

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° PH/MAT/15/ 2022



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : GUENAN SOUMAIA

Intitulé

Propriétés structurales et électroniques des
différents polymorphes de phosphure de
gallium

Soutenu le 06 / 06 /2023 devant le jury composé de :

Charifi Zoulikha	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Président
Ghellab Torkia	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Rapporteur
Baaziz Hakim	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Examineur

Année universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENTS

*Je remercie **ALLAH** le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.*

*Je remercie très sincèrement mon encadreur **MCA. GHeLLaB Torkia** d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires. Je suis très reconnaissante envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa bonne humeur et sa haute modeste.*

*Je remercie sincèrement les membres du Jury : le **Professeur CHARIFI Zoulikha**, et le **Professeur Baaziz Hakim** à l'université de M'sila pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.*

Mes remerciements à ma famille, mes collègues et mes amis pour leurs soutien et leurs encouragements.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

*Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux **LPCM**, Facultés des Sciences, Département de Physique, Université Mohamed Boudiaf de M'sila.*

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

*À mes chers parents que j'aime plus que tout le
monde*

« Dieu les protège ».

À ma sœur Douaa

À mes frères

À tous ceux que j'aime

GUENAN SOUMAIA

Table des matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Introduction générale		1
Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
I.1.	Introduction	3
I.2.	L'équation de Schrödinger	3
I.3.	L'approximation de Born-Oppenheimer	4
I.4.1.	L'approximation de Hartree	5
I.4.2.	L'approximation de Hartree-Fock	6
I.5.	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	7
I.5.1.	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
I.5.1.1.	Premier théorème de Hohenberg et Kohn	8
I.5.1.2.	Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	8
I.5.2.	Le théorème de Kohn-Sham	9
I.5.3.	Les équations de Kohn-Sham	10
I.5.4.	Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	12
I.5.4.1.	L'approximation de la densité locale (LDA)	12
I.5.4.2.	La généralité de l'approximation LDA (LSDA)	13
I.5.4.3.	La généralité de l'approximation GGA	13
I.5.4.4.	La généralité de l'approximation meta-GGA	14
I.5.4.5.	Les fonctionnelles hybrides	15
I.5.5.	Résolution des équations de Kohn-Sham	16
I.5.5.1.	La résolution de l'équation de Schrödinger	16
I.5.5.2.	Le cycle auto-cohérent	17
Chapitre II : La méthode du pseudopotentiel-ondes planes (PP-PW)		
II.1.	Introduction	22
II.2.	Le théorème de Bloch et les ondes planes	22
II.3.	La méthode du pseudopotentiel	24
II.3.1.	L'approximation du cœur gelé	24
II.3.2.	Les pseudopotentiels	24

II.3.3.	Méthode de Philips et Kleinman	26
II.3.4.	Pseudopotentiels ab initio	28
II.3.4.1.	Pseudopotentiels à norme conservée	28
II.3.4.2.	Pseudopotentiels ultra-doux (USPP)	29
II.4.	Code du calcul : Quantum ESPRESSO	30
II.4.1.	Simulations de base [18,19]	30
II.4.2.	PWscf	30
II.4.3.	Fichiers d'entrée	31
Chapitre III : Résultats et discussions		
III.1.	Introduction	34
III. 2.	Détails du calcul	34
III.2.1.	Simulations de base [18]	35
III.2.2.	L'algorithme du PWSCF	35
III.2.2.1.	Préparation des fichiers d'entrée (input fille)	35
III.2.2.2.	Interface graphiques : <i>Burai</i> [19]	38
III.3.	Les propriétés structurales	39
III.3.1.	Convergence de l'énergie de coupure (e-Cut-Off), et l'échantillonnage de la première <i>Zone de Brillouin</i> NK_{point}	41
III.3.2.	Détermination des paramètres structuraux	45
III.4.	Propriétés électroniques	48
III.4.1.	Structure de bandes d'énergie	48
III.4.2.	La densité d'états (DOS)	51
Conclusion générale		55

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure (I.1)	(a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [16].	9
Figure (I.2)	Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.	19
Figure (II.1)	Illustration schématique du potentiel réel en (Z/r) et du pseudopotential V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, Ψ_v et Ψ_{pseudo} respectivement. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudo-grandeurs en pointillés. Le rayon de coupure r_c est matérialisé par la ligne verticale en pointillés.	25
Figure (III.1)	Fenêtre de l'interface utilisateur graphique <i>Burai</i> .	38
Figure (III.2)	Obtenir des pseudopotentiels à partir du site Web de QE.	39
Figure (III.3)	Structure cristalline de <i>C-GaP</i> : (a) cubique (groupe d'espace $F\bar{4}3m$), (b) les configurations tétraédriques GaP_4 selon le plan (111), <i>H-GaP</i> : (c) Hexagonale (groupe d'espace $(P6_3mc)$), (d) les configurations tétraédriques GaP_4 selon le plan (111), <i>T-GaP</i> : (e) tétragonale (groupe d'espace $P4/mmm$), (d) les configurations octaédriques PGa_2P_4 selon le plan (111).	40
Figure (III.4)	Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (e-Cut-Off) de phosphure de gallium <i>GaP</i> dans les trois phases cubique <i>C-GaP</i> , hexagonale <i>H-GaP</i> et tétragonale <i>T-GaP</i> en utilisant l'approximation GGA.	42
Figure (III. 5)	Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points K de phosphure de gallium <i>GaP</i> dans les trois phases cubique <i>C-GaP</i> , hexagonale <i>H-GaP</i> et tétragonale <i>T-GaP</i> en utilisant l'approximation GGA.	44
Figure (III.6)	Variation de l'énergie totale E(Ryd) en fonction du volume de phosphure de gallium <i>GaP</i> dans les trois phases cubique <i>C-GaP</i> ,	46

	hexagonale <i>H-GaP</i> et tétragonale <i>T-GaP</i> en utilisant l'approximation GGA.	
Figure (III.7)	Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de <i>Fermi</i> .	49
Figure (III.8)	Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la première <i>Zone de Brillouin</i> dans les phases cubiques hexagonales et tétragonales de phosphure de gallium <i>GaP</i> à l'aide de l'approximation GGA.	50
Figure (III.9)	Densité d'états totale et partielle calculée dans les phases cubiques hexagonales et tétragonales de phosphure de gallium <i>GaP</i> à l'aide de l'approximation GGA.	52

Liste des tableaux

<i>Tableaux</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
Tableau (III.1)	Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux, en utilisant la <i>GGA</i> de phosphure de gallium <i>GaP</i> dans les trois phases cubique <i>C-GaP</i> , hexagonale <i>H-GaP</i> et tétragonale <i>T-GaP</i> .	47
Tableau (III.2)	Le gap énergétique E_g (eV) calculé avec l'approximation <i>GGA</i> de <i>GaP</i> dans les phases cubiques, hexagonales et tétragonales.	51

Introduction générale

Introduction générale

Le composé *GaP*, également connu sous le nom de phosphure de gallium (*GaP*), est un matériau semi-conducteur à base de gallium (*Ga*) et de phosphore (*P*). En raison de ses propriétés intéressantes, le *GaP* a suscité un vif intérêt dans divers domaines, tels que l'électronique et l'optoélectronique. L'étude approfondie de ce matériau permet de mieux comprendre ses caractéristiques structurales et ses propriétés physiques.

Une des particularités du *GaP* réside dans sa diversité de phases cristallines. Parmi ces phases, on retrouve notamment la phase cubique, la phase hexagonale et la phase tétragonale. Chacune de ces phases présente des arrangements atomiques distincts, ce qui se traduit par des propriétés électroniques et structurales spécifiques.

Pour étudier ces différentes phases, les chercheurs ont recours à des méthodes avancées telles que la méthode du pseudopotentiel [1-2]. Cette méthode est largement utilisée pour décrire les propriétés électroniques et structurales des matériaux, en utilisant des approximations mathématiques pour modéliser les interactions entre les électrons et les noyaux atomiques. Cette approche permet d'obtenir des résultats précis et fiables pour le *GaP* et d'autres composés similaires. Les études sur les différentes phases du *GaP* ont permis de caractériser leurs structures cristallines, ainsi que leurs propriétés électroniques, optiques et mécaniques. Par exemple, des calculs de premiers principes ont été réalisés pour évaluer les propriétés élastiques, électroniques et optiques du *GaP* en phase hexagonale [3-5]. L'étude approfondie de ces phases à l'aide de la méthode du pseudopotentiel permet de mieux comprendre les propriétés électroniques et structurales du *GaP*, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications dans des domaines tels que l'électronique et l'optoélectronique.

Une étude exhaustive des propriétés structurales et électroniques de phosphure de gallium *GaP* dans les trois phases cubique *C-GaP*, hexagonale *H-GaP* et tétragonale *T-GaP* sont présentées en effectuant des calculs de premiers principes dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels PP-PW dans une onde plane pseudopotentiels ultra-doux ou ultra-soft (USPP) implémenté dans le code Quantum ESPRESSO. Le potentiel d'échange-corrélation est traité à l'aide de l'approximation GGA.

Ce mémoire est organisé comme suit :

- ❖ Dans le premier chapitre, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham et nous montrons les deux approximations bien

connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité local LDA et du gradient généralisé ou GGA.

- ❖ Dans le deuxième on décrit les principaux détails sur les méthodes des pseudopotentiels et puis une description du code de calcul utilisé : Quantum ESPRESSO et des applications générales que cet outil permet de traiter.
- ❖ Dans le dernier chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales (les constantes du réseau a et c , le module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électroniques (la structure de bandes, la densité d'états électronique) de phosphure de gallium GaP dans les trois phases cubique $C-GaP$, hexagonale $H-GaP$ et tétragonal $T-GaP$
- ❖ Finalement, l'ensemble des résultats essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.

Références

- [1] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* 77 (18) (1996) 3865-3868.
- [2] R. W. G. Wyckoff, 1, *2nd ed.*, New York: Interscience, (1963).
- [3] Y. X. Zhang, X. Q. Chen, and W. Y. Zhou, *Journal of Applied Physics* 111 (1) (2012) 013521.
- [4] M. Tomic, S. Dimitrievska, A. Marinkovic Stanojevic, *Journal of Alloys and Compounds* 490 (1-2) (2010) 292-297.
- [5] D. A. Papaconstantopoulos, New York: Springer (2015).

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement à la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Pour décrire un matériau, il faut savoir ces propriétés (structurales, magnétiques...), et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [1].

I.2. L'équation de Schrödinger

Considérons un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H_T \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{I-1})$$

Où H_T représente l'opérateur Hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde, E l'énergie du système, et les variables \vec{R}_I et \vec{r}_i sont les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement.

Dans cette équation, l'opérateur Hamiltonien total, H_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur d'énergie cinétique total, T_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, V_T :

$$H_T = T_T + V_T \quad (\text{I-2})$$

L'opérateur Hamiltonien non-relativiste total s'écrit :

$$H_T = T_n + T_e + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{I-3})$$

Tel que :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n .$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e .$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-4})$$

Un solide comporte typiquement de l'ordre de $\approx 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\approx 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Donc il faut envisager différents niveaux d'approximations. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- ✓ L'approximation de Born Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- ✓ L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (deuxième niveau d'approximation).
- ✓ Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi

l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante [2] qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies

L'hamiltonien devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{I-5})$$

Soit

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-6})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I-7})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right) \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I-8})$$

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de *Schrödinger* se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Ces simplifications ne suffisent pas donc pour résoudre le problème, donc on recourt à d'autres approximations complémentaires [3].

I.4.1. L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants [4]. En tenant compte de cette approximation, le système à N électrons devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélations et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. De ce fait, la fonction d'onde ψ à N électrons se ramène à un produit de N fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I-9})$$

Dans ce modèle simplifié, on traite chaque électron individuellement : l'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à 1 électron :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-10})$$

tel que :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = -\sum_j \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-11})$$

Où $V_{ext}(\vec{r}_i)$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de coordonnée \vec{R} .

$$V_H(\vec{r}_i) = -\int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (\text{I-12})$$

$V_H(\vec{r}_i)$ est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i longe dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j

I.4.2. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [5] remplace le système à N électrons par N système a un seul électron qui se déplace dans un potentiel crée par les noyaux (supposées fixes) et les autres électrons. Elle est basée sur l'approximation orbitélaire qui consiste à écrire la fonction d'onde ψ à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde ψ_i dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron. Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique m_s valant $\pm \frac{1}{2}$. Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue une spin-orbitale. Cependant la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système poly-électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Le produit de N fonctions mono électronique est symétrique par rapport à une seule permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde par un déterminant de Slater construit à partir de N spin orbitales ψ_i [6].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-13})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation.

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes monoélectroniques ψ_i . On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-14})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe en \vec{r} , $V_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree, $V_X(\vec{r})$ est le potentiel d'échange exprimé par :

$$V_X(\vec{r}) = \int \frac{\sum \psi_j(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I-15})$$

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal, cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [7]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi, ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree-Fock : c'est la corrélation électronique.

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

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* [08] et *Fermi* [09] à la fin des années 30. Ils stipulent que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 .

L'idée principale de la DFT est de décrire un système d'électrons en interaction à travers sa densité et non pas à travers la fonction d'onde de chaque électron.

Dans la DFT, les états des N électrons du système sont déterminés en appliquant le principe variationnel à une fonctionnelle, c.-à-d. une fonction d'une autre fonction, la première étant l'énergie totale et la deuxième la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Historiquement, ce sont *Thomas* [10] et *Fermi* [11] qui ont exprimé l'énergie en termes de densité (1928). Mais la théorie de la DFT a été établie, formellement, en 1964 par deux théorèmes qui furent énoncés et démontrés par *Hohenberg* et *Kohn* dans leur article fondamental [11]. On trouve le principe de ces deux théorèmes bien expliqués dans des livres plus récents dédiés à la DFT comme celui de la référence [12].

