

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : des sciences

DEPARTEMENT de physique

N° :...../2018.....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique des matériaux

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par: Ben Saad Cherif

Intitulé

**Etude des propriétés structurales , élastiques et
électroniques des semi-conducteurs par la methode**

Ab-initio

Soutenue le : 24 /06 /2018

devant le jury composé de:

S . Saib

Université de M'sila

Président

M.A. Ghebouli

Université de M'sila

Rapporteur

D. Allali

Université de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

Je tiens à remercier **ALLAH** qui m'a donné la force de faire ce modeste travail .

Mes remerciements les plus profonds vont à mon directeur de mémoire , le professeur docteur **Ghebouli mohamed amine** à l'Université de Msila , pour son aide, ses encouragements et ses conseils avisés tout au long de ces cinq ans tant sur le traitement de mon sujet de thèse. Ainsi que les longs moments passés à corriger et discuter les projet .

Je remercie très sincèrement le professeur **Saib salima** à l'Université de M'sila , pour m'avoir fait l'honneur d'accepté de présider le jury de ce mémoire .

Je suis très reconnaissante au Docteur **Allali Djamel** d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury .

Mes remerciements vont également à tous les professeurs et docteur du département de physique .

Dédicace

Je dédie ce travail à mes parents qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour leur soutien tout le long de mes études .

A mon frère et à mes sœurs .

A ma fiancée .

A mes amies et à toute ma famille .

Liste des figures

Liste des figures

Figure	Titre	page
Fig. I. 1	Schéma représentatif du semi-conducteur Silicium dopé N par des impuretés d'arsenic	10
Fig. I. 2	Schéma représentatif du semi-conducteur Si dopé P par des impuretés de phosphore.	10
Fig. I. 3	Tableau périodique de Mendeleïev.	11
Fig. I. 4	Première zone de Brillouin de la structure blende de zinc.	14
Fig. II. 1	Pseudo-fonction d'onde de valence et pseudo-potentiel	24
Fig. II. 2	Procédure de calcul de l'énergie totale par la méthode des ondes planes et du pseudo-potentiel (PP-PW).	25
Fig. III. 1	Evolution de l'énergie totale de <i>GaAs</i> (a) et <i>GaP</i> (b) en fonction du volume de la maille cristalline.	27
Fig. III. 2	Evolution de l'énergie totale de <i>GaAs</i> (a) et <i>GaP</i> (b) en fonction du volume de la maille cristalline.	28
Fig. III. 3	Structure blende de Zinc des composés binaire <i>GaAs</i> et <i>GaP</i> .	29
Fig. III. 4	Variation de la constante de la maille de l'alliage $GaP_x As_{1-x}$ en fonction de la concentration x du phosphore.	32
Fig. III. 5	Variation des constantes élastiques de l'alliage $GaP_x As_{1-x}$ en fonction de la concentration x du phosphore.	34
Fig. III. 6	Schéma d' une structure de bandes	35

Liste des figures

Liste des figures

Fig. III. 7	Schéma descriptif du gap direct (a) et indirect (b).	36
Fig. III. 8	Structure de bandes des composés binaires <i>GaAs</i> (a), <i>GaP</i> (b) et <i>GaP_{0.4}As_{0.6}</i> (c).	37-38
Fig. III. 9	Gap direct de l'alliage <i>GaP_xAs_{1-x}</i> en fonction de la concentration <i>x</i> du phosphore.	39
Fig. III. 10	Gap indirect de l'alliage <i>GaP_xAs_{1-x}</i> en fonction de la concentration <i>x</i> du phosphore.	39
Fig. III. 11	Densité d'état électronique.	40-41

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I. 1	Réseau réciproque, son paramètre de maille et la géométrie de la première zone de Brillouin des différents systèmes cubiques.	13
Tableau III. 1	La constante de la maille de l'alliage GaP_xAs_{1-x} en fonction de la concentration x phosphore à l'état d'équilibre.	30
Tableau III. 2	Module de compressibilité de l'alliage GaP_xAs_{1-x} en fonction de la concentration x du phosphore à l'état d'équilibre.	31
Tableau III. 3	Les constantes élastiques de l'alliage GaP_xAs_{1-x} en fonction de la concentration x du phosphore à l'état d'équilibre.	33
Tableau III. 4	Les différents gaps le long des directions de haute symétrie L , Γ et X dans la zone de Brillouin en fonction de la concentration x .	38

Sommaire

Table des matières.....	i
Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux.....	vi
Introduction générale.....	5
Chapitre I: Généralités sur les matériaux	7
I. Introduction.....	7
II. Type de semi-conducteurs	7
II. a. Semi-conducteur pur ou intrinsèque	7
II. b. Semi-conducteur dopé ou extrinsèque.....	9
II.b.1 . Semi-conducteur extrinsèque de type N	9
II.b.2. Semi-conducteur extrinsèque de type P	10
II.c.3. Classification des semi-conducteurs	10
III. Structures cristallines	11
III. a. Réseau cristallin.....	12
III. b. Réseau réciproque	12
III. c. Première zone de Brillouin	13
Chapitre II: outils théoriques.....	15
I. Problème à N corps avec les approximations	15
I. 1. Introduction.....	15
I. 2. Hamiltonien globale d'un système physique	15
I. 3. Approximation apportée sur l'Hamiltonien global	16

I. 3. 1. Approximation de Born Oppenheimer.....	16
I. 3. 2. Approximation de Hartree	17
I. 3. 3. Approximation de Hartree-Fock	17
I. 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
I. 5. Principe variationnel	19
I. 5. a. Premièrement	19
I. 5. b. Approximation de la densité locale (LDA).....	21
I. 5. c. Approximations de gradient généralisé (GGA)	21
II. La méthode de pseudo-potentiel.....	22
II. 1. Théorème de Bloch et ondes planes	22
II. 2. Conditions sur les points k.....	23
II. 3. L'approximation du cœur gelé	23
II. 4. La méthode de pseudo-potentiel.....	24
II. 5. Résolution de l'équation de Khon-Sham.....	25
Chapitre III: Résultats et discussions:	28
I. Méthode de calcul	26
II. Convergence	26
II. 1. Energie de coupure	26
II. 2. Nombre de points k.....	26
II. 3. Convergence des alliages GaAs et GaP.....	26
III. Propriétés structurale.....	29
III. 1. Système cristallin.....	29
III. 2. Constante de la maille et module de compressibilité.....	29
III. 2. 1. Semi-conducteur binaires <i>GaAs</i> et <i>GaP</i>	30

Sommaire

III. 2. 2. Semi-conducteur binaires $GaP_x As_{1-x}$	31
IV. Propriétés élastiques.....	32
IV. 1. Constantes élastiques	33
IIV.1.1 Stabilité élastiques.....	33
V. Propriétés électroniques	34
V. 1. Bandes d'énergie	35
V. 2. Gap direct et indirect	35
V. 3. Structure de bandes des composés binaires.....	36
V. 4. Gaps entre directions de haute symétrie.....	38
V.5. Densité électronique	40
Conclusion générale	42
Références	43

Introduction générale

Les matériaux nous entourent, nous les utilisons au quotidien, nous-mêmes sommes fait de matériaux, c'est pourquoi leur étude est incontournable. La science des matériaux est à l'origine de différentes révolutions technologiques. Elle consiste en l'étude des relations qui existent entre la structure des matériaux et leurs propriétés générales. La recherche dans ce domaine pourvoit aux chercheurs l'opportunité de développer des matériaux avec des performances voulues et extraordinaires. La recherche par ordinateur, c'est-à-dire la modélisation et la simulation, leur confère la possibilité du coût minimum. Cependant, pour s'y faire, la connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques s'avèrent nécessaires.

Divers paramètres influent sur le comportement des propriétés physiques des matériaux, en particulier la structure cristallographique, les contraintes et la température. La compréhension de ces propriétés dépend du milieu où se déplacent les électrons, de la disposition des atomes dans le cristal et de la structure énergétique correspondante à ce milieu. L'étude des semi-conducteurs offre de nouvelles propriétés physiques qui constituent la base des dispositifs électroniques et optoélectroniques modernes pour le traitement de l'information et de la communication. Ces semi-conducteurs sont aussi d'une importance considérable dans l'industrie et en technologie.

Les semi-conducteurs binaires composés des éléments du groupe III, VI tel que Ga et As et III, V comme GaP, cristallisent dans la structure blende de zinc et ont un impact technologique dans les applications optoélectroniques et dans les dispositifs luminescents et sont capable de fonctionner à température élevée, d'où l'intérêt de leur étude. Dans ce travail, nous proposons d'étudier dans un premier lieu la mixtion de As avec P à base du Galium en formant un alliage ternaire.

Parmi les alternatives de calcul des premiers principes qui se présentent, la simulation numérique est un outil de base pour l'étude des propriétés physiques des matériaux. Ces modèles théoriques expliquent parfaitement les observations expérimentales, particulièrement quand l'expérience est difficilement réalisable, et orientent l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

Introduction générale

Dans le présent mémoire, nous avons adopté les méthodes des premiers principes (ab-initio) en utilisant un pseudo-potentiel avec ondes planes (PP-PW).

Le mémoire comprend une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les semi-conducteurs.

Le second chapitre fait l'objet de la méthode de calcul et les principales notions de la théorie de la densité fonctionnelle depuis sa découverte jusqu'à sa contribution à l'étude des propriétés des différents matériaux. La seconde partie est consacrée à la description de la méthode des pseudo potentiels avec ondes planes (PP-PW).

Le troisième chapitre est réservé à la présentation et l'interprétation des résultats de l'étude des propriétés physiques des semi-conducteurs GaP_xAs_{1-x} avec $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ et 1 .

Enfin, les références bibliographiques utilisées sont reportés à la fin de ce mémoire.

I. Introduction

La science des matériaux repose sur le lien entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux. L'utilisation des matériaux était initialement essentiellement empirique. L'innovation de cette science est due au développement de nouvelles technologies de pointes telles que les nanotechnologies. La conception d'un cristal parfait est physiquement impossible, mais les défauts structurels (précipités, joints_de_grains, atomes_interstitiels, lacunes, dislocations) rendent intéressant un matériau. Ce type de matériaux acquiert des propriétés physiques optimales. Ces matériaux comportent les métaux, les isolants et les semi-conducteurs. On les différencie par leur conductivité ou leur résistivité électrique.

En effet, les matériaux ayant une faible résistivité ($\leq 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) sont les métaux, ceux dont la résistivité est supérieure à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ sont les isolants, alors que les semi-conducteurs ont une résistivité intermédiaire à celle de ces deux types de matériaux. Dans ce genre de matériaux, la conduction est assurée par les porteurs de charges (électrons et trous).

II. Type de semi-conducteurs

On distingue deux types de semi-conducteurs, l'un parfait dit intrinsèque et l'autre dopé appelé extrinsèque.

II. a. Semi-conducteur pur ou intrinsèque

Un semi-conducteur pur, parfaitement régulier, sans défauts structurels et ne comportant aucune impureté est appelé intrinsèque. Son comportement électrique dépend uniquement de sa structure et de l'excitation thermique. Il présente les caractéristiques suivantes:

- * Les porteurs de charge (électrons) sont créés par les défauts cristallins et par excitation thermique des électrons de la bande de valence.
- * Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence.
- * Le niveau de Fermi intrinsèque E_F se trouve au voisinage du centre de la bande interdite.
- * La concentration intrinsèque des porteurs et le niveau de Fermi intrinsèque sont calculés par les expressions suivantes [1]:

Le calcul de la concentration intrinsèque des porteurs et le niveau de Fermi intrinsèque nécessite l'introduction de la notion de densité d'états énergétique $N(E)$. Cette densité, fonction de l'énergie électronique E , correspond à la place disponible pour les électrons dans la bande de conduction $N_c(E)$ et à la place disponible pour les trous dans la bande de valence $N_v(E)$.

$$N_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c}$$

$$N_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_v}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_v - E}$$
(I.1)

où \hbar , m_c et m_v sont respectivement la constante de Planck normalisée, la masse effective de densité d'états dans la bande de conduction et celle dans la bande de valence.

