



N° d'ordre : .....

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et**  
**de la Recherche Scientifique**

**Université Mohamed Boudiaf - M'sila**

**Faculté des Sciences**

**Département de Physique**

**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER**

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Physique Appliquée : Physique des matériaux intelligents**

Par

**Haroud Amel**

**THEME**

---

**Etude par les méthodes du premier principe des**  
**Propriétés structurales, électroniques et optiques des**  
**composés binaires GaAs, InAs**

---

Soutenue le : 04/6/2016

Devant le jury composé de :

Salima.Saib	Pr. Univ. de M'sila	Président
Miloud Ibrir	MCA Univ. de M'sila	Rapporteur
Moufdi hadjab	AR U.D.C.M.A, Sétif	Co.Rapporteur
Nadir <i>bouarissa</i>	Pr. Univ. de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2016

# ***DÉDICACE***

*Je dédie ce travail :*

*A ma mère et mon père*

*A mes soeurs et A mes frères*

*A toute famille haroud*

*A mes chers parents*

*A ceux que j'aime*

# **Remerciements**

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

*Je tiens à remercier ALLAH qui m'a donné la force de faire ce modeste travail. Je suis très heureuse de témoigner de ma profonde estime à mon encadreur Monsieur M.ibrir.et M.hadjab co.encadrer , je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et d'avoir proposer et diriger ce travail. Il a été très disponible malgré ses charges, il a toujours pris le temps de répondre très clairement à mes questions. Qu'il trouve ici toute ma gratitude.*

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

*Je remercie chaleureusement Monsieur S.saib d'avoir accepté de présider le jury et de m'en honorer de sa présence.*

*Je tiens à exprimer toutes mes respects a mes parent et mes sœurs et mon frère qui m'ont toujours encouragé.*

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

*Je ne saurais aussi oublier de citer mes amis et mes collègues, ainsi que tous ceux qui ont participé de loin ou de près pour l'élaboration de ce mémoire.*

---

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité</b>	
I.1. Introduction .....	2
I.2. Principe du calcul .....	2
I.3. Equation de Schrödinger .....	3
I.4. Approximation de Born Oppenheimer .....	4
I.5. Approche de Hartree-Fock .....	5
I.6. L'approche de thomas-fermi .....	6
I.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité .....	7
I.7.1. Fondement théorique .....	7
I.7.2. Equations de Kohn et Sham .....	9
I.7.3. Approximation de la densité locale (LDA) .....	10
I.7.4. la méthode de mBj .....	12
I.8. Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule .....	13
I.9. La procédure de calcul dans la DFT .....	14
I.10. Méthode des ondes planes augment linéarisées .....	14
I.10.1. Introduction.....	14
I.10.2. La base [L] APW.....	15
I.11. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO).....	19
I.12. La méthode APW+lo.....	20
I.13. La base mixte LAPW/APW+lo.....	21
I.14. La méthode FP-LAPW.....	22
I.15. Wien2k.....	23
Référence.....	25

---

**Chapitre II : semi-conducteurs**

II.1. Introduction .....	27
II.2. Définition d'un semi-conducteur III V .....	27
II.3. Définition des semi-conducteurs binaires .....	27
II.4. Différents types de Semi-conducteurs .....	28
II.4.1. Semi-conducteur intrinsèque .....	28
II.4.2. Semi-conducteur extrinsèque .....	28
II.4.2.a. Type n .....	28
II.4.2.b. Type p .....	29
II.5. Structure cristalline des semi-conducteurs III-V .....	29
II.6. La notion de bandes d'énergie dans un semi-conducteur .....	29
II.7. Propriétés Electroniques .....	30
II.7.1. Gap direct et gap indirect .....	30
II.7.2. Structure de bandes .....	32
II.8. Les propriétés optiques des semi-conducteurs .....	32
II.8.1. La réflexion des ondes planes .....	33
II.8.2. La permittivité électrique .....	33
Référence.....	36

**Chapitre III : Résultats et discussions**

III.1. Introduction.....	38
III.2. Détails de calcul .....	38
III.3. Propriétés structurale .....	38
III.4. Structure de bandes .....	40
III.5. Propriétés optiques .....	41
III.5.1 La Fonction Diélectrique .....	41

III.5.2 la réflectivité .....	45
III.5.3.La coefficient d'absorption .....	46
III.5.4. Coefficient d'extinction .....	47
III.6.conclusion .....	48
Référence.....	49
<b>Conclusion général .....</b>	<b>49</b>

A decorative border resembling a scroll, with a thick black outline and a lighter grey shadow. The corners are rounded and feature scroll-like flourishes. The text is centered within this frame.

# *Introduction générale*

## Introduction Générale

Ce travail tente de présenter les deux grandes théories, la fonctionnelle de la densité et la méthode de calcul FP-LAPW, sur lesquelles reposent les calculs théoriques actuels en physique de la matière condensée, tout en s'intéressant à une nouvelle fonctionnelle récemment mise au point par Tran et Blaha. 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 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 pointe. De plus, la possibilité de réaliser des alliages binaires, ternaires ou encore quaternaires à partir des composés III-V a permis l'essor d'une multitude de choix pour réaliser de nouveaux dispositifs optoélectroniques pouvant couvrir une gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet avec des paramètres de maille assez variés.

Dans ce mémoire ; Nous allons consacrer à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs III-V binaires de GaAs et InAs.

Dans le premier chapitre nous présenterons un aperçu de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui est à la base des méthodes modernes de calculs de structures électroniques. Les différentes approximations associées à cette théorie seront exposées à savoir : L'approximation de la densité locale LDA et la méthode de mBJ-LDA et étude plus au moins détaillée de la méthode de calcul FP-LAPW est présentée.

Dans le deuxième chapitre, nous tenterons d'exposer quelques notions fondamentales sur la physique des semi-conducteurs et nous essayerons de donner quelques généralités sur les propriétés physiques des semi-conducteurs, notamment, les propriétés structurales et optiques des matériaux semi-conducteurs III-V.

Enfin, nous exposons dans le troisième chapitre nos résultats et les discussions relatives de ce travail.

Finalement nous terminerons par une conclusion générale.

# *Chapitre I:*

*La théorie de la fonctionnelle de la  
densité (DFT)*

**I.1.Introduction**

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab-initia qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimique des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de **Schrödinger**. La résolution de cette dernière équation reste très difficile. Ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maitresse plus facile.

**I.2. Principe des calcule**

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 [1]. 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, Composè de noyaux atomique (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin  $\sigma_i$  positionnés à  $\{ \vec{R}_I ; I = 1, \dots, N_n \}$  et à  $\vec{r} = \{ (\vec{r}_i, \sigma_i) ; i=1, \dots, N_e \}$  respectivement

$$\hat{H} \Psi (\vec{R}, \vec{r}) = E \Psi (\vec{R}, \vec{r}) \tag{I.1}$$

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 5 entre eux

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

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 informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations Adaptés.

**I.3. Equation de Schrödinger**

Au 17<sup>ème</sup> siècle, **Isaac newton** formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. La mécanique classique du 20<sup>ème</sup>, 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 comportement est régi 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 :

$$H\Psi = E\Psi \tag{I.1}$$

Avec :

$\Psi$  ; la fonction d'onde du système (fonction propre)

$H$  : l'énergie totale du 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.).

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \tag{I.3}$$

Où :

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

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

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{k,e} \frac{Z_k Z_e e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_e|} \text{ : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{n-e} = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \text{ : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} :L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.$$

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

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_k \frac{-\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{k,e} \frac{Z_k Z_e e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_e|} - \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (I.4)$$

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

#### I.4.Approximation de Born Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [2], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [3], La fonction d'onde nucléaire s'écrit:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (I.5)$$

L'Hamiltonien de l'équation (I.2) peut donc se réduire à un Hamiltonien électronique :

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (I.6)$$

Ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger. En outre, tous

Les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux. Cette Approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree[4].

### I.5. Approche 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.5) 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:

$$\Psi ( r_1, r_2, \dots, r_N ) = \Psi_1 ( r_1 ). \Psi_2 ( r_2 ). \Psi_3 ( r_3 ) \dots \Psi_N ( r_N ) \quad (I.6)$$

La fonction d'onde  $\psi$  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  $\zeta$  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 [5] a été introduite. Dans cette approximation, la fonction d'onde multiélectronique  $\psi$  est exprimée comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde monoélectroniques  $\psi$  :

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} = \begin{matrix} \Psi_1(x_1) & \Psi_1(x_2) & \dots & \Psi_1(x_N) \\ \Psi_2(x_2) & \Psi_2(x_2) & \dots & \Psi_2(x_N) \\ \Psi_3(x_3) & \Psi_3(x_3) & \dots & \Psi_3(x_N) \\ \Psi_N(x_N) & \Psi_N(x_N) & \dots & \Psi_N(x_N) \end{matrix} \quad (I.7)$$

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. [6]

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.6.L'approche de thomas-fermi

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, **Thomas** et **Fermi**(1927,1928) [8] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ .

La théorie de **thomas-fermi** considère un système d'électrons en interaction dans un le champ de coulomb  $V_e(\vec{r})$  crée par l'ensemble des noyaux fixes. L'énergie totale du système se constitue par :

1. L'énergie cinétique des électrons.
2. Leur interaction coulombienne.
3. Leur interaction avec noyaux.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité  $\rho$  des électrons donnée comme suit :

$$E_C = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{10m} \rho^{\frac{3}{5}} \quad (\text{I.8})$$

## I.7. Théorie de la fonctionnelle de densités (DFT)

### I.7.1. Fondement théorique

Au cours des trente dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Densité Functional Theory), venant compléter les méthodes HF et post HF, s'est révélée comme particulièrement performante.

Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux.

La théorie de la DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie Quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [9] et Fermi [10].

D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique. Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents et ioniques. L'aspect mono électronique permet de donner une interprétation „chimique“ de la fonction d'onde. Dans le cas des méthodes Hartree-Fock, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde  $\psi$ , alors que dans le cas de la DFT, l'énergie sera une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  du système. Avant de passer aux fondements de la DFT, il nous faut d'abord définir ce qu'est la densité électronique  $\rho$ .

Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction, comme une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho$ .

$$E = E(\rho) \quad (\text{I.9})$$

Hohenberg et Kohn [11] ont montré que la vraie densité de l'état fondamental n'est autre que la densité qui minimise  $E(\rho)$ , et toutes les autres propriétés sont fonctionnelles de la densité de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-10})$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin haut et bas.

$$-E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \tag{I-11}$$

L'avantage essentiel de cette théorie est l'énorme simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger, car le problème à 3N variables est ramené à un problème d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions.

Nous sommes maintenant capables de déterminer la densité et toutes les propriétés de l'état fondamental par une simple recherche du minimum de l'énergie, où l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de  $\rho$ . Elle s'écrit sous la forme:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext}(r) (\rho)(r) dr \tag{I.12}$$

Où  $F(\rho)$  est une fonction universelle qui ne dépend pas du système et  $V_{ext}$  est le potentiel crée par les noyaux.

Malheureusement on ne connaît pas l'expression de la fonctionnelle  $F(\rho)$ .