I.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les fondements de la DFT ont été exprimés pour la première fois par Hohenberg et Kohn [13] en 1964, ces fondements se résument en deux théorèmes.

I.5.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ [14]. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-16})$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique est un avantage qui a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression suivante :

$$E(\rho(\vec{r})) = F_{HK}(\rho(\vec{r})) + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{I-17})$$

Dans laquelle $V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})$ représente l'action du potentiel externe agissant sur ces particules, et $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn peut être décrite comme une contribution de deux parties : la première correspond à la fonctionnelle d'énergie cinétique, et la deuxième correspond à la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique.

$$F_{HK}(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{e-e}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{I-18})$$

La connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel.

I.5.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [13] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde $\left(\frac{\partial E(\psi)}{\partial \psi}\right) = 0$ mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left. \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{I-19})$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre N d'électrons et un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$; la fonctionnelle $E(\rho(\vec{r}))$ atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ devient la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-20})$$

I.5.2. Le théorème de Kohn-Sham

L'idée de base de l'approche de Kohn-Sham consiste à remplacer le système réel de N électrons en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) évoluant dans un potentiel effectif, qui peut être étudié facilement. Cette idée de Kohn-Sham repose sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la même densité exacte de l'état fondamental du système réel par un système fictif de particules indépendantes. (Figure (I.1)).

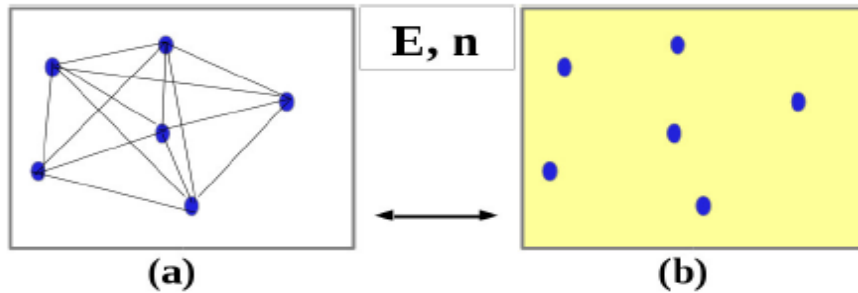


Figure (I.1) : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [16].

Pour ce système fictif de particules de type fermions non interactifs, le théorème de Hohenberg et Kohn s'applique également. La fonctionnelle de la densité $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ pour le système interactif peut de ce fait être exprimée comme la somme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel,

l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge (c'est-à-dire le terme d'Hartree) et une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction inter électronique non fournie à partir du système non interactif $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$:

$$T_e(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + (T_e(\rho(\vec{r})) - T_s(\rho(\vec{r}))) \quad (\text{I-21})$$

$$T_e(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + E_C(\rho(\vec{r})) \quad (\text{I-22})$$

Où $T_e(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction, $T_s(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction, et $E_C(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock.

$$\text{Et :} \quad V_{e-e}(\rho(\vec{r})) = E_H(\rho(\vec{r})) + (V_{e-e}(\rho(\vec{r})) - E_H(\rho(\vec{r}))) \quad (\text{I-23})$$

$$V_{e-e}(\rho(\vec{r})) = E_H(\rho(\vec{r})) + E_X(\rho(\vec{r})) \quad (\text{I-24})$$

Avec $E_X(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree, et $E_H(\rho(\vec{r}))$ est une fonctionnelle correspondant à la composante d'Hartree de l'énergie de répulsion électron-

électron tel que : $E_H(\rho(\vec{r})) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'$

$$\text{Donc :} \quad F_{HK} = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{e-e}(\rho(\vec{r})) = T_s + E_C + E_X + E_H \quad (\text{I-25})$$

$$F_{HK} = T_s + E_{XC} + E_H \quad (\text{I-26})$$

$$F_{HK}(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + E_H(\rho(\vec{r})) + E_{XC}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{I-27})$$

Où $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$ est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation contenant l'échange et la corrélation électronique (les corrections à l'énergie cinétique).

Ainsi, la fonctionnelle de l'énergie totale du système devient, après avoir tenu compte du terme $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$.

I.5.3. Les équations de Kohn-Sham

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn [15], selon l'équation :

$$\mu = \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-28})$$

μ : le potentiel chimique électronique du système.

$$\text{Avec } V_H(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \text{et} \quad V_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-29})$$

Le potentiel $V_{xc}(\rho(\vec{r}))$ dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, ... Cette approche conduit donc à ce qu'on appelle self-consistent Field (ou méthode du champ auto-consistant) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn Sham pour un système de N électrons indépendants dans un potentiel externe effectif V_{eff} :

$$H_{HS} \phi_m(\vec{r}) = \underbrace{\left(\frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{ext} + V_H + V_{XC} \right)}_{H_{KS}} \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{I-30})$$

H_{KS} est l'opérateur Hamiltonien monoélectroniques de Kohn-Sham

$$H_{HS} = -\frac{\hbar^2}{2 m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + \underbrace{V_{ext} + V_H + V_{XC}}_{V_{eff}(\vec{r})} \quad (\text{I-31})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2 m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad (\text{I-32})$$

En conclusion, grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn-Sham, la résolution du problème électronique dans le formalisme de la DFT revient tout simplement à résoudre d'une manière self-consistante le système des équations de Kohn-Sham. La DFT dit que si l'on connut la forme de $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$ ou celle du potentiel associé $V_{XC}(\rho(\vec{r}))$, alors la résolution des équations de Kohn-Sham sera réalisable de manière exacte via une approche itérative ou de façon équivalente, une minimisation de $E_{KS}(\rho(\vec{r}))$ sera possible.

En effet, Kohn-Sham ont rassemblé toutes les ignorances au sujet du problème électronique dans le terme E_{XC} , et ils ont essayé de mettre cette contribution inconnue à l'énergie électronique du système fictif aussi petite que possible. Afin de rendre la DFT pratiquement utilisable, différentes approximations ont été proposées pour mieux traiter les effets d'échange-corrélation inclus dans le terme énergétique E_{XC} .

I.5.4. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

I.5.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'idée principale de l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation) est de considérer un système électronique inhomogène comme étant localement homogène, puis utiliser l'énergie d'échange et de corrélation correspondante à un gaz homogène d'électrons qui est le seul système pour lequel la forme d'énergie d'échange-corrélation est connue avec précision. Cette approximation (LDA) consiste à considérer la densité $\rho(\vec{r})$ comme étant localement constante et uniforme. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle d'échange-corrélation et l'influence des variations de la densité autour d'un point r sur l'échange-corrélation est négligée.

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I-33})$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\vec{r})$.

$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité uniforme $\rho(\vec{r})$.

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-34})$$

Explicitement, $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ peut être séparée en une énergie d'échange $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ et une énergie de corrélation $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{I-35})$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue analytiquement, et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [17] ; son expression est connue sous la forme :

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-36})$$

En introduisant le rayon de Wigner-Seitz r_s dans l'expression (I.35) :

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3} \right)^{-\frac{1}{3}} u.a \quad (\text{I-37})$$

L'énergie d'échange devient ainsi égale à :

$$\varepsilon_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{9}{4\pi^2}} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} u.a \quad (\text{I-38})$$

I.5.4.2. La généralité de l'approximation LDA (LSDA)

Kohn et Sham ont utilisé la méthode LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire, forcément la LDA doit être étendue à LSDA pour tenir en compte l'énergie d'échange et de corrélation. Cependant, il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est simultanément fonctionnelle du deux densités de spin (cas des spins orientés vers le haut (spin-up) et ceux orientés vers le bas (spin-down)), à savoir $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$ désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow).

L'équation (I-32) se met sous cette forme suivante [18] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I-39})$$

Où $E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

Les inconvénients typiques de la LDA/LSDA résident dans la sous-estimation des paramètres de maille, de l'énergie de gap et des moments orbitaux de spin. C'est pourquoi d'autres termes doivent être réintroduits dans l'expression d'échange et de corrélation. C'est l'objet des méthodes dites GGA présentées dans la section suivante.

I.5.4.3. La généralité de l'approximation GGA

Cette approximation est connue sous le nom de l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) qui tient en compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, c'est-à-dire introduire une correction du gradient pour prendre en compte localement les inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation (E_{xc}).

Dans cette approximation, l'expression de E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et de son gradient selon la forme suivante [19] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{inhom}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{I-40})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{\text{inhom}}$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz inhomogène d'électrons, de densité non uniforme $\rho(\vec{r})$.

Cette approximation améliore la description de certains systèmes (comme les systèmes ioniques) par rapport à la LDA [20]. En effet, bien que les deux approximations ne regardent que la forme locale de la densité électronique, la GGA regarde également les variations locales de cette dernière en introduisant une énergie d'échange-corrélation par particule qui dépend du gradient et éventuellement des dérivées supérieures de $\rho(\vec{r})$.

I.5.4.4. La généralité de l'approximation meta-GGA

Plus récemment, des fonctionnelles dépendant explicitement – en plus du gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$, et de la densité électronique – de l'information semi-locale apportée par le laplacien de la densité de spin orbitaire, $\nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r})$, ou par la densité d'énergie cinétique orbitaire, $\tau_{\sigma}(\vec{r})$, ont été développées ($\sigma = \uparrow, \downarrow; \rho_{i\sigma} = |\phi_{i\sigma}|^2$) [21-24]. De telles fonctionnelles sont généralement appelées fonctionnelles de type méta-GGA.

Une fonctionnelle d'échange-corrélation de type meta-GGA peut être définie selon l'expression :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|, \nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r}), \tau_{\sigma}(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{I-41})$$

Dans laquelle la densité d'énergie cinétique orbitaire des orbitales de Kohn-Sham occupées $\tau_{\sigma}(\vec{r})$

$$\text{Avec } \tau_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum \left| \frac{\nabla\phi_{i\sigma}(\vec{r})}{m_e} \right|^2 \quad (\text{I-42})$$

I.5.4.5. Les fonctionnelles hybrides

La construction des fonctionnelles hybrides a constitué une avancée importante dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non-local à travers l'utilisation du terme d'énergie d'échange exact. Ce formalisme a conduit à l'avènement de fonctionnelles Hartree-Fock-GGA dont la précision, surpasse celle des GGA pures. En 1993, Becke suggère de prendre en compte une fraction d'échange exacte Hartree-Fock dans l'expression de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ [25]. La contribution d'échange étant plus importante en valeur absolue que la partie corrélation, l'utilisation de l'expression d'échange exacte à la place d'une fonctionnelle approchée dépendant explicitement de la densité semble plus appropriée. La justification théorique de ce point provient de la relation dite de connexion adiabatique : introduisant un paramètre $\lambda \in [0 ; 1]$ définissant l'intensité de l'interaction entre les électrons, il est possible d'écrire l'énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}^{\text{Hybride}} = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \langle \psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad (\text{I-43})$$

Cette équation établit une connexion entre le système de référence de Kohn-Sham de particules indépendantes ($\lambda=0$) et le système réel en interaction totale ($\lambda=1$), à travers un paramètre de couplage λ , qui représente l'amplitude de l'interaction électronique. Ces deux systèmes extrêmes sont connectés par un continuum artificiel de systèmes dans lesquels les électrons interagissent partiellement. On fait ainsi varier progressivement le paramètre d'interaction λ , de 0 jusqu'à 1. Pour chaque valeur de λ , l'hamiltonien du système est adapté de manière à ce que la densité électronique demeure égale à celle du système réel, afin de rendre celle-ci indépendante de λ .

La détermination de l'énergie d'échange-corrélation dans le formalisme de la Connexion Adiabatique s'effectue de la façon suivante :

$$\begin{cases} E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0} = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} dE_{xc}^{\lambda} = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}) h_{xc}^{\lambda}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0} = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}) h_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \end{cases} \quad (\text{I-44})$$

Une façon simple mais efficace de traiter le problème rencontré pour $\lambda=0$ est de remplacer le trou GGA-modèle à $\lambda=0$ par le trou exact. Ce schéma conduit à l'expression suivante de l'échange-corrélation :

$$E_{xc} = E_{xc}^{\text{DFT}} + a_0 (E_x^{\text{Exact}} - E_x^{\text{DFT}}) \quad (\text{I-45})$$

Dans laquelle a_0 représente l'amplitude du caractère non-local du trou d'échange-corrélation réel. Ce paramètre est obtenu à partir d'un « *fit* » de données expérimentales.

I.5.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

I.5.5.1. La résolution de l'équation de Schrödinger

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équation de la forme suivante :

$$\underbrace{\left(\frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{\text{ext}} + V_H + V_{\text{XC}} \right)}_{H_{\text{KS}}} \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad (\text{I-46})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2 m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{\text{ext}} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + V_{\text{XC}} \right) \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad (\text{I-47})$$

L'idée commune à l'ensemble des techniques de chimie quantique employées à l'heure actuelle, à la fois celles de type Hartree-Fock et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, est de ne pas résoudre de façon directe cette équation mais d'écrire préalablement les $\phi_m(\vec{r})$ dans une base finie de fonctions $\phi_p^b(\vec{r})$ selon :

$$\phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p C_p^m \phi_p^b(\vec{r}) \quad (\text{I-48})$$

Où $m = n, \vec{k}$

\vec{k} : vecteur d'onde appartenant à la première *Zone* de *Brillouin* dans le cas d'un réseau cristallin.

La résolution de l'équation de Schrödinger consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m nécessaires pour exprimer $\phi_m(\vec{r})$ dans une base donnée $\phi_p^b(\vec{r})$.

Cette procédure constitue le troisième niveau d'approximation utilisé pour obtenir un traitement exploitable d'un point de vue pratique des fondements de ces théories. En effet, les fonctions d'onde appartiennent à l'espace des fonctions qui possède une dimension P infinie. Par conséquent, P dans l'équation (I-41) est en toute rigueur infinie. De ce fait, une base finie ne pourra jamais décrire de façon exacte $\phi_m(\vec{r})$. En revanche, l'optimisation d'un calcul de chimie quantique consiste à rechercher la base permettant de se rapprocher le plus possible de $\phi_m(\vec{r})$.

