



N° d'ordre : .....

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

**Université de M'sila**  
**Faculté des Sciences**  
**Département de Physique**

## **MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

## **MASTER**

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

**Raghdi Amina**

## **THEME**

---

**Etude de premier-principes des propriétés structurales et  
électroniques des semi-conducteurs Al X (X=P, AS et Sb)**

---

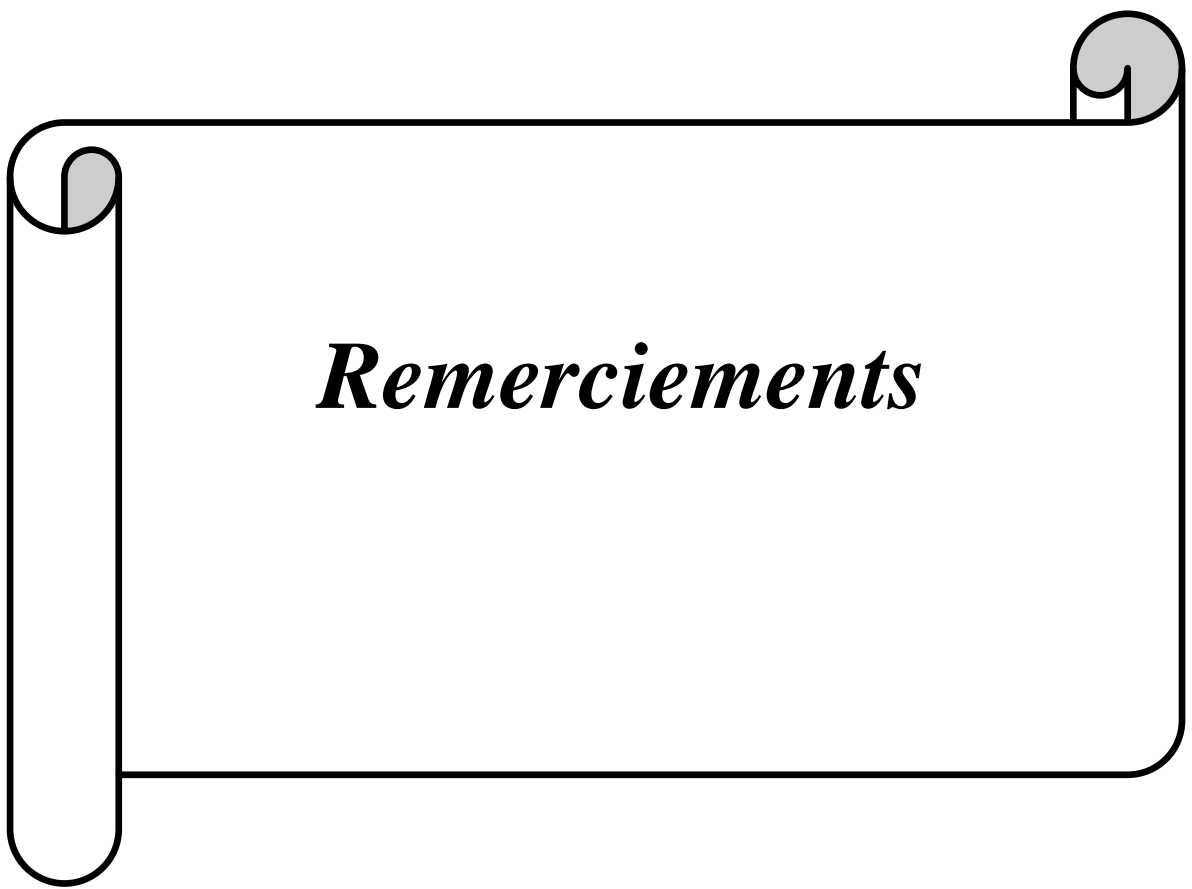
Soutenue le : 19/06/2014

Devant le jury composé de :