Il faut donc trouver une approximation de  $F(\rho)$  qui explicite l'expression à minimiser.

Nous pouvons décomposer  $F(\rho)$  sous la forme :

$$F(\rho) = T(\rho) + W(\rho) \tag{I-13}$$

Où T est l'énergie cinétique et W le terme d'interaction électronique.  $W(\rho)$  peut lui même s'écrire comme un terme de Hartree représentant l'énergie électrostatique classique d'une densité de charge  $\rho$ , plus des termes quantiques  $E_{XC}$ .

$$W(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) \tag{I.14}$$

et l'énergie totale devient

$$E(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V_{ext}(r) (\rho)(r) dr + E_{XC}(\rho) \tag{I.15}$$

Le terme d'énergie  $E_{XC}(\rho)$  (énergie d'échange et de corrélation) contient tous les effets multiélectroniques.

**I.7.2 .Equations de Kohn et Sham**

Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [12] de considérer un système fictif de N électrons indépendants ( $V_{ee}=0$ ) dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par N orbitales  $\psi_i$  des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham [13] qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique.

$$\rho(r) = \sum_i \Psi_i(r)^* \sum_i \Psi_i(r) \tag{I.16}$$

couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité  $\rho$  à travers un cycle auto-cohérent. Kohn et Sham, ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \tag{I.17}$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \tag{I.18}$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \tag{I.19}$$

avec :

$V_{XC}(r)$  : Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par:

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.20)$$

Et

$$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (I.21)$$

L'énergie totale est obtenue à partir de la résolution des équations de Kohn et Sham à l'aide de l'équation suivante:

$$E(\rho) = \sum_{i \text{ occup}} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r)\rho(r) dr \quad (I.22)$$

### I.7.3. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom LDA) [14-17] permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). Dans l'approximation de la densité locale, il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous forme d'un gaz uniforme. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes:

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

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de  $E_{xc}[\rho(r)]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut s'écrire l'expression:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho = \rho(r)) \rho(r) dr \quad (I.23)$$

Où  $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$  est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme  $\rho$ . Il existe également une version de la LDA qui permet

de prendre en compte le spin électronique: c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr \quad (I.24)$$

avec :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(r)) \quad (I.25)$$

Le terme  $\varepsilon_{XC}$  est évalué à partir de calculs précis (Monte Carlo quantique) [18] et par des procédures de paramétrisation. Il existe différents schémas de paramétrisation pour  $\varepsilon_{XC}$  tels que ceux anciens de Dirac [19] et Wigner [20] ou d'autres plus récents, exemple Von Barth et Hedin [21] et Vosko, Wilk et Nusair [22]. Ils conduisent tous à des résultats similaires.

L'énergie  $\varepsilon_{XC}$  est divisée en:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (I.26)$$

$\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation. De la théorie de Hartree d'un gaz d'électrons libres, l'énergie d'échange a la forme  $\rho^{\frac{1}{3}}$  et elle est définie comme suit :

$$\varepsilon_x = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (I.27)$$

en unités atomiques, où  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$ . La partie corrélation a été estimée en premier lieu par

Wigner [23]:

$$\varepsilon_c = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (I.28)$$

D'autre part, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres de densité uniforme a été modélisée dans une simulation Monte Carlo par Ceperly et Alder [18], et a été donnée par Perdew et Zunger [24] par :

$$\varepsilon_c = \frac{-0.1423}{1+1.0529\sqrt{r_s} + 0.334r_s} \quad r_s \succ 1 \tag{I.29}$$

$$\varepsilon_c = -0.0480 - 0.0311\ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s \quad r_s \prec 1 \tag{I.23}$$

D'autres paramétrisations existent pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène parmi elles, celle de Kohn et Sham [11] et Hedin et Lundqvist [21]

### I.7.4. Approximation mBJ

Récemment Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson.

La fonctionnelle de Tran et Blaha [25] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA[5] ou PBE( la version du GGA pour les solides) [26]

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [27] est comme suit :

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \tag{I.24}$$

Avec :  $\rho_\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}|^2$  la densité électronique.

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma} * \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2$  la densité d'énergie cinétique.

$v_{x;\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_\sigma(r)} \left[ 1 - e^{X_\sigma(r)} - \frac{1}{2} X_\sigma(r) e^{-X_\sigma(r)} \right]$  le potentiel de Becke-Roussel.

Le potentiel de Becke-Roussel est introduit pour minimiser le potentiel coulombien.

$X_\sigma(r)$  est déterminé par une équation non-linéaire impliquant  $\rho_\sigma, \nabla \rho_\sigma, \nabla^2 \rho_\sigma$  et  $t_\sigma$ .

La fonction  $b_\sigma$  est donnée par :

$$b_{\sigma} = \left[ \frac{X_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{(8\pi\rho_{\sigma})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (I.25)$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson[25]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend c=1 on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [25]. Ce paramètre a été choisi pour

dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne  $\frac{|\bar{\nabla}_{\rho}(r)|}{\rho(r)}$ .

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \left( \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\bar{\nabla}_{\rho}(r')|}{\rho(r')} D^3 r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.26)$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres,  $V_{cell}$  est le volume de la cellule unitaire du système.

$$\alpha = -0.012$$

$$\beta = -1.023 \text{ bohr}^{1/2}$$

### I.8. Solution de l'équation de kohn-Sham à une particule

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(r) \quad (I.27)$$

où  $\phi_{\alpha}(r)$  sont les fonctions de base et  $C_{i\alpha}$  les coefficients de développement. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les  $C_{i\alpha}$  , pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue T( $\rho$ ) comme suit:

$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + E_{XC}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left( V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad (I.28)$$

En pratique, le calcul des coefficients  $C_i \alpha$  est obtenu par la résolution d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (I.29)$$

où  $H$  est l'hamiltonien de Kohn et Sham et  $S$  la matrice de recouvrement.

### I.9. La procédure de calcul dans la DFT

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure I-1. En introduisant une densité de départ  $\rho^{in}$

L'équation séculaire  $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$  est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthonormales. Une nouvelle densité  $\rho^{out}$  est calculée en utilisant l'équation I-10, si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I.30)$$

représente la  $i^{ème}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

### II.10. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

#### II.10.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est

introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de coeur sont ainsi éliminés (méthode du pseudopotentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs :

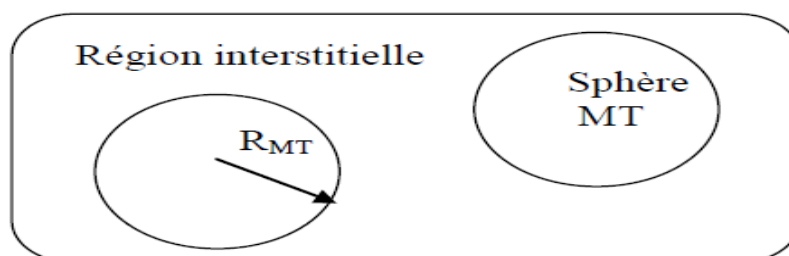
La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW) [25] ».

### II.10.2. La base [L] APW

L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo-potentiel, développée auparavant, représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du coeur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable. Or une telle base se veut d'être plus efficace et notamment doit être impérativement non biaisée. La première alternative est la base APW introduite par Slater [26], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante.

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. Cependant, elle apporte des complications supplémentaires qui rendent plus difficile le calcul des éléments de la matrice des coefficients. Dans la méthode APW ainsi que ses dérivées),

L'espace est divisé en deux régions (cf. Fig. II.1) dans lesquels différentes bases sont utilisées: des fonctions atomiques à l'intérieur de sphères *Muffin tin* (MT) centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle.



**Figure II.1** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\Psi_{\vec{k}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} U_l^{\alpha}(r', E) Y_{lm}(r') & r \prec R_{MT}^{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (I.31)$$

$\Omega$  représente le volume de la maille primitive,  $r' = r - r_{\alpha}$ , soit  $r_{\alpha}$  la position atomique dans la maille primitive,  $R_{MT}^{\alpha}$  est le rayon de la sphère Muffin tin,  $\{lm\}$  est l'index du moment angulaire,  $Y_{lm}$  représentent des harmoniques sphériques,  $\vec{k}$  un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin éduite,  $\vec{K}$  un vecteur du réseau réciproque et  $u_l^{\alpha}$  sont des solutions numériques de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie  $E$ . Les coefficients  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  sont choisis de telle sorte à satisfaire les conditions aux limites.

Pour un atome réellement libre, la condition aux limites que  $u_l^{\alpha}(r', E)$  doivent satisfaire

Pour  $r \rightarrow \infty$  limite le nombre des énergies  $E$  pour lesquelles une solution  $u_l^{\alpha}$  existe. Ce type de conditions ne s'applique pas dans notre cas, donc des solutions numériques peuvent être obtenues pour chaque  $E$ . Les  $u_l^{\alpha}$  n'ont pas de réalité physique, ils forment ici une base qui n'est pas celle des fonctions propres. Mais comme cette base est malgré tout assez proche de celle des fonctions propres dans cette région du cristal, elle est tout de même très efficace.

Nous devons considérer que les ondes planes à l'extérieur des sphères *muffin tin* se raccordent avec les fonctions à l'intérieur de celle-ci, assurant ainsi la continuité sur la surface des sphères. Pour construire ceci, développons les ondes planes en harmoniques sphériques à l'origine de la sphère de l'atome  $\alpha$ .

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})r_{\alpha}} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k}+\vec{K}||\vec{r}|) Y_{lm}^*(\vec{k}+\vec{K}) Y_{lm}(r') \quad (I.32)$$

où  $j_l$  est la fonction de Bessel à l'ordre  $l$  et  $\vec{k} + \vec{K}$  représente la dépendance angulaire du vecteur  $\vec{k} + \vec{K}$ . En identifiant cette équation en  $l$  et  $m$  à (I.31) et ce en  $\vec{R}_\alpha$  qui correspond à la surface de la sphère *muffin tin*, nous obtenons :

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} = \frac{4\pi i e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha}}{\sqrt{\Omega u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)}} j_l(\vec{k} + \vec{K} \| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) \quad (\text{I.33})$$

Les paramètres  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  sont ainsi définis de façon unique même si  $E$  reste indéterminé. L'équation (II.32) contient a priori une infinité de termes. Or ce ci induit l'emploi d'une infinité de  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ . En pratique nous introduisons une coupure à un certain  $l$  appelé  $l_{\max}$ . Se pose alors le problème de trouver la bonne coupure (donc le bon  $l_{\max}$ ). Pour un  $l_{\max}$  donné, l'harmonique sphérique correspondante  $Y_{l_{\max}, m}$  a au plu  $2l_{\max}$  noeuds par sphère a. Pour convertir en noeuds par unité de longueur nous introduisons le rapport  $2l_{\max} / 2\pi R_\alpha = l_{\max}$ . Pour qu'une onde plane soit équivalente, elle doit avoir au moins le même nombre de noeuds par unité de longueur.