Ayant choisi une base et, de ce fait, une valeur finie de P , l'équation de Schrödinger (I-46) peut être transformée sous la forme séculaire :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \varphi_i^b | \hat{H} | \varphi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I-49})$$

Dans laquelle on peut identifier les éléments de matrice de l'hamiltonien mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement : $(\mathbf{H}_{ij} - \varepsilon_m \mathbf{S}_{ij}) \mathbf{C}_p^m = 0$, où $\mathbf{H}_{ij} = \langle \varphi_i^b | \hat{H} | \varphi_j^b \rangle$ et $\mathbf{S}_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$ représentent respectivement les matrices hamiltoniennes et de recouvrement.

I.5.5.2. Le cycle auto-cohérent

L'équation (I-39) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent (Figure (I.2)). La procédure débute par la définition d'une densité de départ correspondant à une géométrie déterminée des noyaux. Généralement, la densité initiale est construite à partir d'une superposition de densités atomiques :

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum \rho_{at} \quad (\text{I-50})$$

Lorsque les éléments de la matrice hamiltonienne et de recouvrement ont été calculés, les valeurs propres et vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation de la matrice : $(\mathbf{H}_{ij} - \varepsilon_m \mathbf{S}_{ij}) \mathbf{C}_p^m = 0$. En suivant le principe « d'Aufbau », les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée :

$$\rho_{out}(\bar{r}) = \sum |\phi_i(\bar{r})|^2 \quad (\text{I-51})$$

Cette dernière étape met un terme au premier cycle. A ce stade, des processus d'accélération de la convergence sont généralement utilisés pour générer une nouvelle densité à partir d'un mélange réalisé entre cette densité de sortie (ρ^{out}) et la densité d'entrée de ce cycle (ρ^{in})

Une des procédures les plus simples concernant ce mélange peut être formulée de la façon suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I-52})$$

où α représente le paramètre de mélange et i correspond à la $i^{ème}$ itération. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de cette étape, ρ_{in}^{i+1} est alors introduite dans un second cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que le critère de convergence (la différence entre ρ_{in}^{out} et ρ^{out}) fixé initialement soit atteint. La précision

d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence ($\rho^{out} - \rho^{in}$) est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

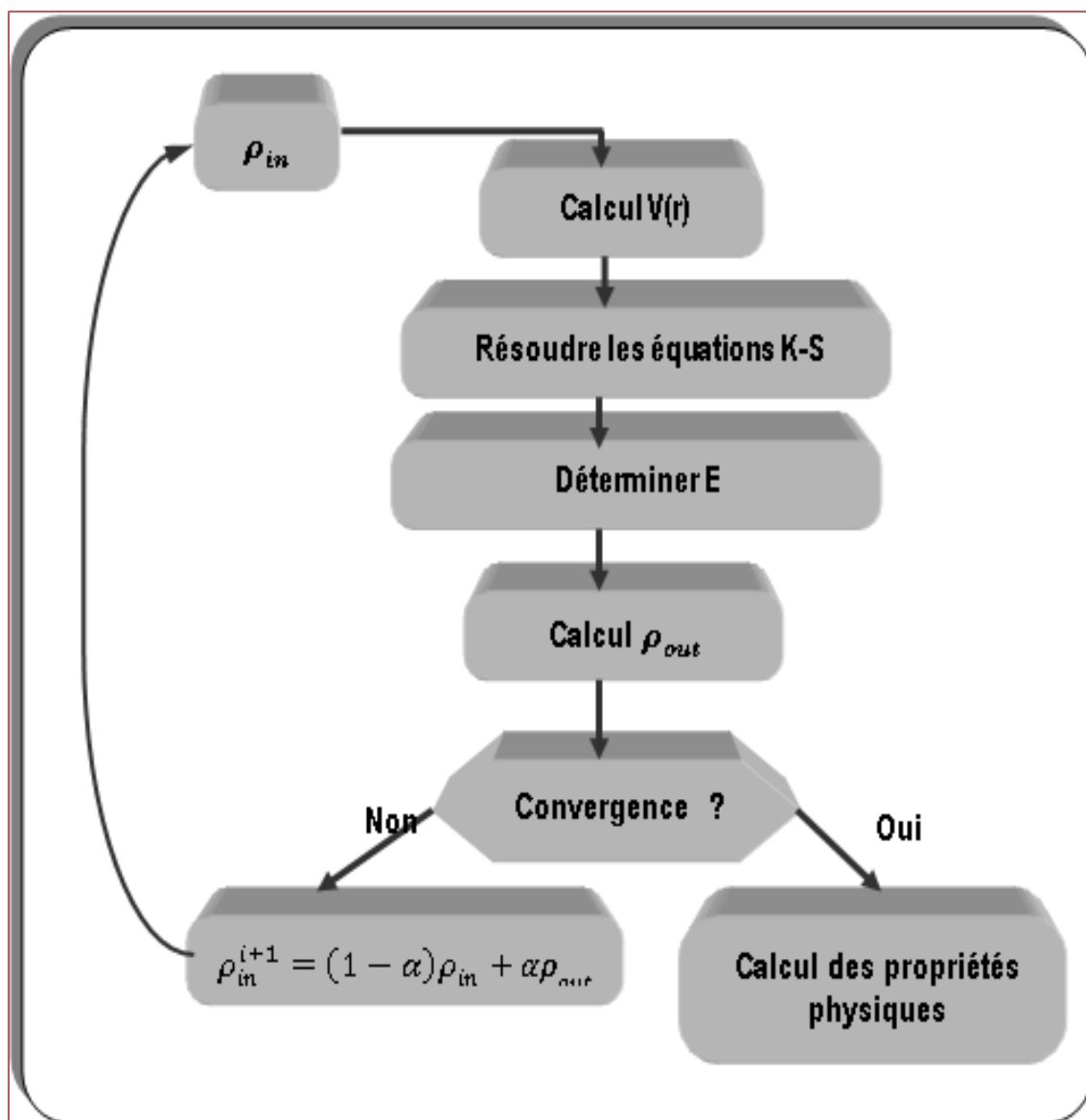


Figure (I.2) : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.

Références

- [1] C. Kittel. *5^e édition Dunod*, (1996).
- [2] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction* (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), ISBN (2002) 90-807215-1-4.
- [3] P. Lascaux and R. Theodor. Masson, *Tome 2, 2eme ed., Paris*. (1987).
- [4] D.R. Hartree. *Proc.Camb. Phil. Soc* 24 (1928) 89-110.
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126, 62 (1930) 795.
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [7] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, “Solid State physics”, *Saunders College* (1976).
- [8] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [9] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928) 140.
- [10] *Proc. Cambridge* L.H. 23 (1927) 542. Thomas, *Phil. Roy. Soc.*
- [11] H. Eschrig, *The fundamentals of density functional theory*, (B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart-Leipzig), (1996).
- [12] R G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, *Oxford University Press, New York*. (1989).
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864-871.
- [14] L. F. Mireille, *Etude théorique de la diffusion de l’oxygène dans des oxydes diélectriques*, thèse, *Université de Bordeaux I*. (2008).
- [15] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* 163 (1964) 864.
- [16] Ch. Frayret, *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l’ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*, PhD thesis, *Université de Bordeaux I*. (2004).
- [17] P A M Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 26 (1930) 376.
- [18] D. Langreth and J.Perdew, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 6459-6593.

- [19] J. A. White and D.M.Bird, *Phys.Rev. B* 50 (1994) 4954-4957.
- [20] R. Neumann, R. H. Nobes, and N. C. Handy, Exchange functionals and potentials, *Mol. Phys.* 87 (1996) 1.
- [21] V. Tschinke, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 460.
- [22] R. Neumann, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 16.
- [23] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 5179.
- [24] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544.
- [25] A. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.

Chapitre II

La méthode du pseudopotentiel- ondes planes (PP-PW)

II.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc.

La compréhension des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, optiques. Les techniques de calculs de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grandes catégories :

- Les méthodes empiriques exigent la connaissance des données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- Les méthodes *ab-initio* (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Dans ce qui suit nous passons en revue certaines de ces méthodes et discutons leurs avantages et inconvénients.

II.2. Le théorème de Bloch et les ondes planes

L'une des caractéristiques fondamentales d'un cristal est la symétrie de translation. Dans un cristal les ions sont arrangés de telle façon que la structure cristalline se répète périodiquement et de façon infinie dans l'espace. Le système de taille infinie pourra donc être décrit de manière

finie grâce à la notion de périodicité. Si \vec{R} désigne un vecteur du réseau cristallin, le potentiel $V_{eff}(\vec{r})$, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et les fonctions d'ondes $\phi(\vec{r})$ obéissent à :

$$V_{eff}(\vec{R} + \vec{r}) = V_{eff}(\vec{r}) \quad (\text{II-1})$$

$$\rho(\vec{R} + \vec{r}) = \rho(\vec{r}) \quad (\text{II-2})$$

$$\phi(\vec{R} + \vec{r}) = \phi(\vec{r}) \quad (\text{II-3})$$

Où \vec{R} est un vecteur translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace :

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (\text{II-4})$$

L'application de cette condition d'invariance par symétrie de translation aux solutions des équations de Kohn-Sham permet d'écrire les fonctions d'ondes sous forme de fonctions de Bloch [1,2] :

$$\phi_i(\vec{r}) = f(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-5})$$

Avec, \vec{k} est le vecteur appartenant à l'espace réciproque, et caractérisant la fonction d'onde. Du fait de la symétrie de translation, seuls les vecteurs appartenant à la première *Zone de Brillouin* sont pris en compte, et $f(\vec{r})$ = fonction périodique, pouvant être développée en série de Fourier, c'est-à-dire sur une base d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes G sont ceux du réseau réciproque :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,G} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-6})$$

On peut alors écrire la fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$ comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,k+G} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-7})$$

A ce stade, les seules inconnues sont les coefficients $C_{i,k+G}$. En principe, l'expression d'une fonction périodique en une série de Fourier requiert un nombre infini de termes. Cependant, on peut ici opérer une troncature définie par une énergie cinétique de coupure. L'énergie cinétique est définie par :

$$E_{cin}(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 \quad (\text{II-8})$$

Où m est la masse de l'électron.

Ainsi, lorsqu'une fonction d'onde sera étendue sur une base d'ondes planes pour chaque point k , la somme sera tronquée à partir d'une certaine énergie cinétique $E_{cut-off}$.

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{G})^2 < E_{cut-off} \quad (\text{II-9})$$

Cette troncature apportera une erreur sur le calcul de l'énergie totale ; mais cette erreur peut être diminuée en augmentant la valeur de $E_{cut-off}$. Plus la fonction d'onde $\phi_l(\vec{r})$ sera oscillante, plus l'énergie de troncature et par conséquent le nombre d'ondes planes devra être important pour en faire une bonne description. Ainsi, le théorème de Bloch permet de passer de N équations de Kohn-Sham, où N est le nombre infini d'électrons, à $N_{cell} * N_k$ équations (N_{cell} étant le nombre d'électrons dans la cellule et N_k le nombre de vecteurs de l'espace réciproque choisis pour échantillonner la première Zone de Brillouin, selon par exemple la méthode de Monkhorst et Pack [3]).

II.3. La méthode du pseudopotentiel

II.3.1. L'approximation du cœur gelé

Les propriétés physiques et chimiques d'un matériau sont déterminées par la nature des liaisons chimiques qui assurent sa cohésion. Ces liaisons sont formées principalement par les électrons de valence car ceux du cœur, localisées autour des noyaux sont presque inertes, car ils sont très peu sensibles au changement de l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Nous pouvons donc considérer que la configuration des électrons de cœur dans le solide est équivalente à celle des atomes isolés.

Ces considérations permettent de séparer les électrons de valence aux électrons du cœur et de regrouper ces derniers avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [4]. Le système que l'on traite à présent donc n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"ions" + électrons de valence}, où l'étude est limitée à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons du cœur.

II.3.2. Les pseudopotentiels

La méthode des pseudopotentiels repose sur l'approximation du cœur gelé où l'idée principale est de geler les électrons de cœur et de ne traiter explicitement que les électrons de valence. Cette méthode donc remplace le potentiel effectif réel dans les équations de Kohn et Sham par un pseudopotentiel plus faible, qui représente le potentiel ressenti par les électrons de

valence, et qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons du cœur. Cette méthode réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds. L'idée introduite par *Fermi* en 1934 [5] est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états du cœur qui présentent de fortes oscillations.

En pratique, les fonctions d'onde réelles Ψ_i représentant les électrons de valence qui sont appelées fonctions d'onde de valence «tous électrons», sont remplacés par des «pseudo-fonctions d'onde» Ψ_{pseudo} (figure (II.1)). Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou douces que celles des fonctions d'onde réelles, et elles peuvent de ce fait être représentées d'un nombre d'ondes planes très inférieur à celui nécessité dans le traitement des fonctions d'onde réelles. On définit le rayon de coupure r_c , le rayon de la sphère qui délimite la région du cœur. À l'extérieur de cette sphère ($r > r_c$) l'égalité $\Psi_{pseudo}(\vec{r}) = \Psi_i(\vec{r})$ est imposée. À l'intérieur ($r < r_c$), la forme de $\Psi_{pseudo}(\vec{r})$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dus à l'orthogonalisation des fonctions d'onde avec les états du cœur.