Charifi Zoulikha	Prof	Univ. de M'sila	Président
Baaziz Hakim	Prof	Univ. de M'sila	Rapporteur
Benhemida Mohamed	M.A.A	Univ. de M'sila	Examineur
Bahri Deghfel	M.C.A	Univ. de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2014

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



***Remerciements***

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au département de physique de l'université de M'sila.*

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

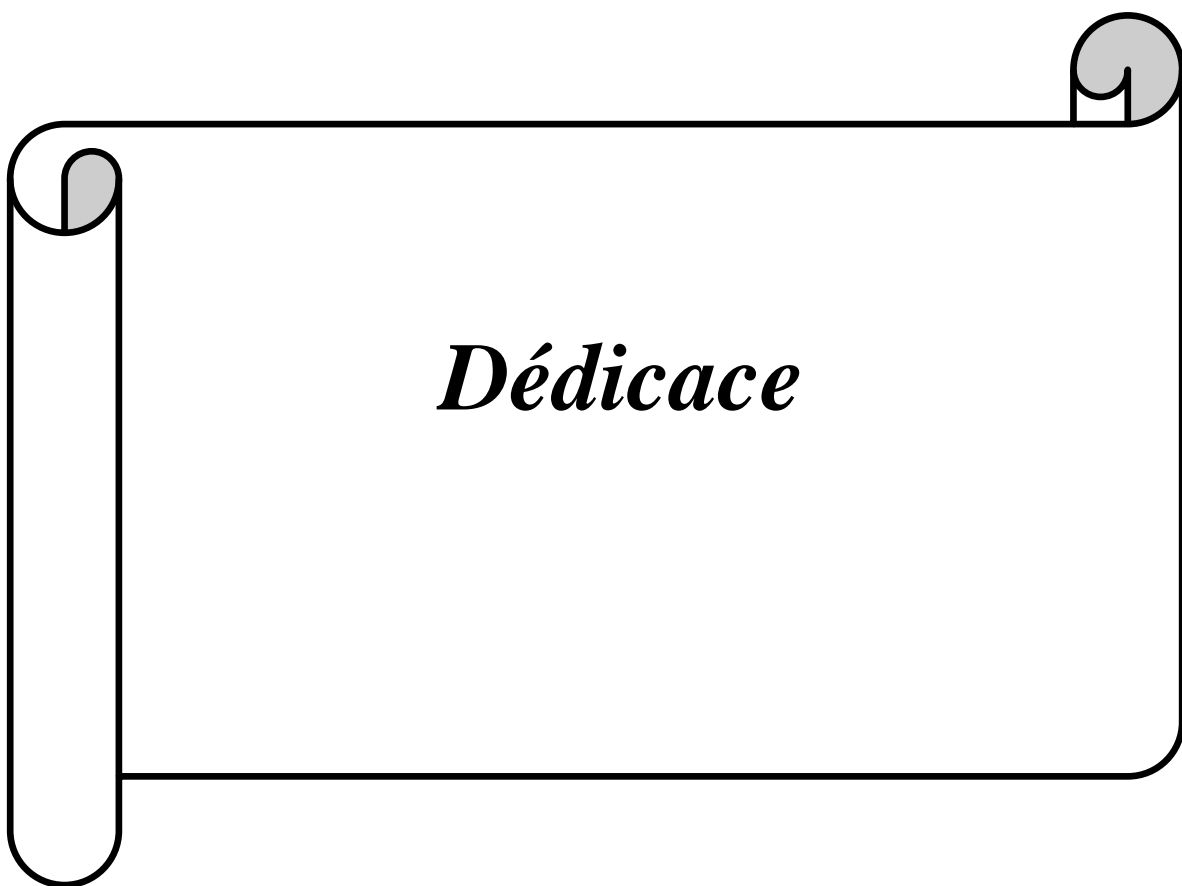
*Je tiens à remercier très vivement Professeur Monsieur **Baaziz Hakim** pour avoir proposé et dirigé mes travaux de recherche. Ses compétences et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master. Merci aussi pour son attention et ses exigences pendant la période de rédaction du mémoire.*

