phi^H_{Lk\tau}(r_\tau) = a^H_{lk\tau}\phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) + b^H_{lk\tau}\phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) \quad \text{(II.14)}$$

$$\phi^H_{Lk\tau}(r_\tau) = a^J_{lk\tau}\phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) + b^J_{lk\tau}\phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) \quad \text{(II.15)}$$

Ou :

$$a^H_{lk\tau} = +W[\phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau}] \quad \text{(II.16)}$$

$$b^H_{lk\tau} = -W[\phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau}] \quad \text{(II.17)}$$

$$a^J_{lk\tau} = +W[\phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau}] \quad \text{(II.18)}$$

$$b^J_{lk\tau} = -W[\phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau}] \quad \text{(II.19)}$$

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

$$\int_0^{S\tau} \phi^2_{vlk\tau}(r) r_\tau^2 dr_\tau = W[\phi_{vlk\tau}\phi_{vlk\tau}] = 1 \quad \text{(II.20)}$$

$$\int_0^{S\tau} \phi_{vlk\tau}(r)\phi_{vlk\tau}(r) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad \text{(II.21)}$$

II.6. Augmentations dans la méthode FP-LMTO

La formulation et l'augmentation de pseudo-potentielles sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau.
Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [2]. Les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère

En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [10] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable.

II.7. Les Avantages et inconvénients de la méthode FP- LMTO [11]

II.7.1. Les avantages de la méthode FP-LMTO

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

- les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.

- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ ou $\varepsilon = -k^2$ où est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

II.7.2. L'inconvénient de la méthode FP-LMTO

L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 Bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 Bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable.

L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au-dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 Bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II.8. La Méthode de la FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [12]**,** est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [13 ,14] (cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks [15]).

Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT« muffin-tin » et une région interstitielle (voir la figure (II.1))

Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \quad \text{à l'intérieur de la sphére}$$
$$= \sum_{k} V_{k}(r) e^{ikr} \quad \text{à l'extérieur de la sphére} \qquad \text{(II.22)}$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW». Ainsi, avant décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière.

Les méthodes basées sur le formalisme de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électron (linéarisées) et les approches dites pseudo-potentiel. Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (full potential) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Sinon il peut être décrit par l'approximation Muffin-Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal. La figure II.1 illustre les deux formes du potentiel cristallin.

Parmi les méthodes tout électron, on cite la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW), considérée comme la méthode la plus précise à l'heure actuelle. Malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) [9].

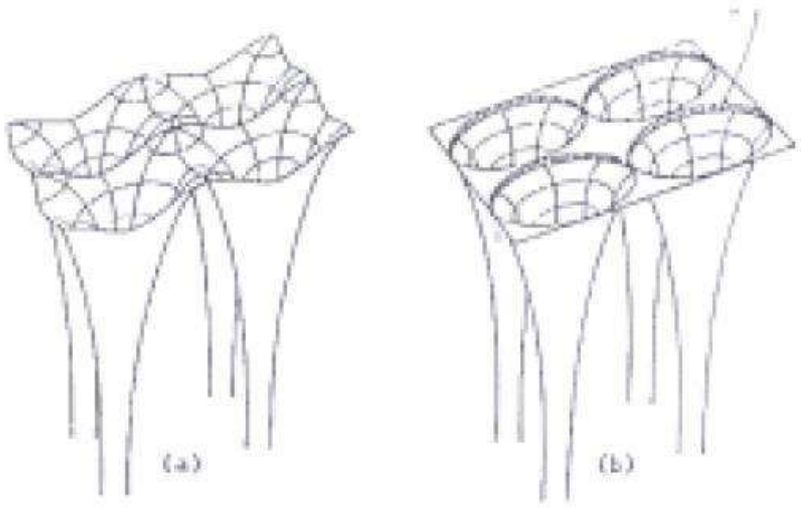


Figure II.2 : potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total et (b) potentiel Muffin-Tin [1]

II.8.1. La méthode APW (ondes planes augmentées)

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode des ondes planes augmentées APW est une procédure destinée à résoudre les équations de KS et trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons. C'est en 1937 que Slater [16] eu l'idée de développer cette méthode selon laquelle l'espace serait divisé en deux régions : des sphères autour des atomes, appelées aussi les sphères muffin tin et une zone interstitielle entre les atomes figure II.2.

La forme de la fonction de base est adaptée à chaque région. En effet dans la région prés du noyau, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient fortement. Le potentiel est de symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales. Dans la région interstitielle, le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

$$\boldsymbol{\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G Exp[i(G+K)r]} \qquad \boldsymbol{\in I}$$

$$\boldsymbol{= \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r)} \qquad \boldsymbol{\in S} \qquad \text{(II.23)}$$

Ou Ψ(r) : est la fonction d'onde,

Ω : Volume de la maille unitaire,

Y_{lm} : sont des harmoniques sphériques,

K : est un vecteur,

G : est le vecteur du réseau réciproque dans la première zone de Brillouin,

C_G et A_{lm} sont des coefficients de développement et la fonction $U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par :

$$\left\{\frac{-d^2}{d_{r^2}} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} rU_l(r) = 0 \qquad \text{(II.24)}$$

Ou : E_l : est un paramètre d'énergie et V(r) est le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (I.24) sont automatiquement orthogonales. En introduisant l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin, Slater montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant, Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Par conséquent, E_l est égale à la valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux compacts (hcp et cfc).

Afin d'assurer la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère, les coefficients A_{lm} ont été définis en terme de coefficients C_G à travers le développement des harmoniques en ondes planes. L'expression des coefficients A_{lm} devient alors :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\frac{1}{\Omega^2} U_l(r)} \sum_G C_G J_l(|K+G|R) Y_{lm}^{\mu}(k+G) \qquad \text{(II.25)}$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère de rayon R.

Les coefficients Almsont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres d'énergie El. Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont indicées par G, et qui possèdent à la fois l'enveloppe de l'onde plane dans la région interstitielle et celle radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées. La méthode APW ainsi construite, génère quelques difficultés dans son application. En effet, dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est pris fixe plutôt que variationnelle, les bandes d'énergie ne pourront pas être obtenues par une seule diagonalisation, due au manque de liberté vibrationnelle. Par ailleurs, dans l'expression du coefficient A_{lm}, (r) apparait dans le dénominateur, il est donc possible de trouver des valeurs du paramètre d'énergie E_l pour lesquelles, (r) s'annule sur les limites de la sphère. Par conséquent, les énergies, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées. Ce phénomène est appelé l'asymptote. Si les bandes d'énergie apparaissent prés des asymptotes, ceci entrainera des difficultés numériques. Plusieurs modifications ont été alors apportées à la méthode APW. En 1975, Andersen [17] proposa une méthode dans laquelle les fonctions de

base et leurs dérivées sont continues, en étant égale pour un paramètre d'énergie E_l fixe. Ce choix a permis de résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW. La puissance et l'exactitude de cette nouvelle méthode, dite méthode des ondes planes linéairement augmentées LAPW, ont été largement démontrées à travers des séries de calculs de surface et de structures électroniques.

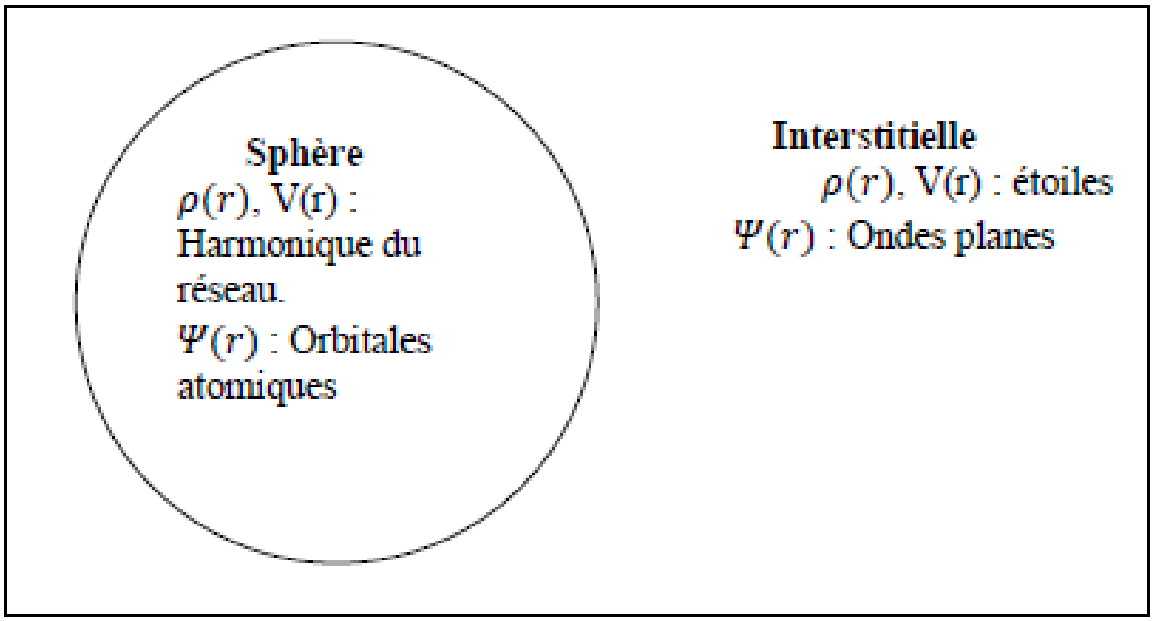


Figure II.3: la représentation duale des fonctions d'ondes dans les méthodes (APW) et (LAPW)[1]

II.8.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen **[18, 19],** Koelling et Arbman **[18, 20]** basé sur l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}$ et de leurs dérivées $U_l(r)Y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l comme dans la méthode APW (II .3) et la fonction $U_l(r)Y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{\frac{-d^2}{d_{r^2}} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} rU_l(r) = 0 \qquad \text{(II.26)}$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $U_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW **[21]** :

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_G C_G Exp[i(G+K)r] \qquad r > R$$

$$= \sum_{lm}[A_{lm}U_l(r,E_0) + B_{lm}U_l(r,E_0)]Y_{lm}(r) \qquad r < R \qquad \text{(II.27)}$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation, B_{lm} sont les coefficients qui corresponds à la fonction $U_l(r)$ et de même nature que les coefficients A_{lm}. Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin tin* ».

Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Alors que à la région des sphères « Muffin-tin » les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW.

Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor **[18]** où la fonction $U_l(r)$ peut être développée en fonction de dérivée $U_l(r)$ et de l'énergie E_l :

$$U_l(r,E) = U_l(r,E_l) + (E-E_0)U_l(r,E_0) + O(E-E_l)^2 \qquad \text{(II.28)}$$

Où $U(r,E) = \frac{\partial U_l(r)}{\partial E}$

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

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

II.9. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation **[18].** Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales *4f* **[18,19]** et les métaux de transition **[20,21).**

C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.9.1. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh **[22]** a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r,E_l) + B_{lm}U_l(r,E_l) + C_{lm}U_l(r,E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(II.29)}$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un *l* et un *m* donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.9.2. La méthode APW+LO

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh

[23] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+LO » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « *APW+LO* » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

Des ondes planes *APW* avec un ensemble d'énergies El fixées :

$$\phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G \boldsymbol{C_G Exp}[\boldsymbol{i}(\boldsymbol{G}+\boldsymbol{K})\boldsymbol{r}] \qquad \boldsymbol{r} > R$$

$$= \sum_{lm} [\boldsymbol{A_{lm} U_l}(\boldsymbol{r})] \boldsymbol{Y_{lm}}(\boldsymbol{r}) \qquad \boldsymbol{r} < R \qquad \text{(II.30)}$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode *LAPW+LO* définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \qquad \text{(II.31)}$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+LO peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre *l*. En général, on décrit les orbitales qui convergent lentement (comme les états *3d* des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+LO et le reste avec une base LAPW **[23].**

II.10. La Basse de méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [24] combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge.

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge.

Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tins, i.e. le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles **[25,26]**.

Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourrier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui se développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \sum_{lm} V(r)Y(r) \qquad r < R$$
$$= \sum_K V_K(r)e^{iKr} \qquad r > R \qquad \text{(II.32)}$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \sum_{lm} \rho_{lm}(r)Y_{lm}(r) \qquad r < R$$
$$= \sum_K \rho_K(r)e^{iKr} \qquad r > R \qquad \text{(II.33)}$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

II.11. Augmentation LAPW et LMTO

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

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solides »

$$H_L(r) = h_l(kr)YL(\hat{r}) \qquad \text{(II.34)}$$

Se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini L = (l, m) et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentés dans la figure II.4. [27]

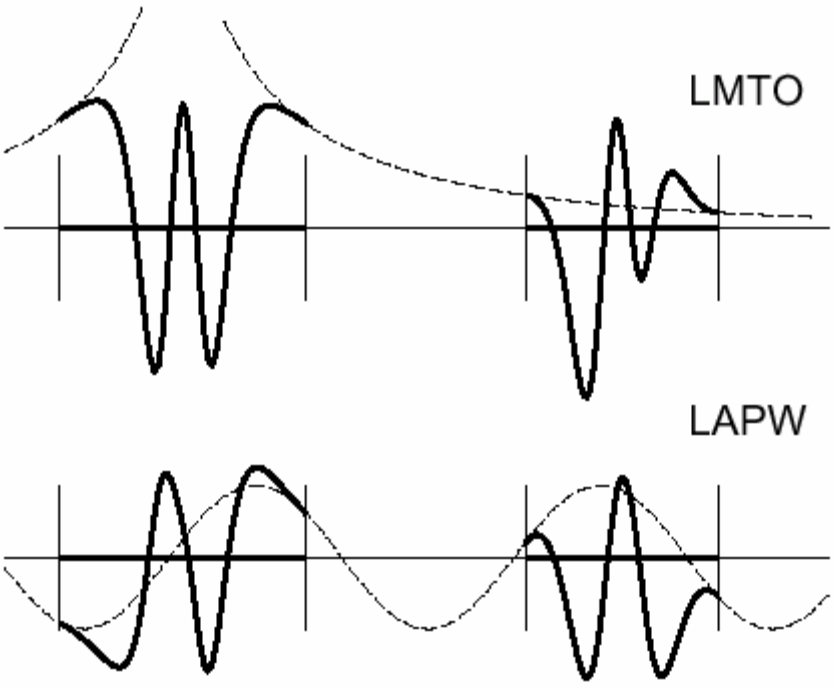


Figure II.4 : Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW[27].

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

II.12. Le code de calcul Mstudio Mindlab

II.12.1. Définition de Mstudio Mindlab

Mstudio Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides **[28]**. Ce programme est crié par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ».

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Le code Mindlab utilise trois bibliothèques qui sont liées entre eux d'une manière dynamique :

- La bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et structure de bande.
- La bibliothèque DMFT Lab. pour résoudre mode impureté.
- La bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées.