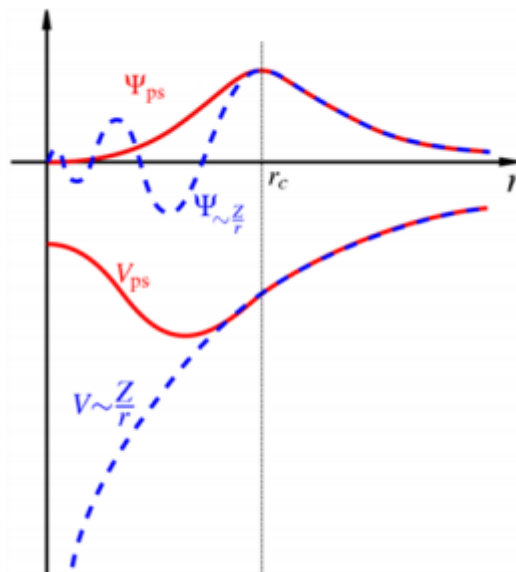


Figure (II.1) : Illustration schématique du potentiel réel en (Z/r) et du pseudopotentiel V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, Ψ_v et Ψ_{pseudo} respectivement. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudo-grandeurs en pointillés. Le rayon de coupure r_c est matérialisé par la ligne verticale en pointillés.

L'effet d'orthogonalisation aux états du cœur revient à extraire du potentiel réel la contribution rapidement variable de la région du cœur. Le pseudo potentiel est alors lentement variable [6]. La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [7]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons du cœur.

À l'extérieur de la région du cœur le pseudopotentiel et le potentiel réel doit être aussi identiques. Plus le rayon r_c sera élevé, plus les pseudo-fonctions d'onde et le pseudopotentiel seront lisses. La figure (II.1) illustre la « pseudisation » des fonctions d'onde de valence et du potentiel.

Il y a deux voies pour appliquer la méthode des pseudopotentiels :

- La première utilise des données expérimentales (gaps d'énergie, par exemple) pour ajuster un certain nombre de paramètres nécessaire à la résolution du problème. On qualifie cette méthode d'empirique.
- La seconde résout directement le problème à partir des principes fondamentaux, sans apport de données expérimentales. Ce sont les méthodes dites ab initio [8].

Nous allons utiliser dans ce mémoire la méthode du pseudopotentiel ab initio basée sur les premiers principes de la mécanique quantique, où l'ajustement à l'expérience est remplacé par une résolution auto-cohérente (self-consistante) de l'équation de Schrödinger, qui ne nécessite que des paramètres libres tels que, paramètre du réseau et les numéros atomiques pour générer les pseudopotentiels. Cette nouvelle approche donne une possibilité de prédiction théorique de certaines propriétés physiques inconnues auparavant.

II.3.3. Méthode de Philips et Kleinman

Le développement de la méthode ondes planes orthogonalisées O.P.W [9] a donné naissance à la méthode des pseudopotentiels développée par Philips et Kleinman [10] et qui est considéré comme une extension de cette dernière, dans cette méthode, comme dans la méthode O.P.W, on utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et de conduction avec les états du cœur, la fonction d'onde de valence Ψ_K est donnée par la somme d'ondes planes φ_K^V et des états atomiques occupés du cœur φ_K^C :

$$\Psi_k = \varphi_k^V + \sum_c b_c \varphi_k^c \quad (\text{II-10})$$

La fonction Ψ_k devant être orthogonale aux états du cœur φ_k^c on a donc [11,12] :

$$\langle \varphi_k^c | \psi_k \rangle = 0 \quad (\text{II-11})$$

$$\left\langle \varphi_k^c \left| \left(\varphi_k^v + \sum_c b \varphi_k^c \right) \right. \right\rangle = 0 \quad (\text{II-12})$$

$$\langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle + \left\langle \varphi_k^c \left| \sum_c b \varphi_k^c \right. \right\rangle = 0 \quad (\text{II-13})$$

$$-\langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle = +b \sum_c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^c \rangle \quad (\text{II-14})$$

$$b = -\langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \quad (\text{II-15})$$

Puisque
$$\psi_k = \varphi_k^v + \sum_c b \varphi_k^c \quad (\text{II-16})$$

Alors
$$\psi_k = \varphi_k^v - \sum_c \varphi_k^c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \quad (\text{II-17})$$

La fonction ψ_k vérifie l'équation de Schrödinger :

$$H\psi_k = E_k\psi_k \quad (\text{II-18})$$

Le remplacement de l'expression (II-17) dans (II-18) donne:

$$H \left(\varphi_k^v - \sum_c \varphi_k^c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \right) = E_k \left(\varphi_k^v - \sum_c \varphi_k^c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \right) \quad (\text{II-19})$$

$$H\varphi_k^v - H \sum_c \varphi_k^c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle = E_k\varphi_k^v - E_k \sum_c \varphi_k^c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \quad (\text{II-20})$$

On a
$$H\varphi_k^c = E_k^c\varphi_k^c \quad (\text{II-21})$$

Donc

$$H\varphi_k^v - E_k^c\varphi_k^c \sum_c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle = E_k\varphi_k^v - E_k\varphi_k^c \sum_c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \quad (\text{II-22})$$

$$H\varphi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \varphi_k^c = E_k\varphi_k^v \quad (\text{II-23})$$

Avec

$$V_R\varphi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \varphi_k^c \quad (\text{II-24})$$

L'écriture condensée de l'équation (II-22) donne :

$$H\varphi_k^v + V_R\varphi_k^v = E_k\varphi_k^v \quad (\text{II-25})$$

$$(H + V_R)\varphi_k^v = E_k\varphi_k^v \quad (\text{II-26})$$

Puisque
$$H = \frac{P^2}{2m} + V_c \quad (\text{II-27})$$

$$\text{Alors } \left(\frac{P^2}{2m} + V_c + V_R \right) \varphi_k^v = E_k \varphi_k^v \quad (\text{II-28})$$

V_c est un potentiel négatif attractif du cœur et V_R est un potentiel positif répulsif.

La somme $V_p = V_c + V_R$ donne le pseudopotentiel dont l'intensité est généralement faible.

Notons que dans l'équation (II-27) φ_k^v est la pseudo fonction d'onde, cependant, la valeur de l'énergie $E_k = E(k)$ correspond à la vraie énergie propre de ψ_k .

II.3.4. Pseudopotentiels ab initio

Dans ce paragraphe nous exposons brièvement les pseudopotentiels ab initio. Il existe deux types fondamentaux de pseudopotentiels ab initio, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients, à savoir :

- Les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman *et al.* [13].
- Le pseudopotentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [14].

II.3.4.1. Pseudopotentiels à norme conservée

Ces pseudopotentiels conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible et en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon de coupure r_c choisi auparavant. Ces fonctions appelées pseudofonctions propres, doivent être identiques aux vraies fonctions d'ondes de valences au-delà de r_c . Cependant elles sont moins oscillatoires que les vraies fonctions d'ondes et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs \bar{K} très inférieurs à celui requis dans le traitement des vraies fonctions d'onde. Le potentiel du cœur ionique est dit dur tandis que le pseudopotentiel est plus doux et de préférence transférable. Le terme doux signifie que le développement des pseudofonctions d'onde de valence peut se faire en utilisant peu d'ondes planes, et la transférabilité est liée à la reproduction des valeurs et vecteurs propres atomiques d'autres configurations de manière précise par un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée.

Si le pseudopotentiel est tel que la charge intégrée dans la région du cœur ionique correspondant à celle de la pseudofonction d'onde est égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde à l'intérieur d'une sphère de rayon r_c , le potentiel est dit à norme conservée [11]. Notons que pour $r < r_c$ les pseudofonctions d'ondes diffèrent des fonctions

d'ondes réelles, mais leurs normes sont prises comme identiques, comme suit :

$$\int_0^{r_c} \varphi^{*PS}(\vec{r}) \varphi^{PS}(\vec{r}) \vec{r}^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} \varphi^*(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \vec{r}^2 d\vec{r} \quad (\text{II-29})$$

Dans cette équation, les fonctions d'ondes sont exprimées en fonction des états atomiques de référence, et cela entraîne une symétrie sphérique. Il faut noter que la fonction d'onde et la valeur propre associée sont variables en fonction du moment angulaire l . Ce type de pseudopotentiels est dit « semi-local » car un $V^{PS}(\vec{r})$ différent est généré pour chaque valeur de l .

II.3.4.2. Pseudopotentiels ultra-doux (USPP)

En pratique, la synthèse d'un pseudopotentiel avec conservation de la norme présentant une faible énergie cinétique de coupure n'est pas toujours possible [15,16], en particulier pour des éléments comme les atomes des premières lignes du tableau périodique et les éléments présentant des électrons d ou f. Les métaux de transition, les alcalins et les alcalino-terreux, pour lesquels le traitement explicite des états intermédiaires 'semicore states' comme états de valence est en général indispensable, conduisent à des pseudopotentiels très 'durs' qui présentent une faible transférabilité. La solution à ce problème a été proposée par Vanderbilt [12] grâce aux pseudopotentiels dits 'ultradoux' ('ultrasoft'), pour lesquels la contrainte de conservation de la norme est supprimée, puis généralisée par Bloch [17] par l'approche des ondes augmentées de projecteurs, PAW 'Projector Augmented Waves'.

En 1990, Vanderbilt [12] a introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudofonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tout électrons au-delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus doux possibles à l'intérieur. Afin de permettre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée. De grandes valeurs de r_c peuvent alors être employées, et par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit.

L'utilisation de des pseudopotentiels ultrasoft permet de diminuer le nombre d'ondes planes nécessaires aux calculs et par conséquent de conserver un temps de calcul raisonnable.

II.4. Code du calcul : Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO (open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation des matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudopotentiels à norme conservée et ultrasoft mais

aussi la méthode PAW (projector augmented waves).

Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules.

Quantum ESPRESSO peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudopotentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (projector augmented waves). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA, GGA, ou plus avancées les corrections de Hubbard U, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

II.4.1. Simulations de base [18,19]

Parmi les simulations de base pouvant être réalisées avec Quantum ESPRESSO, nous citons :

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales.
- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- Dynamique moléculaire ab initio.
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT), afin de calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion des phonons, les interactions électrons-phonons et phonons-phonons, spectres infrarouges ...etc.
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Bien sûr, Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours de développement, tel que la TDFT.

II.4.2. PWscf

Les calculs de nature self-consistent sont réalisés grâce à l'algorithme PWscf ; celui-ci implémente une approche itérative afin d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode du pseudopotentiel et les ondes planes [20]. L'algorithme implémente les pseudopotentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (Projector Augmented Waves). Pour le potentiel d'échange-corrélation, PWscf peut utiliser la GGA et la LDA, incluant la polarisation de spin et le traitement du magnétisme non-colinéaire, comme par exemple le magnétisme induit par des effets

relativistes (interaction spin-orbite) ou en présence d'interactions magnétiques complexes (ex. la présence de frustration). La convergence s'obtient via la méthode de Broyden [21], l'échantillonnage de la première *Zone de Brillouin* (BZ) en prenant des directions spéciales pour les points K, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calcul.

II.4.3. Fichiers d'entrée

Les fichiers d'entrée de Quantum-ESPRESSO suivent un certain format, spécifié dans [22] après conversion des fichiers.cif qui spécifient la structure du cristal, on obtient un canevas de fichier d'entrée, qu'il faut compléter. En particulier,

- ❖ Il faut ajouter au début une section de contrôle destinée aux calculs SCF :

```
&control  
title = 'Titre',  
calculation = 'scf',  
pseudo_dir = './pseudo'  
prefix = 'Prefix',  
verbosity = 'high',  
wf_collect = .true.,  
max_seconds = NN  
/
```

Le paramètre `title` est simplement un titre repris dans le fichier de sortie. `Calculation` indique le type de calcul que l'on veut faire et on remplacera `scf` par `relax` si l'on désire qu'une optimisation de la position des atomes soit réalisée (sans changer la maille) ; `pseudo_dir` précise où se trouvent les pseudopotentiels par rapport à l'emplacement courant et `prefix` donne un préfixe qui sera utilisé pour les fichiers de sortie.

Positionner `verbosity` à `high` peut être utile en cas de problèmes.

Pour des calculs parallèles et/ou sur des clusters, le paramètre `wf_collect` permet de reprendre un calcul sur un pool de processeurs différent, mais implique la création d'un (gros) fichier avec les résultats, donc d'un nombre supérieur d'écritures. `max_seconds` permet d'indiquer un temps maximal d'exécution : une fois celui-ci atteint, le calcul est arrêté proprement et pourra être repris ultérieurement en ajoutant une ligne `restart_mode = 'restart'`.

- ❖ Il faut compléter la section `&SYSTEM` pour ajouter un paramètre `ecutwfc`.

- ❖ Il faut ajouter une section `&electrons`. Il se produit une erreur si cette section est absente, mais nous nous contentons d'y remettre les valeurs qui sont normalement celles par défaut selon :

```
&electrons
```

```
mixing_beta = 0.7,
```

```
diagonalization = 'david',
```

```
/
```

- ❖ Une section `&ions` est nécessaire si l'on a indiqué `relax` comme valeur pour le calcul dans la section `&control`, mais l'on peut se contenter de reprendre des valeurs par défaut :

```
&ions
```

```
ion_dynamics = 'bfgs',
```

```
ion_positions = 'default',
```

```
/
```

- ❖ Dans la section `ATOMIC_SPECIES`, il faut spécifier les pseudopotentiels à utiliser.
- ❖ Il faut ajouter une section pour définir les k-points, par exemple :

```
K_POINTS automatic
```

```
8 8 8 0 0 0
```

Dans tous les cas, il existe bien d'autres paramètres non listés ici. Le lecteur se reportera aux références sus-citées si nécessaire.