*Je remercie vivement Professeur M<sup>me</sup>. **Charifi Zoulikha** pour l'intérêt qu'il a apporté à mon travail. C'est pour moi un honneur qu'il a accepté de présider le jury.*

*Je suis très reconnaissant à Messieurs **B. Deghfel** et **M. Benhemida** d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.*

*Je suis très reconnaissante M<sup>me</sup> **Brarma khadidja**, **Zoulikha Bakour** et **Zahia Gharnout** pour leur aide, leur soutien moral et pour tous les bons moments passés en leur compagnie*

*Mes remerciements vont également à tous les enseignants de département de physique. Je ne saurais aussi oublier mes amis et mes collègues, ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près pour l'élaboration de ce mémoire*



*Dédicace*

# *Dédicaces*

À la mémoire de mon chère Père **ABED ELZIZ.**

À ma Mère, à qui je dois tout et qui m'ont soutenu jusqu'au bout.

À mes frères et sœurs

À mon grand père **YOUSFI LARBI** et ma grande mère **YOUSFI YAMNA.**

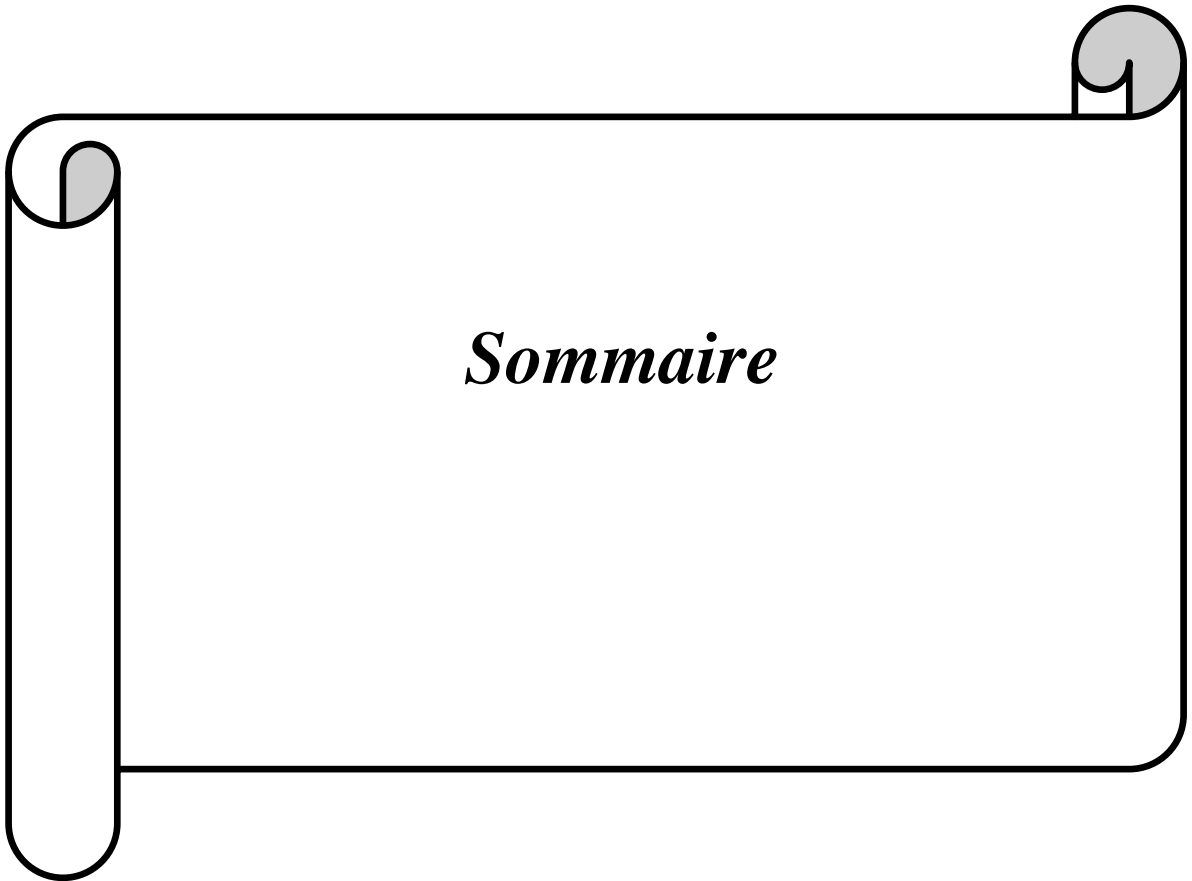
À mes oncles et tantes chacun par son nom.