Par ailleurs, nous avons le choix d'utiliser trois approximations de la FP-LMTO (ASA, PLW Ou Tight Binding).

- PLW (onde plane) ou les sphères MT non chevauchantes, fournit de très bons résultats [29].
- ASA : elle est directe et rapide parce que le temps de calcul est réduit grâce à l'absence de zone interstitielle(Les sphères MT sont chevauchantes).Comme nous avons déjà mentionné que cette méthode est rapide mais elle ne donne pas des résultats précis.
- FTB (Tight plane) : si les intégrales de saut sont explicitement indiquées, lé LmtART peut fonctionner en mode Tight Binding.

II.12.2. Ensemble des propriétés calculées par Mstudio Mindlab

1. Le calcul du groupe d'espace.
2. La structure de bande électronique.
3. Densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états.
4. Hoppings : pour le cas des liaisons fortes.
5. Les propriétés optiques (E_1, E_2, et de spectres de perte d'énergie des électrons).
6. Visualisation 2D de la densité de charge et le full potentiel.
7. Visualisations 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi.
8. Visualisation de structure cristalline.
9. Correction des calculs par la méthode LDA+U pour les systèmes électroniques fortement corrélés.
10. Le couplage spin orbite pour les éléments lourds.

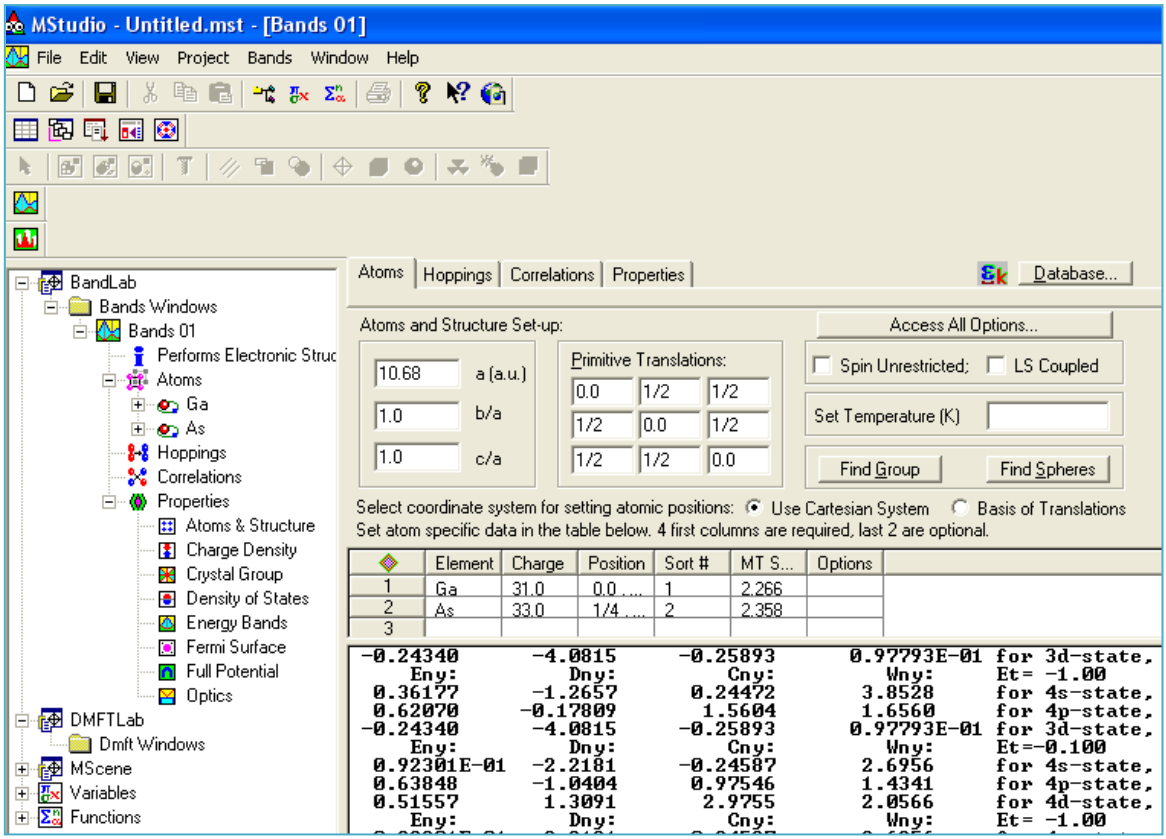


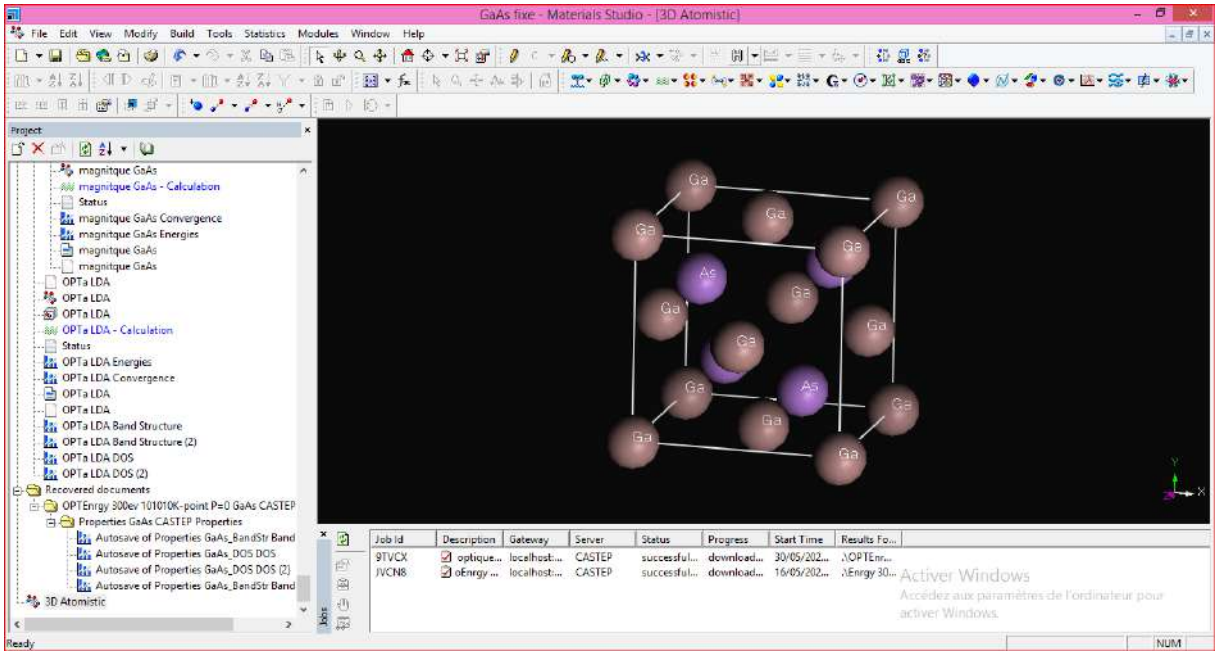
Figure II.5 : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab

II.13. Le code de calcul de CASTEP

CASTEP [30] (Cambridge Serial Total Energy *Package)* est un logiciel qui utilise théorie de la densité fonctionnelle par la méthode du pseudo potentiel pour fournir un niveau atomique bonne description de toutes sortes de matériaux et des molécules. CASTEP peut donner des informations sur les énergies totales, forces et contraintes d'un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les structures de bande, les spectres optiques, spectres de phonons et bien plus encore. Il peut également effectuer des simulations de dynamique moléculaire.

CASTEP a été créé par le professeur **MC Payne** et développée ensuite par les universitaires du Royaume-Uni diverses, principalement de la médecine traditionnelle chinoise du groupe de Cambridge.

Le code CASTEP nécessite l'introduction du groupe d'espace, paramètre de maille et choix du pseudo potentiels du matériau à simuler et le type des fonctionnelles (LDA.GGA.etc…), et le choix de calcul ultrafine tiens en compte les paramètres de convergences optimales (figureII.6)



Figure(II.6) : face graphique du code CASTEP.

II.14. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit deux méthodes de premier principe (ab-initio), tel que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et la méthode des orbitaux muffins -tin linéarisées (FP-LMTO) à potentiel total décrivant leur définition et principe, après nous avons exposé briévement les deux codes qui implémentent ces dernières, le code Elk et le code Mstudio Mindlab respectivement.

Les deux présentent des points communs entre eux : les deux codes étant libre, l'utilisation de cycle auto-cohérant où la résolution se faite d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations jusqu'à atteindre la convergence et aussi que le code de source écrit en Fortran.

On a les choisis comme notre base de travail dans toute la suite des calculs qui sera présenté dans le chapitre.

Chapitre III :

Généralités sur les matériaux semi – conducteurs



Cristal d'arséniure de gallium

III.1. Introduction

Le monde des semi-conducteurs est dominé, en termes de marché, par le silicium, ce dernier possédant un gap indirect de 1.11 eV et a été l'un des premiers matériaux utilisés (avec le germanium) pour fabriquer des cellules photovoltaïques. Dans les années 1960, une nouvelle famille est apparue, celle des matériaux III-V (nombre des colonnes du tableau périodique) (GaAs, InP, GaN,.... etc.). Les composants fabriqués à partir de ces semi-conducteurs, utilisés dans les applications hyperfréquences, l'électronique de puissance, mais surtout dans le domaine de l'optoélectronique [1].

III.2. Définition des semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs (III-V) sont des corps composés formés à partir d'un élément de la troisième colonne et d'un élément de la cinquième colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Par exemple GaAs et InAs…etc

- Ga et In de la III^{ème} colonne: le nombre d'électron de valence est trois électrons.
- As de la V^{ème} colonne: le nombre d'électron de valence est cinq électrons

Alors : Ga + As = GaAs : est un semi-conducteur car la somme des électrons de valence des deux espèces (Ga et As) est égale à huit électrons [2]:



Figure III.1. Tableau périodique illustrant l'ensemble des semi-conducteurs

III.3. Définition du semi-conducteur binaire

Les semi-conducteurs binaires sont des composés de deux atomes dont la somme d'électrons de valence des deux atomes égale à huit**.** Elles varient sur plusieurs ordres de grandeur, sous l'effet de:

• La température.

• L'éclairement

• La présence d'impuretés [3, 4]

Les semi-conducteurs binaires les plus courants sont les semi-conducteurs composés d'éléments des colonnes III-V et II-VI du tableau périodique.

Tableau III.1 : d'éléments des colonnes III-V et II-VI du tableau périodique

III	IV	V
$_{10.81}^{5}B$	$_{12.01}^{6}C$	$_{14.01}^{7}N$
$_{26.96}^{13}Al$	$_{28.09}^{14}Si$	$_{30.97}^{15}P$
$_{69.74}^{31}Ga$	$_{72.59}^{32}Ge$	$_{74.92}^{33}As$
$_{114.82}^{49}In$	$_{118.69}^{50}Sn$	$_{121.51}^{51}Sb$

III.4 Déférents type de semi-conducteur [2]

III.4 .1 Semi-conducteurs intrinsèque

Un semi conducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour 10^{13} atomes de l'élément semi conducteur.

III.4.2 Semi conducteur extrinsèque

Un semi conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi conducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de l'élément semi conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi conducteurs : type n et type p.

III.4.2.a. type-n

Considérons par exemple les semi conducteurs tétravalents tels que *Si* ou *Ge*. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic antimoine…). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire.

L'atome d'impureté est associé à un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi conducteur est dit de type n.

III.4.2.b. type-p

Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore aluminium ou galium). Celui-ci ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi-conducteur est dit de type p.

III.5. Structure cristalline des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines. La plupart des matériaux semi-conducteurs binaire III-V et quelques matériaux III-VI se cristallisent dans la structure Zinc-Blende (ZB) Figure (III-2) Cette structure est constituée de deux sous réseaux cubique faces centrée (cc) [2].

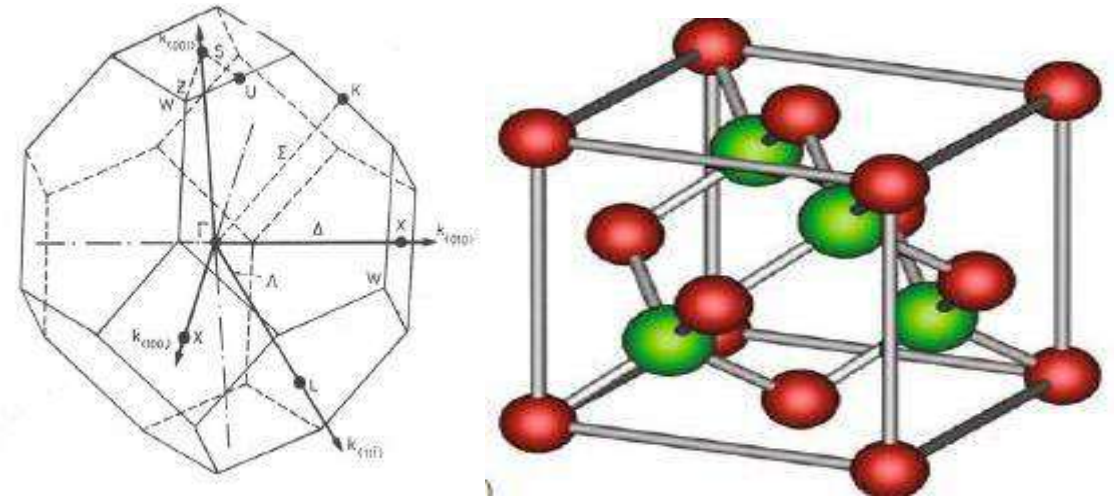


Figure III.2 : 1-Première zone de Brillouin de la structure Zinc-Blende 2- structure Zinc-Blende [2]

L'arséniure de gallium (GaAs) est un matériau à gap direct, composé de deux semi-conducteurs de la colonne III et V, de tableau périodique. Il est utilisé dans un large domaine d'application enélectronique (les infrarouges, Laser, Fibre optique et cellules solaires…etc.).La figure (III.3) montre la structure tétraédrique à base du GaAs dans laquelle chaque atome de "Ga" a quatre plus proches voisins de "As", et celui-ci a comme plus proches voisins quatre atomes de "Ga". Les atomes occupent les sites cristallographiques ci-après (Figure III.3).