Références

- [1] Y. Quéré, *Physique des matériaux, Palaiseau Ecole Polytechnique* (1984).
- [2] F. Bloch, *Z. Phys.* 52 (1928) 555.
- [3] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188
- [4] U.V. Barth, C.D. Gelatt, *Phys. Rev. B* 21, 222 F. Bloch, *Z. Phys.* 52 (1928)
- [5] E. Fermi, *Il Nuovo Cimento* 11 (1934) 157.
- [6] H. Mathieu, *5e édition, Dunod, Paris*, (2004).
- [7] Y. Pouillon, *Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I* (2002).
- [8] C. Ngo et H. Ngo, *Dunod, Paris* (2003).
- [9] D. R. Hamman, M. Schlüter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1981) 1494.
- [10] J.C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287
- [11] M.L. Cohen and V. Heine, *In Solid States Physics.* 24 (1970) 249.
- [12] R. W. Shaw and W. A. Harrison, *Phys. Rev.* 163 (1967) 604.
- [13] D. R. Hamann, M. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [14] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895.
- [15] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schuller, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4199.
- [16] G.J. Kerker, *Phys. C*13 (1980) L189.
- [17] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [18] A. Davidov, *Théorie du solide* (1980).
- [19] P. Giannozzi and all. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 21(39) (2009) 395502.
- [20] A pseudopotential plane waves program (pwscf) and some case studies, volume 67. *Lecture Notes in Chemistry.* (1996).
- [21] D. D. Johnson. Modi_ed broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations. *Phys. Rev. B* 38 (1988) 12807-12813.
- [22] Input File Description: Program: pw.x / PWscf / Quantum Espresso. http://www.quantum-espresso.org/wp-content/uploads/Doc/INPUT_PW.html.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Le but de notre travail est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre de réseau, le module de compressibilité) et électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états) de phosphure de gallium *GaP* dans les trois phases cubique *C-GaP*, hexagonale *H-GaP* et tétragonale *T-GaP*.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code Quantum ESPRESSO [1-3]. Les calculs de nature self-consistent sont réalisés grâce à l'algorithme **Pwscf** ; celui-ci implémente une approche itérative afin d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode du pseudo-potentiel et des ondes planes. L'algorithme implémente les pseudo-potentiels ultrasoft (USPP) [4]. Pour le potentiel d'échange-corrélation, **PWscf** utilise l'approximations GGA [5].

Les paramètres structuraux ont été déterminés à l'aide de l'algorithme de quasi-newton de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [6], avec les seuils suivants pour les structures convergées, changement d'énergie par atome inférieur à $5 \cdot 10^{-6}$ eV, force résiduelle inférieure à $0.01 \text{ eV} / \text{Å}$, contrainte inférieure à 0.03 GPa et déplacement des atomes lors de l'optimisation de la géométrie inférieure à 0.0005 Å .

L'échantillonnage de la *Zone de Brillouin (BZ)* en prenant des directions spéciales pour les points K, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ du pack Monkhorst [7] ont été utilisés pour le champ auto-cohérent et la densité des calculs d'état. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calculs.

III. 2. Détails du calcul

Quantum ESPRESSO [1-3] est une suite de codes de calculs, pour les structures électroniques et la modélisation des matériaux, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels **PP-PW**. Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules.

Quantum ESPRESSO [1-3] peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCP) [8], Ultrasoft (USPP) [4]. Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA [9], GGA [5], ou plus avancées les corrections de Hubbard U [6], meta-GGA [10-13] et les fonctionnelles hybrides [14-17]).

Pour le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation suivante :

- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [5].

La configuration électronique de chaque élément est :

- ✓ $Ga^{31} : [Ar]_{18} 4s^2 3d^{10} 4p^1$
- ✓ $P^{15} : [Ne] 3s^2 3p^3$

Les états $Ga : 4s^2 3d^{10} 4p^1$, $P : 3s^2 3p^3$ ont été traités comme des états de valence.

III.2.1. Simulations de base [18]

Parmi les simulations de base qui pouvant être réalisées avec le code Quantum ESPRESSO, nous citons :

- ❖ Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales.
- ❖ Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- ❖ L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- ❖ Dynamique moléculaire *ab-initio*.
- ❖ Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT) qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion des phonons, les interactions électrons-phonons et phonons-phonons, spectres infrarouges ...etc.
- ❖ Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Bien sûr, le code Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours de développement, tel que la TDFT.

III.2.2. L'algorithme du PWSCF

III.2.2.1. Préparation des fichiers d'entrée (input file)

C'est un fichier écrit en langage fortran avec un éditeur de texte approprié englobant tous les paramètres physiques des matériaux à étudiés tel que le paramètre de maille (*celldm*), l'énergie de coupure (*ecutrho*), les pseudo-potentiels *PP* utilisés dans le calcul ainsi leurs types, les méthodes de calcul de la densité électroniques, les positions et les masses atomiques de chaque élément et enfin les vecteurs d'ondes *K* de la première *Zone de Brillouin*.

Le fichier input est indispensable pour le lancement de calcul. Nous donnons un exemple des fichiers utilisés dans le calcul des énergies d'équilibres :

a) Fichier input pour C-GaP (scf.in)

```

&CONTROL
  calculation = "scf"
  max_seconds = 8.64000e+04
  pseudo_dir = "."
/
&SYSTEM
  a = 5.50630e+00
  degauss = 1.00000e-02
  ecutrho = 2.25000e+02
  ecutwfc = 2.50000e+01
  ibrav = 1
  nat = 8
  ntyp = 2
  occupations = "fixed"
  smearing = "gaussian"
/
&ELECTRONS
  conv_thr = 1.00000e-06
  electron_maxstep = 20
  mixing_beta = 7.00000e-01
  startingpot = "atomic"
  startingwfc = "atomic+random"
/
K_POINTS {automatic}
2 2 2 0 0 0
ATOMIC_SPECIES
Ga 69.72300 Ga.pbe-n-van.UPF
P 30.97376 P.pbe-n-van.UPF
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
Ga 0.000000 0.000000 0.000000
Ga 0.000000 0.500000 0.500000
Ga 0.500000 0.000000 0.500000
Ga 0.500000 0.500000 0.000000
P 0.250000 0.250000 0.250000
P 0.250000 0.750000 0.750000
P 0.750000 0.250000 0.750000
P 0.750000 0.750000 0.250000

```

b) Fichier input pour H-GaP (scf.in)

```

&CONTROL
  calculation = "scf"
  max_seconds = 8.64000e+04
  pseudo_dir = "."
/
&SYSTEM
  a = 3.88036e+00
  c = 6.39536e+00
  degauss = 1.00000e-02
  ecutrho = 2.25000e+02
  ecutwfc = 2.50000e+01
  ibrav = 4
  nat = 4
  nosym = .TRUE.
  ntyp = 2
  occupations = "fixed"

```

```

smearing = "gaussian"
/

&ELECTRONS
conv_thr = 1.00000e-06
electron_maxstep = 200
mixing_beta = 7.00000e-01
startingpot = "atomic"
startingwfc = "atomic+random"
/

```

```

K_POINTS {automatic}
4 4 2 0 0 0

```

```

ATOMIC_SPECIES
Ga 69.72300 Ga.pbe-n-van.UPF
P 30.97376 P.pbe-n-van.UPF

```

```

ATOMIC_POSITIONS {crystal}
Ga 0.333333 0.666666 0.999939
Ga 0.666666 0.333333 0.499939
P 0.333333 0.666666 0.374061
P 0.666666 0.333333 0.874061

```

c) Fichier input pour *T-GaP* (scf.in)

```

&CONTROL
calculation = "scf"
max_seconds = 8.64000e+04
pseudo_dir = "."
/

```

```

&SYSTEM
a = 2.56533e+00
c = 5.25039e+00
degauss = 1.00000e-02
ecutrho = 2.25000e+02
ecutwfc = 2.50000e+01
ibrav = 6
nat = 2
ntyp = 2
occupations = "fixed"
smearing = "gaussian"
/

```

```

&ELECTRONS
conv_thr = 1.00000e-06
electron_maxstep = 200
mixing_beta = 7.00000e-01
startingpot = "atomic"
startingwfc = "atomic+random"
/

```

```

K_POINTS {automatic}
5 5 2 0 0 0

```

```

ATOMIC_SPECIES
Ga 69.72300 Ga.pbe-n-van.UPF
P 30.97376 P.pbe-n-van.UPF

```

```
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
Ga  0.000000 0.000000 0.500000
P   0.000000 0.000000 0.000000
```

III.2.2.2. Interface graphiques : *Burai* [19]

Il existe plusieurs interfaces graphiques conçues pour le Quantum-ESPRESSO, le *Burai* [19] reste le mieux adapté et utilisé. *Burai* est une interface utilisateur graphique pour les programmes PWscf de la suite intégrée des codes de Quantum-ESPRESSO pour les calculs de la structure électronique et la modélisation des matériaux à l'échelle nanométrique.

Burai offre la possibilité de prendre en charge presque tous les programmes de **PWscf** tel que : pw.x, neb.x, ph.x, pp.x, projwfc.x, bands.x, dos.x, d3.x et ld1. x. Cela signifie que *Burai* peut "créer" ou "éditer" des fichiers d'entrée existants pour ces programmes. En outre, il est possible d'exécuter les programmes **PWscf** à l'aide de *Burai*.

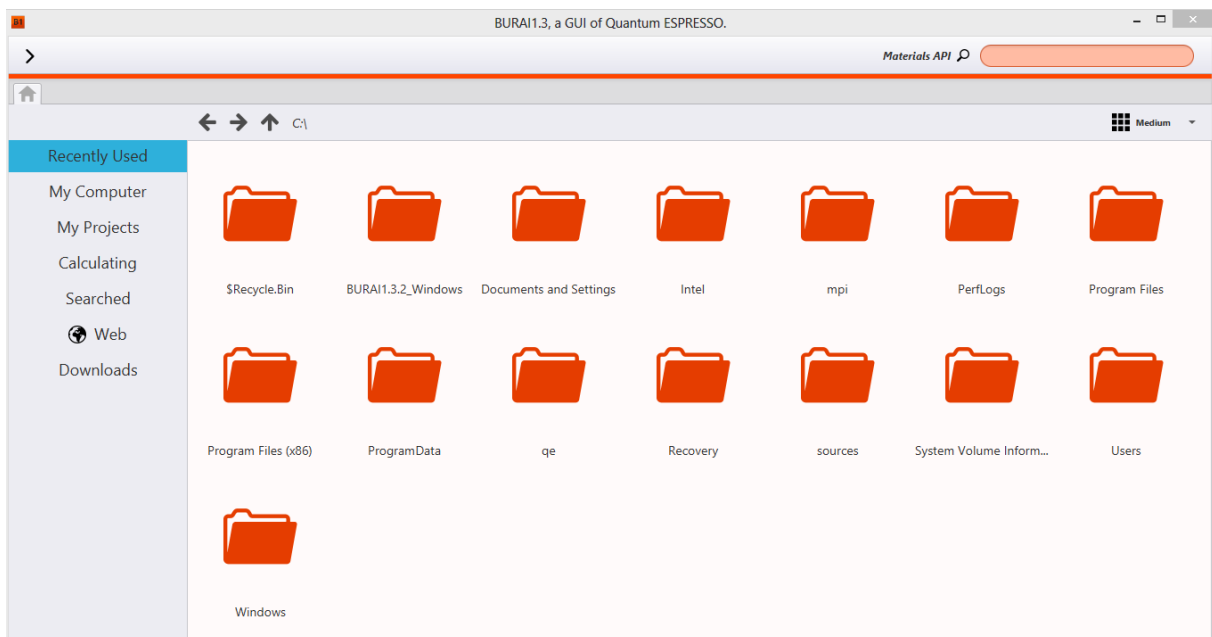


Figure (III.1) : Fenêtre de l'interface utilisateur graphique *Burai*.

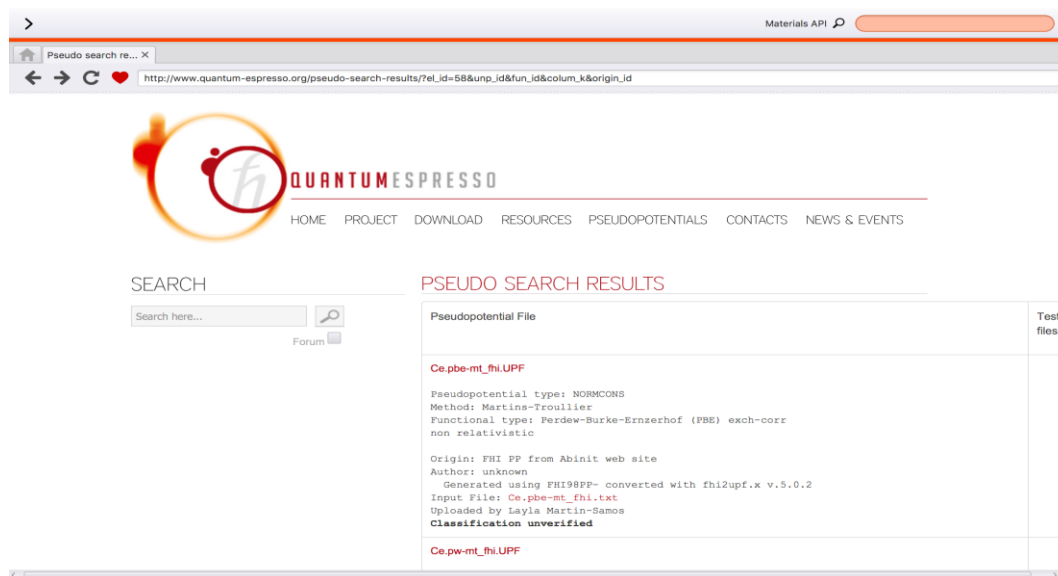


Figure (III.2) : Obtenir des pseudopotentiels à partir du site Web de QE.

III.3. Les propriétés structurales

Nous avons étudié les trois phases de phosphure de gallium GaP : (i) la phase cubique $C-GaP$, (ii) la phase hexagonale $H-GaP$, et (iii) la phase tétragonale $T-GaP$.