À toute ma famille

À mes amis

À tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce travail.

**RAGHDI AMINA**



*Sommaire*

# Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	01
<i>Références</i> .....	04
<i>Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>	
I.1. Introduction .....	05
I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	05
I.3. L'approximation de Born- Oppenheimer.....	06
I.4. L'approximation de Hartree et Hartree – Fock.....	07
I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité .....	09
I.5.1. L'approche de Thomas-Fermi .....	09
I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	10
I.5.3. Les équations de Kohn- Sham.....	11
I.5.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	13
I.6. L'approximation de la densité locale (LDA).....	13
I.6.1. La généralité de L'approximation LDA (LSDA).....	14
I.6.2. La méthode $X\alpha$ .....	14
I.6.3. L'approximation de Ceperley et Alder .....	15
I.6.4. L'approximation de Hedin et Lunqvist .....	15
I.7. L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	16
I.7.1. L'approximation EV-GGA .....	17
I.7.2. Approximation mBJ .....	17
I.8. L'auto-cohérence dans les calculs.....	19
<i>Références</i> .....	21
<i>Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</i>	
II.1. Introduction.....	23
II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	23

II.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	24
II.4. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	26
II.5. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ .....	28
II.6. Constructions des fonctions radiales .....	28
II.6.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	29
II.6.2. Les fonctions radiales relativistes.....	30
II.7. Résolution de l'équation de Poisson.....	32
II.8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) .....	33
II.8.1. Les fenêtres d'énergie multiples.....	34
II.8.2. Le développement en orbital local.....	35
II.8.2.1. La méthode LAPW+LO .....	36
II.8.2.2. Méthode APW+lo .....	36
II.9. Traitement des effets de spin-orbit.....	37
II.10. Le code Wien2k.....	38
<b>Références</b> .....	41

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

III.1.Introduction .....	43
III.2.Détails de calcul .....	43
III.3.Les structures cristallines des composée AIP, AlAs et AlSb.....	44
III.4.Propriétés structurales des composés AlX (X= P , As et Sb) .....	45
III.5. Les Propriétés électroniques.....	51
III.5.1. La structure de bande d'énergie .....	51
III.5.1.1.Gap énergétique .....	56
III.5.2. Densité d'états (DOS) .....	58
III.5.3. Densité de charge.....	64
III.5.4. Le facteur d'ionicité $F_i$ .....	66
III.5.4.1. Calcul du facture d'ionicité à partir du gap $E_g^x$ .....	66