Ga: $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 3d^{10}\ 4S^2\ 4d^1$

As: $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6\ 3d^{10}\ 4S^2\ 4d^3$

Les atomes du type III en : (0, 0,0) ; (0,1/2,1/2) ; (1/2, 0,1/2) ;(1/2,1/2,0), et les atomes du 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. Cette figure montre également l'interpénétration des deux sous-réseaux semblables au réseau de diamant avec une constante de réseau a_0 = 5.6533A°. [5]

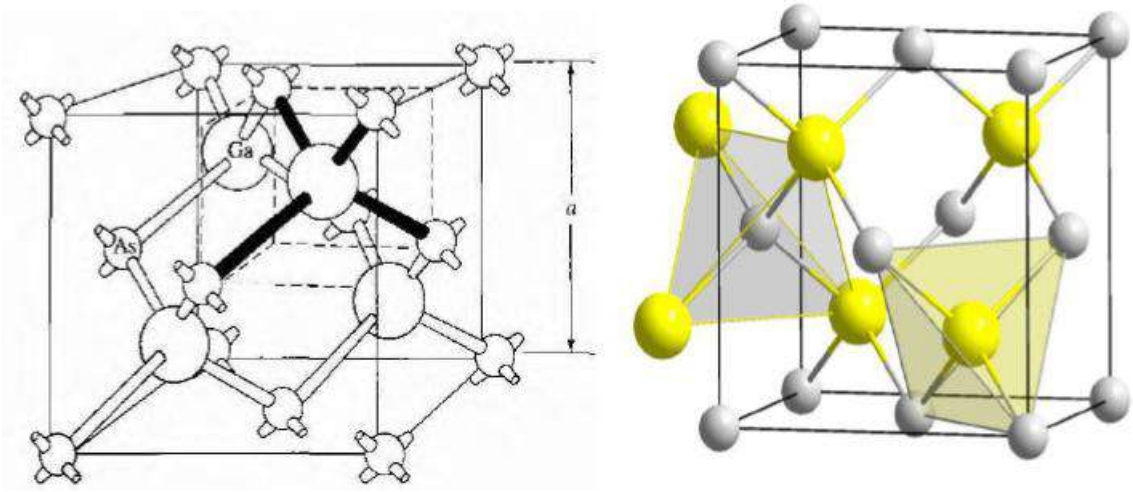


Figure III.3: Structure cristalline du GaAs[36]

III.6. Structure des bandes d'énergie

Le comportement électronique des semi-conducteurs et généralement modélisé à l'aide de la théorie des bandes ; Celui-ci est un modèle quantique en physique du solide, il détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre les propriétés électroniques.

Les électrons d'un atome isolé ont des niveaux d'énergie permis bien définis, mais leur comportement dans un réseau cristallin périodique est totalement différent. Si la distance entre les atomes voisins génère une sorte d'interférence entre les niveaux permis d'atome, cela entraîne une multitude quasi continue d'états autour de chaque niveau permis de l'atome

individuel. Cet ensemble d'états, très proche entre eux, est plutôt considéré alors comme une bande d'énergie permise, avec une densité d'états associée. Les niveaux d'énergie des électrons de valence et le niveau d'énergie d'ionisation génèrent ainsi deux bandes d'énergies permises particulièrement intéressantes [6.7].

Les deux bandes d'énergie de valence et de conduction jouent un rôle particulier dans la détermination des propriétés électroniques d'un solide [7.8]. La bande de valence et la bande de conduction, sont séparées par une bande dépourvue de niveau permis, nommée interdite (figure III.4). La particularité de ces bandes permises de conduction tient au fait que les électrons peuvent circuler librement dans toute la maille cristalline et ainsi génère de courants de conduction électronique [6.7].

Le GaAs est un semi-conducteur III-V, qui comprend aussi huit électrons par cellule unité (trois provenant du "Ga" et 5 de "As"). Sa structure a un nombre égal de Ga et As distribués sur un réseau de type diamant. Il possède donc, comme le Si et le Ge, huit bandes dérivées des orbitales SP3, dont 4 sont entièrement remplies. Sa structure de bande est donnée dans la figure (III.5). On remarque que dans ce cas le minimum de la bande de conduction est situé au centre de la zone de Brillouin. C'est un semi-conducteur à gap direct situé au point Γ. Si le minimum de la bande supérieure correspond au même vecteur d'onde que le maximum de la bande inférieure, on dit alors que la bande interdite est directe (gap direct), dans l'autre cas la bande interdite est indirecte voir (figure III.6) [9, 10].

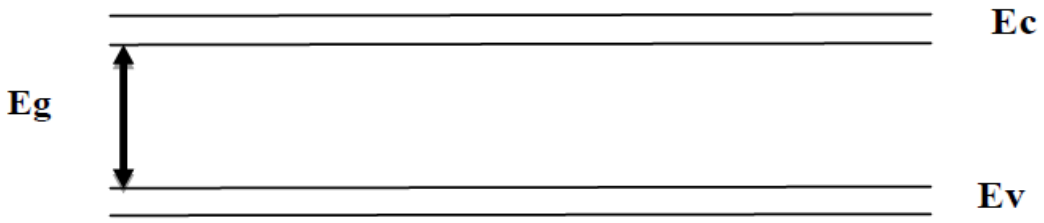


Figure III.4: Diagramme de bandes d'énergie des semi-conducteurs

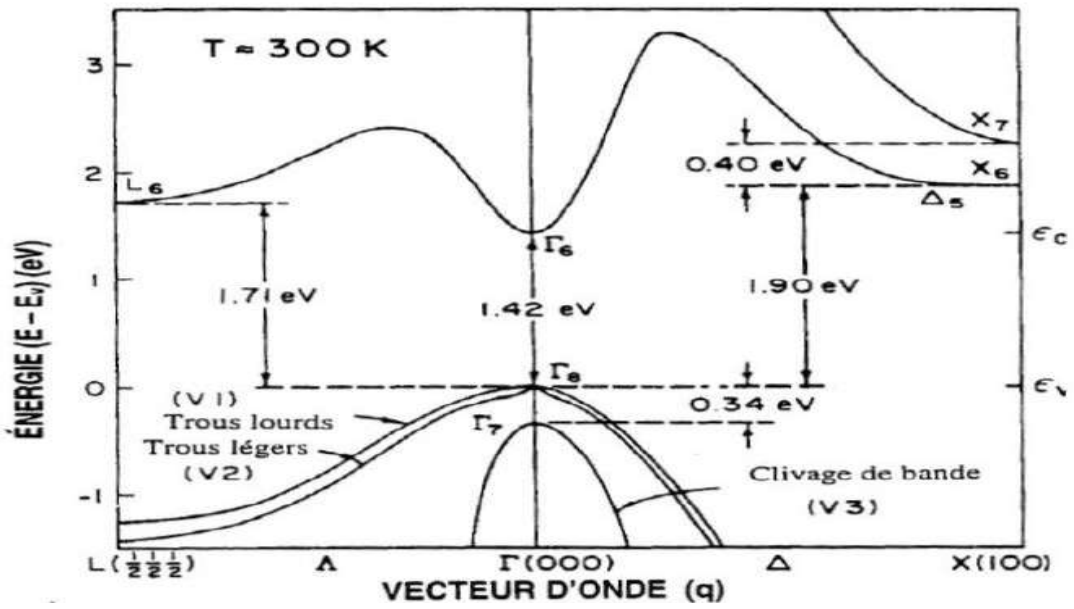


Figure III.5 : Structure de la bande d'énergie pour le composé GaAs[13]

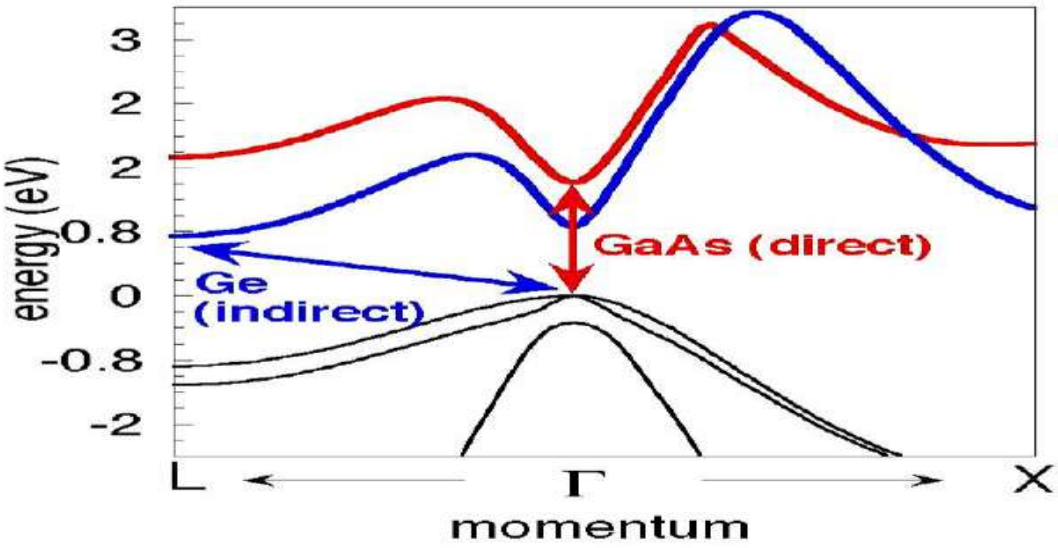


Figure III.6 : Structures de bandes schématiques d'un semi-conducteur à gap direct et gap Indirect pour le composé GaAs[1]

III.7. Propriétés Electroniques

III.7.1. Gap direct et Gap indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde $\vec{k}$ dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de $\vec{k}$ on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent

à des valeurs de $\vec{k}$ différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette Différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

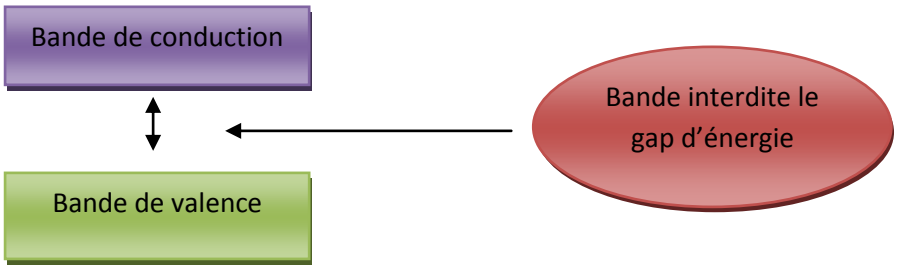


Figure III.7 : Le gap d'énergie « largeur de la bande interdite »

Dans les semi-conducteurs, l'énergie de gap décrit l'énergie nécessaire pour permettre à un électron de sauter de la bande de valence vers celle de conduction en outre, c'est la largeur de cette bande d'énergie qui trace une ligne entre les semi-conducteurs et les isolants [11.7]. Il est de quelques *ev* dans les solides. Quand sa valeur est limitée, de l'ordre d'eV, le solide est un semi-conducteur car une conduction réduite est quand même possible. Quand sa valeur est plus importante, toute conduction est impossible car le changement d'énergie l'électron est trop élevé le solide est alors un isolant [12.7]. Il y a deux types de gap d'énergie :

III.7.1. a. Le gap direct

Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point de l'espace k comme le montre la figure (II-8).

III.7.1.b. Le gap indirect

Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace de k [7,8] comme le montre la figure (II-8).

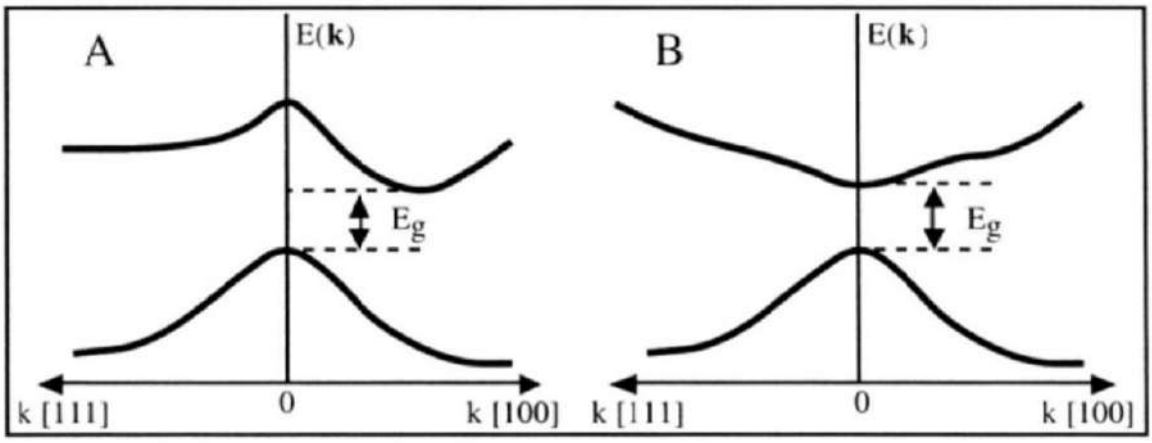


Figure III.8: Structure de bande d'énergie ; du A-gap indirect et B-gap direct [2]

III.8. L'intérêt du gap

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 ayant une langueur d'onde $\lambda(nm)$

Tout rayonnement est caractérisé par sa longueur d'onde $\lambda(nm)$et la fréquence $\nu(Hz)$

A partir de ces équations :

$$\lambda\nu = c \qquad \text{(III.1)}$$

c: la vitesse de lumière dans le vide =3 10^8 m/s

$$E = h\nu \qquad \text{(III.2)}$$

h : constante de Planck =6.62 10^{-34}J.s

$$E = \frac{hc}{\lambda} \qquad \text{(III.3)}$$

III.9. Propriétés électriques et physiques du GaAs

Les propriétés physiques et électriques de l'arséniure de gallium à la température ambiante (300 K) sont regroupées dans le tableau suivant [13]:

Tableau III.2 : Caractéristiques du GaAs. [1]

Propriétés du GaAs à 300K°	**Valeur**
Structure cristalline	Zinc blende
Poids atomique	144,63 g/mole
Structure de la bande interdite	Directe
Largeur de bande interdite	E_g =1,424 eV
Permittivité ε	11,6 pF/cm
Conductivité thermique A°	0.45 w/cm .k
Mobilité des électrons μn	8500 cm.v-1.s-1
Mobilité des trous μh	400 cm^2.v-1.s-1
Vitesse maximal des électrons	2 .10^7 cm .s-1
Champ électrique de saturation	10 k. v/cm
Densité d	5.32 g/cm3
Densité atomique	4.5 ´ 1022 atomes/cm3
Masse moléculaire Mn	144.64
Température de fusion Tf°	1238°C
Affinité électronique χ	4.07 eV
Chaleur spécifique C 0.35 J	0.35 J/g K
Constante diélectrique ε_r	12.5

III.10.Propriétés optiques du GaAs

III.10.1. Propriété diélectrique

III.10.1.1. Relation de dispersion

La réponse d'un cristal à un champ électrique appliqué $\vec{E}$ est complètement décrite par la fonction diélectrique complexe (ω, k) [14**,** 15]. Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides [16].

Les relations des dispersions relient la partie réelle et la partie imaginaire d'une quantité complexe qui décrit une relation linéaire entre deux grandeurs, les conditions à l'infini et la relation de causalité sont accomplies, ils sont appelés relations de Kramers-Kronig [17, 18, 19, 20] pour le travail original de Kramers et Kronig (1926) sur la dispersion des rayons X. Le constant diélectrique complexe est donné par [21-22]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \qquad \text{(III.4)}$$

Celle ci est la réponse optique du milieu à un champ électrique incident. La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que ε_1 est liée à la polarisation du milieu [21]. Cependant, on peut ainsi formuler la relation de dispersion pour $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ [23,18, 24,25]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega)}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \qquad \text{(III.5)}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \qquad \text{(III.6)}$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en l'absence du champ magnétique.