La phase cubique $C-GaP$ est structurée en Zinc blende, Sphalérite et cristallise dans le groupe spatial cubique $F\bar{4}3m$. Ga^{+3} est lié à quatre atomes P^{-3} équivalents pour former des tétraèdres GaP_4 à coins partagés. Toutes les longueurs de liaison $Ga-P$ sont de 2,36 Å. P^{-3} est lié à quatre atomes équivalents de Ga^{+3} pour former des tétraèdres PGa_4 partagés en coin (Figure (III.3) (a)-(b)).

La phase hexagonale $H-GaP$ est structurée en Wurtzite et cristallise dans le groupe spatial hexagonal $P6_3mc$. Ga^{+3} est lié à quatre atomes P^{-3} équivalents pour former des tétraèdres GaP_4 à coins partagés. Il y a trois liaisons $Ga-P$ courtes (2,36 Å) et une longue (2,37 Å). P^{-3} est lié à quatre atomes équivalents de Ga^{+3} pour former des tétraèdres PGa_4 partagés en coin (Figure (III.3) (c)-(d)).

La phase tétragonale $T-GaP$ est structurée en tellure de cadmium à haute pression et cristallise dans le groupe spatial tétragonal $P4/mmm$. Ga^{+1} est lié dans une géométrie linéaire à deux atomes P^{-1} équivalents. Les deux longueurs de liaison $Ga-P$ sont de 2,63 Å. P^{-1} est lié à deux atomes équivalents de Ga^{+1} et à quatre atomes équivalents de P^{-1} pour former un mélange d'octaèdres PGa_2P_4 partageant les coins et les arêtes. Les octaèdres à partage de coin ne sont pas inclinés. Toutes les longueurs de liaison $P-P$ sont de 2,57 Å (Figure (III.3) (e)-(f)).

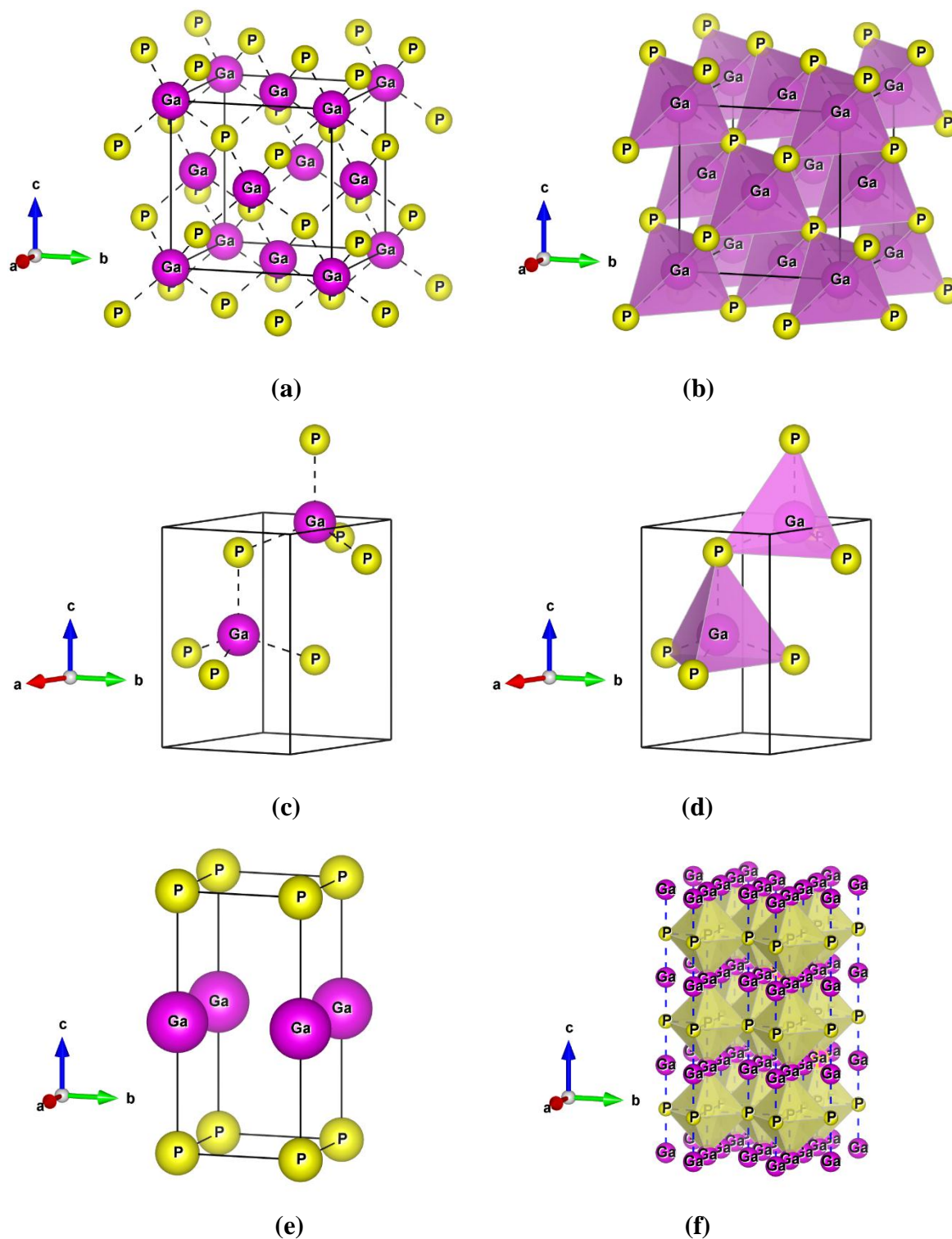


Figure (III.3) : Structure cristalline de $C\text{-GaP}$: (a) cubique (groupe d'espace $F\bar{4}3m$), (b) les configurations tétraédriques GaP_4 selon le plan (111), $H\text{-GaP}$: (c) Hexagonale (groupe d'espace $P6_3mc$), (d) les configurations tétraédriques GaP_4 selon le plan (111), $T\text{-GaP}$: (e) tétragonale (groupe d'espace $P4/mmm$), (f) les configurations octaédriques PGa_2P_4 selon le plan (111).

III.3.1. Convergence de l'énergie de coupure (e-Cut-Off), et l'échantillonnage de la première Zone de Brillouin NK_{point}

Pour un paramètre de maille de référence, nous effectuons une première étude afin de déterminer l'influence de l'énergie de coupure (e-Cut-Off), et l'échantillonnage de la première Zone de Brillouin NK_{point} , sur la précision et la stabilité des résultats. Le paramètre de maille pris comme référence nous permet de situer la limite de l'influence de l'énergie de coupure sur l'énergie minimale de notre système.

Dans cette partie nous avons testé la convergence de l'énergie totale par rapport au paramètre de coupure (e-Cut-Off) et par rapport à la grille d'échantillonnage de la première Zone de Brillouin NK_{points} pour le phosphure de gallium GaP dans les trois phases cubique $C-GaP$, hexagonale $H-GaP$ et tétragonale $T-GaP$.

Nous avons tracé les courbes de variation de l'énergie totale en fonction de e-Cut-Off et K_{point} pour pouvoir fixer la valeur du paramètre de coupure et déterminer le nombre de point K dans la première Zone de Brillouin. Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale de phosphure de gallium GaP dans les trois phases cubique $C-GaP$, hexagonale $H-GaP$ et tétragonale $T-GaP$ en utilisant l'approximation GGA.

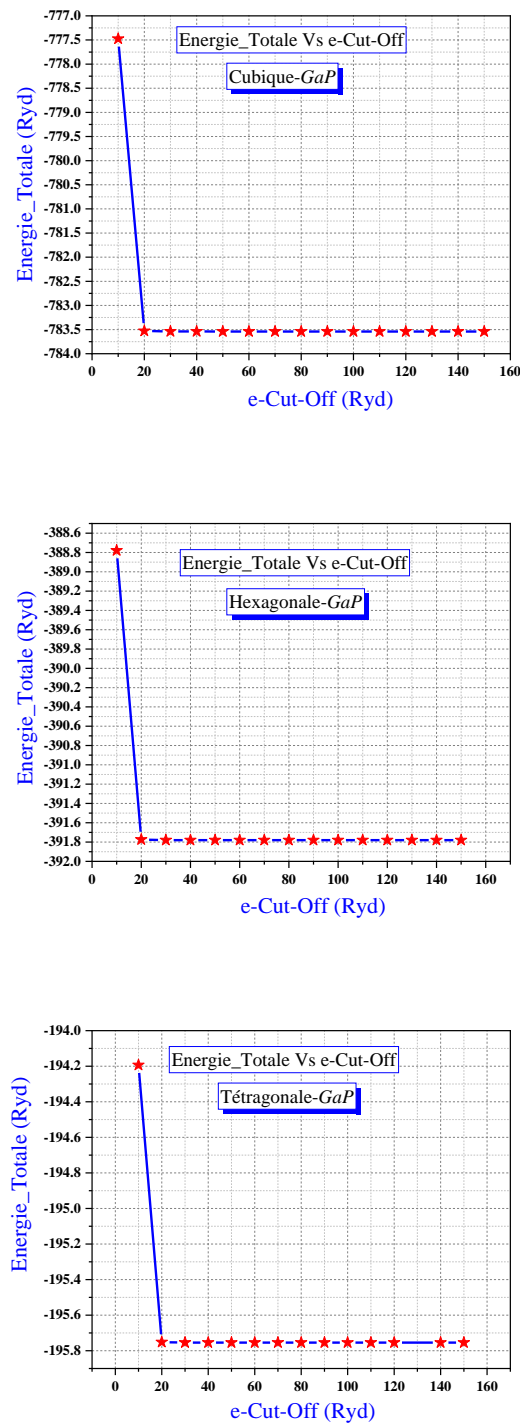


Figure (III.4) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (e-Cut-Off) de phosphure de gallium *GaP* dans les trois phases cubique *C-GaP*, hexagonale *H-GaP* et tétraгонаle *T-GaP* en utilisant l'approximation GGA.

La Figure (III.4) montre que dans les trois phases cubique, hexagonale et tétragonale, l'énergie du système se stabilise lorsque la valeur de l'énergie de coupure (e-Cut-Off) est de 20 Ryd en employant l'approximation GGA, que nous estimons être un bon compromis entre ressources et précision de calculs.

L'autre paramètre de calcul à optimiser est l'échantillonnage (maillage) de la première *Zone de Brillouin* c.-à-d., la densité de points K définis dans la première *Zone de Brillouin*. Nous traçons alors l'évolution de l'énergie du système en fonction du nombre de points K dans une direction de l'espace (Figure (III.5)).

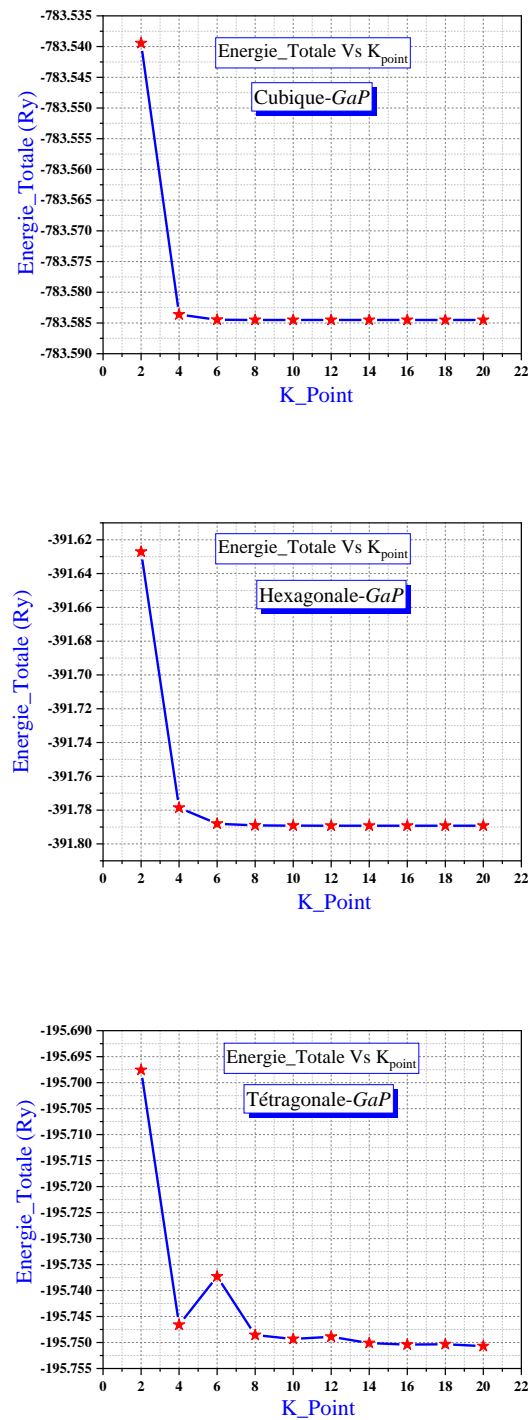


Figure (III. 5) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points K de phosphure de gallium *GaP* dans les trois phases cubique *C-GaP*, hexagonale *H-GaP* et tétragonale *T-GaP* en utilisant l'approximation GGA.

Pour la structure cubique et hexagonale : on voit bien que le système atteint très vite la stabilité, nous choisissons de fixer la densité des points K à (8×8×8) à l'aide de l'approximation GGA (Figure (III.5)).

Pour la structure tétragonale : à l'aide de l'approximation GGA, nous choisissons de fixer la densité des points K à (14×14×14) (Figure (III.5)).

III.3.2. Détermination des paramètres structuraux

L'étape la plus importante dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques...). Les paramètres du réseau ont été déterminés avec l'équation d'état de Murnaghan et l'algorithme de quasi-newton de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) de la relaxation cellulaire variable, pour déterminer les paramètres d'équilibre tel que le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de Murnaghan [20] donnée par :

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

Où E_0 , V_0 , B_0 et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivé. Le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III-2})$$

Où

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

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-4})$$

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

La première partie de ce calcul consistait à déterminer le paramètre du réseau d'équilibre de *GaP* dans les structures cristallines cubiques, hexagonales, et tétragonales en utilisant ultrasoft (USPP) et en employant l'approximation GGA comme indiqué dans le Tableau (III.1).