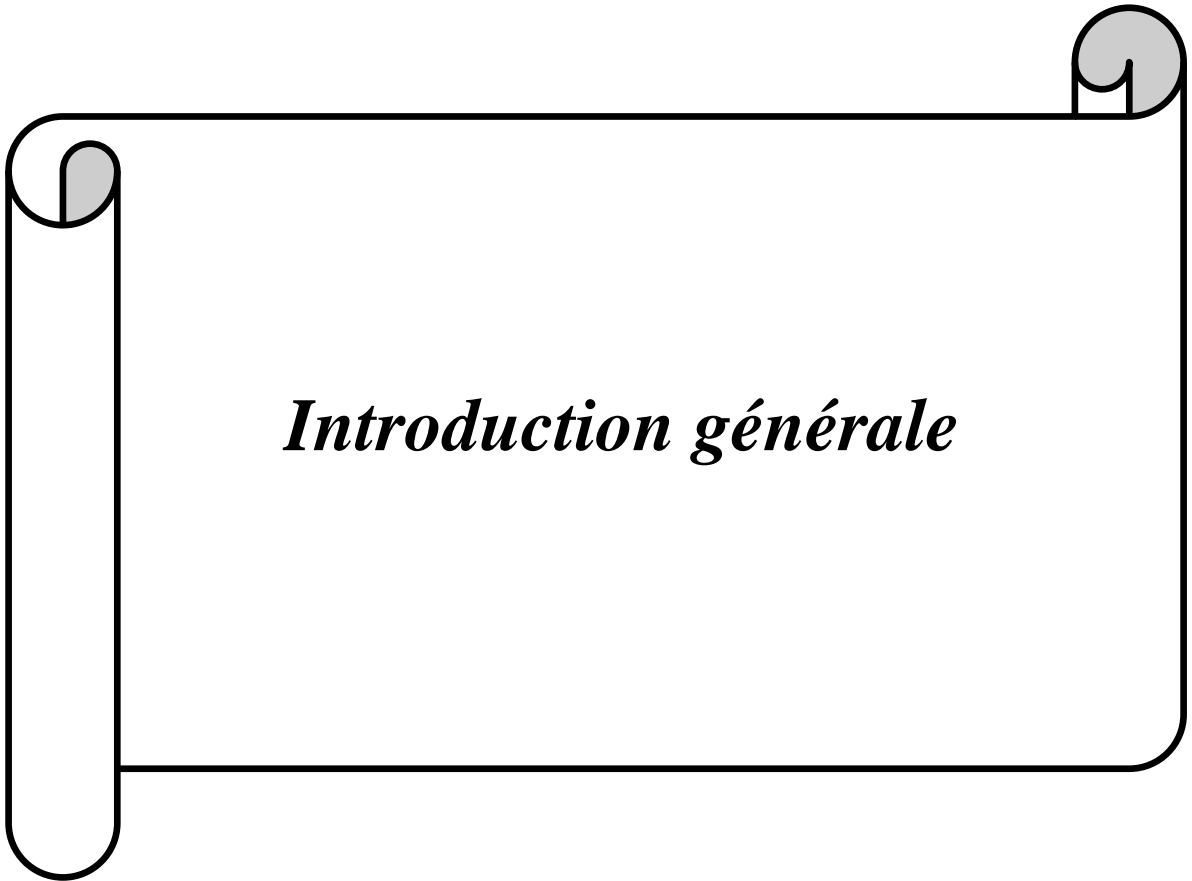
III.5.4.2. Calcul du facteur d'ionicté par modèle de zaoui.....	66
<b>Références</b> .....	68
<b>Conclusion générale</b> .....	70