Le nombre effectif d'électrons et de trous, dans chacune des bandes, nécessite la connaissance de la probabilité de présence d'un électron sur un niveau d'énergie E . Cette probabilité est donnée par la fonction de Fermi-Dirac [2]:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}}$$
(I.2)

où k_B , T et E_F sont respectivement la constante de Boltzmann, la température et l'énergie de Fermi.

La densité d'électrons n (trous p) dans la bande de conduction (valence) est alors obtenue par l'expression [2]:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N_c(E) f(E) dE$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} N_v(E) [1 - f(E)] dE$$
(I.3)

La fonction de Fermi peut être simplifiée sous une forme exponentielle, ce qui conduit à:

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{k_B T}}$$

$$p = N_v e^{\frac{E_v - E_F}{k_B T}}$$
(I.4)

où N_c et N_v sont respectivement la densité effective d'électrons dans la bande de conduction et celle des trous dans la bande de valence. On définit la densité de porteurs intrinsèques par la relation:

$$n_i = \sqrt{n \cdot p} = \sqrt{N_c N_v} e^{\frac{E_v - E_c}{2kT}} \quad (I.5)$$

Dans le cas où il y a égalité des densités des porteurs pour un semi-conducteur intrinsèque, l'énergie du niveau de Fermi est donnée par:

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{1}{2}kT \ln \frac{N_v}{N_c} \quad (I.6)$$

Remarque:

Les semi-conducteurs intrinsèques sont purement théoriques, car aucune technique actuelle ne permet de fabriquer des cristaux parfaitement réguliers et parfaitement monoatomiques et le fait qu'ils présentent une conductivité très faible, à moins d'être portés à très très haute température, les rend non intéressants. Par conséquent, les études s'orientent vers les semi-conducteurs extrinsèques.

II. b. Semi-conducteur dopé ou extrinsèque

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées au domaine d'utilisation de ce matériau. L'introduction de ces dopants perturbe les bandes interdites, en créant des états accessibles à l'intérieur de ces bandes et rend le gap plus perméable. Selon le type de dopage, on distingue deux types de semi-conducteurs:

II.b.1 . Semi-conducteur extrinsèque de type N

Un semi-conducteur dopé N ou de type N est un semi-conducteur dans lequel on introduit des impuretés de type donneurs (N, P, As, Sb), pouvant céder un électron à la bande de conduction, pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur. Un exemple typique est le dopage de Si par des atomes donneurs de la colonne V (As par exemple) qui présentera quatre liaisons covalentes et un électron libre (**Fig. I.1**). Cet électron faiblement lié à l'atome peut être excité vers la bande de conduction. Cette excitation ne conduit pas à la formation de trous dans ce genre de matériau et le nombre d'électrons dépasse celui des trous. Les électrons et les trous sont respectivement les porteurs majoritaires et minoritaires.

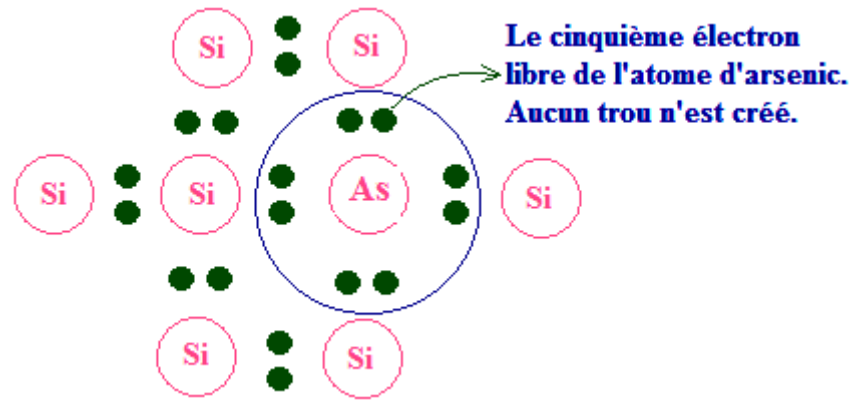


Fig. I. 1. Schéma représentatif du semi-conducteur Silicium dopé N par des impuretés d'arsenic.

II.b.2. Semi-conducteur extrinsèque de type P

Un semi-conducteur de type P est un semi-conducteur intrinsèque où on a introduit des impuretés de type accepteurs (B, Al, Ga, In). Ces dopants acquièrent un électron de la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur, créant ainsi un excès de trous. Le dopage de type P consiste donc à augmenter la densité en trous dans le semi-conducteur intrinsèque. Dans le cas du silicium, on inclue un atome trivalent qui forme trois liaisons covalentes et crée un trou dans la structure. Les trous et les électrons sont respectivement les porteurs majoritaires et minoritaires. La Fig. I.2 montre un schéma représentatif d'un semi-conducteur dopé P par des impuretés de phosphore.

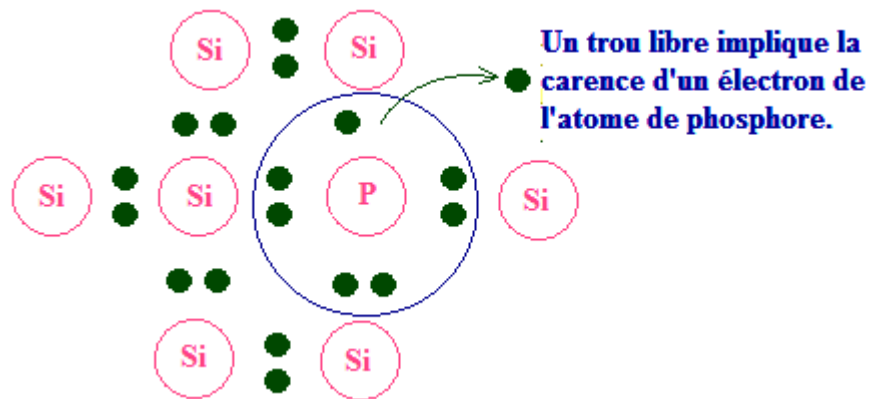


Fig. I. 2. Schéma représentatif du semi-conducteur Si dopé P par des impuretés de phosphore.

II. c. Classification des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont classés en groupes d'atomes qui les composent suivant leurs caractéristiques et selon leur composition chimique. Les chiffres romains (I, II, III, IV, V, VI etc.) font référence aux colonnes du tableau périodique des éléments.

Les semi-conducteurs élémentaires les plus communs sont le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'étain gris (α -Sn) appartenant au groupe IV de la classification périodique de Mendeleïev.

Classification périodique des éléments

U. J. - Département de Chimie - Cours & Travaux Dirigés de Chimie Générale (13G2) - Dernière année

Robert V. L. S. - septembre 2011

Fig. I. 3. Tableau périodique de Mendeleïev.

Le groupe II comporte les éléments suivants: Be, Mg, Ca, Sr et Ba; ceux du groupe III sont N, P, As et Sb, le B, Al, Ga, In appartiennent au groupe V tandis que O, S, Se et Te forment le groupe VI (Fig.I.3).

L'alliage d'éléments semi-conducteurs de deux groupes différents donne un semi-conducteur binaire dont les propriétés sont intermédiaires et la combinaison de trois ou quatre éléments de ces groupes donne un alliage ternaire ou quaternaire dont l'intérêt dépend des propriétés qu'il présente.

III. Structures cristallines

La structure d'un matériau correspond à la façon dont s'agencent ses éléments constitutifs. Il existe deux états de matériaux solides: l'état cristallin et l'état amorphe.

III. a. Réseau cristallin

Les solides cristallins (ou encore les cristaux) sont caractérisés par un ensemble d'atomes arrangés périodiquement suivant les trois directions de l'espace, dans un ordre strict. Ce dernier définit la structure cristalline grâce au réseau, à la maille et au motif.

Dans l'espace tridimensionnel (3D), il existe 14 types de systèmes ou réseaux cristallins possibles appelés réseaux de Bravais. Comme exemple, on cite le réseau cubique centré (CC), cubique à faces centrées (CFC), hexagonale compacte (HC), Diamant etc.

Un réseau est appelé réseau de Bravais du cristal si à partir de chacun de ses points, on voit le cristal identiquement à lui-même en structure, en orientation et en composition chimique.

III. b. Réseau réciproque

L'espace réciproque est un espace des vecteurs d'onde qui permet de décrire beaucoup de phénomènes physiques se produisant dans un espace périodique tel qu'un cristal, en particulier les phénomènes de propagation. Cet espace nous permet de créer un nouveau réseau à partir du réseau cristallin et qui en conserve les symétries. On le définit de façon à ce que les nœuds du réseau soient ceux sur lesquels les grandeurs physiques, ayant la périodicité du réseau cristallin, se décomposent en série de Fourier.

Le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est l'ensemble des vecteurs \vec{G} tels que $e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1$, pour tout vecteur position \vec{R} du réseau de Bravais. Ce réseau réciproque est lui-même un réseau de Bravais et son réseau réciproque est le réseau de Bravais de départ. Le réseau réciproque est présenté en adoptant un point de vue purement géométrique, il n'a pas de signification physique réelle, mais il est commode pour représenter les familles de plans réticulaires et simplifie certains calculs géométriques.

Le réseau réciproque est quasiment indispensable pour interpréter les phénomènes de diffraction. Sa détermination nécessite la connaissance de la maille primitive. On montre, dans le tableau suivant, les différents réseaux réciproques des systèmes cubiques:

Tableau I. 1. Réseau réciproque, son paramètre de maille et la géométrie de la première zone de Brillouin des différents systèmes cubiques.

Réseau direct	paramètre	Réseau réciproque	paramètre	Première zone de Brillouin
Cubique	a	Cubique	$2\pi/a$	Cube
Cubique centré	a	Cubique faces centrées	$4\pi/a$	Octaèdre obtu
Cubique faces centrées	a	Cubique centré	$4\pi/a$	Dodécaèdre rhombique

III. c. Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est définie comme étant la maille primitive dans l'espace réciproque ou la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais [2]. Cette zone représente la maille la plus compacte, où les états propres sont caractérisés par un vecteur d'onde \vec{k} dans la maille primitive de l'espace réciproque périodique.

La première zone de Brillouin pour la structure blende de zinc est montrée sur la Fig. I.4. Cette structure montre les mêmes points de hautes symétries Γ , X , L , et W .

- 1- Le point Γ a les coordonnées $k_x = k_y = k_z = 0$
- 2- Le point X situé au centre d'une facette de l'octaèdre appartenant à l'un des axes k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc $k_x = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right)$.
- 3- Le point L est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre ayant les coordonnées $k_L = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$.
- 4- Le point W se trouve sur l'un des sommets des faces carrées et de coordonnées $k_W = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right)$.