La Figure (III.6) représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les structures cristallines cubiques, hexagonales, et tétragonales à l'aide de l'approximation GGA.

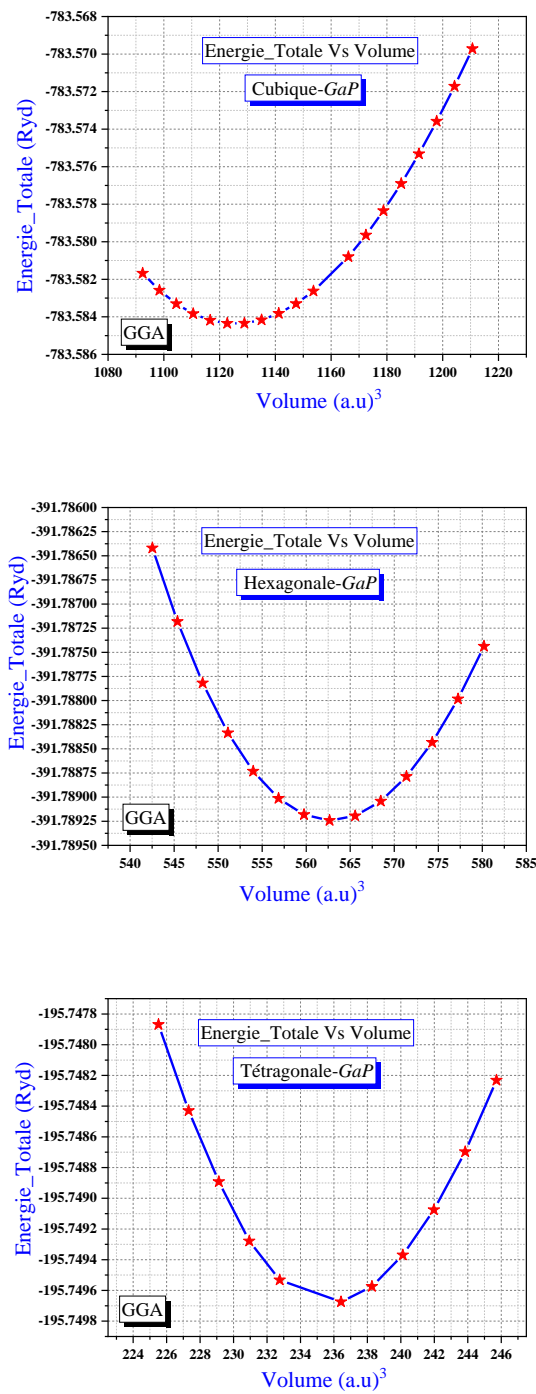


Figure (III.6) : Variation de l'énergie totale E (Ryd) en fonction du volume de phosphure de gallium GaP dans les trois phases cubique $C-GaP$, hexagonale $H-GaP$ et tétragonale $T-GaP$ en utilisant l'approximation GGA.

Le paramètre du réseau est calculé en utilisant une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels *PP-PW* dans GGA est résumé dans le Tableau (III.1). Les données théoriques rapportées sont également présentées à des fins de comparaison.

Tableau (III.1) : Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux, en utilisant la GGA de phosphure de gallium *GaP* dans les trois phases cubique *C-GaP*, hexagonale *H-GaP* et tétragonale *T-GaP*.

<i>GaP</i>	GGA	Autres calculs
<i>C- GaP</i> (USPP)	$a=5.5052$ (Å) $B_0=76.7$ GPa $B'=4.69$ $V_0=41.69$ (Å) ³ $E_{min}=-783.58437$ Ry $\Delta a/a$ (Theo)% = 1.0026%	$a=5.450$ (Å) [21] $B_0=96.7$ GPa
<i>H- GaP</i> (USPP)	$a = 3.8807$ (Å) $c = 6.3951$ (Å) $c/a = 1.6469$ $B_0 = 105.1$ GPa $B' = 5.33$ $V_0 = 83.40$ (Å) ³ $E_{min} = -391.78924$ Ry $\Delta a/a$ (Theo)% = -0.496 % $\Delta c/c$ (Theo)% = -0.560 %	$a = 3.90$ (Å) [22] $c = 6.431$ (Å) [22] $B_0 = 111$ GPa
<i>T- GaP</i> (USPP)	$a = 2.5560$ (Å) $c = 5.3043$ (Å) $c/a = 2.0752$ $B_0 = 109.5$ GPa $B' = 4.13$ $V_0 = 34.94$ (Å) ³ $E_{min} = -195.74966$ Ry $\Delta a/a$ (Theo)% = -0.234 % $\Delta c/c$ (Theo)% = -1.010 %	$a = 2.562$ (Å) [23] $c = 5.358$ (Å) [23] $B_0 = 114$ GPa

Nos paramètres du réseau d'équilibre calculés a et c sont en excellent accord avec les paramètres théoriques cités dans Réf. [21-23]. Les valeurs B_0 et B' obtenues sont énumérées dans le Tableau (III.1). Le module de compressibilité B_0 est une mesure de la rigidité du cristal, donc un grand B_0 correspond à une rigidité élevée du cristal. B_0 pour les trois phases sont également en accord raisonnable avec les calculs précédents [21-23]. Le module de compressibilité est le plus élevé dans la phase tétragonale $T-GaP$.

Sur la base des résultats de notre étude, il a été observé que le paramètre de réseau " a " présentait une surestimation par rapport aux résultats théoriques, avec une valeur de $\Delta a/a$ (Theo) % = 1.0026%. Cela suggère que les structures cubiques du $C-GaP$ en employant la méthode du pseudopotentiel ultra-doux (PBE-GGA-US) ont été surestimées.

En ce qui concerne les structures hexagonales et tétragonales, on peut observer que les paramètres de réseau a et c présentent un degré de sous-estimation par rapport aux résultats théoriques. Plus précisément, en utilisant les méthodes pseudopotentielles GGA-US, les valeurs de $\Delta a/a$ (Theo) % et $\Delta c/c$ (Theo) % se sont avérées être respectivement de -0,496 % et -0,560 % pour la structure hexagonale, tandis que pour la structure tétragonale, les valeurs correspondantes étaient de -0,234 % et -1,010 %.

L'optimisation du volume du $C-GaP$ à structure cubique semble être davantage une réduction d'énergie ; par conséquent, elle est plus stable que les autres phases $H-GaP$ à structure hexagonale et $T-GaP$ à structure tétragonale.

III.4. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques de phosphure de gallium GaP peuvent être examinées en interprétant l'énergie de la structure de bande (BS) et les densités d'états totales et partielles (DOS).

III.4.1. Structure de bandes d'énergie

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Les bandes d'énergie donnent des énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première Zone de Brillouin sont traitées.

Lorsque la température tend vers 0 Kelvin, on distingue donc trois cas selon le remplissage des bandes et la valeur du gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

❖ Premier cas

La bande de conduction est vide et le gap est grand (de l'ordre de 10 eV par exemple). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le solide est isolant.

❖ Deuxième cas

La bande de conduction est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV). Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité augmente avec la température : c'est la caractéristique d'un semi-conducteur.

❖ Troisième cas

La bande de conduction est partiellement occupée, même à une température de zéro Kelvin, alors un faible champ électrique peut faire passer un électron aux niveaux d'énergies supérieurs, sans dépenser beaucoup d'énergie, le solide est alors conducteur.

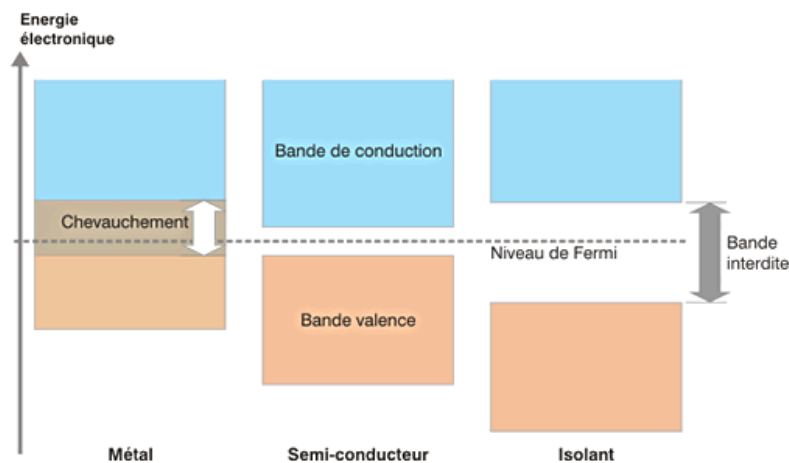


Figure (III.7) : Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de *Fermi*.

Nous avons calculé les bandes d'énergie de phosphure de gallium *GaP* dans les trois phases cubique *C-GaP*, hexagonale *H-GaP* et tétragonale *T-GaP* en utilisant l'approximation GGA le long des lignes de hautes symétries de la première *Zone de Brillouin* (Figure (III.8)).

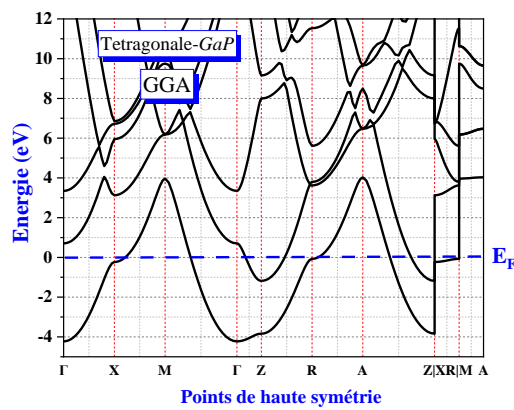
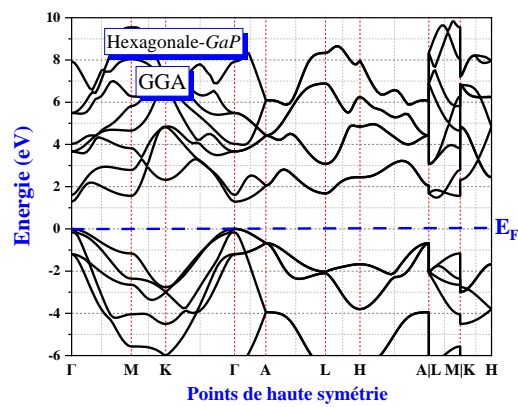
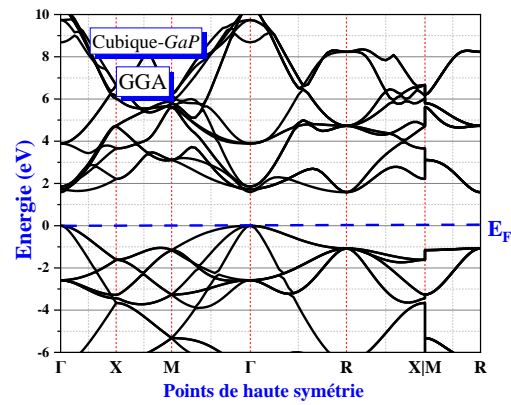


Figure (III.8) : Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la première Zone de Brillouin dans les phases cubiques hexagonales et tétraogonales de phosphure de gallium GaP à l'aide de l'approximation GGA.

Dans cette section, nous examinerons les résultats de notre enquête sur les caractéristiques électroniques de la configuration cubique du *C-GaP* et hexagonale du *H-GaP* en utilisant la bande d'énergie. La figure (III.8) illustre la structure de bande calculée le long des directions de symétrie supérieures dans la première zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA. Les composés présentent des propriétés semi-conductrices avec une bande interdite directe au point Γ lorsqu'ils sont analysés à l'aide de l'approximation GGA.

La figure (III.8) illustre la structure de bande de la phase *T-GaP* tétragonale, calculée le long des directions de symétrie supérieures dans la première zone de Brillouin, en utilisant l'approximation GGA. Le caractère métallique de ce composé est mis en évidence par l'utilisation de l'approximation GGA. Les valeurs du Gap sont résumées dans le tableau (III.2).

Tableau (III.2) : Le gap énergétique E_g (eV) calculé avec l'approximation GGA de *GaP* dans les phases cubiques, hexagonales et tétragonales.

Le phosphore de gallium	E_g (eV)
<i>C- GaP</i>	1.5789
<i>H- GaP</i>	1.2887
<i>T- GaP</i>	/

D'après les résultats du Tableau (III.2) :

- ❖ Les structures cubiques et hexagonales ont des bandes interdites directes de 1.5789 eV et 1.2887 eV, respectivement.
- ❖ La structure tétragonale a un caractère métallique.

III.4.2. La densité d'états (DOS)

La densité des états électroniques (DOS) est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Pour mieux comprendre la structure de bandes, il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison [24]. Pour une meilleure compréhension de la structure électronique, les densités totales et partielles des états ont été calculées. L'étude de la nature de la structure de bandes électronique et de la situation de liaison nécessite les densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) calculées. On représente sur la Fig. (III.9) la densité d'état totale et partielle de GaP. La bande de valence comprend deux régions séparées par un gap énergétique et une bande de conduction.