*Liste des figures*

<b>Figure. I.1 :</b> Schéma de l’auto-cohérence dans les calculs de la DFT.....	20
<b>Figure. II.1:</b> Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle .....	24
<b>Figure .II.2 :</b> Les fenêtres d’énergies multiples.....	35
<b>Figure. II.3 :</b> La structure du programmeWien2k.....	40
<b>Figure. III.1 :</b> La structure cristalline de zinc-blende.....	45
<b>Figure. III. 2 :</b> La variation de l’énergie totale en fonction du volume du AIP dans phase zinc-blende calculée par GGA et LDA.....	47
<b>Figure. III.3 :</b> La variation de l’énergie totale en fonction du volume du AlAs dans phase zinc-blende calculée par GGA et LDA.....	48
<b>Figure. III.4 :</b> La variation de l’énergie totale en fonction du volume du AlSb dans phase zinc-blende calculée par GGA et LDA.....	49
<b>Figure. III.5 :</b> Première zone de Brillouin de la structure zinc- blende avec la représentation des points et lignes de haute symétrie.....	51
<b>Figure III.6 :</b> La Structure des bandes du AIP, dans la phase zinc-blende obtenue par trois l’approximation GGA, EV-GGA, mBJ.....	53
<b>Figure. III.7 :</b> La structure des bandes du AlAs, dans la phase zinc-blende obtenue par trois l’approximation GGA, EV-GGA et mBJ.....	54
<b>Figure. III.8:</b> La structure des bandes du AlSb, dans la phase zinc-blende obtenue par trois l’approximation GGA, EV-GGA et mBJ.....	55
<b>Figure. III.9 :</b> Densité d’états partielles (PDOS) et totale (TDOS) du AIP obtenue par deux approximations GGA et EV-GGA.....	58
<b>Figure. III.10 :</b> Densité d’états partielles (PDOS) et totale (TDOS) du AlAs obtenue par deux approximations GGA et EV-GGA .....	61
<b>Figure. III.11:</b> Densité d’états partielles(PDOS) et totale (TDOS) du AlSb obtenue par deux approximations GGA et EV-GGA .....	63
<b>Figure. III.12 :</b> La densité de charge des trois composes AIP,AlAs et Sb.....	65

*Listes des tableaux*

<b>Tableau III.1 :</b> Notre choix de différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés AlX (X= P, As et Sb).....	44
<b>Tableau III.2 :</b> Le paramètre du réseau a ( $\text{Å}$ ), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B'.....	50
<b>Tableau III.3 :</b> Comparaison entre le gap d'énergie calculé et observé dans AlP, AlAs et AlSb .....	57
<b>Tableau III.4:</b> Le gap antisymétrique et les facteurs d'ionicté calculés des semi conducteurs (AlAs, AlP et AlSb).....	67



***Introduction générale***

## **Introduction générale**

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques, couches minces fabriquées par plusieurs techniques de la croissance des couches cristallines. Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature.

Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

La première différence que l'on peut constater entre les matériaux c'est la nature de leurs liaisons (covalentes, ioniques, métalliques, ...). Les premières approches ont alors évidemment cherché à modéliser cette dernière à l'échelle atomique. Ceci a donné naissance à un grand nombre d'approches classiques empiriques, semi-empiriques ou ab-initio. Cependant, si le but est de déterminer les propriétés électroniques et optiques, le cristal ne doit pas être décrit par un simple système d'atomes, mais il s'avère indispensable de tenir compte des électrons, et ainsi de traiter un système d'ions et d'électrons en interaction. Toute la difficulté réside dans le fait qu'un tel système ne peut être décrit par les lois de Newton classiques, mais il est régi par la mécanique quantique, autrement dit par l'équation de Schrödinger.

Les premières méthodes «quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide,

et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [1], où l'équation de Schrödinger est remplacé par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

L'approximation de la densité locale LDA [2], avec ses extensions relativement récentes GGA [3] et EV-GGA [4], a apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré. Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation d'un système d'équations, dites équations de Kohn et Sham [5]. La procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'Hamiltonien lors de la résolution du système d'équations.

Parmi les méthodes *ab-initio* les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul les propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux.

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales, électroniques des matériaux binaires à base d'aluminium AlX (X=P, As, Sb) appartenant au groupe III-V des semi-conducteurs, ils sont des semi-conducteurs qui appartiennent à la classe des composés Binaire reconnus comme des matériaux prometteurs pour plusieurs applications technologique tel que les applications : en microélectronique, radiofréquences et hyperfréquences ainsi que dans le domaine militaires et optoélectronique.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité locale (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA). Dans le second chapitre. Nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW). Dans le troisième chapitre. Nous présentons les résultats principaux obtenus telles que les propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure des bandes, densité d'états électronique, densité de charge et le facteur d'ionocité) des composés AlAs, AlP, AlSb dans la phase zinc-blende.

Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

***Référence***

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [2] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [3] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77 (1996) 3865.
- [4] E. Engel, S. H. Vosko. Phys. Rev. B47 (1993) 20.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133 (1965)140.



*Chapitre I*

*Théorie de la fonctionnelle  
de la densité (DFT)*

## I.1. Introduction :

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent. La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de **Schrödinger**. 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. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites.

## I.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Un système cristallin est constitué d'une collection de particules (noyaux plus électrons), en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de **Schrödinger** qui s'écrit sous la forme

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Où : **H** : est l'Hamiltonien du système

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

**E** : l'énergie totale du système

L'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) est donné par la relation suivante :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + T_N + V_{NN} \quad (I.2)$$

Soit

$$\begin{aligned}
H = & \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \\
& + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\
& - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_K} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_K Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (I.3)
\end{aligned}$$

$i$  et  $k$  indiquent les électrons,  $M_K$  et  $Z_K$  sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré,  $r_{ij}$ ,  $r_{ik}$  et  $R_{kl}$  sont respectivement les distances électron/électron, électron/noyau et noyau/noyau.

Ces formules utilisées sont exprimées en unités atomiques (u.a.). ( $\hbar^2 = e^2 = m = \hbar\pi\epsilon_0 = 1$ ).

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

$T_e$  : L'énergie cinétique des électrons.

$V_{ee}$  : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_{eN}$  : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

$T_N$  : L'énergie cinétique des noyaux.

$V_{NN}$  : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

La solution de l'équation de **Schrödinger** d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à  $N$  corps. Dans ce cas il faut envisager différents niveaux d'approximations pour contourner ce problème.

### I.3. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer :

L'approche de **Born- Oppenheimer** [1] est fondée sur le fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celles des noyaux déplacent plus rapidement que ces dernières. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux,

Leur comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible déplacement. Donc, nous pouvons éliminer le terme  $T_N$ , et nous considérons que  $V_{NN}$  est constante. Ce qui permet de mettre :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (I.4)$$

Alors

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (I.5)$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (I.5) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

#### I.4. Approximations de Hartree et de Hartree-Fock :

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron :

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit:

$$H = \sum_i H_i \quad (I.6)$$

Avec :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (I.7)$$

Où

$$U_i(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (I.8)$$

est l'énergie potentielle de l'électron  $i$  dans le champ de tous les noyaux  $\alpha$  et

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.9)$$

est le champ effectif de **Hartree**.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (I.10)$$

$V_H(\vec{r})$ : Le potentiel de **Hartree**.

$V_N(\vec{r})$ : Le potentiel d'interaction électron- toutes autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de **Schrödinger**. On trouve :

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.11)$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (I.12)$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (I.13)$$

L'équation (I-12) est bien une solution de l'équation (I-11) mais ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de «**Hartree-Fock**» [2,3] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de **Schrödinger**. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation. L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \dots, \vec{r}_i, \dots, \dots, \vec{r}_j, \dots, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \dots, \vec{r}_j, \dots, \dots, \vec{r}_i, \dots, \dots, \vec{r}_N) \quad (I.14)$$

$\psi$  doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de **Slater**.

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \\ \Psi_2(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) \dots \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (I.15)$$

## I.5. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) décrit un système en considérant la densité  $\rho(\vec{r})$  comme la grandeur de base. Ainsi, le problème à  $n$  électrons est étudié dans l'espace de  $\rho(\vec{r})$  qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de  $3N$  de la fonction d'onde  $|\Psi\rangle$ . Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de **Thomas** [4] et **Fermi** [5] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de **Hohenberg** et **Kohn** en 1964[6] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

### I.5.1. L'approche de Thomas-Fermi :

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité  $\rho(\vec{r})$  de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de **Thomas-Fermi**. La théorie de **Thomas-Fermi** considère un système d'électrons en interaction dans un le champ de coulomb  $V_e(\vec{r})$  crée par l'ensemble des noyaux fixes. L'énergie totale du système se constitue par:

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

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

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

$$E_c = 3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 \rho^{3/5} / 10m \quad (I.16)$$

### I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de **Hohenberg** et **Kohn** [6] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit :

#### Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules. Par un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

En conséquence, l'énergie totale  $E$  d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (I.17)$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (I.18)$$

$T$  et  $U$  sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter particulaire qui ne dépend pas du potentiel extérieur.