Une onde plane dont la période la plus courte est  $2\pi / k_{\max}$  a  $2/2\pi / K_{\max} = K_{\max} / \pi$  noeuds par unité de longueur. Les coupures pour les ondes planes  $K_{\max}$  et pour les fonctions angulaires  $l_{\max}$  sont de « qualité » comparable si le nombre de noeuds par unité de longueur est identique. Ce choix induit la condition suivante :

$$R_\alpha K_{\max} = l_{\max} \quad (\text{I.34})$$

Ceci permet de déterminer une bonne valeur de  $l_{\max}$  pour un  $K_{\max}$  donné. Une valeur finie de  $l_{\max}$  implique que pour chaque APW le raccordement sur la sphère *muffin tin* n'est pas exact mais suffisant. Les rayons des sphères *muffin tin* ne doivent pas varier excessivement suivant l'atome sinon une valeur de  $l_{\max}$  devient difficile à déterminer. Pour que la description de la base APW soit complète, il nous reste à déterminer le paramètre  $E$ . Apriori pour une description correcte des états propres  $\Psi_{\vec{k}}^n(r)$ , nous devons prendre  $E$  égale aux valeurs propres  $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ , or c'est justement ce que nous cherchons! Par conséquent nous nous retrouvons contraint à introduire une valeur triviale pour  $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$  avec laquelle nous construisons la base APW, les éléments de la matrice hamiltonienne ainsi que la matrice de recouvrement.

L'équation séculaire est alors déterminée et le  $\varepsilon_{\vec{k}}^n$  doit en être une solution. Si ce n'est pas le cas une autre valeur de  $\varepsilon_{\vec{k}}^n$  est de nouveau introduite et ce jusqu'à obtenir une première racine appelée  $\varepsilon_{\vec{k}}^{(n=1)}$ . De même, la procédure (cf. Fig. II.2) est entamée pour la deuxième valeur  $\varepsilon_{\vec{k}}^{(n=2)}$  etc. Une fois les  $\varepsilon_{\vec{k}}^n$  déterminées la méthode décrite auparavant est appliquée pour calculer les coefficients  $c_{\vec{k}}^{n,\vec{k}}$

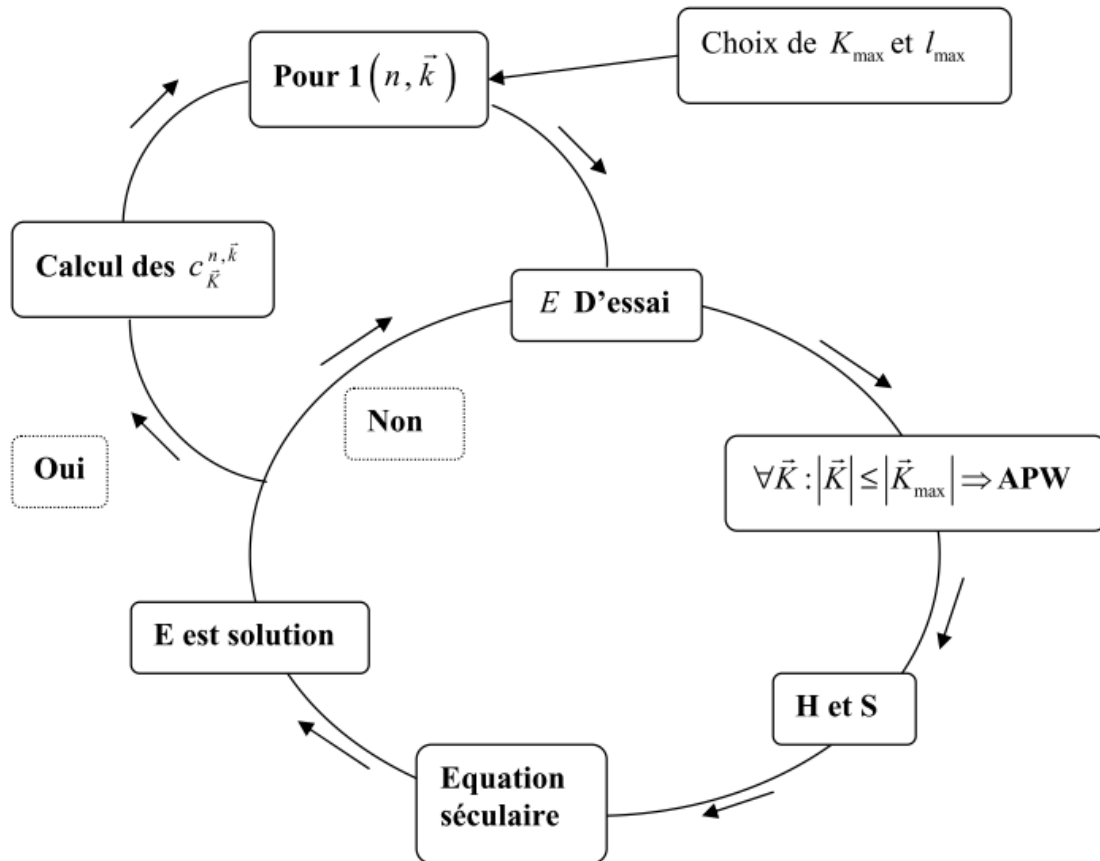


Figure II.2 : Algorithme de la méthode APW.

Le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise un  $u_i^\alpha(r', E)$  construit en  $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$  que nous cherchons. Or il serait intéressant de construire un  $u_i^\alpha(r', E)$  à l'aide de quantités connues.

C'est ce que fait la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves).

Un  $u_i^\alpha$  est construit à une énergie  $E_0$  puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_0) + u_l^\alpha(r' - \varepsilon_k^n) \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0} + O(E_0, \varepsilon_k^n)^2 \quad (I.35)$$

D'où 
$$\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0} = u_l^\alpha(r', E_0)$$

En remplaçant les deux premiers termes du développement dans (II.31) pour une  $E_0$  fixée, nous obtenons la définition d'une base LAPW :

$$\Psi_{\bar{K}}^{\bar{k}} = \begin{cases} \sum_l \text{Im} (A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} U_L^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} u_l^\alpha(r', E_0)) Y_{lm}(r') & r < R_{LM}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\bar{k}+\bar{K})\bar{r}] & r \in I \end{cases} \quad (I.36)$$

Où un nouveau coefficient  $B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} = A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}}(E_0 - \varepsilon_k^n)$  est introduit. Afin de déterminer  $A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}}$  et  $B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}}$  il est impératif que le raccordement en bord de sphère soit continu (égalité en valeur et en dérivée). Ceci s'obtient en utilisant une expression similaire à (II.33) avec sa dérivée radiale. Nous aboutissons à un système de deux équations à deux inconnues.

Imaginons maintenant que nous voulions décrire un état propre de caractère prédominant  $p(l=1)$  Afin de minimiser  $B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}}$ , coefficient d'un second terme d'un développement de Taylor, il est souhaitable de choisir un  $E_0$  près du centre de la bande  $p$ , la différence  $E_0 - \varepsilon_k^n$  est alors faible.

Nous pouvons répéter ceci pour chaque moment  $l$  (états  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - et  $f$ ) de chaque atome et ainsi choisir un ensemble de  $l$  tel que la définition finale de LAPW soit :

$$\Psi_{\bar{K}}^{\bar{k}} = \begin{cases} \sum_l \text{Im} (A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} U_L^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha)) Y_{lm}(r') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\bar{k}+\bar{K})\bar{r}] & r \in I \end{cases} \quad (I.37)$$

Où les  $E_l^\alpha$  sont fixés. La pertinence de l'utilisation d'une base APW ou LAPW est jugée par le  $(R_\alpha^{\min} K_{\max})$  produit entre le plus petit rayon *muffin tin* et le  $K_{\max}$ .

### II.11. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Jusqu'ici il n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode LAPW. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère *muffin tin*. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés (semi cœur) puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. Afin de résoudre ce

problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (Local Orbital : LO) sont introduites dans la base LAPW. Une orbitale locale est définie par :

$$\Psi_{\alpha,Lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} (A_{lm}^{\alpha,Lo} u_l^\alpha(r, E_{1,l}^{\alpha'}) + B_{lm}^{\alpha,Lo} u_l^\alpha(r, E_{1,l}^{\alpha'}) + C_{lm}^{\alpha,Lo} u_l^\alpha(r, E_{2,l}^{\alpha'})) r^l & r < s_{\alpha} \\ 0 & r \notin s_{\alpha} \end{cases} \quad (I.38)$$

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donné et pour un atome  $\alpha'$ . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin tin* à laquelle elle se rapporte. Deux énergies de linéarisation  $E_{1,l}^{\alpha'}$ ,  $E_{2,l}^{\alpha'}$  sont définies pour deux états de même  $l$ . L'un est utilisé pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour le plus bas (pour celui-ci une description avec uniquement  $U_l^{\alpha'}$  sans sa dérivée suffit car il est considéré comme presque libre). Il n'y a plus de dépendance en  $\vec{k}, \vec{K}$ . Les trois coefficients  $A_{lm}^{\alpha,Lo}$ ,  $B_{lm}^{\alpha,Lo}$  et  $C_{lm}^{\alpha,Lo}$  sont déterminés de façon à ce que l'orbitale locale soit normalisée et qu'elle ait une valeur et sa dérivée nulles continûment sur la sphère *muffin tin*. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW. Si pour chaque atome les orbitales locales des états  $p$ - et  $d$ - sont ajoutées, la base augmente de  $3+5=8$  fonctions par atome dans la cellule unité. Ce nombre reste relativement faible comparé à la taille typique d'une base LAPW (quelques milliers de fonctions). Le gain en précision qu'offrent les orbitales locales justifie amplement la faible augmentation du temps de calcul.

### II.12. La méthode APW+lo

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW.

Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO. La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixées  $E_l^{\alpha}$  :

$$\Psi_{\vec{k}}^{\bar{k}} = \begin{cases} \sum_{lm} (A_m^{\alpha, \bar{k}+\vec{k}} U_L^{\alpha}(r, E_l^{\alpha})) Y_m^l(\hat{r}) & r < s_{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k}+\vec{k})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (I.39)$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO). Elles sont définies comme suit :

$$\Psi_{\alpha, LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} (A_m^{\alpha, LO} U_l^{\alpha}(r, E_l^{\alpha}) + B_m^{\alpha, LO} u_l^{\alpha}(r, E_l^{\alpha})) Y_m^l(\hat{r}) & r \in s_{\alpha} \\ 0 & r \notin s_{\alpha} \end{cases} \quad (I.40)$$

Les deux coefficients  $A_m^{\alpha, lo}$  et  $B_m^{\alpha, lo}$  sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère *muffin tin* (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continues en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas.

**II.13. La base mixte LAPW/APW+lo :**

La raison pour laquelle LAPW implique  $K_{\max}$  un plus important que celui nécessaire pour APW+lo peut être liée à certains états qui sont difficiles à représenter par la base LAPW. Les exemples les plus fréquents sont :

- \* Les états de valence *d-* et *f-*.
- \* Les états d'atomes ayant une sphère *muffin tin* relativement petite comparée a celles des autres atomes dans la cellule unité.