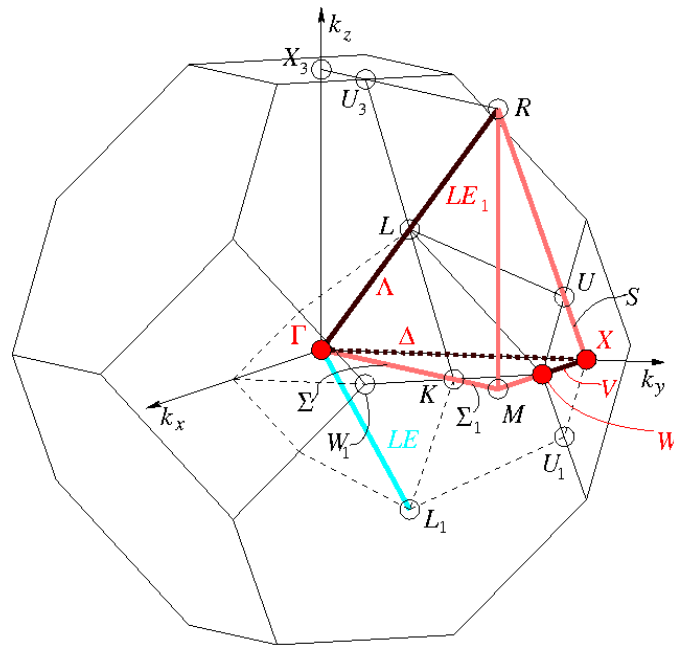


Fig. I. 4. Première zone de Brillouin de la structure blende de zinc.

I. Problème à N corps avec les approximations

I. 1. Introduction

Le comportement d'un système est décrit par la théorie quantique des solides par exploitation de l'équation de Schrödinger et permettrait de calculer les propriétés structurales, élastiques et électroniques d'un système. Dans ce cas, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire en prenant $\hbar = m_e = e = 1$, où m_e désigne la masse de l'électron, e sa charge élémentaire et \hbar la constante de Planck.

I. 2. Hamiltonien globale d'un système physique

Le problème soulevé par le traitement quantique de la structure de la matière à l'échelle microscopique réside dans la recherche de la meilleure manière de traiter l'ensemble constitué par le noyau atomique et son cortège électronique lié à un système physique. Ce système est décrit par l'équation de Schrödinger écrite avec un Hamiltonien contenant des opérateurs associés aux divers termes d'énergie cinétique et potentielle en fonction des degrés de libertés ioniques et électroniques :

$$H\Psi_{\mu}(r_i, R_{\alpha}) = E_{\mu}\Psi_{\mu}(r_i, R_{\alpha}) \quad (\text{II.1})$$

H est l'hamiltonien total du système donné par:

$$H = T_e + T_{noy} + V_{ee} + V_{e-noy} + V_{noy-noy} \quad (\text{II.2})$$

r_i désignent les position des électrons.

R_{α} désignent les positions des noyaux.

E_{μ} Représente l'énergie propre.

$T_e = -\frac{1}{2}\sum_i \Delta_i$: L'opérateur énergie cinétique des électrons.

$T_{noy} = -\frac{1}{2}\sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \Delta_{\alpha}$: L'opérateur énergie cinétique des noyaux.

$V_{ee} = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'opérateur d'interaction entre les électrons.

$V_{e-noy} = -\frac{1}{2}\sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}$: L'opérateur d'interaction entre les électrons et les noyaux.

$V_{noy-noy} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha \neq k} \frac{Z_{\alpha}Z_k}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_k|}$: L'opérateur d'interaction entre les noyaux.

L'équation de Schrödinger qui décrit un système physique contenant N électrons:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\sum_i \Delta_i - \frac{1}{2}\sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \Delta_\alpha + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{1}{\left| \begin{array}{c} \rightarrow \rightarrow \\ r_i \quad r_j \end{array} \right|} - \frac{1}{2}\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{\left| \begin{array}{c} \rightarrow \rightarrow \\ r_i \quad R_\alpha \end{array} \right|} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha \neq k} \frac{Z_\alpha Z_k}{\left| \begin{array}{c} \rightarrow \rightarrow \\ R_\alpha \quad R_k \end{array} \right|} \right\} \Psi_\mu(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E_\mu \Psi_\mu(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{II.3})$$

Une solution exacte de cette équation est impossible dans le cas des systèmes poly-électroniques. Il est donc nécessaire de recourir à quelques approximation pour rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

I. 3. Approximation apportée sur l'Hamiltonien global

I. 3. 1. Approximation de Born Oppenheimer

L'approximation de Born Oppenheimer [3-4] est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons ($m_e=1$ et $M_\alpha \gg 1$).

La dynamique électronique est plus rapide que le mouvement des ions, on peut supposer que les noyaux sont immobiles et il en résulte que l'énergie cinétique des noyaux est nulle, alors que l'énergie d'interaction des noyaux devient constante: Par conséquent, L'hamiltonien devient:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{e\text{-noy}} + cte \quad (\text{II.4})$$

Avec, $\mathbf{H} = \mathbf{H}_e + cte$

$$\mathbf{H}_e = -\frac{1}{2}\sum_i \Delta_i + \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{\left| \begin{array}{c} \rightarrow \rightarrow \\ r_i \quad R_\alpha \end{array} \right|} + \sum_{i < j} \frac{1}{\left| \begin{array}{c} \rightarrow \rightarrow \\ r_i \quad r_j \end{array} \right|} + cte \quad (\text{II.5})$$

On peut factoriser la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ en produit d'une fonction d'onde nucléaire $\Psi_N(\mathbf{R}_\alpha)$ et d'une fonction d'onde électronique $\Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \Psi_N(\mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{II.6})$$

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit alors:

$$\mathbf{H}_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E_e \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{II.7})$$

E_e Représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ que créent les noyaux fixes. L'énergie totale du système est obtenue en ajoutant à E_e le terme d'interaction des noyaux.

$$E_{sys} = E_e + cte \quad (\text{II.8})$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . Cependant cette approximation seule est insuffisante pour la résolution de l'équation de Schrödinger à cause de la complexité des interactions électron-électron.

I. 3. 2. Approximation de Hartree

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree, s'écrit sous la forme

$$h_i \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \tag{II.9}$$

où $\Psi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde mono-électronique, qui est reliée à la fonction d'onde électronique par:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_i(\vec{r}_i) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \tag{II.10}$$

l'hamiltonien h_i a un électron s'écrit:

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + v_{ext}(\vec{r}) + v_i(\vec{r}) \tag{II.11}$$

ou $v_{ext}(\vec{r})$ représente à la fois le potentiel due aux interactions noyaux –noyaux et celles des autres électrons- noyaux dans le système.

$$v_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \tag{II.12}$$

Le potentiel de Hartree $v_i(\vec{r})$, qui détermine les fonctions d'ondes mono-électroniques $\Psi_i(\vec{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation (II-12). C'est la raison pour laquelle cette approche est *appelée approximation du champ auto-cohérent*.

I. 3. 3. Approximation de Hartree-Fock

Les solutions de l'hamiltonien (II-10) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisations de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi_e(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) \tag{II.13}$$

Ceci n'est pas le cas d'une fonction d'onde de Hartree,

Fock a généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater:

$$\Psi_e(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{q}_1) & \Psi_1(\mathbf{q}_2) & \dots \\ \Psi_2(\mathbf{q}_1) & \Psi_2(\mathbf{q}_2) & \dots \\ \dots & \dots & \Psi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 14})$$

N est le nombre d'électrons.

\mathbf{q}_i représente une combinaison de quatre variables: les trois variables de l'espace \mathbf{x}_i , \mathbf{y}_i et \mathbf{z}_i et la quatrième variable S_z représente la projection du spin de l'électron j sur l'axe z .

$\Psi_i(\mathbf{q}_i)$ ($i=1, N$) : fonctions d'ondes mono-électroniques

Dans cette approximation, l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme supplémentaire purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli.

L'approximation de Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien mono-électronique de façon auto-cohérente à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède de la façon suivante [4]:

* On suppose une distribution spatiale de noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.

* On résolve de façon cohérente les équations mono-électroniques (II.7).

Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales des orbitales atomiques ou ondes planes. et on calcule les potentiels d'interactions que l'on introduit dans les équations mono-électroniques.

* La résolution des équations mono-électroniques est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions mono-électroniques à partir desquelles on réévalue les potentiels d'interaction.

* On répète la procédure jusqu'à l'obtention d'un jeu de fonctions d'ondes mono-électroniques et leurs valeurs propres stationnaires.

* On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode assez lourde n'est pas exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater.

I. 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont celles utilisées en pratique en sciences des matériaux.

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été élaborée dans les années 60 par Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham. C'est une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème de N fermions en interaction qui donne en principe exactement la solution de l'état fondamental de cette équation, moyennant la connaissance d'une certaine fonctionnelle de la densité électronique du système. L'idée fondamentale de cette théorie est de prendre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$ comme la variable principale, et d'écrire toute autre grandeur en fonction d'elle [6]. Hohenberg et Kohn ont démontré les théorèmes suivants sur lesquels s'appuie la **DFT**:

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ peut s'écrire [4]:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 15})$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique et $F[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle de ρ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. La fonctionnelle $F[\rho(\mathbf{r})]$ ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système. Le terme $\int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ représente l'interaction noyaux - électrons.

I. 5. Principe variationnel

La fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ atteint son minimum selon les variations de $\rho(\mathbf{r})$ quand la densité atteint sa valeur à l'état fondamental [4]:

$$E_0 = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 16})$$

La valeur minimale de $E[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie de l'état fondamental. La densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. On détermine $F[\rho(\mathbf{r})]$. Formellement:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 17})$$

où $T[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons. Comme on ne connaît pas les expressions de T et V_{ee} , Kohn et Sham ont proposé les séparations suivantes:

I. 5. a. Premièrement

$$T[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + (T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]) \quad (\text{II. 18})$$

Où $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique du système d'un gaz d'électrons sans interaction et de même densité électronique. On ne connaît pas l'expression de T_s en fonction de $\rho(\mathbf{r})$, on sait en revanche la calculer en réintroduisant les orbitales :

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i f_i \int \Phi_i(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II. 19})$$

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = E_H[\rho(\mathbf{r})] + (V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - E_H[\rho(\mathbf{r})]) \quad (\text{II. 20})$$

où f_i sont les nombres d'occupation des orbitales ($\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\Phi_i(\mathbf{r})|^2$)

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = E_H[\rho(\mathbf{r})] + (V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - E_H[\rho(\mathbf{r})]) \quad (\text{I. 20})$$

où $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charge classique.

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \quad (\text{II. 21})$$

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

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 22})$$

On définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \{V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - E_H[\rho(\mathbf{r})]\} + \{T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]\} \quad (\text{II. 23})$$

La seule inconnue de notre problème devient alors le terme d'échange et de corrélation

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ qui n'est pas facile à calculer.

Les équations de kohn-Sham qui permettent la résolution du problème en posant:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 24})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\Phi_i(\mathbf{r})|^2$$

Les équations de kohn-Sham sont donnée par:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \Phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 25})$$

où Φ_i sont les états d'une seule particule.

$V_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}$ représente le potentiel d'échange et de corrélation inconnu.

L'équation (I.25) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif définie en (II.24).

La DFT est une méthode exacte mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables en pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

I. 5. b. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à utiliser directement le résultat de l'énergie exacte d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. La détermination de l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons inhomogène se fera en prenant la densité $\rho(\mathbf{r})$ dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et corrélation s'exprime alors de la manière suivante [5]:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (II.26)$$

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

I. 5. c. Approximations de gradient généralisé (GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point \mathbf{r} , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tient compte du taux de variation de $\rho(\mathbf{r})$. L'idée consiste à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(\mathbf{r})$, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})$. C'est l'approximation de gradient généralisé (GGA). Ces fonctionnelles ont la forme générale donnée par l'équation:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \varepsilon(\rho(\mathbf{r}), \vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})) \quad (II.27)$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très convenable pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet elle ramène le problème de N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif, et donc on peut résoudre l'équation de Schrödinger.