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique, ε se réduit à un scalaire, la réponse du système à une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe [17, 18, 26-27]:

$$\varepsilon = N^2 = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \qquad \text{(III.7)}$$

Où N est une fonction de ω :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad \text{(III.8)}$$

Il est aussi possible d'écrire les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'indice de réfraction n et l'indice d'atténuation k comme suit:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad \text{(III.9)}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad \text{(III.10)}$$

Ces simples équations indiquent le sens physique (expérimental) de la fonction diélectrique. Le paramètre physique ε détermine la propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau, l'absorption et la réflexion. Si une onde électromagnétique se propage dans le vide suivant la direction x, le champ électrique $\vec{E}$ est donné par:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{(-iWt\frac{i\omega x}{c})} \quad \text{(III.11)}$$

Dans un cristal d'indice N, ce champ devient :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{(-iWt\frac{i\omega x}{c})} e^{(-\alpha x)} \quad \text{(III.12)}$$

Ce résultat est bien connu, la partie réelle de N correspond à l'indice de réfraction normal du cristal dans une région de transparence, tandis que la partie imaginaire conduit à une absorption optique du cristal [28, 14, 15].

III.10.2. L'absorption :

Lorsqu'un photon d'énergie hv supérieure à la largeur de bande interdite Eg est envoyé sur le semi-conducteur, il est absorbé en induisant la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, c'est à dire en créant une paire électron-trou [29]. Le coefficient d'absorption α est proportionnel à la densité d'électrons dans 1'état initial n_1, et à la densité de places disponibles dans 1'état final n_2 :

$$\alpha = A \sum P_{12} n_1 n_2 \quad \text{(III.13)}$$

Ou P_{12} est la probabilité de transition.

La transition associe un état de la bande de valence à un état de la bande de conduction de même vecteur d'onde $\vec{k}$.En supposant que les bandes paraboliques, on a donc :

$$hv = E_g + \frac{h^2k^2}{2m_1} + \frac{h^2k^2}{2m_e} \quad \text{(III.14)}$$

Cette relation définit 1'ensemble des états de vecteur d'onde *k*. qui interviennent sous 1'excitation par un rayonnement de fréquence ν, à partir seuil d'absorption donné par 1'énergie *E*g.

Sous fort éclairage à une longueur d'onde λ donnée, les états du bas de la bande de conduction se remplissent, la probabilité de transition à cette fréquence chute, et le matériau devient transparent: c'est le phénomène de saturation d'absorption, qui s'accompagne d'une augmentation de la largeur de bande interdite apparente. Plus 1'énergie des photons incidents est supérieure au gap, plus il faut une densité d'énergie lumineuse élevée pour observer ce phénomène [30].

Pour des fréquences plus importantes, d'autres bandes peuvent intervenir, en particulier la bande de trous 1égers dite « split-off », se traduisant par des épaulements sur la courbe d'absorption en fonction de 1'énergie des photons.

Lorsque la bande de conduction contient des électrons, un photon incident peut être absorbé en leur communiquant de I 'énergie. Cette absorption par les porteurs libres correspond à une transition intra-bande, qui nécessite donc une interaction avec un phonon pour la conservation du vecteur d'onde. Le coefficient d'absorption est proportionnel au carré de la longueur d'onde du rayonnement incident, et ce phénomène est donc plus important aux grandes longueurs d'onde (IR). Par ailleurs, dans le domaine de 1'infrarouge lointain, il apparaît les bandes d'absorption associées aux modes de vibration du réseau cristallin. La largeur de la bande interdite étant fonction de la température, le seuil d'absorption en dépend également (fig. 1-4) [31]. On voit par ailleurs apparaître à basse température un pic au voisinage du seuil, qui correspond à 1'absorption excitonique (les excitons sont des paires électron-trou non encore dissociées, 1'énergie de liaison entre les deux particules introduisant un niveau légèrement inférieur au bas de la bande de conduction [32]).

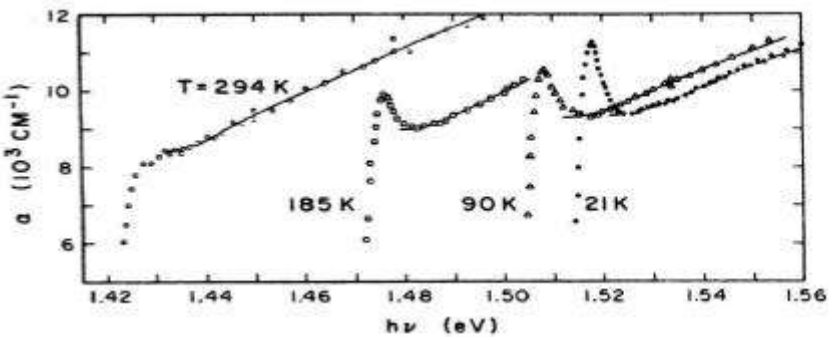


Figure III.9 : Spectre d'absorption du GaAs pour différentes températures [33]

III.10.3. Indice de réfraction

Dans un semi-conducteur, le constant diélectrique s'écrit en fonction de la fréquence sous la forme [33]:

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m^*(-\omega^2 - j\Gamma\omega)} \quad \text{(III.15)}$$

avec $\omega = 2\pi v$

Où Γcaractérise 1'absorption du milieu. ε est une grandeur complexe.

De la même façon, 1'indice de réfraction est complexe :

$$\bar{n} = n - jx \quad \text{(III.16)}$$

Où χ est le coefficient d'extinction, relié au coefficient d'absorption α par 1'expression :

$$\alpha = \frac{4\pi v x}{c} \quad \text{(III.17)}$$

Les parties réelles et imaginaires de 1'indice de réfraction sont liées par les relations de Kramers-Kronig :

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' x(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{(III.18)}$$

P=partie principale

III.11. Avantages de GaAs par rapport au silicium

Le GaAs, dont les avantages par rapport au silicium résident en particulier dans la possibilité d'obtenir un matériau semi-isolant et aussi dans une mobilité électronique plus élevée (sept fois plus grande que celle du silicium [34].Ces caractéristiques ont rendu ce matériau très prometteur pour répondre aux nouvelles exigences dans les domaines des hautes fréquences et de l'optoélectronique.

Dans le domaine des composants optoélectroniques, on utilise surtout les propriétés de sa structure de bande (gap direct).

Un autre atout très important de ce matériau est la possibilité de l'obtenir sous forme semi isolant, cet état de résistivité élevée est particulièrement favorable pour le développement d'une véritable technologie planaire de circuits intégrés sur GaAs.

Aussi la largeur de sa bande interdite relativement importante qui autorise un fonctionnement à haute température.

III.12. L'inconvénient majeur du GaAs

L'inconvénient majeur du GaAs est son coût élevé. Par exemple, les circuits intégrés en arséniure de gallium sont beaucoup plus cher : le matériau ne s'obtient qu'en plaquettes de 3 à 4 pouces de diamètre (de 7,5 à 10 cm) au maximum, ce qui limite le nombre de circuits intégrés fabriqués, sa physicochimie se prête moins bien que le silicium aux associations de

matériaux (semi-conducteurs, isolants, métaux) requis par les circuits intégrés, ce qui rend les méthodes de fabrication plus délicates et les rendements de fabrication plus faibles. Ces handicaps limitent l'arséniure de gallium aux utilisations où il est indispensable, à savoir lorsque l'on veut des circuits fonctionnant à des fréquences Supérieures à 1 Gigahertz [35]

III.13. Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons présenté les propriétés optoélectroniques du matériau GaAs. Le GaAs est connu comme le matériau le plus adapté à la conversion Photovoltaïque, grâce à sa bande interdite directe, qui s'adapte bien avec le spectre solaire. La valeur de sa bande interdite est proche de la valeur idéal d'une cellule solaire mono-jonction.

Chapitre **IV :**

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats obtenus en utilisant le code CASTEP & le code Mstudio Mindlab dont y implémentée la méthode FP-LAPW et FP-LMTO sur quoi se base la DFT. Nous avons déterminé les propriétés structurale, électronique (les structures de bandes et DOS), optique (fonction diélectrique, absorption et réflectivité) et magnétique du matériau semi-conducteur GaAs.

IV.2. Le code CASTEP

Avant de commencer le calcul des propriétés physiques, nous avons procédé à l'optimisation géométrique de la structure après le choix des principaux paramètres tels que l'énergie de coupure E_{cutoff} et le nombre de K-points dans la première zone de Brillouin.

IV.2.1. Test de convergence en énergie de coupure

Premièrement nous avons fait varier l'énergie Ecutoff de 50 à 450 ev, et pour chacune de ces valeurs nous avons fixé K-point à $10 \times 10 \times 10$. Nous avons tracé la courbe de variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie cutoff, (figure IV.1).

Tableur IV.1 : Le résultat des calcules d'énergie totale en fonction Ecutoff pour K-point $10 \times 10 \times 10$

Ecutoff (ev)	E_t (ev)
50	-1343,66335
100	-1902,78291
150	-2189,29194
200	-2220,44718
250	-2225,06909
300	-2225,67835
350	-2225,71334
400	-2225,71566
450	-2225,71884

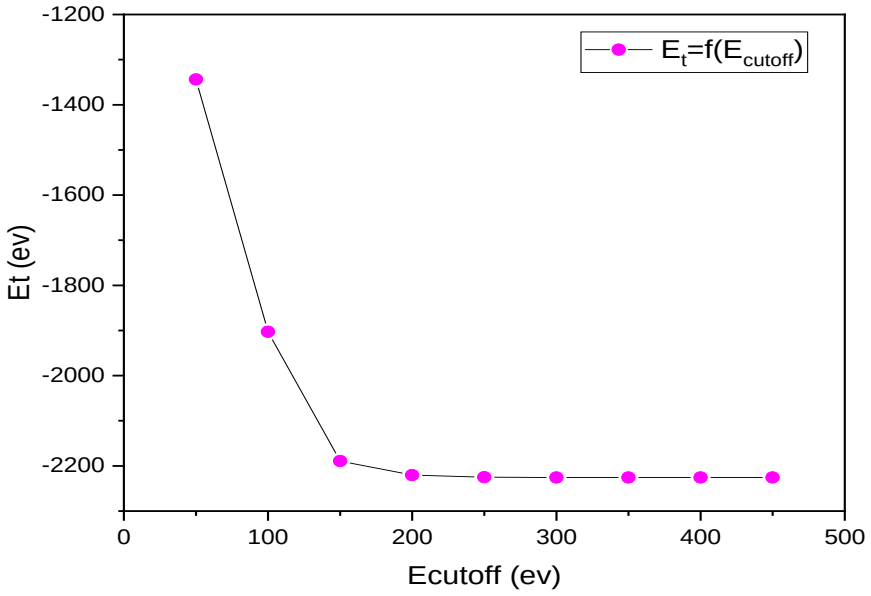


Figure IV.1 :L'énergie totale en fonction de l'énergie Ecutoff à K-point $10 \times 10 \times 10$

Nous remarquons que l'énergie totale est décroissante avec l'augmentation de l'énergie Ecutoff. Il y a une stabilisation au point (300, -2225.67835) voir figure (IV.1) .Donc la convergence en Ecutoff est au $Ecutoff = 300eV$

IV.2. 2. Test de convergence en K-points

Nous avons utilisé la même procédure que la première pour déterminer K-point de convergence en fixant l'énergie Ecutoff à 300 ev et en variant K-point (figure IV.2), les résultats sont illustrés dans le tableau (IV.2). Nous avons tracé la courbe de variation de l'énergie totale en fonction de K-point (figure IV.2)

Tableau IV.2 : Le résultat des calcules d'énergie totale en fonction de K-point à E_{cutoff}=300 ev

K-point	E_t (ev)
$2 \times 2 \times 2$	-2225,51875
$4 \times 4 \times 4$	-2225,67431
$6 \times 6 \times 6$	-2225,67864
$8 \times 8 \times 8$	-2225,67796
$10 \times 10 \times 10$	-2225,67835
$12 \times 12 \times 12$	-2225,67824
$14 \times 14 \times 14$	-2225,67847

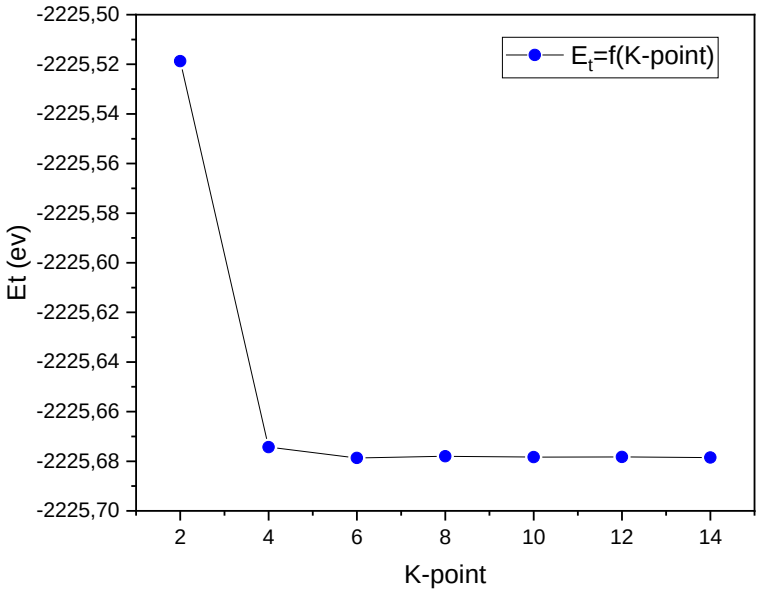


Figure IV.2 : L'énergie totale en fonction de K-point à E_{cutoff}=300 ev

Nous remarquons que l'énergie totale est décroissante en fonction de l'augmentation K-point, il y a stabilisation au point (10 × 10 × 10,-2225. 67835). Alors la convergence de K-point est au$K - point = 10 \times 10 \times 10$.

Après la convergence en K-point et en Ecutoff, nous avons procédé à l'optimisation géométrique à la pression 0GPa et à la température T=0K.