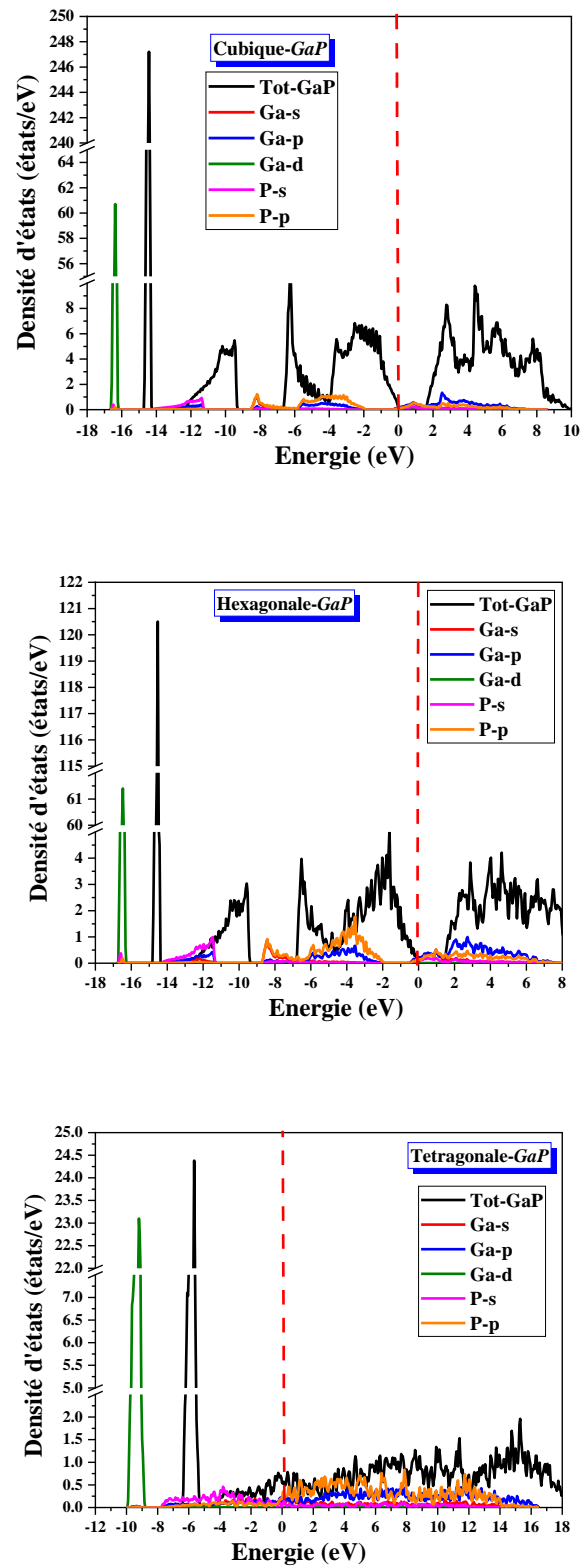


Figure (III.9) : Densité d'états totale et partielle calculée dans les phases cubiques hexagonales et tétraogonales de phosphure de gallium GaP à l'aide de l'approximation GGA.

La contribution électronique dans la bande de valence et la bande de conduction pour le composé GaP dans les trois phases se résume comme suit :

- ❖ Les bandes de valences inférieures sont dominées par une forte contribution de l'orbitale d et Ga.
- ❖ Les bandes de valences supérieures sont dominées par une forte contribution de l'orbitales p de Ga et l'orbital p de P avec une contribution relativement faible de l'orbitale s de Ga et l'orbitale s de P .
- ❖ La bande de conduction est principalement dominée par les orbitales p des deux atomes P et Ga avec une faible contribution de l'orbitale s de P et l'orbitale d de Ga .

Références

- [1] S. Baroni et al., <http://www.quantum-espresso.org>.
- [2] S. Scandolo, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, S. De Gironcoli, A. Pasquarello, S. Baroni, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystall. Mater.* 220 (2005) 574-579.
- [3] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 395502.
- [4] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 1990, 41, 7892; a computer code for US-PP generation can be downloaded at the URL <http://www.physics.rutgers.edu/~dhv/uspp/>.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [6] J.E. Dennis, J.J. Mor Jr. *SIAM Rev.* 19 (1977) 46-89.
- [7] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [8] D.R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [9] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [10] V. Tschinke, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 460.
- [11] R. Neumann, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 16.
- [12] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 5179.
- [13] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544.
- [14] A. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [15] C. Lee, W. Yang and R. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [16] S. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *C. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [17] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski and M. Frisch, *Phys. Rev. B* 98 (1993) 11632.
- [18] B.G. Pfrommer, M. Côte', S.G. Louie, M.L. Cohen, *J. Comput. Phys.* 131 (1997) 233.
- [19] <http://nisihara.wixsite.com/burai>.
- [20] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 30 (1944) 244-247.
- [21] M. Tomic, S. Dimitrievska, and A. Marinkovic Stanojevic, *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 292-297.
- [22] Y. X. Zhang, X. Q. Chen, and W. Y. Zhou, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 013521.
- [23] C. Lin and A. Zunger, *Physical Review B* 42 (1990) 6359-6376.
- [24] L.Q. Jiang, J.K. Guo, H.B. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu, C.H. Li, *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 1531.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales telles que (le paramètre de réseau, le module de compressibilité) et électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états) de phosphure de gallium GaP dans les trois phases cubique C - GaP , hexagonale H - GaP et tétragonale T - GaP en utilisant l'approche des ondes planes pseudo-potentielle basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, au sein du gradient généralisé GGA qui a été étudié en utilisant la méthode PWSCF implémenté dans le code Quantum Espresso.

La phase cubique C - GaP est structuré en Zinc blende, Sphalérite et cristallise dans le groupe spatial cubique $F\bar{4}3m$. Ga^{+3} est lié à quatre atomes P^{-3} équivalents pour former des tétraèdres GaP_4 à coins partagés. Toutes les longueurs de liaison $Ga-P$ sont de 2,36 Å. P^{-3} est lié à quatre atomes équivalents de Ga^{+3} pour former des tétraèdres PGa_4 partagés en coin.

La phase hexagonale H - GaP est structuré en Wurtzite et cristallise dans le groupe spatial hexagonal $P6_3mc$. Ga^{+3} est lié à quatre atomes P^{-3} équivalents pour former des tétraèdres GaP_4 à coins partagés. Il y a trois liaisons $Ga-P$ courtes (2,36 Å) et une longue (2,37 Å). P^{-3} est lié à quatre atomes équivalents de Ga^{+3} pour former des tétraèdres PGa_4 partagés en coin.

La phase tétragonale T - GaP est structuré en tellurure de cadmium à haute pression et cristallise dans le groupe spatial tétragonal $P4/mmm$. Ga^{+1} est lié dans une géométrie linéaire à deux atomes P^{-1} équivalents. Les deux longueurs de liaison $Ga-P$ sont de 2,63 Å. P^{-1} est lié à deux atomes équivalents de Ga^{+1} et à quatre atomes équivalents de P^{-1} pour former un mélange d'octaèdres PGa_2P_4 partageant les coins et les arêtes. Les octaèdres à partage de coin ne sont pas inclinés. Toutes les longueurs de liaison $P-P$ sont de 2,57 Å.

Afin d'étudier la stabilité des phases de phosphure de gallium GaP , nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant l'approximation. Nos paramètres du réseau d'équilibre calculés a et c sont en excellent accord avec les paramètres théoriques disponibles.

Le module de compressibilité B_0 est une mesure de la rigidité du cristal, donc un grand B_0 correspond à une rigidité élevée du cristal. Les valeurs du module de compressibilité B_0 pour les trois phases sont également en accord raisonnable avec les calculs précédents.

Sur la base des résultats de notre étude, il a été observé que le paramètre de réseau " a " présentait une surestimation par rapport aux résultats théoriques, avec une valeur de $\Delta a/a$

(Theo) % =1.0026%. Cela suggère que les structures cubiques du *C-GaP* en employant la méthode du pseudopotentiel ultra-doux (PBE-GGA-US) ont été surestimées.

En ce qui concerne les structures hexagonales et tétraogales, on peut observer que les paramètres de réseau a et c présentent un degré de sous-estimation par rapport aux résultats théoriques. Plus précisément, en utilisant les méthodes pseudopotentielles GGA-US, les valeurs de $\Delta a/a$ (Theo) % et $\Delta c/c$ (Theo) % se sont avérées être respectivement de -0,496 % et -0,560 % pour la structure hexagonale, tandis que pour la structure tétraogale, les valeurs correspondantes étaient de -0,234 % et -1,010 %.

L'optimisation du volume du *C-GaP* à structure cubique semble être davantage une réduction d'énergie ; par conséquent, elle est plus stable que les autres phases *H-GaP* à structure hexagonale et *T-GaP* à structure tétraogale.

Les résultats de notre enquête sur les caractéristiques électroniques de la configuration cubique du *C-GaP* et hexagonale du *H-GaP* présentent des propriétés semi-conductrices avec une bande interdite directe au point Γ lorsqu'ils sont analysés à l'aide de l'approximation GGA. La structure de bande de la phase *T-GaP* tétraogale en utilisant l'approximation GGA montre un caractère métallique de ce composé. Alors, les structures cubiques et hexagonales ont des bandes interdites directes de 1.5789 eV et 1.2887 eV, respectivement. Tandis que la structure tétraogale a un caractère métallique.

La contribution électronique dans la bande de valence et la bande de conduction pour le composé *GaP* dans les trois phases se résume comme suit :

Les bandes de valences inférieures sont dominées par une forte contribution de l'orbitale d et Ga. Les bandes de valences supérieures sont dominées par une forte contribution de l'orbitales p de Ga et l'orbital p de P avec une contribution relativement faible de l'orbitale s de Ga et l'orbitale s de P. La bande de conduction est principalement dominée par les orbitales p des deux atomes P et Ga avec une faible contribution de l'orbitale s de P et l'orbitale d de Ga.

Abstract

GaP, or gallium phosphide, is a semiconductor compound composed of gallium (*Ga*) and phosphorus (*P*) atoms. It has attracted significant attention due to its promising properties for electronic and optoelectronic applications. This abstract provides a concise overview of the compound *GaP*, focusing on its structural characteristics, electronic properties, and potential applications. *GaP* exhibits a variety of crystalline phases, including cubic, hexagonal, and tetragonal structures. These different phases result from distinct atomic arrangements, leading to specific electronic and structural properties. The study of *GaP*'s phases employs advanced techniques such as pseudopotential methods, which accurately describe the electronic and structural properties of materials. The investigation of *GaP* has revealed valuable insights into its crystal structures, as well as its electronic properties. *GaP*'s unique combination of properties makes it an intriguing material for diverse applications, including photovoltaics, light-emitting diodes (LEDs), and high-speed electronic devices. Its wide bandgap and favorable electronic properties make *GaP* suitable for efficient conversion of light into electricity, while its robust crystal structure enables its integration into high-performance electronic devices.

key words: *GaP*, semiconductor, crystal structure, electronic properties, USPP.

Résumé

Le *GaP*, ou phosphure de gallium, est un composé semi-conducteur constitué d'atomes de gallium (*Ga*) et de phosphore (*P*). Il a attiré beaucoup d'attention en raison de ses propriétés prometteuses pour les applications électroniques et optoélectroniques. Ce résumé donne un aperçu concis du composé *GaP*, en se concentrant sur ses caractéristiques structurelles, ses propriétés électroniques et ses applications potentielles. Le *GaP* présente une variété de phases cristallines, notamment des structures cubiques, hexagonales et tétraogonales. Ces différentes phases résultent d'arrangements atomiques distincts, conduisant à des propriétés électroniques et structurelles spécifiques. L'étude des phases du *GaP* fait appel à des techniques avancées telles que les méthodes pseudopotentielles, qui décrivent avec précision les propriétés électroniques et structurelles des matériaux. L'étude du *GaP* a révélé des informations précieuses sur ses structures cristallines et ses propriétés électroniques. La combinaison unique des propriétés du *GaP* en fait un matériau intéressant pour diverses applications, notamment la photovoltaïque, les diodes électroluminescentes (DEL) et les dispositifs électroniques à grande vitesse. Sa large bande interdite et ses propriétés électroniques favorables font du *GaP* un matériau adapté à la conversion efficace de la

lumière en électricité, tandis que sa structure cristalline robuste permet de l'intégrer dans des dispositifs électroniques de haute performance.

Mots clés : GaP, semi-conducteur, structure cristalline, propriétés électroniques, USPP.

ملخص

GaP ، أو فوسفيد الغاليوم ، هو مركب شبه موصل يتكون من ذرات الغاليوم (Ga) والفوسفور (P). لقد جذبت اهتمامًا كبيرًا نظرًا لخصائصها الواعدة للتطبيقات الإلكترونية والإلكترونية الضوئية. يقدم هذا الملخص نظرة عامة موجزة عن مركب GaP، مع التركيز على خصائصه الهيكلية وخصائصه الإلكترونية والتطبيقات المحتملة. يعرض GaP مجموعة متنوعة من الأطوار البلورية، بما في ذلك الهياكل التكعيبية والسداسية ورباعية الزوايا. هذه المراحل المختلفة ناتجة عن ترتيبات ذرية متميزة، مما يؤدي إلى خصائص إلكترونية وتركيبية محددة. تستخدم دراسة مراحل GaP تقنيات متقدمة مثل أساليب الجهد الكاذب، والتي تصف بدقة الخصائص الإلكترونية والهيكلية للمواد. كشف التحقيق في GaP عن رؤى قيمة حول هيكله البلورية، فضلاً عن خصائصه الإلكترونية. تجعل التركيبة الفريدة من خصائص GaP مادة مثيرة للاهتمام لتطبيقات متنوعة، بما في ذلك الخلايا الكهروضوئية والصمامات الثنائية الباعثة للضوء (LEDs) والأجهزة الإلكترونية عالية السرعة. فجوة النطاق العريضة والخصائص الإلكترونية الملائمة تجعل GaP مناسبًا للتحويل الفعال للضوء إلى كهرباء، بينما يتيح هيكله البلوري القوي اندماجه في الأجهزة الإلكترونية عالية الأداء.

الكلمات المفتاحية : GaP، أشباه الموصلات، التركيب البلوري، الخصائص الإلكترونية، USPP.