Il est plus avantageux de traiter ces derniers avec la base APW+lo, et limiter l'utilisation de la base LAPW pour le reste des états. Pourquoi ? L'utilisation de la base APW+lo pour un état signifie que par atome,  $2l + 1$  orbitales locales sont ajoutées à la base. Ceci implique une base APW+lo, pour le même  $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$ , considérablement plus large que la base LAPW. Ce dernier est compensé par le fait qu'un plus petit  $K_{\max} R_{\alpha}^{\min}$  est nécessaire pour obtenir de bons résultats.

Cependant il serait préférable de n'utiliser ces fonctions de base que lorsqu'elles sont vraiment utiles. Une telle approche aboutit à une base mixte LAPW/APW+lo : pour tous les atomes et valeurs  $l$ , l'équation (II.35) est utilisée. Mais pour certains atomes  $\alpha_0$  ( $r \in S_{\alpha_0}$ ) et certain  $l_0$ , l'équation (II.39) est utilisée. Les  $\Psi_{\alpha_0}^{l_0 m}$  correspondantes suivant l'équation (II.40) sont ajoutées à la base des fonctions. Une telle base consiste en un choix recommandé dans WIEN2K [25]. Pour finir, revenons à la définition du potentiel décrivant les interactions entre noyaux et électrons. Ce potentiel peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère *muffin tin* tel que :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_m^l(\omega) & r \in S_{\alpha} \\ \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) & r \in I \end{cases} \quad (\text{I.41})$$

Le potentiel  $V(r)$  a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et de série de Fourier à l'extérieur de la sphère *muffin tin*.

L'introduction d'un potentiel de ce type nous donne la méthode FP-LAPW pour (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves), appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k développé par Blaha et Schwarz [27], basé sur la méthode FP-LAPW

#### II.14. La méthode FP-LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW, (1993)) [25], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Khon-Sham dans deux région arbitrairement définies de la maille élémentaire, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire  $R_{mt}$  ( $mt = \text{muffin tin}$ ), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel  $V(r)$  et la densité de charge  $\rho(r)$  sont décrits par des séries de fonctions radiales et angulaires pour les régions I et d'ondes planes pour la région II. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP= Full potentiel) qui ne se restreint pas à la composante sphérique comme dans la méthode ASA-LMTO [27].

Contrairement aux méthodes utilisant des pseudopotentiels, les électrons de coeur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau, ce qui permet le calcul des EFG et permettrait la détermination des déplacements

isotropes en RMN par interaction de contact de Fermi. C'est la méthode la plus précise mais elle est lourde en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Il faut donc utiliser une base relativement grande. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k développé par Blaha et Schwars [28], basé sur la méthode FP-LAW

### II.15. Wien2k :

Dans cette section seront présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW *Wien2k*.

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de coeur (*lcore*). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *mixer* qui va réunir les densités de charge pour les électrons de coeur, de semi-coeur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*, *lapw2* et *lcore* sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin).

La figure II.4 résumé le fonctionnement et la structure de *Wien2k*. Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie  $\Delta E$  pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de coeur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8 Ry séparera ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est  $R\alpha_{\min} K_{\max}$  qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de  $K$ . Les vecteurs  $K$  qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon  $K_{\max}$ . Le paramètre  $R\alpha_{\min} K_{\max}$  permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States, DOS), la structure de bandes, . . .

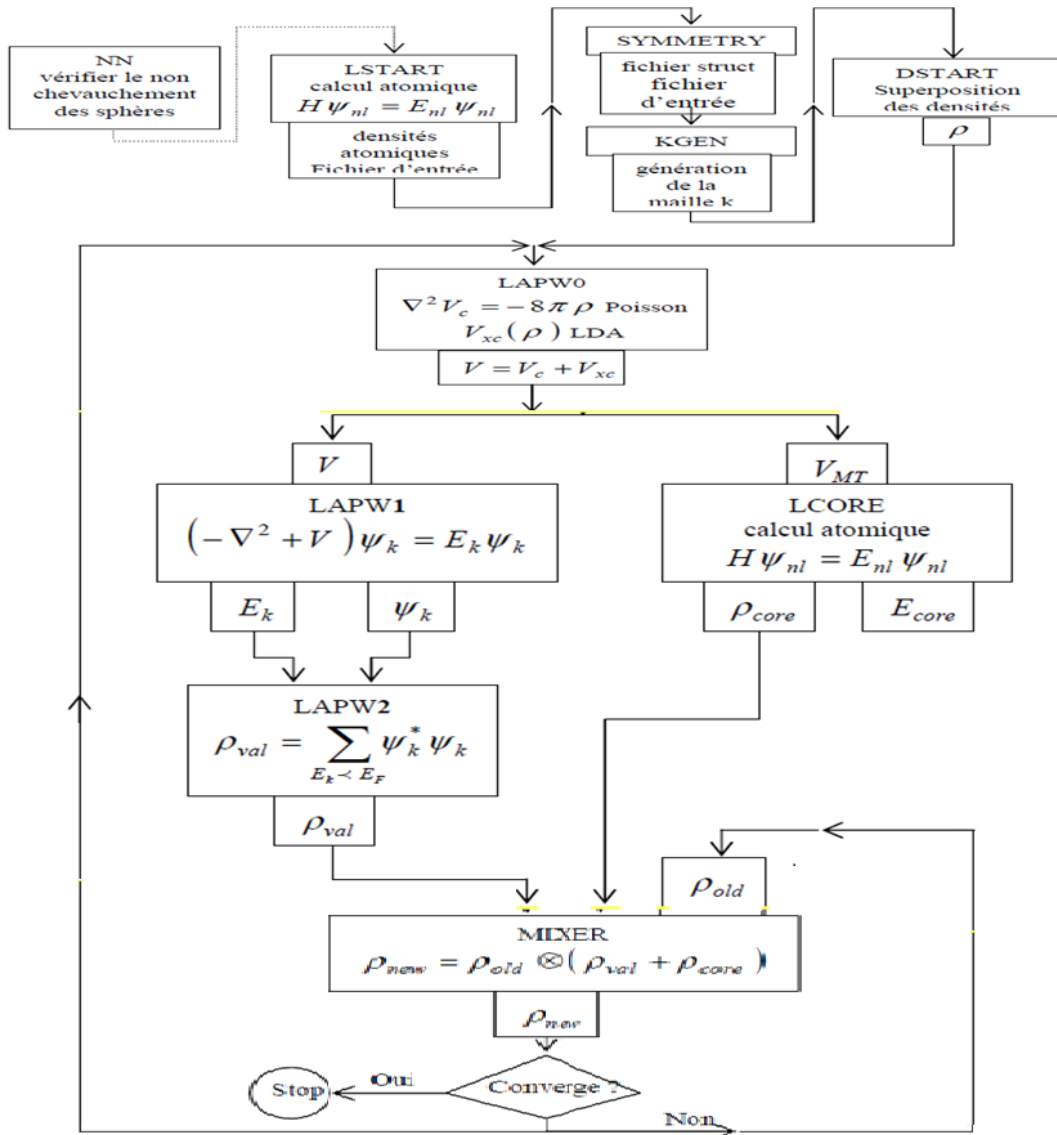


Figure II.3. Organisation des programmes dans Wien2k .



## **Référence :**

- [1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [2] H.A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* 234 (2004).
- [3] Y. Garcia, P. Gülich, *Top. Curr. Chem.* 234 (2004) 49.
- [4] O. Kahn, *Molecular Magnetism*; Wiley - VCH, (1993).
- [5] 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.
- [6] J.E.Davis, and A. Batreau, *surf.Sci.* **187**, 387 (1979).
- [8] R.M. Dreizler and E.H.U. Gross, *Density Functional Theory, An Approach to the Quantum many-Body problem*. Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [9] Thomas, L.H. *proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [10] Fermi, E. *Z. Phys.* 48, 73 (1928). 140.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [12] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133 (1965).
- [13] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [14] A. Zunger and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 5049.
- [15] V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams “*Calculated electronic properties of metals*”, Pergamon, New York (1978).
- [16] J. Callaway and N.H. March, *Solid State Physics* 38 (1984) 135.
- [17] S. Lundqvist and N.H. March, “*Theory of the inhomogeneous electron gas*”, Plenum, New York (1983).
- [18] R.M. Dreizler and J. Provincina, “*density functional methods in physics*, Plenum, New York (1985).
- [19] R.G. Parr and W. Yang, “*Density Functional Theory of atoms and molecules*”, Oxford University Press, New York (1989).
- [20] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [21] R.O. Jones and O. Gunnarson, *Reviews of Modern Physics* 61 (1989) 689.

- [22] J.Kübler and V. Eyert, Electronic structure calculations in: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics (K.H.J.Buschow VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim,1992).
- [23] P.A.M. Dirac. Proc. Cambridge Philos. Soc. 26 (1930) 376.
- [24] E.Wigner, Phys. Rev. 46 (1934) 1001.
- [25] F. Tran and P. Blaha, phys Rev. let 102.226401 (2009).
- [26] J.P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, phys. Lett. 77,3865(1996).
- [27] A. D .Becke and E. R. Johson, J.Chem. phys. 124.221101(2006).
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [29] J. C. Slater, Phys. Rev. 51: 151, (1937).
- [30] H.L. Skriver, the LMTO method, Springer, Berlin (1984)
- [31] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, Comp. Phys. Commun. 59, 399 (1990).

A decorative border resembling a scroll, with a thick black outline and a lighter grey shadow. The corners are rounded and feature a scroll-like flourish.

***Chapitre II:***  
***Semi-conducteurs***

**1.Introduction**

Les matériaux sont présentés dans de multiples domaines et prennent une place de plus en plus importante dans les systèmes que nous trouvons autour de nous ou que nous utilisons chaque jour.

On différencie trois types de matériaux : les isolants, les conducteurs et les semi conducteur. Ces derniers sont intermédiaires entre les métaux et les isolants : à  $T = 0 \text{ K}$  un semi conducteur se comporte comme un isolant. Néanmoins, il conduit l'électricité dès que la température augmente. La résistivité des semi conducteurs varie entre  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  et  $10^9 \Omega\text{cm}$ , alors que celle des métaux est de l'ordre de  $10^{-6} \Omega\text{cm}$  et celle des isolants peut atteindre  $10^9 \Omega\text{cm}$ .

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19<sup>ème</sup> siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Dans un conducteur il existe deux types de conceptions : la conduction par électrons et la conduction par trou [1].

**II.2.Définition des Semi-conducteurs III V**

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

- Ga et In de la III (ème) colonne: le nombre d'électron de valence est 3 électrons.
- As de la V (ème) colonne: le nombre d'électron de valence est 5 électrons

Alors :

$\text{Ga} + \text{As} = \text{GaAs}$  : est un semi-conducteur car la somme des électrons des deux espèces (Ga et As) est égale à 08 électrons.