Ci dessous la géométrique optimisée :

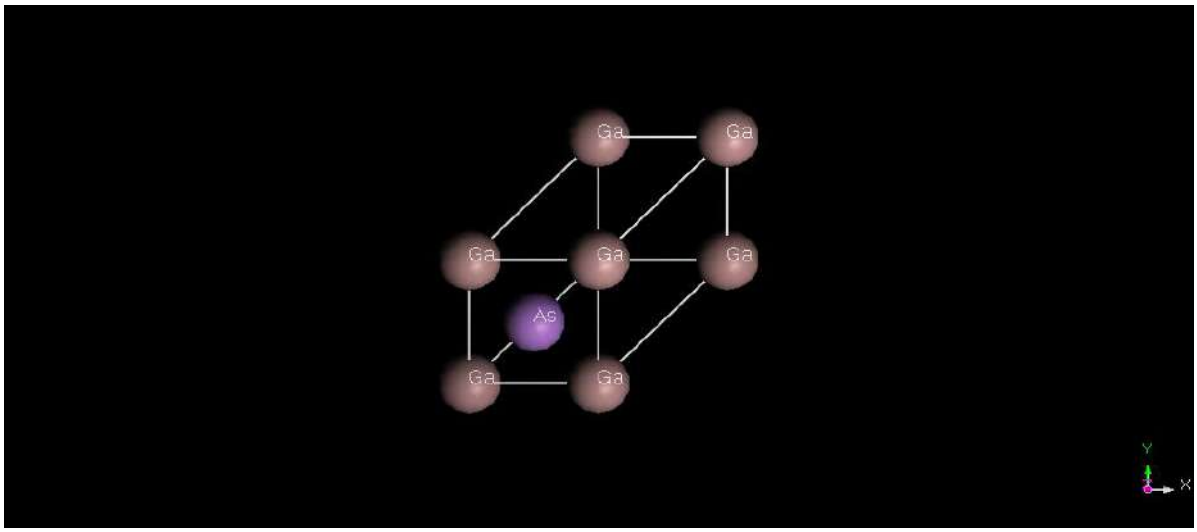


Figure IV.3. Structure optimisée du composé GaAs (cellule primitive)

En utilisant la structure optimisée, pour effectuer des calculs de l'énergie totale en fonction du volume.

Pour varier le volume de cellule élémentaire, nous avons procédé à la variation de la pression d'une gamme allant de 0GPa à 8GPa.

IV.2.3. Propriétés structurales :

Pour déterminer les propriétés structurales tel que le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B', c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [1] donnée par :

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)}\left[v\left(\frac{v_0}{v}\right) - V_0\right] + \frac{B_0}{B'}(V - V_0) \qquad \text{(IV.1)}$$

oùE_0, V_0, B et B' sont respectivement : l'énergie minimale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

On définit la compressibilité B par :

$$B = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) \qquad \text{(IV.2)}$$

P est la pression et V est le volume ou :

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right) \qquad \text{(IV.3)}$$

Alors que :

$$B = V_T\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right) \qquad \text{(IV.4)}$$

Nous avons tracé le graphe E_t en fonction du volume.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial p}$$

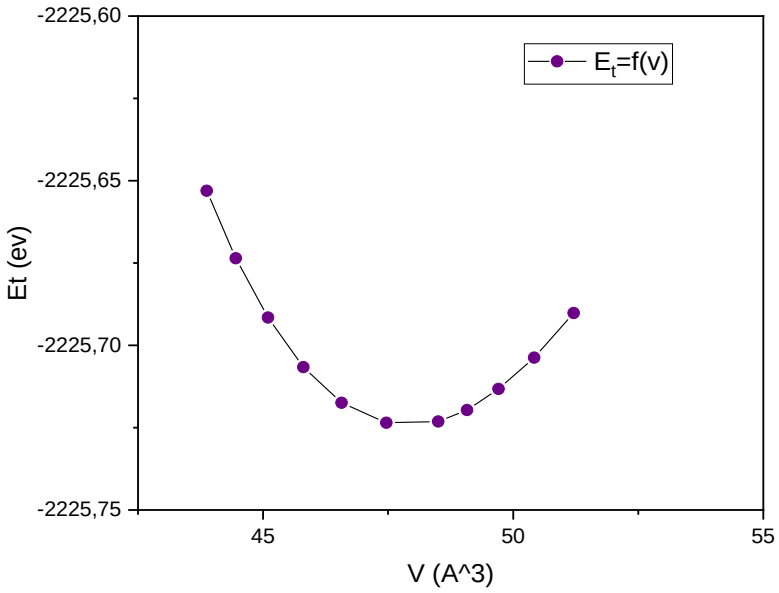


Figure IV.4. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille conventionnelle pour l'approximation GGA.

Tableau IV.3 : Les paramètres des réseaux aéq (A°), les modules de compressibilité B(GPa) et leur dérivés B', les énergies totales d'équilibres E (ev) des composés binaires GaAs

Méthode	a (A°)	E_t (ev)	V (A^3)	B(GPa)	B'
GGA	5.74	-2225.72423	47.91091	55.28	5.3888
Résultats de la littérature	5.6533 [4]	---	47.479[5] 45.162[5] 47.279[5] 41.821[5]	60.182[5] 56.5 [5] 59.96 [5] 76.61 [5]	4.159[5] 4.41 [5]

Les valeurs de paramètre de maille et le volume sont de bons résultats avec d'autres calculs de référence.

Les propriétés structurales sont le point de départ de notre étude à cause de leur importance sur la compréhension des propriétés électronique et optique.

Tableau IV.4. Paramètre de maille après optimisation

Composé	Paramètre de maille (A°)	Angle (°)	Groupe d'espace	Z	Etats de valence
GaAs	$a = b = c =$ 5.74	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	216 F-43M	Ga=31 As=33	[Ga]=$3d^{10}4S^24p^1$ [As]=$3d^{10}4S^24p3$

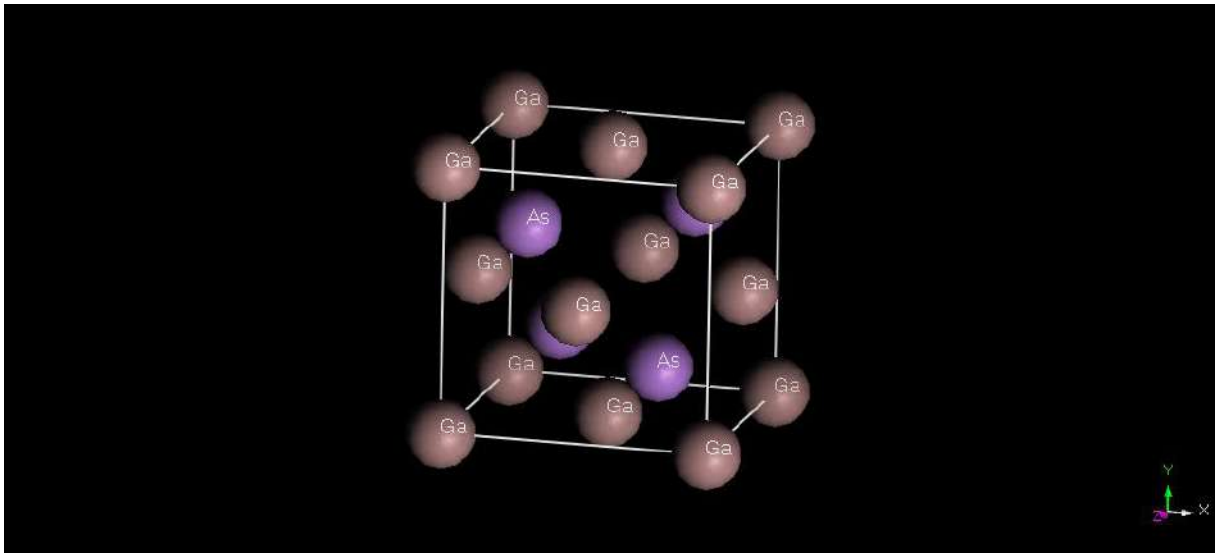


Figure IV.5. La maille conventionnelle de GaAs

IV.2.4.Propriétés électroniques

IV.2.4.1.Structures de Bandes

Dans cette partie on a présenté les diagrammes des structures de bandes et la densité d'état totale (DOS) pour le composé GaAs, nous avons utilise l'approximation GGA et LDA, pour calculées des points important de la structure de bande est la valeur de l'énergie séparent le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, ce qui permet la classification de tous les matériaux tels que les métaux, les semi-conducteur et les isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Les structure de bande sont illustrées sur les figure (IV.5, IV.6) de GaAs pour l'approximation LDA et GGA, et le tableau (IV.4) de la comparaison entre les valeurs calculées de gap Eg avec d'autre résultat.

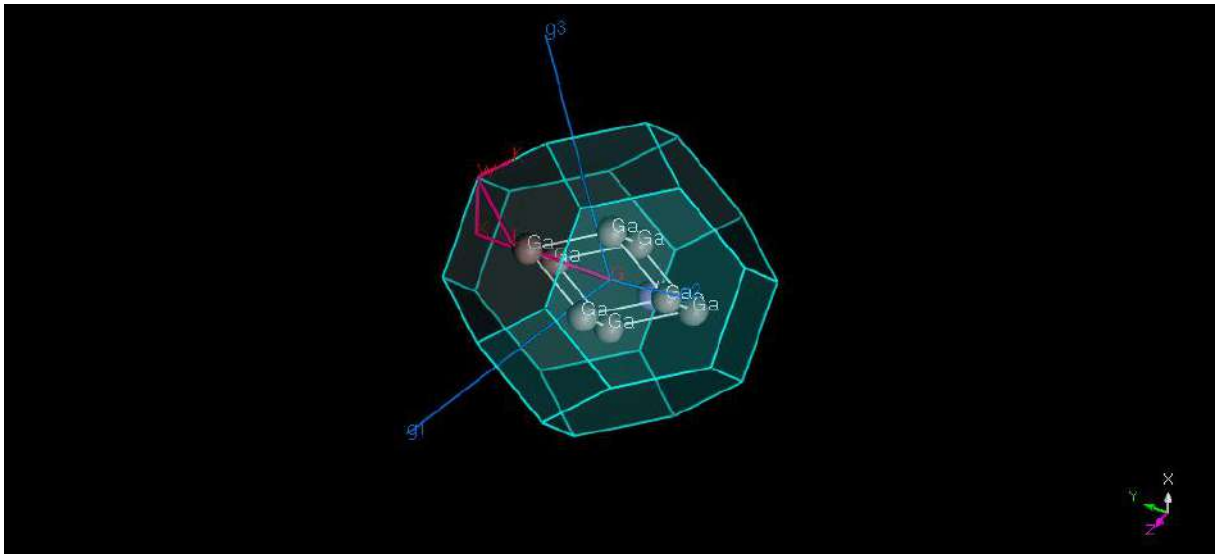


Figure IV.6 : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centré

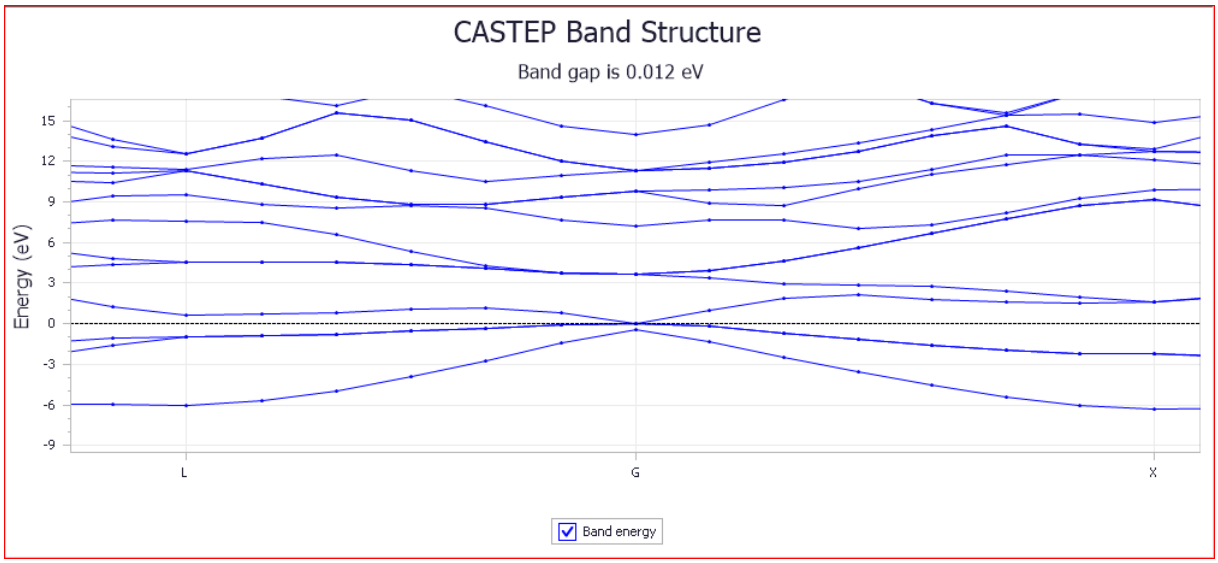


Figure IV.7 : La structure des bands de GaAs dans l'approximation GGA

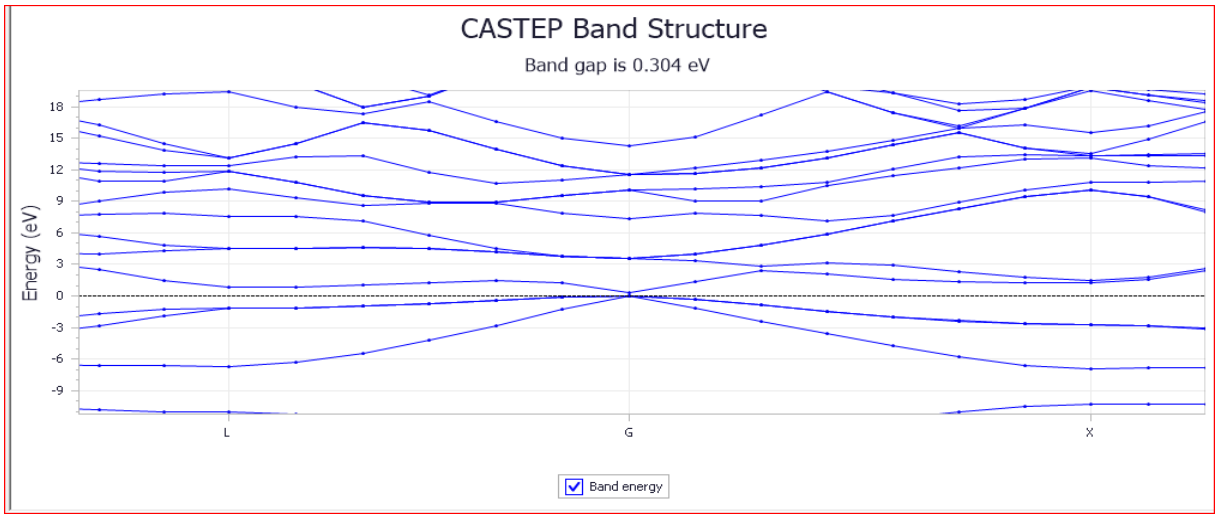


Figure IV.8 : La structure de band de GaAs dans l'approximationLDA

Tableau IV.5. Les valeurs calculées de gap Eg comparée à d'autre résultat

L'approximation	Eg (ev)
GGA	0.012
LDA	0.304
Autre calcul	1.64 [4]
	0.44 [3]

Nous remarquons d'après la figure IV.5 et Figure IV.6, le composé GaAs possède un gap direct dans la direction G pour les deux approximations LDA et GGA, dans ce cas la valeur du gap d'énergétique (Eg) obtenues par l'approximation LDA est conforme aux valeurs d'un autre calcul.