II. La méthode de pseudo-potentiel

Les ions d'un cristal parfait sont positionnés de manière régulière et périodique. En conséquence, les potentiels créés par les électrons ont la même périodicité du réseau de Bravais considéré [6]. Leur période correspond à la longueur de la maille élémentaire, on écrit

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (\text{II. 28})$$

\vec{R} c'est le vecteur du réseau directe.

La densité électronique et le potentiel effectif de Kohn-Sham ont comme vecteur de translation \hat{R}

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II. 29})$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II. 30})$$

II. 1. Théorème de Bloch et ondes planes

Bloch a utilisé la périodicité du cristal pour écrire la fonction d'onde électronique comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et une fonction $f_i(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 31})$$

\vec{k} est un vecteur dans l'espace réciproque confiné dans la première zone de Brillouin. La fonction $f_i(\vec{r})$ peut être développée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont des vecteurs \vec{G} du réseau réciproque du cristal [4] :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_i(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II. 32})$$

\vec{G} est le vecteur de la maille du réseau réciproque définie par:

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n$$

avec n est un nombre entier

Par conséquence la fonction d'onde électronique est écrite comme une somme d'ondes planes:

$$\Psi_{i,k}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} C_i^{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{G} + \vec{k})\vec{r}} \quad (\text{II. 33})$$

i est l'indice de bande

Ω est le volume de la maille élémentaire dans l'espace direct.

II. 2. Conditions sur les points \mathbf{k}

La fonction d'onde en chaque point \mathbf{k} est représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. Pour représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes.

Cependant, les coefficients $C_i^{\vec{k}}(\vec{G})$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique

$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont plus importantes que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [5].

La base d'ondes planes est limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique E_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique est augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique.

* Les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente.

* L'orthogonalité des orbitales de Kohn-Sham induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Et dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique sont modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, nécessitent des moyens de calculs extrêmement puissants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode de pseudo-potentiel.

II. 3. L'approximation du cœur gelé

Les propriétés physiques et chimiques des solides dépendent sur les électrons de valence que de ceux du cœur. Les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides appelée approximation du cœur gelé [5].

II. 4. La méthode de pseudo-potentiel

La méthode de pseudo-potentiel est une tentative pour remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons de valence. L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière car elle permet de traiter explicitement que les électrons de valence; permettant ainsi un gain important dans les ressources informatiques nécessaires aux calculs.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(r)$ (**Fig. II. 1**). L'égalité $\Psi^{ps}(r) = \Psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère la forme de $\Psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde. Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo-potentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres.

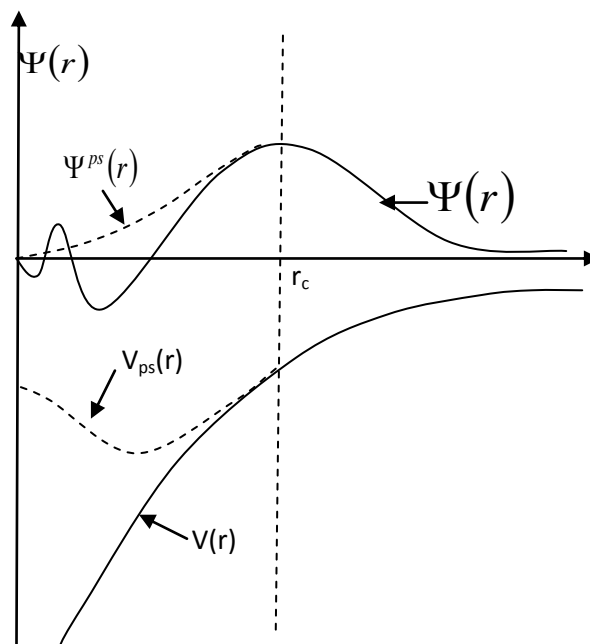


Fig. II. 1. Pseudo-fonction d'onde de valence et pseudo-potentiel

II. 5. Résolution de l'équation de Khon-Sham

L'équation de Kohn-Sham (II-25), équivalente à une équation de Schrödinger à un électron, pour un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ peut être résolue de façon auto-cohérente. A partir d'une densité $\rho(r)$ on calcul V_H et V_{xc} pour une approximation choisie. Les états propres génèrent une densité de charge $\rho^{\text{out}}(r)$ différente de $\rho^{\text{in}}(r)$, une nouvelle matrice Hamilltoniene est alors construite et les états propres correspondants sont calculés. On continue cette procédure jusqu'à où on atteint l'auto-cohérence (**Fig. II. 2**).

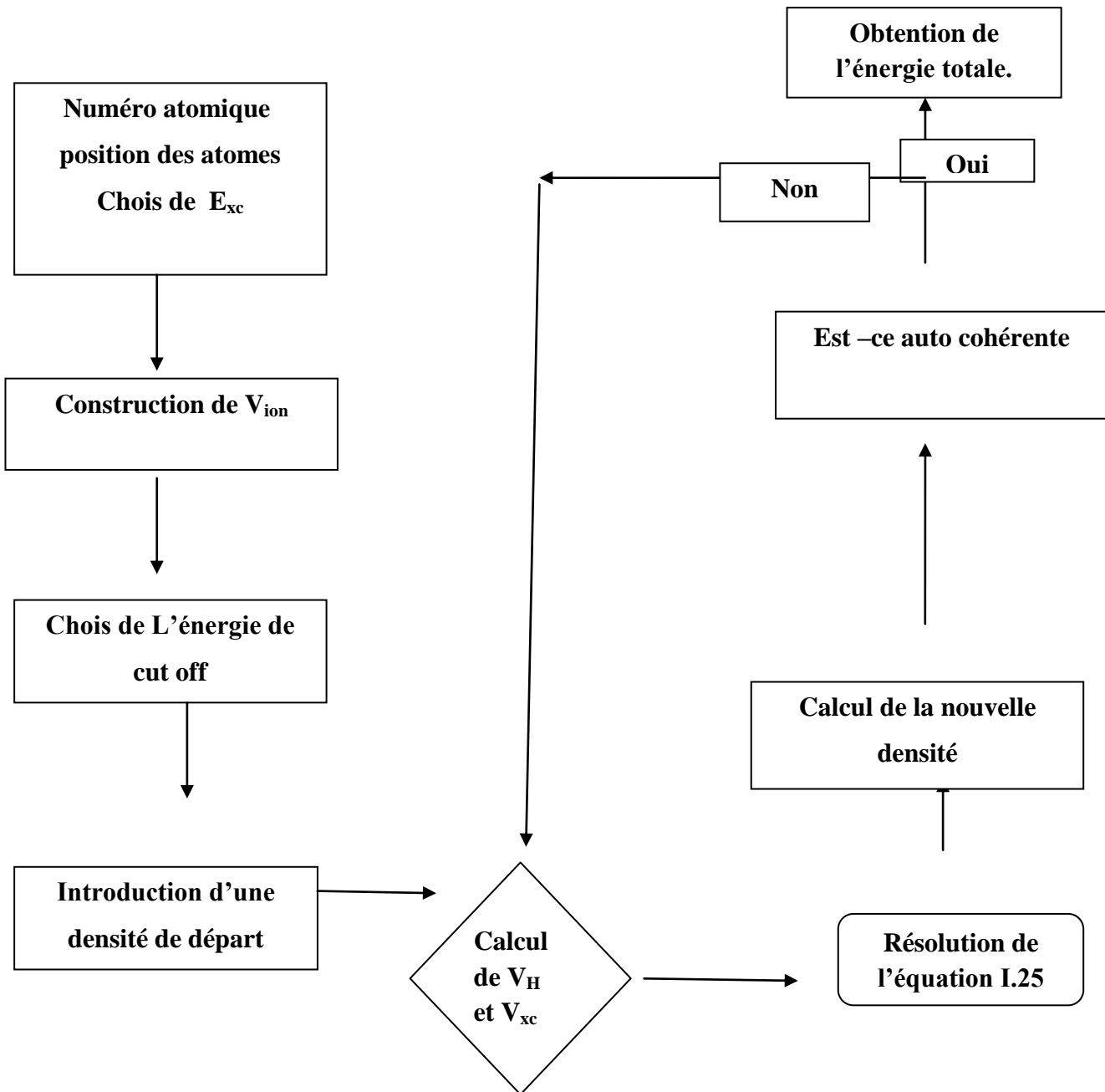


Fig. II. 2. Procédure de calcul de l'énergie totale par la méthode des ondes planes et du pseudo-potentiel (PP-PW).

I. Méthode de calcul

Les calculs ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) combinée avec la méthode de pseudo-potentiel en utilisant le code ABINIT [7]. Le pseudo-potentiel utilisé est celui que propose Trouiller Martins , où la norme est conservée et transférable. L'énergie d'échange et de corrélation utilisée a la forme proposée par Teter et Pade [8]. Les intégrations dans le réseau réciproque sont réalisées par la méthode de génération des points \mathbf{k} de Monkhorst et Pack [9] , la distribution électronique des atomes sont $\text{Ga } 3d^{10} 4s^2 4p^1$, $\text{As } 4s^2 4p^3$ et $\text{P } 3s^2 3p^3$

II. Convergence

Les testes de convergence sont réalisés en variant les deux paramètres essentielles tels que l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre de points k .

II. 1. Energie de coupure

L'énergie de coupure joue un rôle très important pour obtenir une bonne convergence. Ce paramètre fixe la taille de la base d'ondes planes utilisée dans les calculs. Le choix de ce paramètre est déterminant dans la computation.

II. 2. Nombre de points k

Le nombre de points k , réside dans l'intégration à travers toute la zone de Brillouin. On note que l'énergie totale est calculée avec une précision de 10^{-6} Ha . Ceci traduit que l'itération self-consistance est arrêtée quand les six derniers chiffres de l'énergie totale sont stabilisés.

II. 3. Convergence des alliages GaAs et GaP

La **Fig. III. 1** représente l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille cristalline pour les composés binaires *GaAs* et *GaP* respectivement à une valeur fixe de l'énergie critique $E_{cut} = 40 \text{ Ha}$. On observe quatre courbes qui correspondent à quatre valeurs distinctes du nombre de points spéciaux ($k = 2, 10, 28, 50$). On constate que les graphes dont le nombre de points k est $10, 28, 50$ sont pratiquement confondus, alors que la courbe obtenue avec un nombre de points $k = 2$ s'écarte nettement des autres. Ceci traduit qu'à partir d'un nombre de points spéciaux $k = 10$, on aura les mêmes valeurs

d'énergie pour un même volume de la maille. Par conséquent, le nombre de points $k = 10$ est suffisant pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale dans ces deux composés.