**II.3. Définition des semi-conducteurs binaires**

Les semi-conducteurs binaires sont 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

III	IV	V
$10.81 \text{ } ^5\text{B}$	$12.01 \text{ } ^6\text{C}$	$14.01 \text{ } ^7\text{N}$
$26.98 \text{ } ^{13}\text{Al}$	$28.09 \text{ } ^{14}\text{Si}$	$30.97 \text{ } ^{15}\text{P}$
$69.74 \text{ } ^{31}\text{Ga}$	$72.59 \text{ } ^{32}\text{Ge}$	$74.92 \text{ } ^{33}\text{As}$
$114.82 \text{ } ^{49}\text{In}$	$118.69 \text{ } ^{50}\text{Sn}$	$121.51 \text{ } ^{51}\text{Sb}$

## II.4. Différents types de Semi conducteurs

### II-4-1- Semi conducteur 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).

### II-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<sup>5</sup> atomes de l'élément semi conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi conducteurs : type n et type p.

#### II-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.

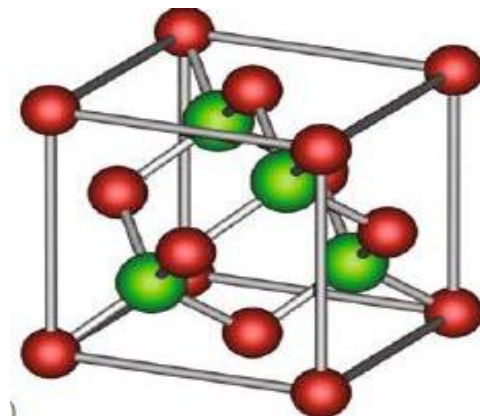
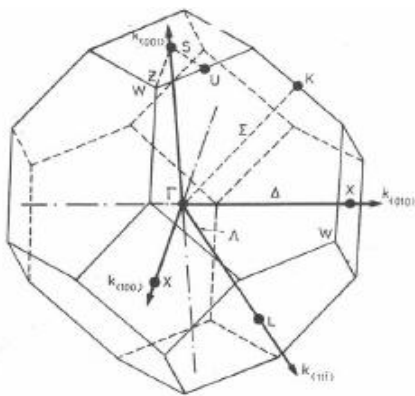
**II-2-b- Type p**

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.

**II.5. Structure cristalline des semi-conducteurs III-**

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 (II-2) Cette structure est constituée de deux sous réseaux cubique faces centrée (cc).

La première zone de Brillouin pour la structure zinc-blende à la forme d'un octaèdre tronqué (Figure II-1).



*Figure I.1: Première zone de Brillouin de la Structure Zinc blende*

*2 structure Zinc-Blende(ZB)*

**II.6. La notion de bandes d'énergie dans un semi-conducteur**

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 électronique.

Les électrons d'un atome isolé ont des niveaux d'énergie permis bien définis, mais son 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[5.6].

Les deux bandes d'énergie de valence et de conduction jouent un rôle particulier dans la détermination des propriétés électroniques d'un solide[7.6]. La bande de valence et la bande de conduction, sont séparées par une bande dépourvue de niveau permis, nommé interdit (figure II-3), 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 [5.6].

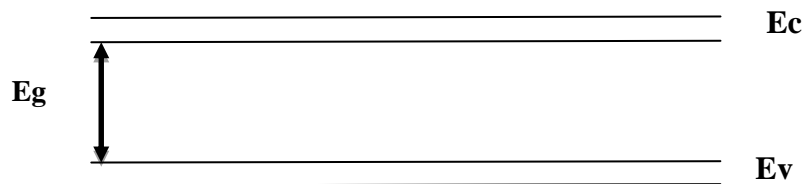


Figure II.3 : Diagramme de bandes d'énergie des semi-conducteurs

## II-7-Propriétés Electroniques

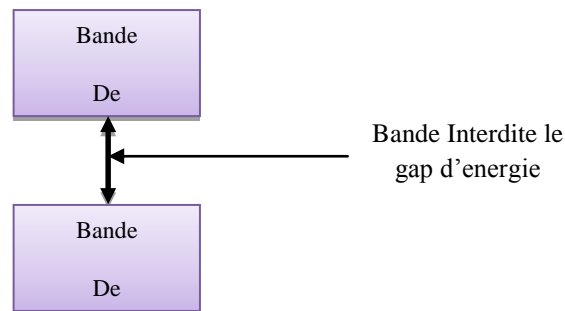
### II-7-1 Gap direct et gap indirect

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 II.4 :** 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 [9.6]. Il est de quelques eV dans les solides. Quand sa valeur est limitée, de l'ordre de 1 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 [10.6].

Il y a deux types de gap d'énergie :

- **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 [8.6] comme le montre la figure (II-5).

- **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 [8.6] comme le montre la figure (II-5).

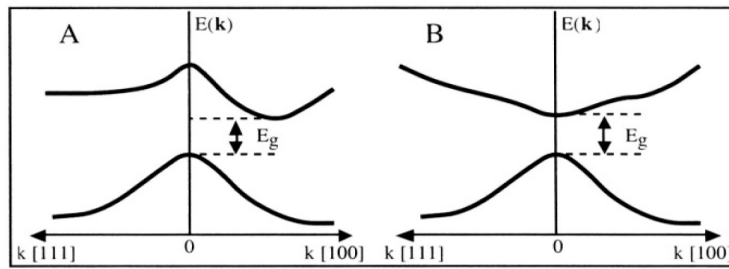


Figure II.5: Structure de bande d'énergie du : **A-gap indirect** et **B-gap direct** [13]

### II.7.2. Structure de bandes

Dans un atome un électron est soumis à un potentiel coulombien créé par le noyau et le nuage électronique qui est constitué par les autres électrons. Il ne peut occuper que des états quantiques bien définis et distincts les uns des autres. Ces états sont caractérisés par des niveaux d'énergie bien définis auxquels sont associées des fonctions d'onde. Chaque système quantique est caractérisé par des fonctions d'ondes  $\psi$  qui sont les solutions de l'équation de Shrödinger :

$$\frac{2m}{h}(E - V)\Psi = 0 \tag{II.1}$$

Dans le cas de l'atome isolé la solution de l'équation de Shrödinger n'existe que pour des valeurs discrètes d'énergie  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ . Dans un solide cristallin les noyaux sont disposés en réseaux réguliers, les orbitales sont remplacées par des ondes de Bloch et les couches sont remplacées par des bandes d'énergie permises séparées par d'autres bandes interdites. Une bande permise comporte un nombre considérable de niveaux d'énergie comparable au nombre d'atomes dans le cristal.

Plusieurs méthodes, basées sur des hypothèses simplificatrices, sont utilisées pour déterminer la structure des bandes dans les semi conducteurs. Parmi celles-ci on peut citer :

- ✓ La méthode OPW (Orthogonised Plane waves) consiste à développer les fonctions d'onde du cristal, sur la base des fonctions d'ondes des électrons libres.

### II-8. Les propriétés optiques des semi-conducteurs

Les propriétés Optiques des semi conducteurs se manifestent sous forme d'interaction du rayonnement avec les électrons qui sont interprétés selon trois processus :

**II.8.1.La réflexion des ondes planes**

Si une onde plane se propage entre deux milieux avec des constantes diélectriques différentes, elle sera divisée en deux, une onde réfléchie et une onde réfractée. L'indice de réfraction complexe  $N$  est donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \tag{II.2}$$

$n(\omega)$  : étant l'indice de réfraction réelle.

$ik(\omega)$  : est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction

Pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion s'écrit:

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{II.3}$$

Pour  $k = 0$   $n$  est réel le coefficient de réflexion devient:

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \tag{II.4}$$

mesure de la réflexion de la lumière fournit l'information la plus complète sur les systèmes électroniques [14].

**II.8.2. La permittivité électriques**

La réponse des électrons d'un solide peut être décrite macroscopiquement, par la constante diélectrique complexe  $\epsilon(\vec{k}, \omega)$  qui relie le vecteur champ électrique  $\vec{E}$  à l'induction électrique dans le solide  $\vec{D}$ . Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides.

Les relations reliant la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont appelés relations de Kramers-Kronig. La constante diélectrique complexe est donnée par [15-18]:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \tag{II.5}$$

Elle relie le vecteur champ électrique  $\vec{E}$  au déplacement dans le solide  $\vec{D}$  par la relation.

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega)\vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (II.6)$$

Ceci est strictement valable que pour les composés isotropes, c'est le cas des matériaux étudiés dans ce travail car ils cristallisent dans un système cubique.

La partie imaginaire  $\varepsilon_2$  traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle  $\varepsilon_1$  est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire  $\varepsilon_2$  pour une fréquence  $\omega$  est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par  $\hbar\omega$  [19-21]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left( \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int \left| \langle i | M | j \rangle \right|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (II.7)$$

où les  $\langle i | M | j \rangle$  représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire,  $i$  et  $j$  sont les états initial et final respectivement,  $f_i$  est la fonction de distribution de Fermi du  $i^{ème}$  état et  $E_i$  est l'énergie de l'électron du  $i^{ème}$  état. Le produit  $\langle i | M | j \rangle f_i (1 - f_j) = p_{vc}$  est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états  $i$  de la bande de valence et les états  $j$  de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac :  $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$

Les parties réelle et imaginaire ne sont pas indépendantes, elles sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig [22, 23]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (II.8)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (II.9)$$

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 absence de champ magnétique.

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique  $\epsilon$  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  $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ .

Ces deux grandeurs sont liées par la relation:  $\epsilon = N^2$ .

avec:

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (II.10)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2nk \quad (II.11)$$

Les grandeurs  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes [24-26]:

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (II.12)$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (II.13)$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  correspond à l'énergie absorbée par unité de temps, de volume et divisée par le flux énergétique. Il est défini par l'équation suivante:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (II.14)$$

$\alpha$  est relié à  $\epsilon_2$  par la relation:

$$\alpha = \frac{\epsilon_2(\omega)}{cn} \quad (II.15)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide.



*Reference :*

- [1] A. Aouina, Mémoire de magister, « Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi-conducteurs de ZnS », Université Constantine.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartee, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89, (1928).
- [4] N. Labgaa, Mémoire de Magister Université Ferhat Abbas- Sétif, (2004).
- [5] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc, 26, 376 (1930).
- [6] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [8] B. Yamina, Mémoire de Magister. Université batna (2008).
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev, 81, 385 (1951).
- [10] P. Kiréev, « La Physique des semiconducteurs », édition Mir, Moscou (1975).
- [11] L. Vegard, Z. Phys. 5, 17 (1921).
- [12] K. Schwartz. Phys. Rev, B5, 2466 (1972).
- [13] D.R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 1494, 43 (1981).
- [14] C. Kittel, Physique de l'état solide, Ed. Dunod Université (1983) 287, 325.
- [15] J.S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760.
- [16] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics in Continuous Media, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [17] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [18] R. De. L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.
- [19] F. Bassani, G. Pastori, Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [20] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, Phys. Rev. B 66 (2002) 165105.
- [21] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, The Calculation of Optical Properties Within WIEN97, ICTP Lecture Notes 1998, unpublished; S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, Phys. Rev. B 60 (1999) 8610.

- [22] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [23] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin: Springer-Verlag, (1999) 233.
- [24] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. Phys. Rev. B 54 (1996) 1673.
- [25] M. Fox, Optical Properties of Solids. New York: Oxford University Press (2001).
- [26] M. Dressel, G. Gruner, Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter. UK: Cambridge University Press. (2002).