IV.2.4.2. La densité d'états électronique :

La densité d'états totale (DOS) du composé GaAs dans l'approximation GGA et LDA est représenté sur les figures suivantes :

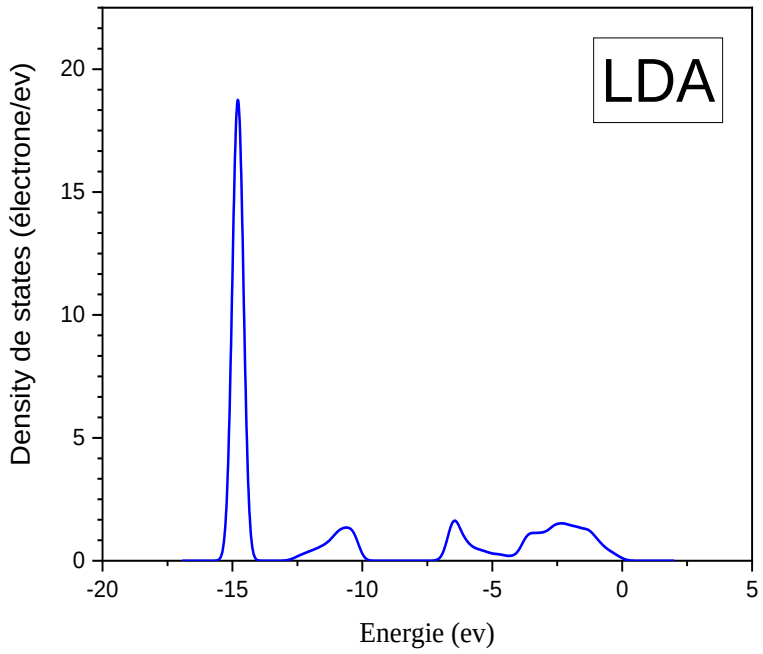


Figure IV.9: La densité d'états électronique DOS de GaAs pour l'approximation LDA

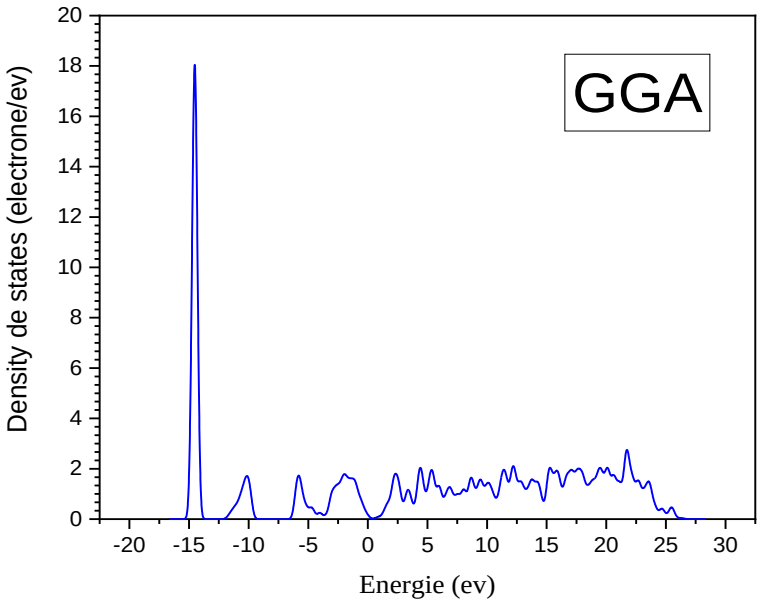


Figure IV.10. La densité d'états électronique DOS de GaAs pour l'approximation GGA

Nous avons enregistrée la valeur maximale de la densité d'états électronique pour les deux approximations LDA et GGA, est 18.7 électrons/ev utilisant l'approximation LDA et 17.9 électrons /ev utilisant l'approximation GGA.

IV.2.5. Les propriétés optiques

IV.2.5.1. La Fonction diélectrique

Cependant, lors de l'exécution de calculs de propriétés optiques, il est courant d'évaluer le constant diélectrique complexe et ensuite d'exprimer d'autres propriétés en fonction de celle-ci. La constante diélectrique complexe, $\varepsilon(\omega)$ [2], est donnée par :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \qquad \text{(IV.5)}$$

Et donc la relation entre les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction et du constant diélectrique est :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2\varepsilon_2 = 2nk \qquad \text{(IV.6)}$$

La figure IV.8et IV.9 représente l'évolution de la partie imaginaire et la partie réelle de $\varepsilon(\omega)$

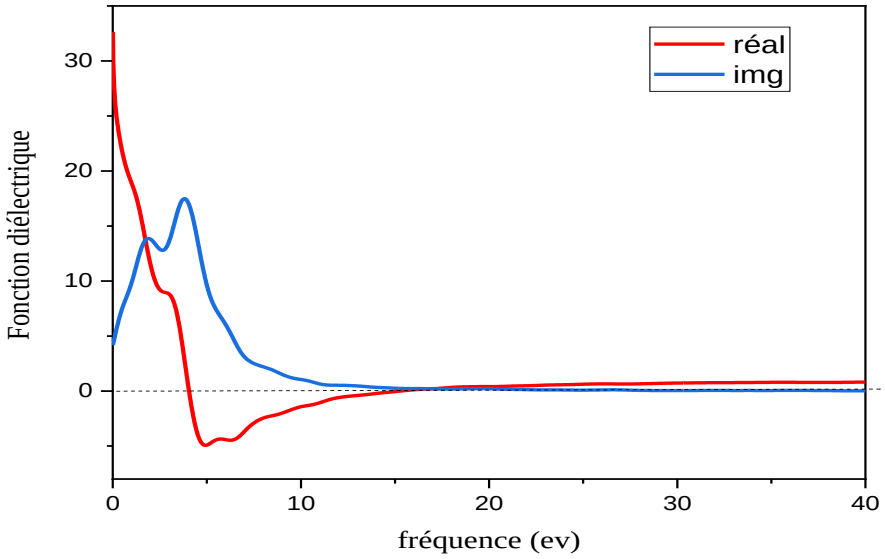


Figure IV.11. La fonction diélectrique de GaAs pour l'approximation GGA

Nous remarquons en utilisant l'approximation GGA la fonction diélectrique imaginaire augmente jusqu'au point maximal $(3.8, 17.5)$ ensuite elle est décroissante et tend vers zéro. À début la fonction diélectrique réal est maximale 32.6 à 0 ev après il y a eu décroissance puis tendance vers zéro mais nous avons noté les valeurs négatives dans l'intervalle$[4.2, 15]$.

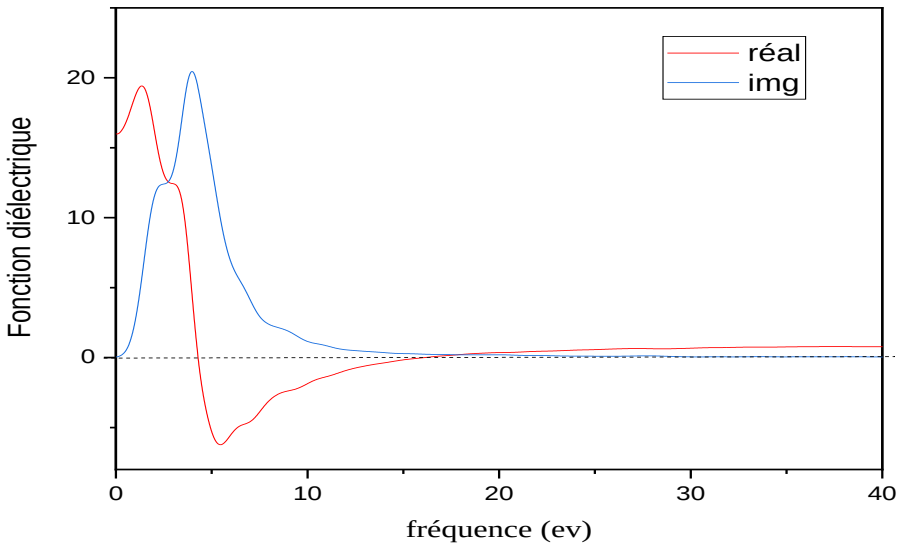


Figure IV.12 : La fonction diélectrique de GaAs pour l'approximation LDA

Nous remarquons en utilisant l'approximation LDA la fonction diélectrique imaginaire augmente jusqu'au point maximal $(3.93, 20.4)$ ensuite elle est décroissante et tend vers zéro.

Au début la fonction diélectrique réal possède deux pics aux valeurs 19.4 à 1.31 ev. Il y a une décroissance puis tendance vers zéro mais nous avons notée les valeurs négatives dans l'intervalle[4.31, 15].

Tableur IV.6. Les valeurs de la partie réelle et imaginaire pour le composé GaAs en utilisant les approximations GGA& LDA

	GGA	LDA
Valeur réelle	32.6	19.4
Valeur imaginaires	17.5	20.4

IV.2.5.2. La réflectivité

Le coefficient de réflexion R peut être obtenu pour le cas simple d'incidence normale sur une surface plane en faisant correspondre les champs électriques et magnétiques à la surface. [3]

$$R = \left|\frac{1-N}{1+N}\right|^2 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \qquad \text{(IV.7)}$$

Nous avons calculé le sepectre de la réflectivité pour le composé GaAs en utilisant les deux approximation GGA et LDA et est représenté dans les figures suivantes :

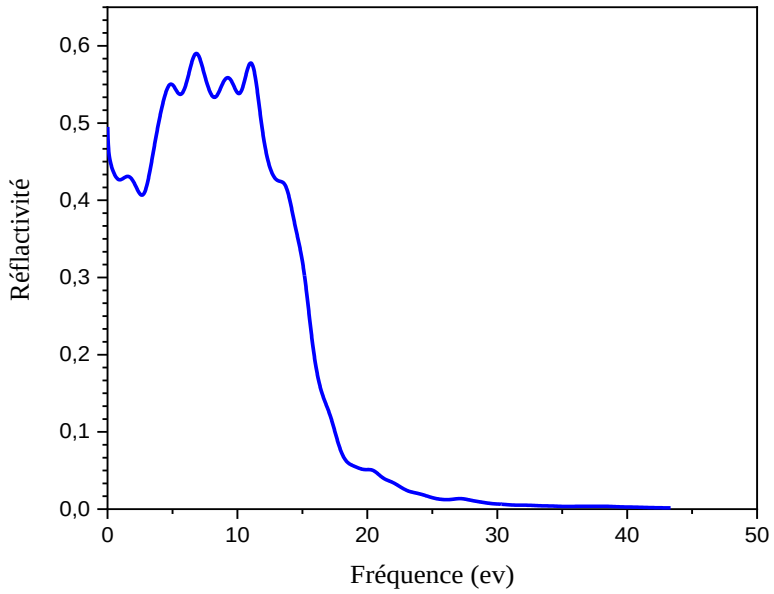


Figure IV.13. La réflectivité de GaAs pour l'approximation GGA

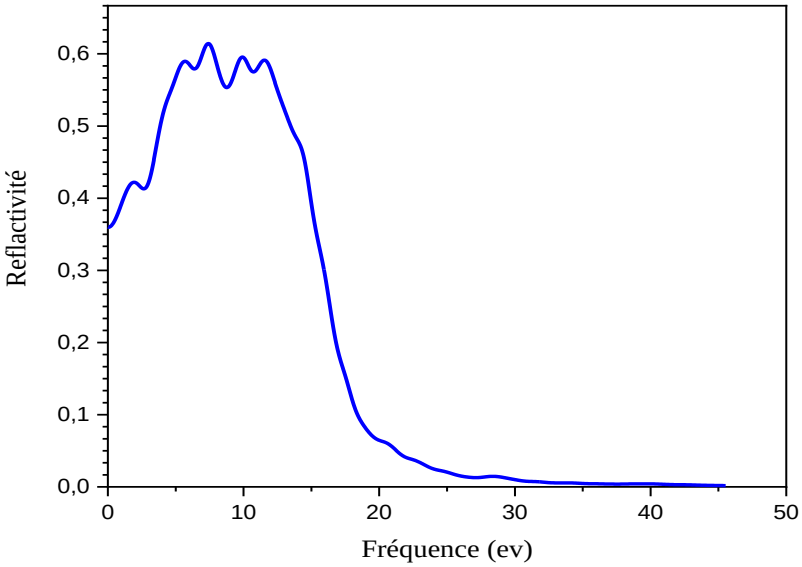


Figure IV.14. La réflectivité de GaAs pour l'approximation LDA

La réflectivité est maximale dans l'intervalle [0, 11.1] ev pour GGA et pour LDA on trouve les mêmes résultats. Pour les valeurs de la fréquence >11.7 ev la réflectivité tend vers zéro.