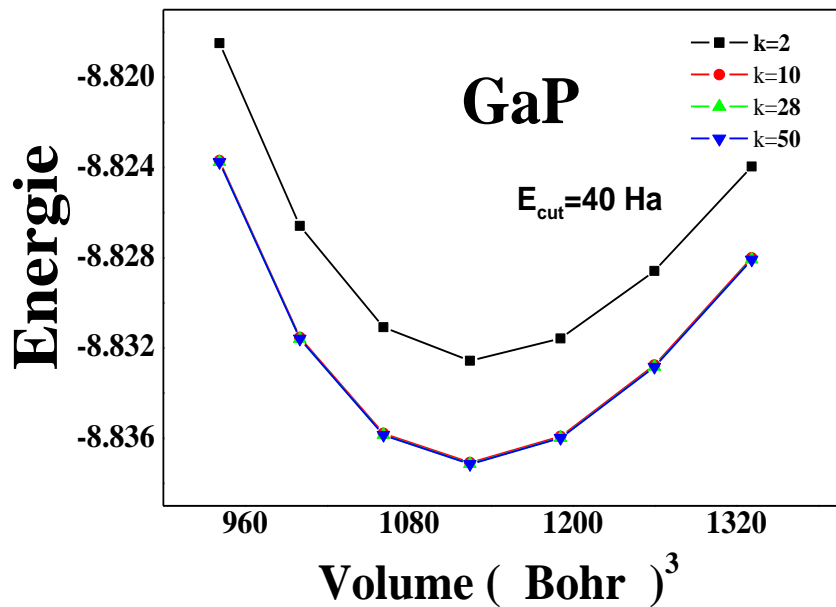
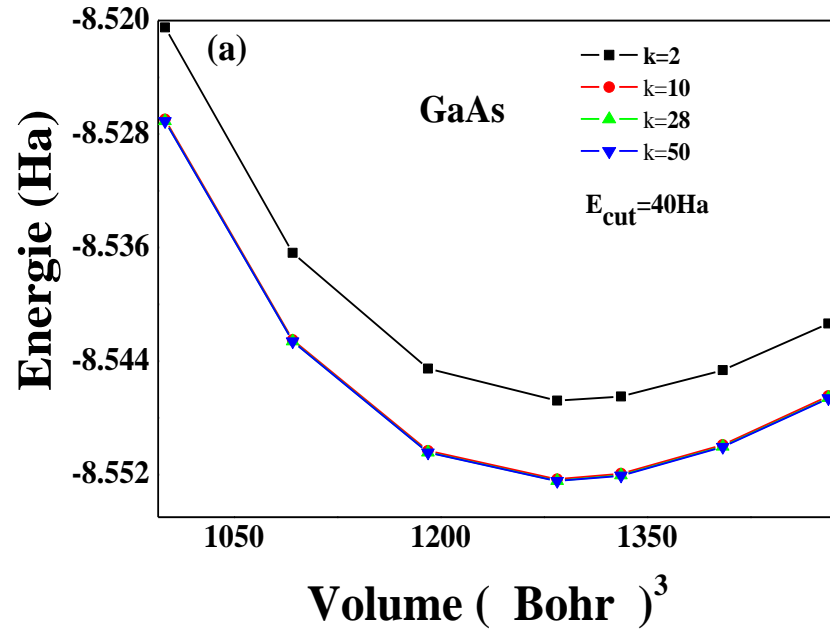


Fig. III. 1. Evolution de l'énergie totale de *GaAs* (a) et *GaP* (b) en fonction du volume de la maille cristalline.

La Fig. III. 2 représente les courbes d'énergie totale en fonction du volume de la maille cristalline pour une valeur fixe du nombre de points $k = 10$ et différentes valeurs de l'énergie critique $E_{cut} = 10, 30, 40, 60 Ha$. On signale que les courbes d'énergie totale se confondent à partir de la valeur de l'énergie critique $E_{cut} = 30 Ha$. Ceci traduit que l'énergie totale n'est plus affectée avec l'augmentation de l'énergie critique. Par conséquent, l'énergie critique $E_{cut} = 30 Ha$ est suffisante pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale des composés *GaAs* et *GaP*.

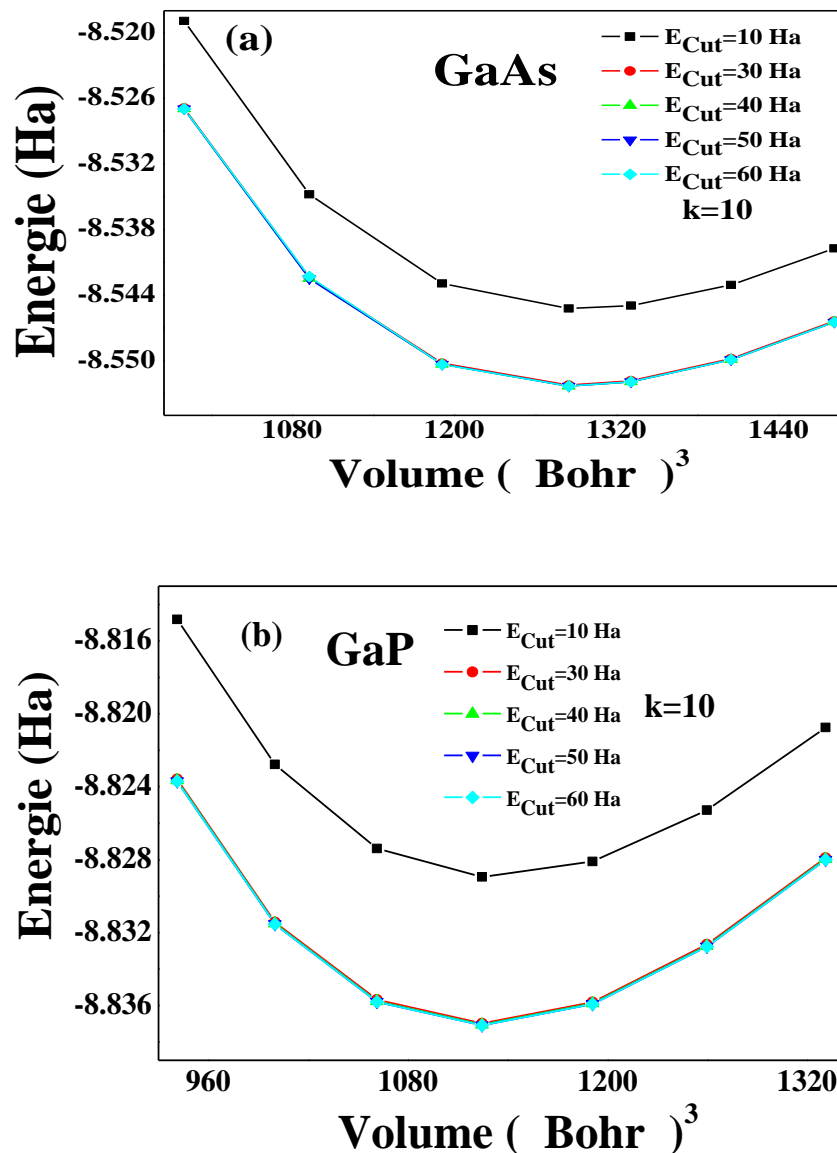


Fig. III. 2. Evolution de l'énergie totale de *GaAs* (a) et *GaP* (b) en fonction du volume de la maille cristalline.

III. Propriétés structurale

L'étude des propriétés structurales consiste à déterminer le système cristallin, la constante de la maille et le module de compressibilité du matériau, ainsi que sa dérivée première par rapport à la pression. La caractérisation structurale est très importante, du fait qu'elle sert à déterminer d'autres propriétés des matériaux. Lors de l'application de la méthode d'énergie totale à un solide ayant une structure cristalline donnée, on doit calculer les grandeurs à l'état statique. Parmi les paramètres structurales, on cite le système cristallin, la constante de la maille a , le module de compressibilité B et sa première dérivé par rapport à la pression B' .

III. 1. Système cristallin

Les propriétés structurales sont importantes pour comprendre les autres propriétés physiques d'un point de vu microscopique. Les semi-conducteurs binaires $GaAs$ et GaP et les alliages ternaires GaP_xAs_{1-x} où $x = 0.2, 0.4, 0.6$ et 0.8 adoptent la phase blende de zinc (B3) de groupe d'espace (F-43m). Cette structure est illustrée sur la **Fig. III. 3**. Ces structures sont définies de telle sorte que les positions de l'atome Ga est les sommets $(0, 0, 0)$, alors que les atomes As et P occupent la position $(1/4, 1/4, 1/4)$.

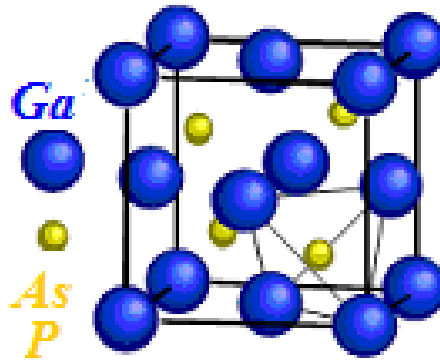


Fig. III. 3. Structure blende de Zinc des composés binaire $GaAs$ et GaP .

III. 2. Constante de la maille et module de compressibilité

La constante de la maille dans ces composés binaires et ternaires est étudiée aux conditions de température et de pression qui correspondent à l'équilibre thermodynamique. La constante de la maille a est déduite du volume qui correspond au minimum de l'énergie totale.

Le module de compressibilité et sa première dérivée sont obtenus en utilisant l'équation d'état de Murnaghan.

$$E(V) - E(V_0) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (III.1)$$

Le fit de cette courbe d'énergie totale en fonction du volume donne le module de compressibilité B et sa première dérivée B' .

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{4}{9a} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \quad (III.2)$$

où à $P = 0$, $B_0, B_0' = \partial B / \partial P, V_0$ et $E(V_0)$ sont respectivement le module de compressibilité, la dérivée de du module compressibilité par rapport à la pression, le volume et l'énergie à l'état d'équilibre ($P = 0$).

Un autre programme du package ABINIT donne directement l'optimisation de la constante de la maille en utilisant la technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [11].

III. 2. 1. Semi-conducteur binaires $GaAs$ et GaP

On représente dans le **Tableau III 1** la constante de la maille des composés binaires $GaAs$ et GaP en fonction de la concentration x du phosphore à l'état d'équilibre en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Tableau III. 1. La constante de la maille de l'alliage $GaP_x As_{1-x}$ en fonction de la concentration x du phosphore à l'état d'équilibre.

Composé	Constante de la maille (Å)		
	Notre calcul	Expérimentale	Littérature
$GaAs$	5.75	5.649 [12], 5.64 [13]	5.666 [10], 5.508 [10]
$GaP_{0.2}As_{0.8}$	5.703		
$GaP_{0.4}As_{0.6}$	5.655		
$GaP_{0.6}As_{0.4}$	5.605		
$GaP_{0.8}As_{0.2}$	5.553		
GaP	5.501	5.451 [14], 5.45 [15]	5.516 [16]

On constate que ces composés parents de l'alliage GaP_xAs_{1-x} sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [12-15]. L'erreur relative commise sur la constante de la maille pour les composés $GaAs$ et GaP est respectivement 1.7% et 0.9%. Les valeurs calculées de la constante de la maille agrément avec celles trouvées dans la littérature par d'autres calculs [10-16], où l'erreur est 1.4% et 0.2% pour $GaAs$ et GaP respectivement.

Le module de compressibilité des composés binaires et ternaires obtenu en fittant la courbe d'énergie en fonction du volume sont mentionnés dans le **Tableau III 2**. Les faibles valeurs reportées montrent que cet alliage est rigide. Le module de compressibilité des composés binaires $GaAs$ et GaP s'accorde avec les valeurs expérimentales [12, 17] et théoriques [13, 13]. On note que la constante de la maille est inversement proportionnelle au module de compressibilité. On signale que la constante de la maille et le module de compressibilité pour des concentration $x = 0.2, 0.4, 0.6$ et 0.8 sont prédiction.

Tableau III 2. Module de compressibilité de l'alliage GaP_xAs_{1-x} en fonction de la concentration x du phosphore à l'état d'équilibre.