A decorative border resembling a scroll, with a thick black outline and a lighter grey shadow. The scroll is unrolled at the top and bottom edges, with the top edge curving upwards and the bottom edge curving downwards. The text is centered within the scroll.

***Chapitre III:***  
***Résultats et discussion***

### III.1. Introduction

De nos jours le progrès scientifique et technologique est dans une large mesure déterminé par le niveau de développement de la physique des semi-conducteurs et des dispositifs à semiconducteurs.

La mise en oeuvre de dispositifs à semi-conducteurs dans différents domaines d'application impose un incessant effort d'extension d'un nombre de matériaux semiconducteurs utilisables et d'amélioration de leur qualité.

### III.2.Détails de calcul

Les calculs des propriétés physiques de GaAs et InAs sont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1,2], utilisant le code Wien2K [3]. Pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation, nous avons utilisé la fonctionnelles de la densité locale (LDA) et la fonctionnelle de Tran et Blaha [4] notée (MBJ-LDA) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou GGA.

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à  $l_{max}= 10$ , et en série de fourrier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure  $R_{MT}K_{max} = 9$ . Le paramètre  $R_{MT}K_{max}$  détermine la taille de la base dans la région interstitielle où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon muffin tin et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Les valeurs des rayons ont été fixées à  $R_{MT}(Ga)= 2$ ,  $R_{MT}(As) = 2$   $R_{MT}(In) = 2.2$

La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est  $G_{max} = (14)^{\frac{1}{2}}$  Ryd. L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.1 mRyd.

### III.3. Propriétés structurale

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé.

Elle consiste à déterminer 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[5] donnée par:

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[ v \left( \frac{v_0}{v} \right)^B - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (v - V_0) \quad (III.1)$$

où  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B$  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 :

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (III.2)$$

$P$  est la pression et  $v$  est la volume .

Où

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_s \quad (III.3)$$

Alors que :

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

Le paramètre du maille à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E(V)$ .

**Tableau III.1:** Paramètre du réseau ( $a$ ) et module de compressibilité ( $B$ ) calculés de GaAs et de InAs calculée par LDA

Composè	Paramètre du réseau $a$ (Å)		Module de compressibilité $B$ (GPa)	
	LDA	Exp	LDA	Exp
GaAs	5.6128742	5.608 [6]	73.7887	75.20 [6]
InAs	6.0303276	6.191 [7]	49.4687	48.68 [7]

Nos valeurs qui se trouvent dans le tableau (III.1) sont en très bon accord avec les mesures expérimentaux et les calculs théoriques en conséquence les paramètres de réseau sont sous-estimé par rapport à celles trouvées expérimentalement à cause de l'utilisation de la LDA. On remarque aussi, que le GaAs possède un petit paramètre de réseau (Å) et un grand module de compressibilité (GPa). En revanche, le InAs possède un grand paramètre de réseau (Å) et un petit module de compressibilité (GPa).

La variation de l'énergie totale de ces matériaux en fonction de volume pour la structure zinc blende sont représentées dans les figures III.1

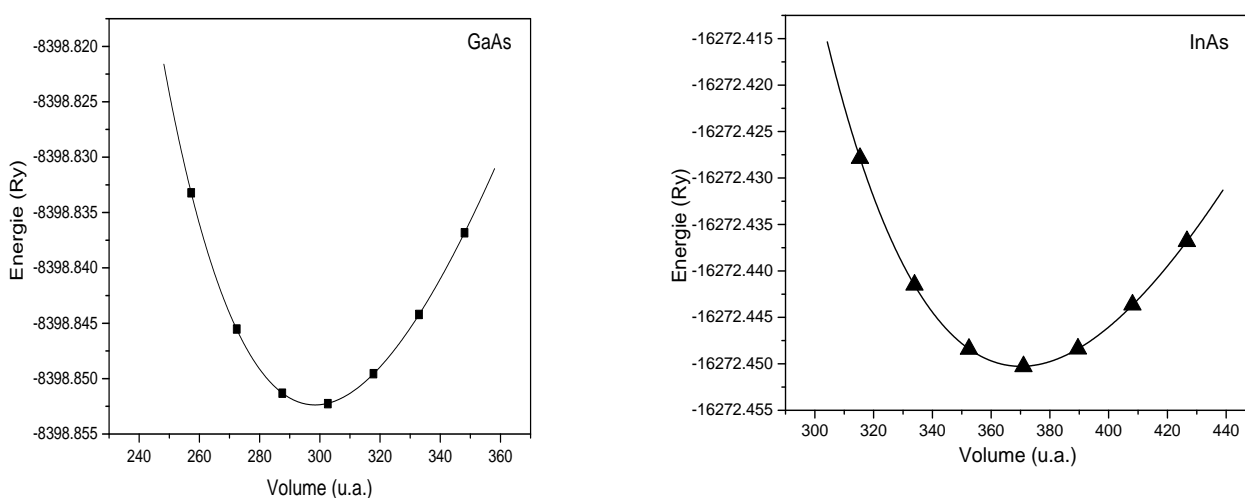


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs et de InAs.

### III.4. Structure de bandes

La connaissance de la structure de bande d'un semi-conducteur est le paramètre essentiel pour les applications industrielles. Un des points importants de la structure de bande est la valeur de l'énergie qui sépare 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-conducteurs et les isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Les calculs des structures de bandes de GaAs et de InAs ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant LDA et la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson mBJ-LDA [4].

Les structures de bande sont illustrées sur les figures III.2 pour les GaAs, InAs, respectivement. D'après ces figures, nous remarquons que les composés GaAs, InAs

possèdent un gap direct dans la direction  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ , on remarque que les valeurs des gaps énergétiques obtenues par l'approximation mBJ-LDA sont conformes aux valeurs expérimentales tableau III.2

GaAsInAs

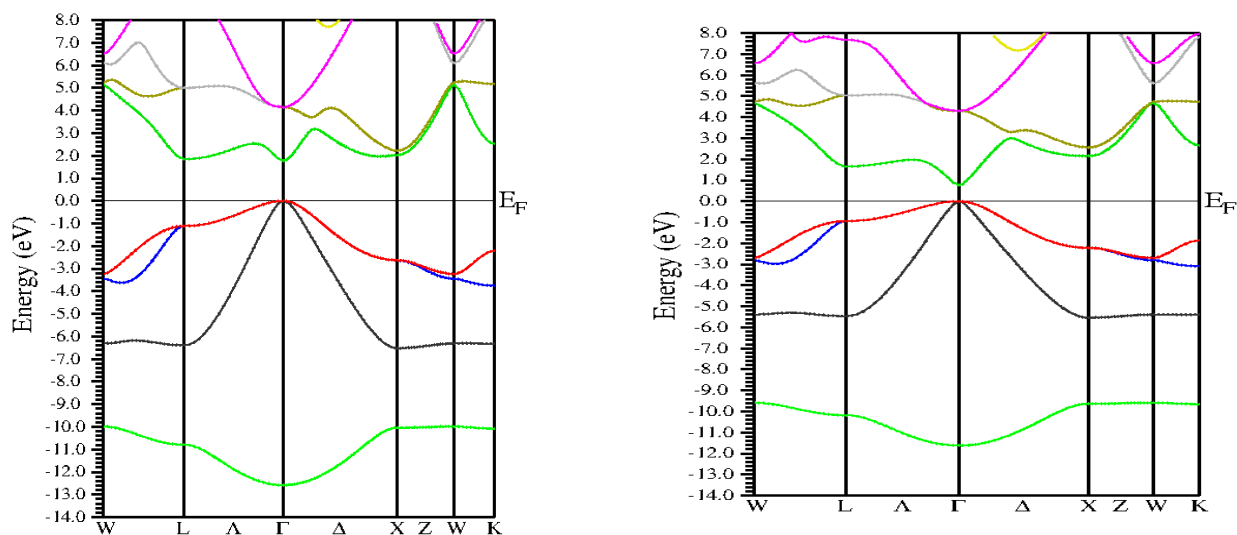


Figure III.2: Structures de bandes du composé GaAs et InAs en calculées par mBj

Tableau III.2: Gap énergétique de GaAs et de InAs à différentes concentration

Eg(eV)					
GaAS			InAs		
LDA	LDA-mBj	Exp	LDA	LDA-mBj	Exp
0.44	1.789	1.64 [8]	0	0.767	<b>0.420 [9]</b>

On remarque que sous les gaps calculés par mBj sont plus ouvert que les gaps LDA. C'est une bonne chose, puisque cette fonctionnelle est censée apporter un plus par rapport à LDA sur ce point –la.

### III.5. Propriétés optiques

#### III.5.1. La Fonction Diélectrique

Pour décrire le comportement des semi-conducteurs GaAs et InAs soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ . Pour

caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique.

Afin de déceler toutes les transitions optiques possibles, nous avons augmenté le nombre de points spéciaux dans la première zone de Brillouin(3000).

En utilisant le paramètre du réseau optimisé, les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation mBj-LDA dans une gamme d'énergie allant de 0 à 20 eV.

Un milieu diélectrique va être polarisé, par l'action d'un champ électrique, c'est à-dire que les barycentres des charges positives et négatives vont être décalés. Ce décalage induit un moment dipolaire  $\vec{p}$ . On peut définir la polarisation macroscopique en un point  $r$  par l'équation suivante :

$$\vec{P}(r) = \frac{\vec{p}}{V} \quad (\text{III.5})$$

Où :

$\vec{P}(r)$  est la densité de moment dipolaire.

$\vec{p}$  est le moment dipolaire d'un volume unitaire.

$V$  est le volume unitaire centré en  $r$ .

Dans le cas où la polarisation est due à un champ électrique appliqué au matériau, on écrit au premier ordre que la polarisation induite est simplement proportionnelle au champ électrique :

$$\vec{P}(r) = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{III.6})$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\chi$  est la susceptibilité électrique du matériau. Cette relation est correcte et suffisante pour un matériau isotrope et pour un champ électrique pas trop intense. Elle permet de comprendre un grand nombre de phénomènes, comme la réfraction, la réflexion et l'absorption de la lumière.

L'induction électrique  $\vec{D}$  dans le solide est donnée par la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{III.7})$$

$\epsilon_r = 1 + \chi$  est la permittivité électrique relative (constante diélectrique).

Dans le cas d'un champ statique  $\epsilon$  est une grandeur réelle. Alors que dans le cas d'un champ dynamique  $\epsilon$  est une fonction complexe de la fréquence du champ électrique qui est donné par la relation suivante :

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (\text{III.8})$$

Au niveau microscopique, la permittivité d'un matériau est liée à la polarisabilité électrique des molécules ou atomes constituant le matériau. la partie imaginaire est très petite devant la partie réelle, elle étant liée au phénomène d'absorption ou d'émission du champ électromagnétique par le matériau. On parle alors parfois d'angle de perte, exprimé en pour cents et défini par :

$$\delta = \tan^{-1} \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (\text{III.9})$$

Cette appellation s'explique par le fait que cet angle  $\delta$  est l'angle formé par le champ électrique et déplacement électrique dans le plan complexe.