Tableau IV.7 : Les valeurs des coefficients de réflectivité de compose GaAs à l'approximation GGA & LDA

L'approximation	GGA	LDA
Réflectivité maximale	0.59	0.614
Réflectivité à zéro R(0)	0.495	0.36

I.2.5.3. L'absorption

Le coefficient d'absorption indique la fraction d'énergie perdue par l'onde lorsqu'elle traverse le matériau, de sorte que l'intensité à la distance x de la surface est$I_x = I_0 e^{(-2\pi\alpha x)}$, où I_0 est l'intensité de la lumière incidente. [4]

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} \qquad \text{(IV.8)}$$

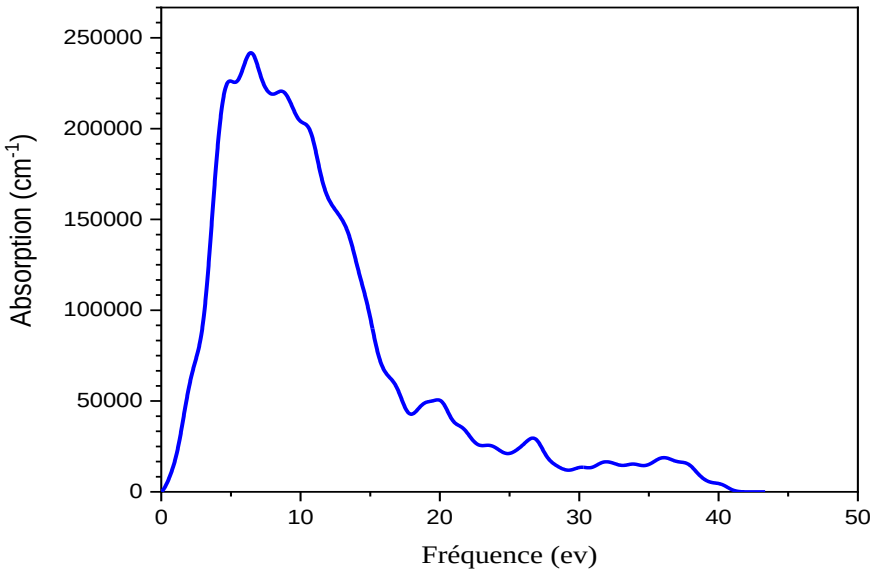


Figure IV.15. L'absorption de GaAs pour l'approximation GGA

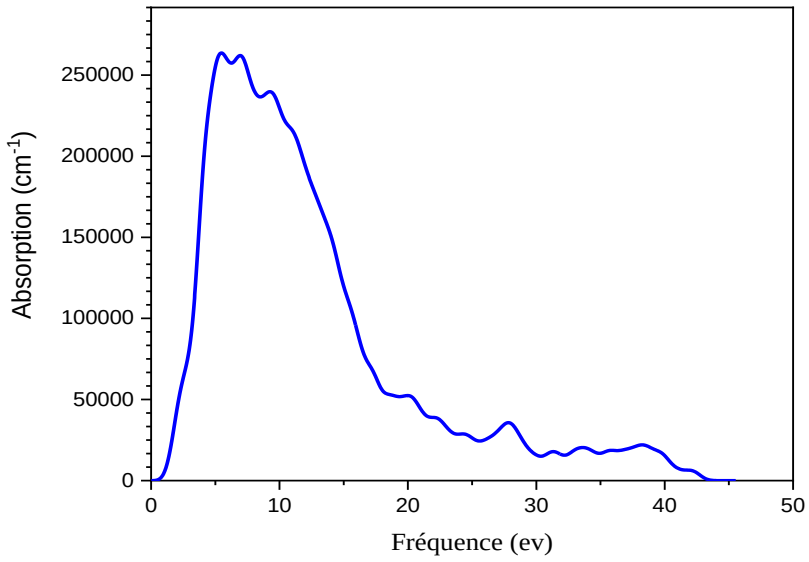


Figure IV.16. L'absorption de GaAs pour l'approximation LDA

Le coefficient d'absorption prend sa valeur maximale 240000 cm^{-1} à GGA, et pour LDA 264000 cm^{-1}, après le coefficient d'absorption est décroissant et tend vers zéro. Alors la valeur maximale du composé GaAs absorbe la lumière visible (blanc) qui a une longueur d'onde égale à 540.4 nm.

IV.3. Le code Mstudio Mindlab

IV.3.1.Propriétés structurale

En utilisant le code Mstudio Mindlab, nous avons travaillé par l'approximation LDA seulement. Ce code traite le problème de convergence de manière automatique.

Nous avons effectué une variance du paramètre de réseau au voisinage de $a_0 = 5.63A°$ par les équations suivantes :

$$a_0 = 5.63\ A° = 10.68\ ua \qquad \text{(IV.9)}$$

$$a_i = a_{i-2} \pm 2\% a_{i-2} \qquad \text{(IV.10)}$$

Alors :

$$a_1 = a_0 + 2\% a_0 \qquad \text{(IV.11)}$$

$$a_2 = a_0 - 2\% a_0 \qquad \text{(IV.12)}$$

A partir des résultats obtenus nous avons tracé la courbe de l'énergie totale en fonction du volume $E_t = f(V)$.

Les résultats obtenus (le paramètre de maille à l'équilibre a_0, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B') sont regroupés dans le tableau ci-dessous

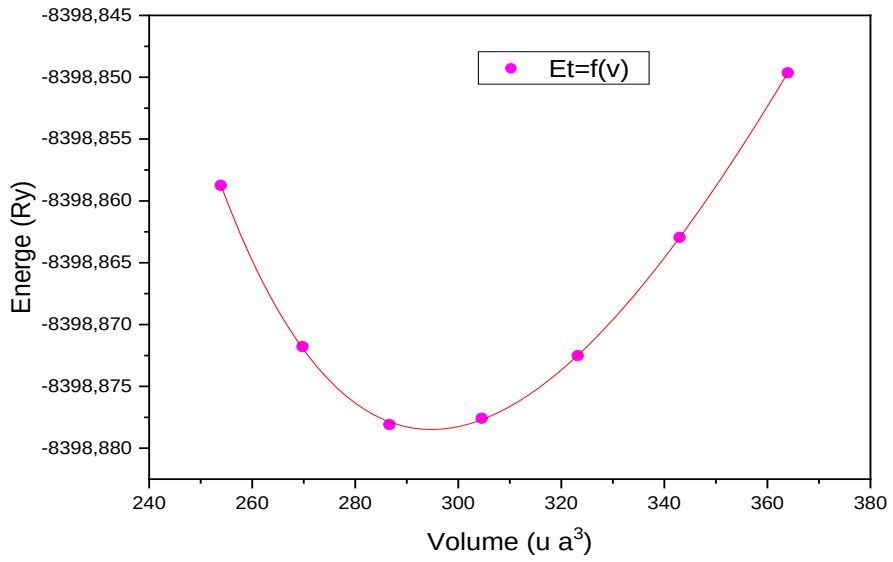


Figure IV.17 . La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour GaAs

Tableau IV.8 : Les propriétés structurales de GaAs

	a_0 (A°) & (u.a)	V (u.a)^3	E(Ry)	B(GPa)	B’
LDA	10.56ua 5.49 A°	294.80265 (u.a)^3 153.297 (A°)^3	-8398.87849Ry	83.36	4.68077
autre	5.63 [4]	47.479[5] 45.162[5] 47.279[5] 41.821[5]	---	60.182[5] 56.5 [5] 59.96 [5] 76.61 [5]	4.159[5] 4.41 [5]

Les propriétés structurales sont le point de départ de notre étude à cause de leur importance sur la compréhension des propriétés électronique et optique.

Tableau IV.9. Paramètre de maille après optimisation

Composé	Paramètre de maille (A°)	Angle (°)	Groupe d’espace	Z	Etats de valence
GaAs	$a = b = c = 5.49$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	216 F-43M	Ga=31 As=33	[Ga]=3d^{10}4S^{2}4p^1 [As]=3d^{10}4S^{2}4p3

IV.3.2. Les propriétés électronique

II.3.2.1. Bande d’énergie

Nous avons directement détermine le bande du structure pour l’approximation LDA. On note que le composé GaAs possède un gap direct (Eg=0.6ev), dans ce cas le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouve au centre de la première zone Brillouin Γ.

Tableau IV.10 Les valeurs calculées de Eg comparée à d’autre résultat

	Eg (ev)
LDA	0.6
Autre calcul	0.44 [3]
	1.43 [4]

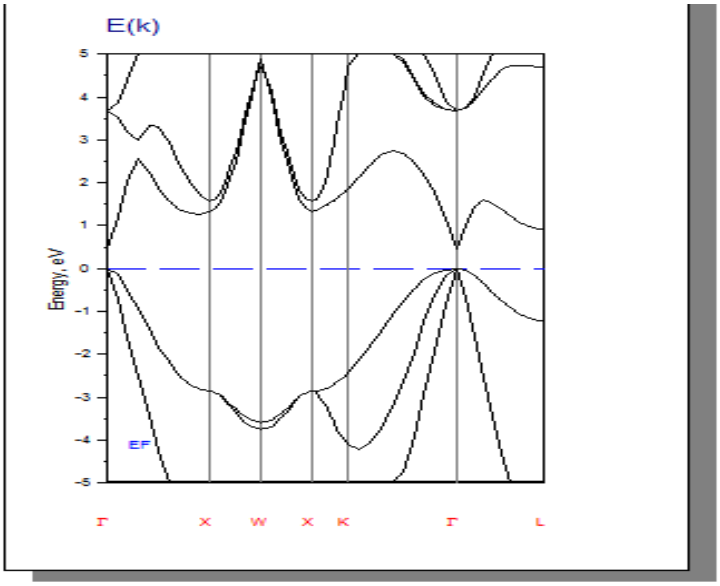


Figure IV.18. La structure des bands de GaAs

IV.3.2.2. La densité d'états électronique

La densité d'états totale (DOS) et partielle du composé GaAs en utilisant l'approximation LDA sont représentés dans les figures suivantes :

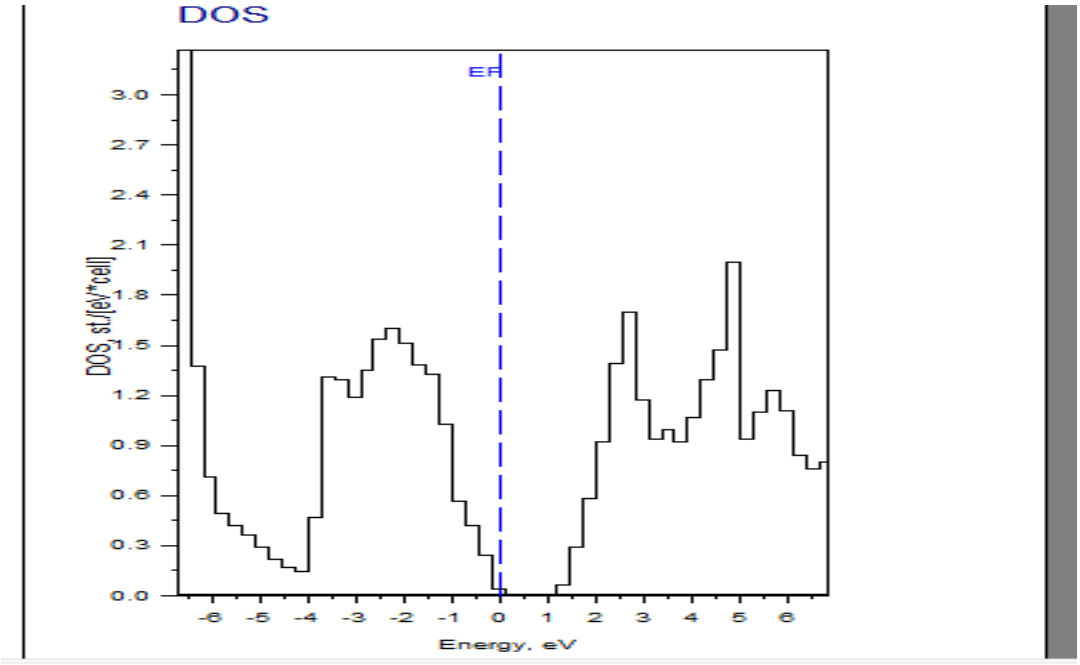


Figure IV.19. La densité d'états électronique DOS de GaAs.

À l'énergie <0 la densité d'états électronique prend sa valeur maximale plus que 3.3 ev*cell et une gamme d'énergie entre 0 et 1.2 ev la DOS est nulle, puis elle augmente prend plus de pics.

IV.3.3. Les Propriétés optique

IV.3.3.1. La Fonction diélectrique

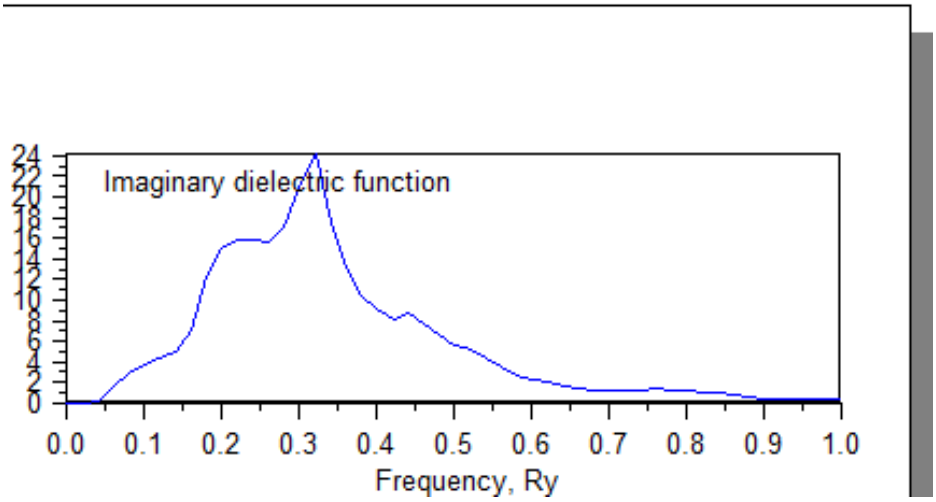


Figure IV.20. La fonction diélectrique imaginaire de GaAs par l'approximation LDA.

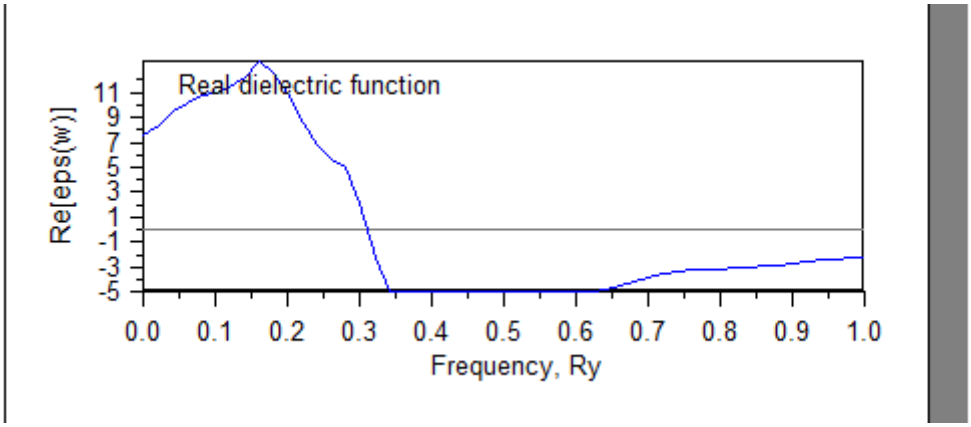


Figure IV.21. La fonction diélectrique réale de GaAs par l'approximation LDA

Sur la figure (IV.20) nous remarquons une augmentation de l'absorption (fonction diélectrique imaginaire) et elle prend une valeur maximale $(0.34, 23.9)$ après l'absorption est décroissante puis tend vers zéro.

Sur figure (IV.21), nous remarquons une augmentation de la réflectivité (fonction diélectrique réal) dans un intervalle $[0\ ,0.18]$, après elle est décroissante puis tend vers zéro et remarquons les valeurs négative dans l'intervalle$[0.18, 1]$.