Composé	Module de compressibilité (GPa)		
	Notre calcul	Expérimentale	Littérature
$GaAs$	57.80	78.66 [12]	69.6 [13]
$GaP_{0.2}As_{0.8}$	60.43		
$GaP_{0.4}As_{0.6}$	63.14		
$GaP_{0.6}As_{0.4}$	66.60		
$GaP_{0.8}As_{0.2}$	72.75		
GaP	80.50	88.166 [17]	88.16[16]

III. 2. Semi-conducteur binaires GaP_xAs_{1-x}

On visualise l'évolution de la constante de la maille de l'alliage GaP_xAs_{1-x} en fonction de la concentration x du phosphore sur la **Fig. III. 4**. On reporte d'une part le graphe que donne le fit quadratique de nos résultats de la constante de la maille en fonction la composition du phosphore. D'autre part, on trace la ligne droite qui relie les deux valeurs extrêmes de la concentration ($x = 0$) et ($x = 1$).

On signale que pour les concentrations ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ et 0.8), il n'y a aucune valeur expérimentale ou théorique, donc notre calcul est prédiction. On constate une faible déviation

entre le graphe qui représente notre calcul, où on utilise l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) et celui que donne la lois de Vigard (courbe *VCA*).

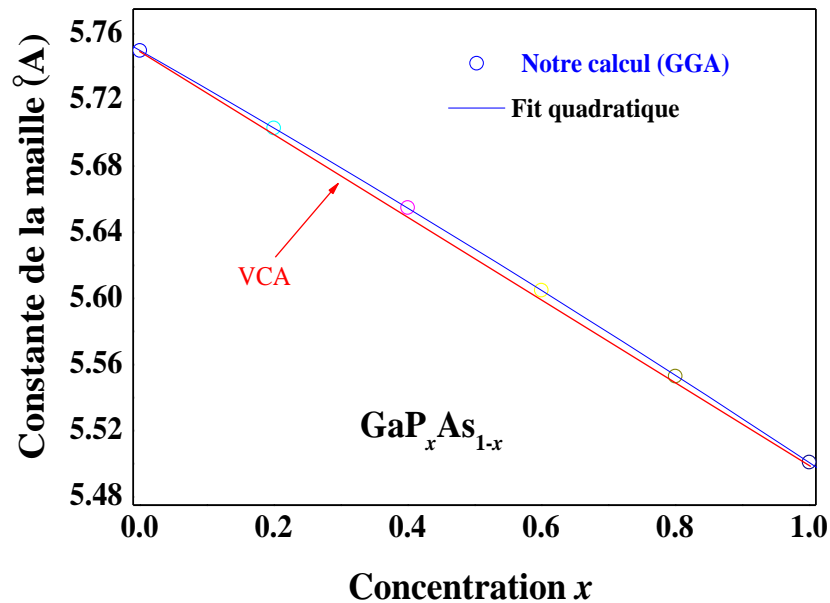


Fig. III. 4. Variation de la constante de la maille de l'alliage GaP_xAs_{1-x} en fonction de la concentration x du phosphore.

La relation mathématique qui relie la constante de la maille de l'alliage GaP_xAs_{1-x} à la concentration x du phosphore est donnée par l'expression suivante:

$$a = 5.744 - 0.226x - 0.016x^2 \quad (III.3)$$

On remarque que le terme du second ordre est très faible, donc cette relation s'approche de la linéarité. Le fait que les deux graphes sont pratiquement confondus, ceci traduit que lors de la réalisation de notre calcul on a pris en considération l'effet de distordre qui existe réellement dans cet alliage.

IV. Propriétés élastiques

La théorie de l'élasticité traite le comportement des matériaux ayant la propriété de reprendre leurs formes et leurs dimensions quand les forces qui produisent les déformations sont supprimées. En effet, l'application d'une contrainte sur un matériau influe sur ses propriétés physiques. Le calcul de la réponse élastique d'un système aux perturbations des contraintes appliquées nous permet de calculer la dérivée seconde de l'énergie totale, en présence de ces perturbations, puis en déduire les constantes élastiques.

IV. 1. Constantes élastiques

Une étude des constantes élastiques a été envisagée pour les composés binaires $GaAs$, GaP et GaP_xAs_{1-x} ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) de structure blende de zinc comme le montre le **Tableau III.3**. On constate que l'approximation du gradient généralisé sous estime les constantes élastiques [17-18]. Les résultats relatifs aux cas limites sont raisonnablement en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [19-20]. Ce résultat est considéré comme support pour les résultats relatifs aux concentrations $x = 0.2, 0.4, 0.6$ et 0.8 . On remarque une variation des constantes élastiques proche de la linéarité en fonction de la concentration du phosphore.

IV.1.1 Stabilité élastiques

Dans une structure cubique, la stabilité élastique est assurée par les relations qui relient les constantes élastiques et le module de compression [21]:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad \text{et} \quad C_{12} < B < C_{11} \quad (III.4)$$

Pour les valeurs des constantes élastiques et du module de compression calculés à l'équilibre thermodynamique de pression et de température, ces relations sont vérifiées sur tout le domaine de concentration (0-1) du phosphore. Ces critères de stabilité indiquent que l'alliage GaP_xAs_{1-x} est élastiquement stable.

Tableau III. 3. Les constantes élastiques de l'alliage GaP_xAs_{1-x} en fonction de la concentration x du phosphore à l'état d'équilibre.

Composé	Constantes élastiques (GPa)									
	GaAs			GaP _{0.2} As _{0.8}	GaP _{0.4} As _{0.6}	GaP _{0.6} As _{0.4}	GaP _{0.8} As _{0.2}	GaP		
	Notre	Exp	Autre					Notre	Exp	Autre
C₁₁	97.65	122[18]	123[19]	102.78	105.02	113.67	119.56	124.52	140.5[17]	140.5[20]
C₁₂	38.94	57[18]	49[19]	37.79	45.29	47.79	50.53	53.04	62 [17]	62.03[20]
C₄₄	50.03	60[18]	64[19]	50.40	55.38	58.23	61.13	63.48	70.3 [17]	70.33[20]
B	58.1			59.45	65.20	69.75	73.54	76.86		

Les valeurs de la compressibilité calculées à partir des constantes élastiques $B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$ sont pratiquement les mêmes avec celles obtenues par le fit. Ceci traduit la réhabilité de notre calcul.

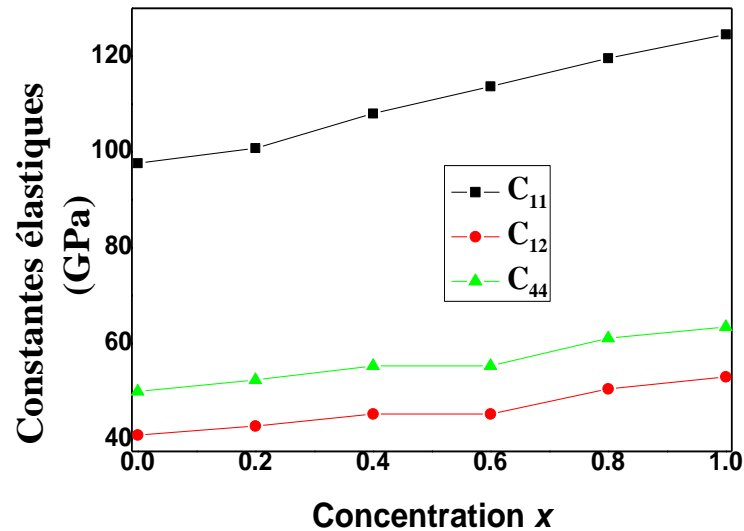


Fig. III. 5. Variation des constantes élastiques de l'alliage GaP_xAs_{1-x} en fonction de la concentration x du phosphore.

V. Propriétés électroniques

La connaissance de la structure de bandes d'un semi-conducteur est essentielle pour l'étude des transitions optiques et les photoémissions ainsi la réalisation des dispositifs en optoélectronique. Cette structure s'obtient en prenant l'énergie d'une particule comme fonction du vecteur d'onde k dans une direction cristallographique remarquable du réseau réciproque comme le montre la **Fig. III. 6**. Ce diagramme définit spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence. Ces extrema représentent dans un semi-conducteur à l'équilibre des domaines énergétiques où la densité de porteurs type p pour la bande de valence et type n pour la bande de conduction sont importantes. La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur.

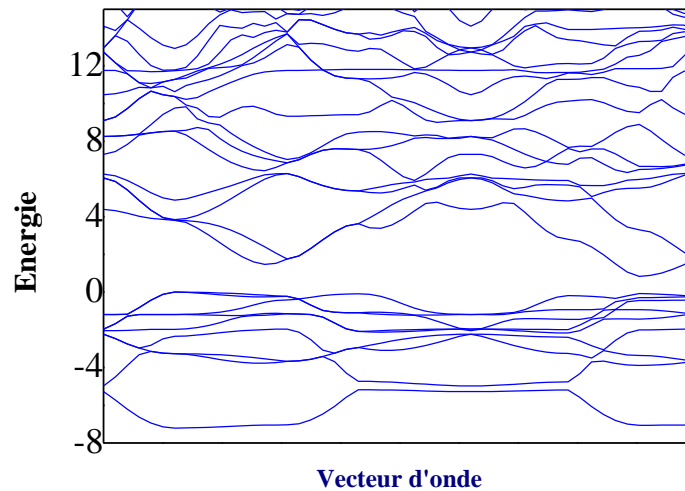


Figure III. 6. Schéma d' une structure de bandes.

V. 1. Bandes d'énergie

Le comportement des électrons dans un réseau cristallin périodique diffère de celui des électrons d'un atome isolé, ayant des niveaux d'énergie permis bien définis [22]. Dans les éléments de faible distance interatomique, la présence d'atomes voisins génère une interférence entre les niveaux permis de chaque atome. Cette interférence entraîne des états quasi continus très proches appelés bandes d'énergie comme le montre la **Fig. III. 6**. Les électrons dans les matériaux sont localisés dans des bandes d'énergie séparées par des domaines d'énergie où l'on ne peut trouver aucune orbitale ondulatoire d'électrons appelés bandes interdites ou trous d'énergie. La plus haute bande permise occupée et complètement remplie est la bande de valence, celle la plus basse permise et vide est la bande de conduction.

V. 2. Gap direct et indirect

Le gap est direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à valeur voisine du vecteur d'onde k sur le diagramme énergétique au centre de la zone de Brillouin. Le schéma descriptif du gap direct est illustré sur la **Fig. III. 7 (a)**. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace. Dans les applications en émission de lumière, on privilégie les matériaux à gap direct. En effet, les extrema de bandes étant situés à des valeurs de k semblables, par conséquent, la probabilité de recombinaison radiative des porteurs est importante.

Le gap est indirect lorsque le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde k . Le schéma descriptif du

gap direct est illustré sur la **Fig. III. 7 (b)**. La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement lumineux. Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, un électron du haut de la bande de valence qui acquière une énergie E_g passe dans la bande de conduction sans changer de vecteur d'onde. Ce qui n'est pas le cas dans un semi-conducteur à gap indirect.