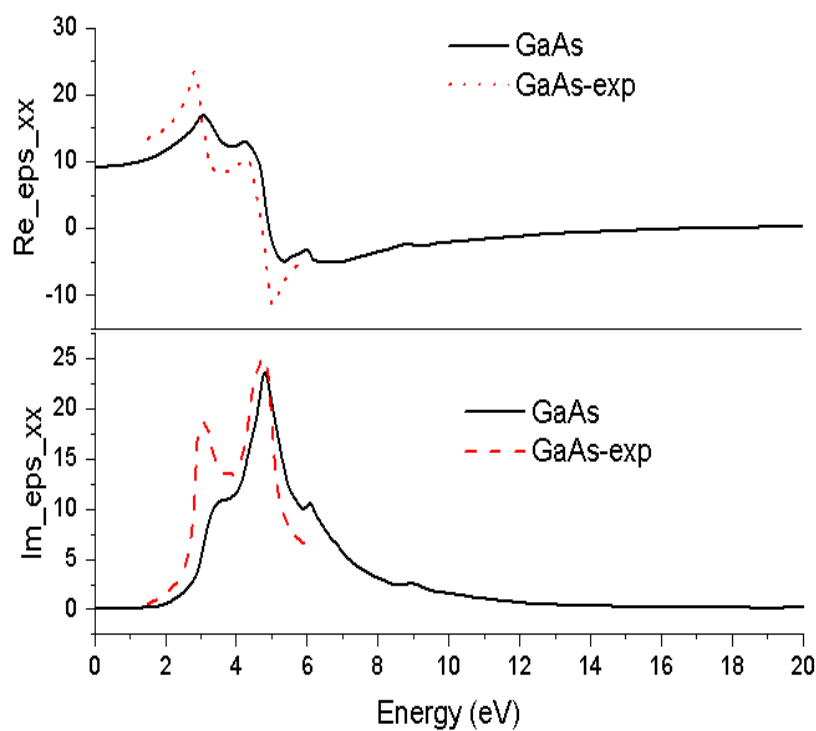
Les parties réelles et imaginaires de la permittivité ne sont pas complètement indépendantes. Elles sont reliées par les relations de Kramers-Kronig [10-11].

Les parties imaginaires et réelles calculées pour la fonction diélectrique des deux matériaux GaAs et InAs dont l'énergie du photon s'étendant jusqu'à 20 eV sont représentées dans les figures (III.3) et (III.4) avec les résultats expérimentaux obtenus dans la référence [12].

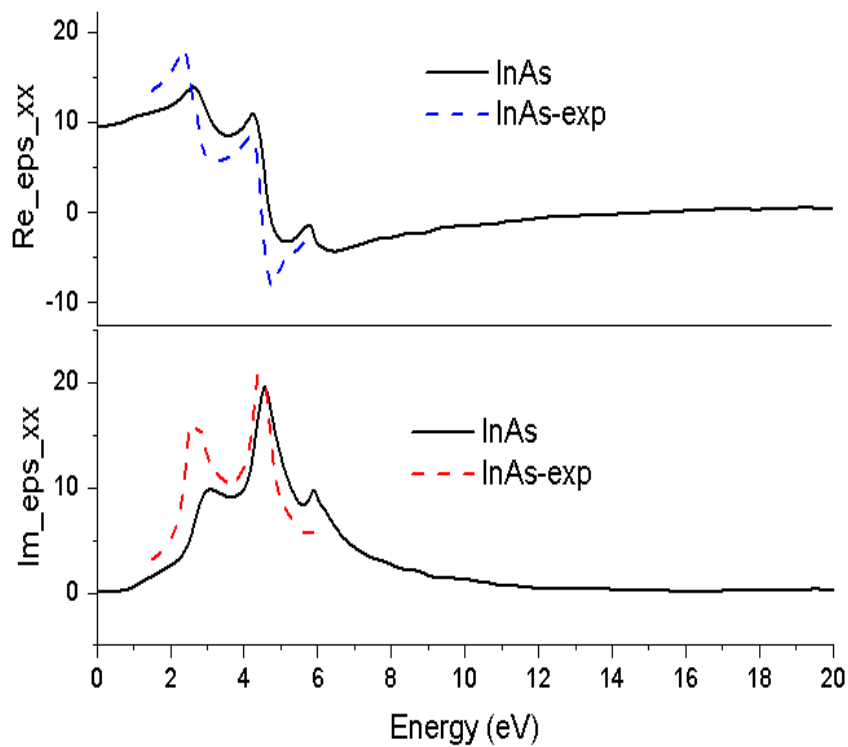
Ces figures montrent que la fonction diélectrique imaginaire pour le GaAs se compose de trois pics seulement à environ de 3,14, 4,88 et 6,20 eV qui sont correspondent aux transitions électroniques (L3v-L1c), (X5v-X3c) et (L3v-L3c) [12] respectivement. Alors que la contribution la plus importante des pics c'est le pic qui correspond à d'énergie de ~4,88 eV.

Notre calculs de  $\epsilon_1$  et de  $\epsilon_2$  pour GaAs en utilisant mBJ-LDA montre un meilleur accord avec le données expérimentales [12]. Les bords l'absorption de la fonction diélectrique  $\epsilon$  se produit à 1.7 eV et 0.783eV pour GaAs et InAs respectivement. Ces points critiques sont le fractionnement  $\Gamma_{15v}-\Gamma_{1c}$  [12] qui donne le seuil pour les transitions optiques directes entre la bande de valence la plus élevée et la plus basse bande de la bande de conduction.

Une légère la différence a été remarqué en comparant notre calculs avec des résultats expérimentaux. Les positions de 2,81, 4,71 et 6,08 eV occupent les trois critiques points pour InAs avec MBJLDA, les résultats de Aspnes et Studna sur InAs, montre les positions des pics à environ 2.7, 4.4 et 6.1 eV. Ceci peut être interprété par le sous-estimation de la largeur de bande de semi-conducteurs composés, par conséquent, les utilisations de l'opérateur des ciseaux pour corriger l'écart de bande calculée théoriquement, et l'amener à la valeur expérimentale de matériaux correspondants. En revanche, toujours avec les binaires arséniure.



**Fig. 3 :** La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique électronique de GaAs en utilisant mBJ-LDA.

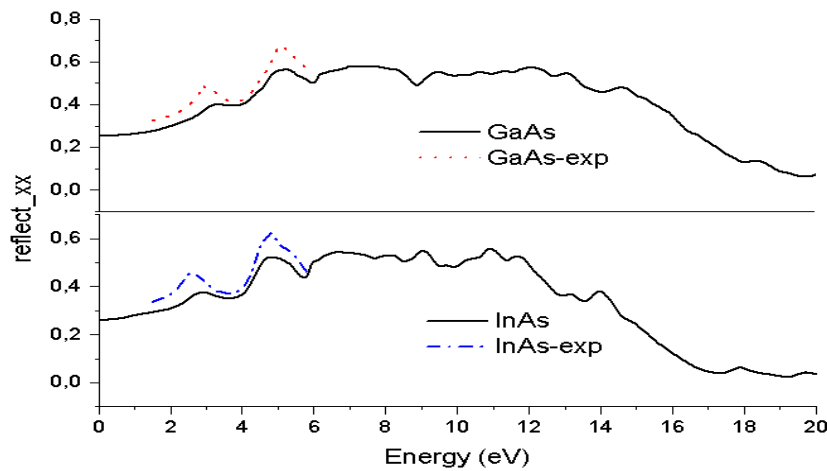


**Fig.4 :**La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique électronique de InAs en utilisant mBJ-LDA.

### III.5.2 la réflectivité

Les indices de réfraction des matériaux sont des paramètres de conception optiques importants. Les spectres de réflectivité de GaAs et de InAs sont présentés sur la Fig.III.5.

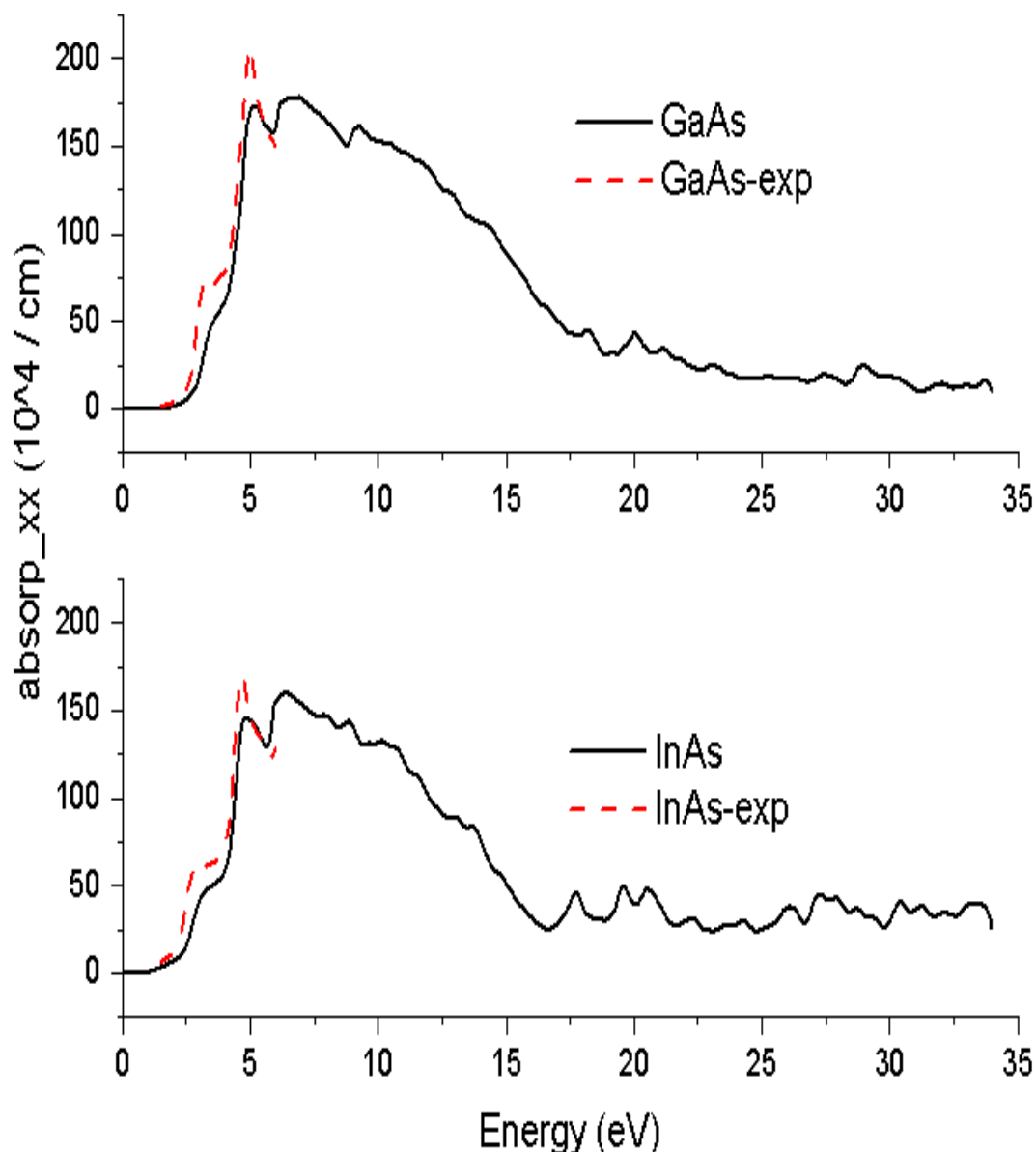
Les valeurs de réflectivité maximales pour GaAs sont 62 et 60,3% situé à environ 5,34 eV l'énergie des photons avec MBJ- LDA et qui sont dans le spectre ultraviolet, Le bon accord avec les résultats de la référence [12]. Pour InAs, nous notons les valeurs de 56.83 et 55.18% se produisent à 4,8 eV.