IV.3.3.2.La fonction de perte d'énergie

Une autre propriété qui peut être calculée à partir de la constante diélectrique et la diélectrique complexe est la fonction de perte d'énergie. Elle décrit l'énergie perdue par un électron traversant un matériau diélectrique et est donnée par :

$$L(\omega) = Im(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)})$$

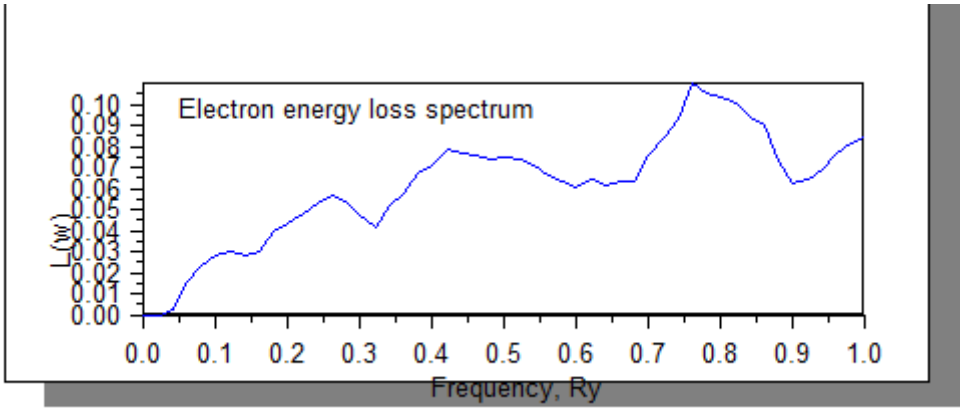


Figure IV.22. La fonction de perte de GaAs pour LDA

Nous remarquons la valeur de perte est nulle au début après elle augmente en fonction de l'énergie (fréquence/Ry).

IV.4. Propriété magnétique

Le moment magnétique de spin défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminue du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires.

$$\mu = \sum_m(\eta_{m\sigma} - \eta_{m-\sigma}) \qquad \text{(IV.13)}$$

L'utilisation de la méthode FP-LMTO dans l'approximation LDA, nous a permis de calculer les moments magnétiques totales et partiales de notre matériau GaAs à Température et à pression zéro.

Le magnétique de Bohr µB vaut :

- Dans le système international d'unités :

$$\mu_B = \frac{q.h}{2m_e} = 9.274\ 10^{-24}\ J\ T^{-1}\ (ou\ A\ m^2) = 5.788\ 10^{-5}\ ev\ T^{-1} \qquad \text{(IV.14)}$$

q est le charge élémentaire

h est le constante de Planck réduite

m_e est la masse de l'électron

Le tableau (IV.10) résume les valeurs du moment magnétique partiel de chaque atome utilisant les deux approches.

Tableau IV.11. Les valeurs calculées de moment magnétique µB de composé GaAs

GaAs	M(Ga) [ev T^{-1}]	M(As) [ev T^{-1}]	M_{total} [ev T^{-1}]
Mstudio Mindlab	-1.9397 10^{-9}	-8.6673 10^{-9}	1.06 10^{-8}

Le moment magnétique totale presque zéro alors la contribution magnétique du composé GaAs est négligeable.

IV.5. Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électronique, optique et magnétique du composé GaAs par les deux approximations (GGA et LDA) en utilisant les codes CASTEP et Mstudio Mindlab, et cela dans le cadre de la DFT. Un sommaire de nos résultats est comme suit :

- **Propriétés structurales :**

Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes FP-LMTO et FP-LAPW et les données expérimentales.

Nous avons calculé le paramètre de maille, le volume et ils sont bon accord avec d'autre calculs.

- **Propriétés électroniques :**

Nos résultats de bande d'énergie du GaAs est de gap direct, et la valeur du gap de ce composé est plus proche avec ceux d'autres calculs.

- **Propriétés optiques :**

Nos avons calculé les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction et la fonction des pertes électroniques.

En effet comme nous avons vu, l'approximation LDA donne de meilleurs résultats des propriétés physiques par rapport à l'approximation GGA.

Conclusion générale

Conclusion générale :

La théorie de la fonctionnelle de la densité, la méthode des ondes linéarités augmentées et la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées, sont trois outils de calcul puissant en physique du matériau. Ils permettent avec une grande facilité et un temps de calculs très court par rapport à d'autre méthode comme Hartree-Fock, d'obtenir les propriétés physiques de différents matériaux, par simulations informatiques. Ces méthodes ont souffert et souffrent encore de certains défauts, que les physiciens tentent de supprimer. C'est le but de la fonctionnelle de Perdew et Zunger LDA, qui, sans y parvenir totalement, a permis de se rapprocher des résultats expérimentaux. En effet comme nous l'avons vu, elle donne de meilleurs résultats que la GGA (la deuxième fonctionnelle la plus utilisé actuellement), tout en conservant un temps de calcul raisonnable. De plus, une meilleure simulation des gaps électroniques des solides permet d'améliorer les modèles physiques, d'imaginer, et de créer plus facilement de nouveaux semi-conducteurs. Dans le contexte actuel de recherche de nouveaux moyens de stocker ou produire de l'énergie, l'étude de ce genre de matériaux est fondamentale, puisqu'ils sont un élément essentiel des matériaux photovoltaïques. Mais les applications des semi-conducteurs sont bien plus vaste que seul le photovoltaïque. On en trouve aussi dans les écrans d'ordinateur par exemple et d'une manière générale ils sont largement utilisés dans l'industrie informatique et l'électronique (plus gros consommateur mondial).

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales telles que la constante du réseau, l'énergie totale d'équilibre, et les propriétés électroniques telles que la structure de bandes, optique (fonction diélectrique, la réflectivité, L'absorption) du composée binaire GaAs.

Les calculs ont été effectués par deux méthodes : la méthode des ondes planes linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) et la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT). Et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation LDA et l'approximation GGA.

Références

[1] N.Bohr. Phil.Mag. I, 26:1,1913.

[2] N.Bohr. Phil.Mag. I, 26:857,1913.

[3] Bahnes Aicha, Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Université d'oran (USTO-MB), 2014.

[4] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in Electronic States and Optical Transition in Solids, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).

[5] Haroud Amel, Etude par les méthodes du premier principe des Propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires GaAs, InAs, Université M'sila, 2016.

[7] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.

[8] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266.

[9] Frank Jensen, Introduction to Computatinal Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).

[10] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).

[12]M. Adel, F. Al Alam, Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques, L'Université Bordeux I, 26 Juin 2009.

[13] H. Grünsteudel, H. Paulsen, W. Meyer-Klauche, H. Winkler, A.X. Trautwein, H. F. Grünsteudel, A.Q.R. Baron, A.I. Chumakov, R. Rüffer, H. Toftlund, Hyperfine Interact. 113 (1998) 311.

[14] J.E.Davis, andA.Batreau, surf.Sci.187, 387(1927).

[15] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927).

[16] E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).

[17] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).

[18] M. Djoudi Lakhdar, Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage Semi-conducteur BAlGaN : Etude ab-initio, UNIVERSITE DJILALI LIABES DE SIDI BEL-ABBES, 21 mars2013.

[19] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, B1133 (1965).

[20] Bahnes Aicha, Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Université d'oran (USTO-MB), 2014

[21] J. C. Slater , Phys. Rev.,81,385(1951).

[22] K. Schwartz. Phys. Rev. B 5,2466 (1972).
[23] R. Gaspar ,Acta Phys. Hung. 3, 85 (1954).
[24] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981)
[25] J. P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
[26] S.H.Vosko.L.Wilk,and M.Nussair "spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations :a critical analysis Can.J.Phys.58(8):1200-1211.1980.
[27] D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21 (1980) 5469
[35] J.A.White and D.M.Bird "Implementation of gradient _corrected exchange correlation potentielin Car-Parinelle total-energy calculations, Phys.Rev.B.50(7): 4954-4957.Aug 1994.
[36] John P,Perdew.J.A
[37] John P .Perdew,Kiern Burke,and Matthias Ernzerhof Generalized gradient approximation Made Simple .Phys.Rev .Lett 77(18):3865-3968 ,oct 1996
[38] A.D.Becke.Density-functional exchange –energy approximation with correct asymptotic behavior ,Phys.Rev.A38(G):3008-3100.Sep.1988
[39] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, "Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I", Phys. Rev. B. 44 (3) (1991), 943-954.
[40] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, "Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott-Hubbard insulators", Phys. Rev. B 52 (1995), 5467-5470.
[41] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, "Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study", Phys. Rev. B (57) (1998), 1505-1509.
[42] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, "Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images", Phys. Rev. B 56 (1997), 4900-4908
[43]. Bahnes Aicha, Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Université d'oran (USTO-MB), 2014.

Référence

[1] Bahnes Aicha, Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Université d'oran (USTO-MB), 2014

[2] O. K. Andersen, Solid State Commun.13, 133, 1973.

[3] Theory, editd by F.bassani, F. Funmi, and M. P.Tosi (North Holland, New york, 1985.

[4] W. R. L Lambrecht and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 34, 2439, 1986.

[5] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev. 136, B864, 1964.

[6] M. Methfessel, C. O. Rodriguez, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B40, 2009, 1989.

[7] S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B 46, 12181, 1992.

[8] J.S Slater Wave function in a periodic potential, phy.Rev .51:846-851.(1937).

[9] BENNADJI ABDERRAHIM, Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques des alliages EuFe4Sb12, Co2XSi(X=Mn, Fe) et Co2Fe0.5Mn0.5Si par la méthode de premier principe. UNIVERSITÉ DJILLALI LIABES SIDI BEL ABBÈS, 30/06/2016.

[10] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199, 1982.

[11] Mr : KERROUM Djamel Eddine, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des chalcopyrites CuInX2(X=S, Se, Te), UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN Mohamed Boudiaf, 03/03/2013

[12] K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids 54, 15 (1993).

[13] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 39, 1760 (1989).

[14] R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 107 1 (1 986).

[15] R. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and Pui K. Lam, Phys. Rev. B 36,6058 (1987).

[16] P.Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN 97, Technical University, Vienna, 1997.

[17] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. B 136, 864, 1964.

[18] H. C. Hwang, and J. Henkel, Phys. Rev. B 17,4100 (1978)

[19] O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, 1975.

[20] D. D. Koelling et G. O. Arbman, "Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper", J. Phys. F (Metal Phys.) 5 : 2041, 1975.

[21] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).

[22] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.
[23] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15.
[24] P. Hohenberg and W. Kohn, " Inhomogeneous electron gas ", Phys. Rev.B 136 : 864, 1964.
[25] H. C. Hwang, and J. Henkel, Phys. Rev. B 17,4100 (1978).
[26] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
[27] MERADI Mohamed Amine, Etude des propriétés structurales, et électroniques des matériaux à base de terre rares: par la méthode de premier principe, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, 03/12/2017
[28] www.physics.ucdavis.edu/mindlab/
[29] A.V.Postnikov, T.Neumann et G.Borstel, "Ferroelectric Structure of KNbO3 et KTaO3 from First Principles Calculations ", Phys.Rev. B 48:5911, 1993.
[30] M.C.Payne, M.P.Teter, D.C.Allan, T.A.Arials,J.D.Joannopoulos, Rev. Mod.Phys. 64(4) (1992), 1045.

Référence

[1] Rima Iouelhadjen, Effet de la température sur les performances des cellules solaires à base d'arséniure de gallium GaAs. Universite Mammeri de Tizi-Ouzou, 06/07/2017

[2] Haroud Amel, Etude par les méthodes du premier principe des Propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires GaAs, InAs, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 04/06/2016.

[3] D.R. Hartee,Proc. Combridge Philos.Soc.24,89,(1928).

[4] N. Labgaa , Mémoire de Magister Université Ferhat Abbas- Sétif,(2004).

[5] Donald A.Neamen, Mc Graw-Hill, "Semi-conducteur physics and devices basic principles". Third Edition, 2003.

[6] L.H. Thomas, Proc, Cam. Phil, Soc, 26, 376 (1930).

[7] V.Fock, Z. Phys.61,126(1930) ;62,795(1930).

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

[9] Singh, Semiconductor Devices: Basic Principles, John-Wiley,university of Michigan 2001

[10] B. Equer, "Energie solaire photovoltaïque ", vol.1, 1993. Ellipses

[11] J. C. Slater, Phys, Rev, 81, 385 (1951).

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

[13] L. Sellaami « effet de l'irradiation par des particules alpha sur l'arséniure de gallium » université de sherbrooke. Sherbrooke (Québec), Canada Septernbre 1999

[14] R. R. Reddy, M. R. Kumar and T.V.R. Rao, Infrared Phys. 34 (1993) 95.

[15] Y. Farge et M. Fontana, Perturbations électroniques et vibrationnelles localisées dans les solides ioniques. Ed Masson & Cle Editeurs, paris (1974) 24, 25.

[16] C. Kittel, Physique de l'état solide, Ed. Dunod Université (1983) 287, 325.

[17] R. carminati et C. Boccara, optique lumière et matière, Ed. Paris Tech (2010)7, 8.

[18] H. Chouaib, Thèse de doctorat, Institut national de sciences appliquées de Lyon, France (2005).

[19] F. El Haj Hassana, A.V. Postnikov and O. Pagès, Structural, electronic, optical and thermal properties of AlxGa1−xAsySb1−y quaternary alloys: First-principles study (2010).

[20] F. H. Pollak, Modulation spectroscopy of semiconductor microstructures in Handbook on semiconductors, Ed. M. Balkanski, North-Holland, New-york (1994).

[21] M. Slimani, Thèse de doctorat d'état, Université de Annaba, Algérie (2010).

[22] M. Fox, Optical properties of Solids, Oxford University Press, New York (2001).

[23] F. Abelés, Optical Properties of Solids, Ed. Pblishing Company, NorthHolland (1972)3, 24, 25, 26.
[24] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869.
[25] M. E. Lines, Phys. Rev. B 41 (1990) 3372.
[26] A. Bechiri, Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine, Algérie (2006).
[27] G. A. Samara, Phys. Rev. B 27 (1983), 3494–505.
[28] S. Ouendadji, Thèse de doctorat, Université de Annaba, Algérie (2010).
[29] M. Naguami, K. Nagaska, E. Kato, J.Am, Ceram.Soc, 73 [7], (1990).
[30] L. Oudar, Nonlinear Optics: Materials and Devices, FLYTZANIS, Ed., Springer-Verlag(1986).
[31] M. Sturge, Phys. Rev.LT7 768 (1962).
[32] C. Kittel, Théorie quantique du solide, Dunod (1967).
[33] Nassim Touka, Elaboration et caractérisation de matrices amorphes dopées par le semi-conducteur GaAs Université Mentouri-Constantine, 2007.
[34] Benbouza Mohamed Salah « Conception assistée par ordinateur des circuits intégrés MESFET GaAs », Thèse de Doctorat, Université de Batna.
[35] Rachid KHLIL « Étude d'un gaz bidimensionnel d'électrons dans des hétéro structures AlGaAs/GaAs par des mesures courant-tension et bruit basses fréquences en Température »Thèse de Doctorat, Université de Reims, (16 mai 2005).
[36] https://fr.wikipedia.org/wiki/Ars%C3%A9niure_de_gallium

Référence

[1]F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci.USA30, 5390(1944)

[2]Palik, E. D. Handbook of optiqical constants of solids, Academic press: Orlando(1985)

[3] Haroud Amel, Etude par les méthodes du premier principe des Propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires GaAs, InAs, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 04/06/2016.

[4] https://fr.wikipedia.org/wiki/Ars%C3%A9niure_de_gallium