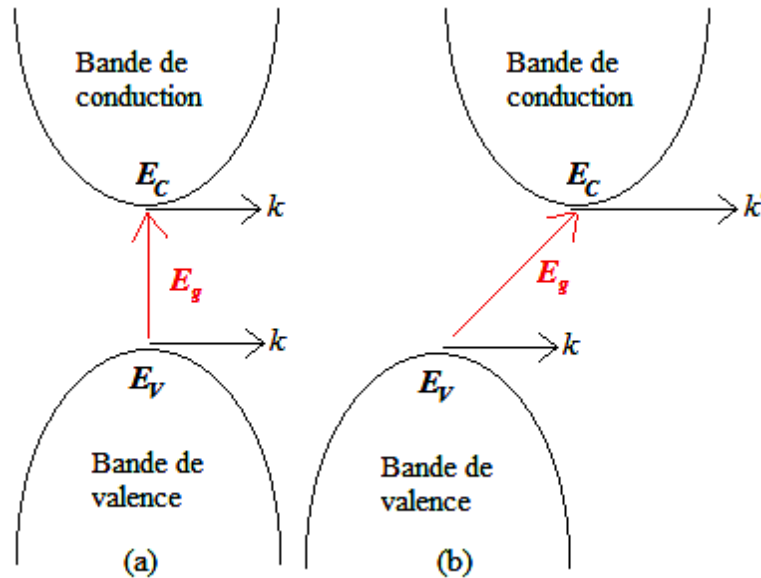
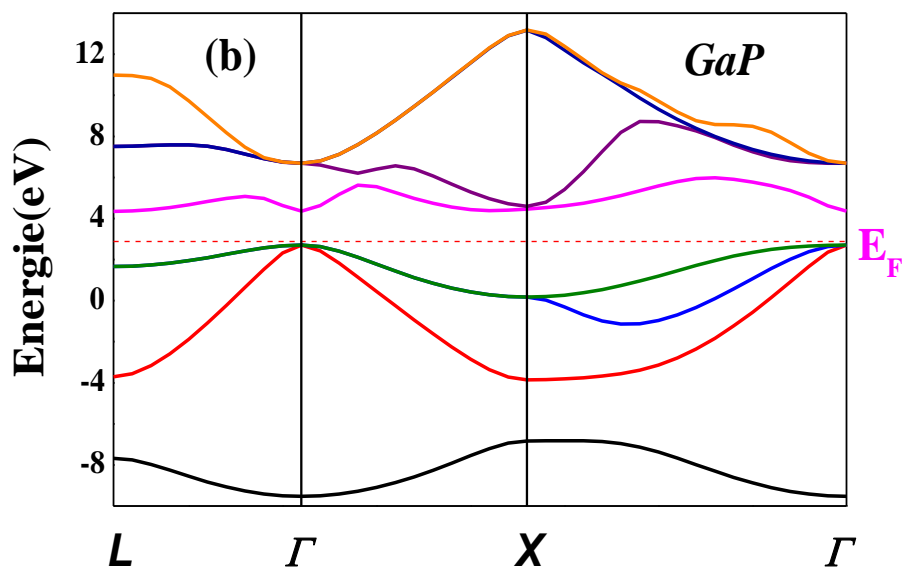
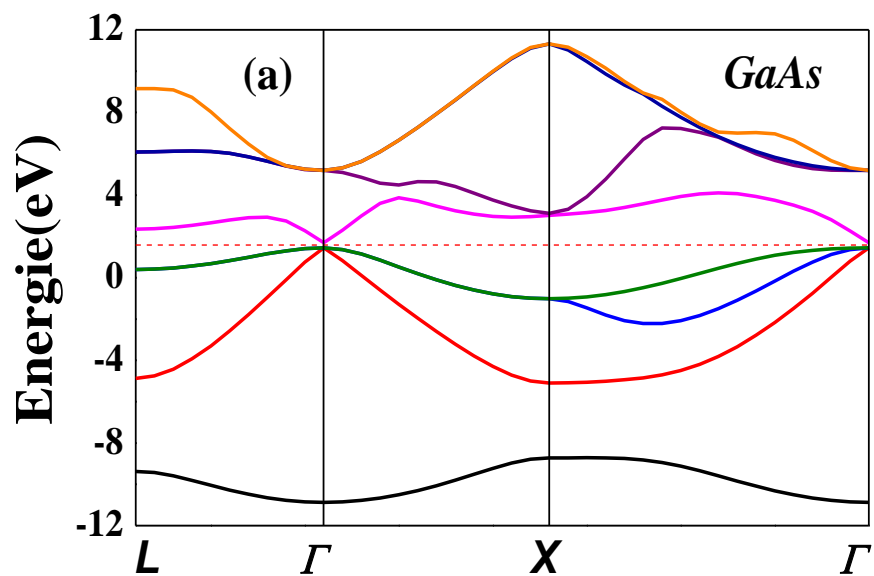


Fig. III. 7. Schéma descriptif du gap direct (a) et indirect (b).

V. 3. Structure de bandes des composés binaires

La structure de bandes des composés binaires $GaAs$, GaP et $GaP_{0.4}As_{0.6}$ de structure blende de zinc dans l'approche GGA le long des directions de haute symétrie L , Γ et X dans la zone de Brillouin, est illustrée sur la **Fig. III.8**. Ces composés semi-conducteurs montrent un gap direct $\Gamma-\Gamma$. Les valeurs calculées pour ces alliages sont en bon accord avec celles trouvées dans la littérature [23]. On signale que l'approximation du gradient généralisé sous-estime le gap [24-27]. Les spectres de dispersion énergétiques de ces composés sont similaires. La largeur de la bande de valence supérieure de ces composés augmente suivant les séquences $GaP \rightarrow GaP_{0.4}As_{0.6} \rightarrow GaAs$. Les gaps $\Gamma-X$ et $\Gamma-L$ du composé binaire $GaAs$ s'accordent avec les valeurs trouvées dans la littérature [28].



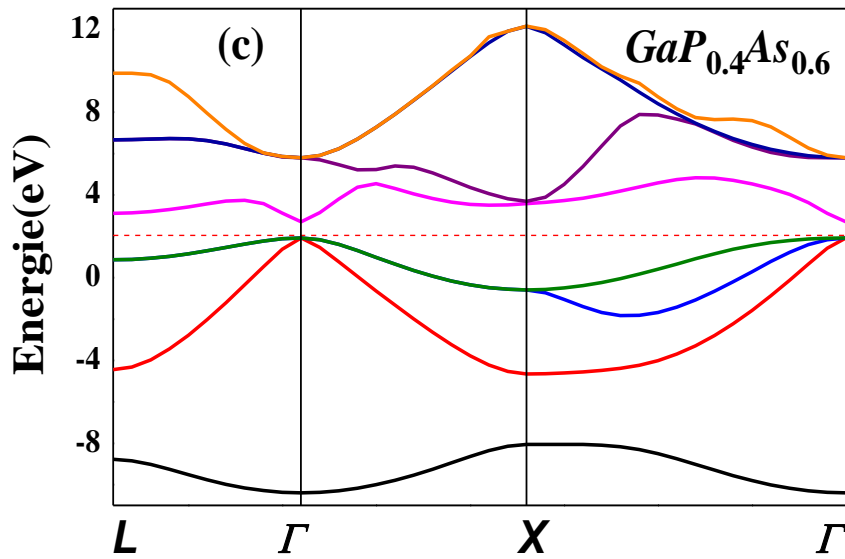


Fig. III. 8. Structure de bandes des composés binaires $GaAs$ (a), GaP (b) et $GaP_{0.4}As_{0.6}$ (c).

V. 4. Gaps entre directions de haute symétrie

Les différents gaps le long des directions de haute symétrie L , Γ et X dans la zone de Brillouin en fonction de la concentration x sont montrés dans le **Tableau III. 4**, et illustrés sur la **Fig. III. 8**. On constate que le gap est direct $\Gamma - \Gamma$, excepté pour une concentration $x = 1$, il devient $\Gamma - L$. Ces gaps augmentent linéairement avec l'augmentation de la concentration x du phosphore. Les différents gaps direct et indirect le long des directions de haute symétrie sont représentés sur les **Fig. III. 9-10**.

Tableau III. 4. Les différents gaps le long des directions de haute symétrie L , Γ et X dans la zone de Brillouin en fonction de la concentration x .

Energie	GaAs			GaP _{0.2} As _{0.8}	GaP _{0.4} As _{0.6}	GaP _{0.6} As _{0.4}	GaP _{0.8} As _{0.2}	GaP	
	Notre	Exp	Autre					Notre	Exp
$E_{\Gamma v-\Gamma c}$	0.245	1.42[24]	0.33 ^e	0.508	0.776	1.067	1.354	1.641	2.88[25]
E_{Xv-Xc}	4.033			4.100	4.162	4.220	4.263	4.278	
E_{Lv-Lc}	1.955			2.104	2.251	2.408	2.555	2.687	
$E_{\Gamma v-Xc}$	1.569	1.95[24]	1.34[28]	1.614	1.657	1.689	1.714	1.740	2.35 [25]
$E_{\Gamma v-Lc}$	0.908	1.73[27]	1.00[28]	1.051	1.195	1.345	1.490	1.635	2.74[[26]

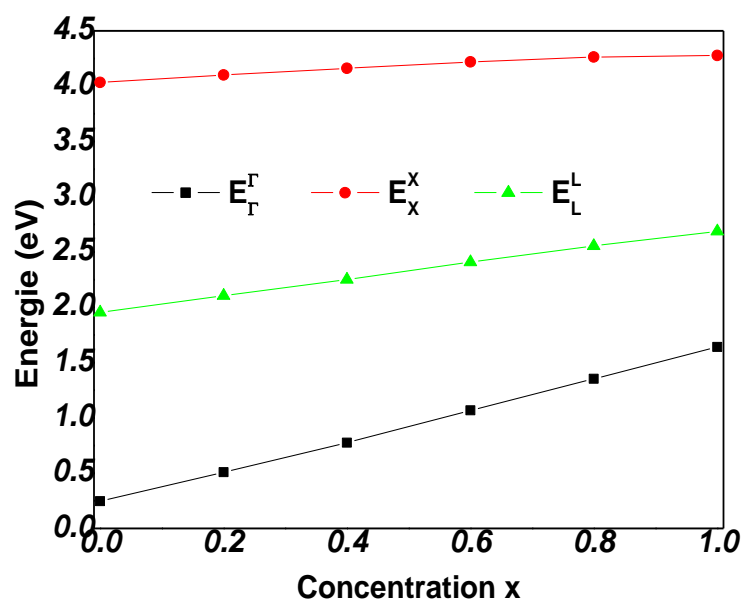


Fig. III. 9. Gap direct de l'alliage GaP_xAs_{1-x} en fonction de la concentration x du phosphore.