**Figure.5** :La variation de réflectivité pour composés les GaAs, InAs, en utilisant MBJ-LDA.

**III.5.3. coefficient d'absorption**

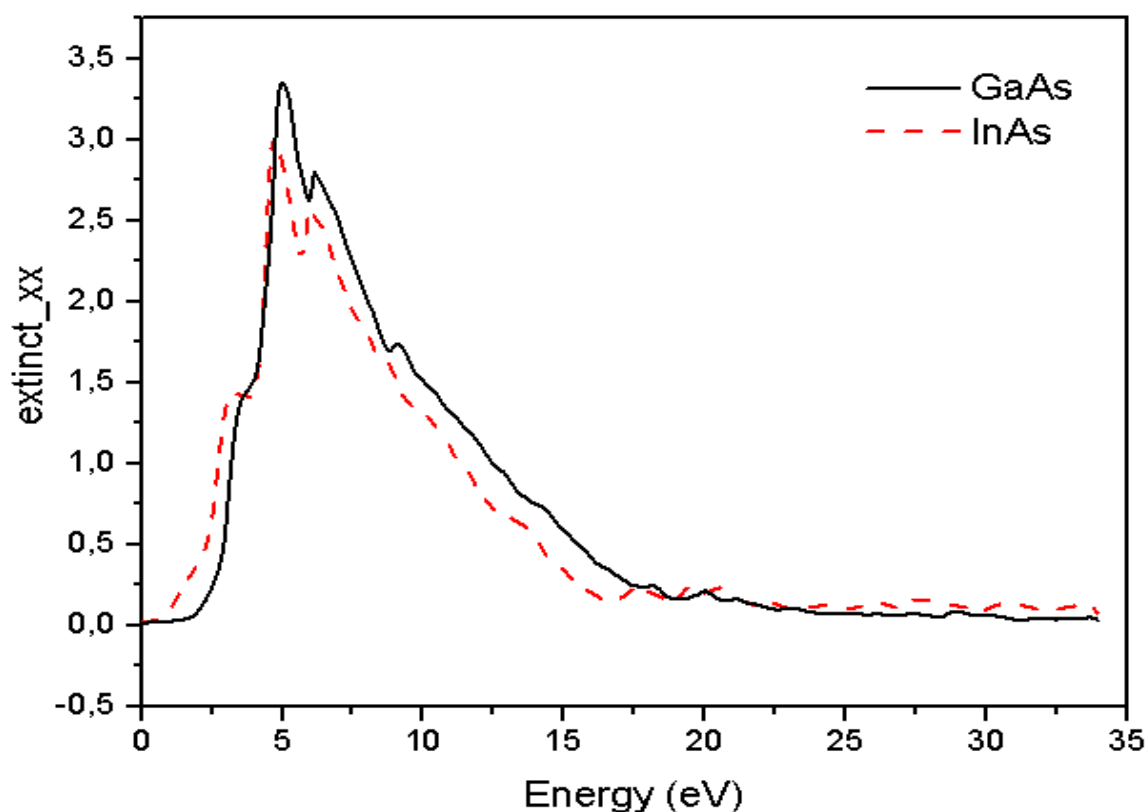
L'évolution des coefficients d'absorption, obtenus par mBJ-LDA dans la gamme d'énergie 0 à 35eV sont reportés sur figure 6 pour GaAs et InAs. Les résultats expérimentaux rapportés à partir de [12] pour GaAs et InAs ont été ajoutés pour la comparaison avec le calcul. les coefficients d'absorption égale à zéro ont été observés pour les photons possédant des énergies inférieures à la bande interdite. On remarque que le coefficient d'absorption est trop faible dans la région UV (ultraviolet), une valeur de  $203 \times 10^4$  et  $167 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  à l'énergie des photons de 4,93 et 4,77 eV a été trouvé pour GaAs et InAs, respectivement; cela était en bon accord avec les résultats expérimentaux [12].



**Figure. 6.** Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de GaAs et deInAs utilisant MBJ -LDA.

**III.5.4. Coefficient d'extinction**

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est montrée sur la figure III.7. Les deux spectres d'extinction de GaAs et InAssont similaires. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et qui correspond aux énergies 5.8eVet 5.1eV respectivement pour les composés GaAs et InAscorrespond au zéro de  $\epsilon_1(\omega)$  (voir figure III.3). L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.



**Figure III.7:** Variation du coefficient d’extinction en fonction de l’énergie pour les composés GaAs, InAs

### III.6.Conclition

Dans ce chapitre, nous avons fait en premier lieu, un calcul sur les propriétés structurales de GaAs et InAs, en particulier les paramètres de réseau, les modules de compressibilité et les dérivées de module de compressibilité par rapport de pression, en utilisant l’approximation LDA et mBJ –LDA les propriétés électronique et les propriétés optiques. Les résultats obtenus sont certifiés par une comparaison avec des données expérimentales et des résultats théoriques.

Nos calculs sont en assez bon accord avec précédent théorique et expérimentale données. En outre, la fonctionnelle de Tran et Blaha (mBJ), 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 LDA, tout en conservant un temps de calcul raisonnable. De plus, une meilleure simulation des gaps électronique des solides permet d’améliorer les modèles physiques, d’imaginer, et de créer plus facilement de nouveaux semi-conducteurs.



*Reference :*

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 A1133 (1965).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2001).
- [4]. F. Tran, P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 102, 2009, pp. 226401.
- [5] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944).
- [6]. R. Ahmed, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, M. Ahmed, F. e-Aleem, Ab initio study of structural and electronic properties of III-arsenide binary compounds, *Computational Materials Science*, Vol. 39, 2007, pp. 580-586.
- [7]. Z. B. Feng, H. Q. Hu, S. X Cui, W. J. Wang, C. Y. Lu, First principles study of electronic and optical properties of InAs, *Central European Journal of Physics*, Vol. 7, Issue 4, 2009, pp. 786-790.
- [8]. F. Tran, P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 102, 2009, pp. 226401.
- [9]. I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys, *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, 2001, pp. 5815.
- [10] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [11] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Berlin: Springer-Verlag, (1999) 233.
- [12]. D. E. Aspnes and A. A. Studna, Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV, *Phys. Rev.*, Vol. B, 27, 2, 1983, pp. 985-1009.

A decorative border resembling a scroll, with a thick black outline and a lighter gray shadow. It features rounded corners and a vertical strip on the left side that looks like a scroll's edge. Small circular motifs are at the corners.

# *Conclusion générale*

## Conclusion Générale

La théorie de la fonctionnelle de la densité, et la méthode des ondes planes linéarisées augmentées, sont deux outils de calcul puissant en physique du solide. 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 informatique. Ces méthodes ont souffert et souffrent encore de certains défauts, que les physiciens tentent de supprimer. C'est le but de la fonctionnelle de Tran et Blaha (mBJ), 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 LDA (fonctionnelle la plus utilisé actuellement), tout en conservant un temps de calcul raisonnable. De plus, une meilleure simulation des gaps électronique 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). Il est donc indispensable d'optimiser ces matériaux, et donc d'améliorer les méthodes de calculs ab-initio, dans le but de créer rapidement et facilement de nouveaux solides.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales telles que la constante du réseau, l'énergie total d'équilibre, et les propriétés électroniques telles que la structure de bandes, optique (fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, coefficient d'extinction) des composée binaires GaAs et InAs.

Les calculs ont été effectués par la méthode des planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé approximation LDA et l'approximation mBJ (modified Becke-Johnson).

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que la constante de réseau, le module de compressibilité et l'énergie totale d'équilibre, qui sont obtenus par l'approximation LDA, nous trouvonsque:

- ✓ le paramètre du réseau augmente pour l'ensemble de nos composés(GaAs,InAs).
- ✓ le composé binaire(GaN)(InAs) sont des semi-conducteurs à gap direct  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ .

L'étude des composés binaires a révélé une parfaite concordance de nos résultats avec les données théoriques et expérimentales.

## **Résumé**

Le cadre théorique du deltoïde (Code Wien97) FP -LAPW façon dont les ondes planes Connaître (réseau de courtiers) est utilisé pour étudier les propriétés d'équilibre densité Alsteteki (DFT), Compressibilité et Mstgueth coefficient, caractéristiques Alaketronah, propriétés optiques et structurelles des composés binaires GaAs, InAs. Pour définir l'échange et la corrélation LDA Nous avons d'abord utilisé dans l'étude des propriétés optiques et structurelles, o MBj-LDA pour calculer les propriétés électroniques et la comparaison entre les deux, où les comptes ont montré que l'écart énergétique de ces matériaux directement et arrondi LDA-MBj donne des résultats très proches des résultats expérimentaux.

**Mots clefs:** DFT, mBj, FP-LAPW, Wien2k.

## **Abstract**

The theoretical framework of the deltoïd (code Wien97) FP -LAPW way planar waves Knowing (broker network) is used to study the equilibrium properties Alsteteki (DFT) density, Compressibility and Mstgueth) coefficient, characteristics Alaketronah, optical and structural properties of the binary compounds. GaAs, InAs To set the exchange and correlation LDA First we used in the study of the optical properties and structural ,o mBj-LDA to calculate the electronic properties and the comparison between the two, where the accounts showed that the energy gap of these materials directly and rounding LDA-mBj gives results very close to the experimental results.

**Key words:** DFT, , mBj, FP-LAPW, Wien2k

## **ملخص**

طريقة الامواج المستوية FP -LAPW (code Wien97) في إطار النظرية الدالية

للكثافة (DFT) استعملت لدراسة خصائص التوازن الستاتيكي ، بمعرفة (وسيط الشبكة

معامل الانضغاطية ومشتقته) ، الخصائص الالكترونية، الخصائص الضوئية والبنوية للمركبات الثنائية GaAs, InAs .

لتعيين التبادل والتعلق اولا استعملنا LDA في دراسة الخواص الضوئية والبنوية ، و mBj-LDA لحساب الخواص الالكترونية والمقارنة بينهما حيث بينت الحسابات ان لهذه المواد فجوة طاقة مباشرة ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) وان التقريب mBj يعطي نتائج قريبة جدا من النتائج التجريبية .

الكلمات المفتاحية : ( DFT ) , الامواج المستوية (pw) mBj, Wien2k