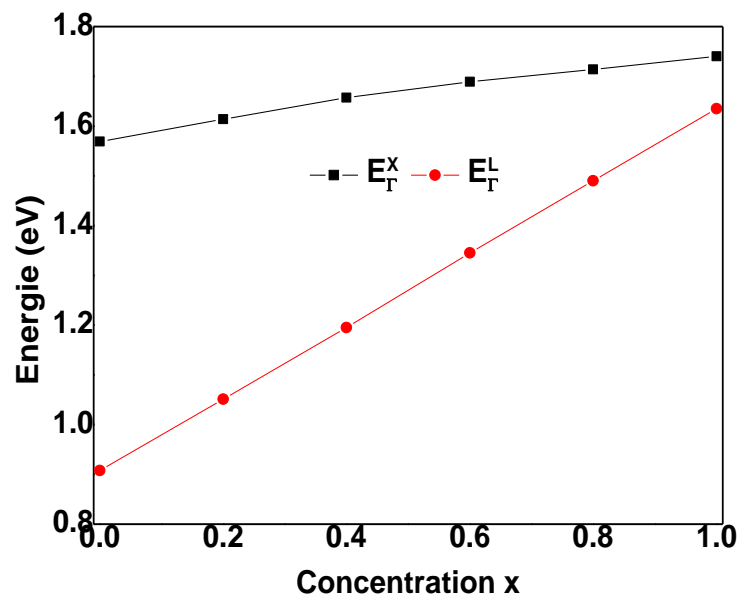
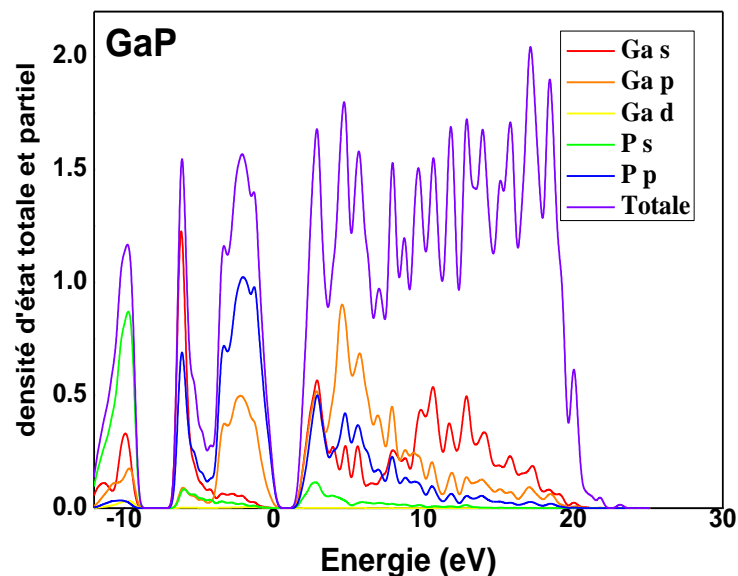
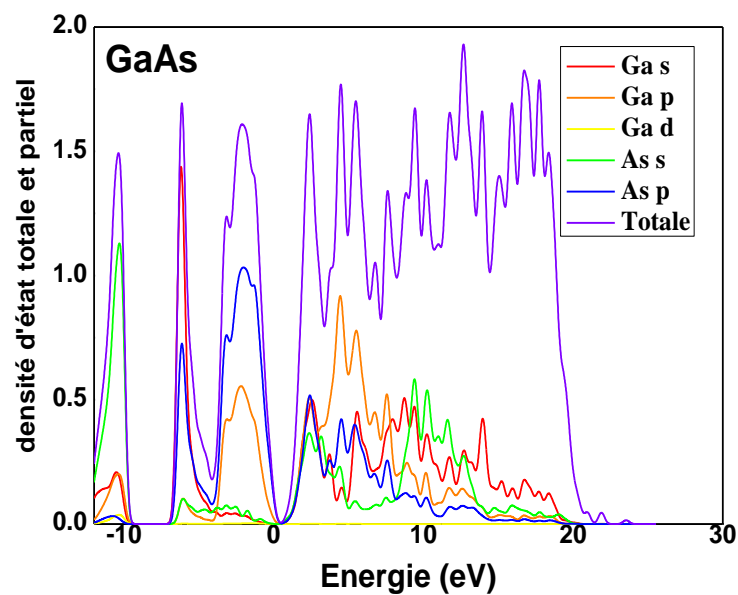


Fig. III. 10. Gap indirect de l'alliage GaP_xAs_{1-x} en fonction de la concentration x du phosphore.

V.5. Densité électronique

L'examen de la densité d'état électronique partielle et totale des composés binaires GaAs, GaP et $\text{GaP}_{0.4}\text{As}_{0.6}$ montrée sur la **Fig. III. 11** révèle que la bande de valence supérieure est consistée de (As: p, P: p, P: p) et Ga: p pour GaAs, GaP et $\text{GaP}_{0.4}\text{As}_{0.6}$. On constate qu'il existe trois bandes de valence dans l'intervalle énergétique entre -12 eV et le niveau de Fermi (E_F). On note une large bande conduction dans l'intervalle 0-20 eV. Les transitions électroniques se font à partir des sites (Ga: p, Ga: s), P: p, As : p de la bande de valence pour les binaires, alors que tous ces sites contribuent dans l'alliage ternaire $\text{GaP}_{0.4}\text{As}_{0.6}$.



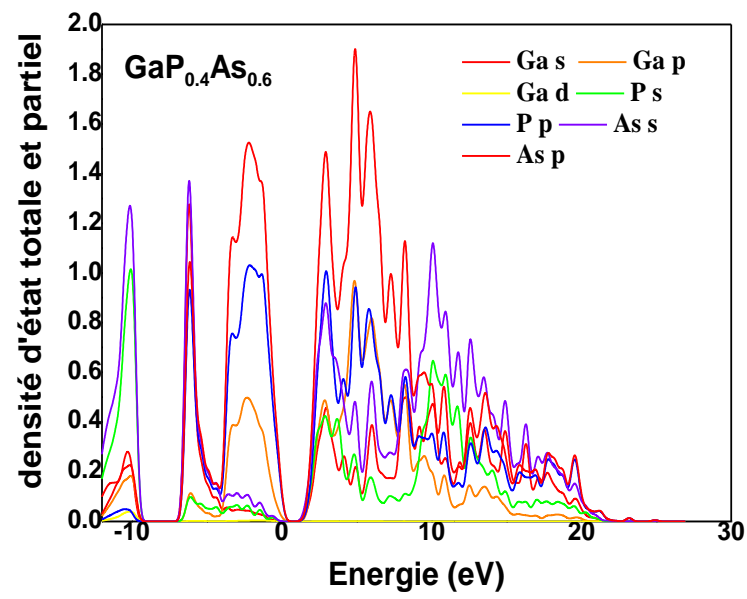


Fig. III. 11. Densité d'état électronique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, on a étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques du semi-conducteur GaP_xAs_{1-x} de structure blende de zinc. Cette investigation a été traitée en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle dans les approximations du gradient généralisé (GGA) et dans l'approche du cristal virtuel (VCA). Nous avons montré l'effet de la concentration de P sur le paramètre de maille, les constantes élastiques et le gap d'énergie. Une déviation de la linéarité a été observée dans la variation des paramètres cités en fonction de la composition pour le semi-conducteur étudié. Les paramètres physiques étudiés du semi-conducteur GaP_xAs_{1-x} où $x = 0.2, 0.4, 0.6$ et 0.8 sont prédictions. On a observé que le paramètre de maille (le module de compression) du semi-conducteur blende de zinc GaP_xAs_{1-x} dans l'approche GGA diminue (augmente) avec l'augmentation de la fraction x de P. Toutes les constantes élastiques du semi-conducteur GaP_xAs_{1-x} augmentent avec l'augmentation de la composition x de P. Les différents gaps d'énergie entre les points de haute symétrie augmentent avec l'augmentation de la concentration. Les constantes élastiques montrent que le semi-conducteur GaP_xAs_{1-x} est élastiquement stables à l'équilibre thermodynamique de pression et de température.

On remarque de transitions électroniques des sites (Ga: p, Ga: s), P: p, As : p de la bande de valence pour les binaires, alors que tous ces sites contribuent dans l'alliage ternaire $GaP_{0.4}As_{0.6}$.

Enfin, en se basant sur la validité des valeurs obtenues par simulation des différentes propriétés des semi-conducteurs binaires parents, la majorité de nos résultats sont prédictifs.

Références

Références

- [1] Charles Kittel (trad. Nathalie Bardou, Évelyne Kolb), "Physique de l'état solide", Dunod, (1998).
- [2] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, "Physique des solides", EDP Sciences, (2002).
- [3] P. A. M. Dirac, "Quantum Mechanics of Many-Electron Systems", Proc. Roy. Soc. (London) 123, (1929) 714.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", Phys. Rev. A 140, (1965) 1133.
- [6] Ramzi Ben Chamekh, "Fonctions d'onde locales dans le formalisme des liaisons fortes", Thèse de doctorat de l'université Paris VI (2012).
- [7] <https://www.abinit.org/>
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [9] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [10] F. El Haj Hassan, A. V. Postnikov, O. Pagès, Structural, electronic, optical and thermal properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ quaternary alloys: First principles study, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 504, 2010, pp. 559-565.
- [11] B. G. Pfrommer, M. Côté, S. G. Louie, M. L. Cohen, "Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method", J. Comp. Phys. 131 (1997) 233.
- [12] Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds, edited by K. H. Hellwege and O. Madelung, Landolt Bornstein, New Series, Group III, Vol. 17, Pt. a SpringerVerlag, Berlin, 1982.
- [13] K. H. Hellwege, O. Madelung, Landolt-Bornstein, Semiconductors Physics of Group IV Elements and III-V Alloys, New Series, Group III, 1982.
- [14] Handbook Series on Semiconductor Parameters, edited by M. Levinstein, S. Rumyantsev, and M. Shur ~World Scientific, Singapore, 1996!, Vols. 1 and 2.
- [15] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [16] A. Bouhemadou a,*, R. Khenata b,*, M. Kharoubi a, T. Seddik b, Ali H. Reshak c, Y. Al-Douri Computational Materials Science 45 (2009) 474-479.
- [17] Landolt-borstein, semiconductors: physics of group IV Elements and III-V compounds, vol. III/17a, springer- verlag, berlin, 1992.

Références

- [18] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds.), LandoltBörnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 17, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
- [19] N. Chimot, J. Even, H. Folliot, S. Loualiche Physica B 364 (2005) 263–272.
- [20] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815
- [21] G.V. Sin'ko, N.A. Smirnov, "Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp Al crystals under pressure", J. Phys., Condens. Matter 14 (2002) 6989.
- [22] Charles Kittel (trad. Nathalie Bardou, Évelyne Kolb), "Physique de l'état solide", Dunod, (1998).
- [23] Mohamed Issam Ziane, Zouaoui Bensaad, Tarik Ouahrani, Boutaleb Labdelli, Hamza BenNacer, Hamza Abid, Materials science in semiconductors Processing Volume 16, Issue 4, August 2013, Pages 1138-1147.
- [24] S. Adachi, J. Appl. Phys. 53 (1982) 8775.
- [25] D.M. Roessler, D.E. Swets, J. Appl. Phys. 49 (1978) 804.
- [26] A.C. Carter, P.J. Dean, M.S. Skolnick, R.A. Stadling, J. Phys. C10 (1977) 5111.
- [27] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869.
- [28] S. Saib, N. Bouarissa, Solid-State Electronics 50 (2006) 763–768.

Résumé

Une investigation a été traitée en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle dans les approximations du gradient généralisé (GGA) et dans l'approche du cristal virtuel (VCA). Cette étude concerne les propriétés structurales, élastiques et électroniques dans le semi-conducteur GaP_xAs_{1-x} qui fait l'objet de ce travail. Une déviation de la linéarité a été observée dans l'évolution de la constante de la maille en fonction de la concentration x . Le semi-conducteur GaP_xAs_{1-x} montre un gap direct. Les constantes élastiques et le module de compression montrent que le semi-conducteur GaP_xAs_{1-x} est élastiquement stable.

Abstract

An investigation was treated by using the theory of the functional density in the approximations of the generalized gradient (GGA) and in the approach of the virtual crystal (VCA). This study concerns the structural, elastic and electronic properties in the semiconductor which is the object of this work. A deviation of the linearity was observed in the variation of the lattice constant quoted according to the composition for this semiconductor. The semiconductor GaP_xAs_{1-x} show a direct band gap. The elastic constants and the compression module show that the semiconductor is elastically stable.

ملخص

عولجت هذه الدراسة باستعمال نظرية تابع الكثافة في اطار التقريبية العامة للتدرج. ان دراسة الخواص البنوية و المرونية و الالكترونية هي الهدف من هذا العمل لشبه الناقل المدروس. تظهر الانحرافات الخطية في وسيط البلورة بدلالة التركيز. ويظهر اشباه الموصلات الكترونية فجوة مباشرة. ان ثوابت المرونة و وحدة الضغط لشبه الموصل تبدو مطاطيا مستقرة.