On fait appel à l'approximation de **Hartree**, on trouve:

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr' + G(\rho) \quad (I.19)$$

$G[\rho]$  Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique  $F[\rho]$  et  $G[\rho]$  sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

**Théorème 02 :**

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

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (I.20)$$

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

**I.5.3. Les équations de Kohn et Sham :**

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques  $\Psi_0$  qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [7] :

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.21)$$

$\Psi_i(\vec{r})$ : La fonction d'onde de l'électron  $i$ .

$V_{ion}(\vec{r})$ : le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$ : le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (I.22)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}$  par rapport à la densité :

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I.23)$$

Donc les équations de K-S peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\Psi_i(\vec{r}^i) = \left\{ -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.24)$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + v_{xc}(\vec{r}) \quad (I.25)$$

Les orbitales de K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_i C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (I.26)$$

Avec  $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$  : Les fonctions de base.

$C_{ij}$  : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations (**K-S**) reviennent à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \phi \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (I.27)$$

Ou

$$H_{ij} = \int dv \Phi_i H \Phi_j \quad (I.28)$$

$$S_{ij} = \int dv \Phi_i \Phi_j \quad (I.29)$$

H : représente la matrice hamiltonienne

S : la matrice de recouvrement

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  et pour cela, on est obligé de passer par d'autres approximations.

### I.5.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Comme il est décrit au dessus, la DFT est au stade des équations de **Kohn-Sham**, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de **Born-Oppenheimer** et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de  $N$  électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  reste inconnu. Seul la fonctionnelle du système d'un gaz uniforme d'électrons était bien connue. Il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

### I.6. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) [8] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $\vec{r}$  dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $\vec{r}$  [9,10]. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(\vec{r})$ , il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(\vec{r})$ . L'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (I.30)$$

Où  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I.31)$$

Enfin, le terme  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  de la relation (I-26) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] + \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] \quad (I.32)$$

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de Dirac » et donné par :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (I.33)$$

La partie corrélation, quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par **Wigner** [11], **Vosko-Wilk-Nussair** [12], **Perdew-Zunger** [13] à l'aide de calculs Monte-carlo quantiques variationnels (Variational Quantum Monte-Carlo VQMC) effectué par **Ceperley et Alder** [14].

### I.6.1. Introduction du spin (LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations ( $\rho \uparrow$  et  $\rho \downarrow$ ) dans la matrice densité. Le système et  $\varepsilon_{xc}$  sont alors décrits par ces deux fonctions

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.34)$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r}))$  est l'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

### I.6.2. La méthode $X_\alpha$ :

Cette approximation dite la méthode  $X_\alpha$  a été formulé par **Slater** [15] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'change est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4} \alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{3/4}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.35)$$

L'énergie d'échange  $E_{x\alpha}[\rho]$  est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre  $\alpha$  a été optimisé empiriquement pour chaque atome [16] et sa valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part des atomes. Pour un gaz homogène, sa valeur est exactement 3/2 [17].

Avec la méthode  $X_\alpha$  **Slater** a pu exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance 1/3 de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  Le potentiel (dit de **Kohn-Sham-Gaspàr** [18]), est donnée par :

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

### I.6.3. Approximation de Ceperly et Alder :

Dans cette approche, l'énergie d'échange  $\varepsilon_x(\rho)$  est considérée comme étant l'énergie de Dirac, et l'énergie de corrélation  $\varepsilon_c(\rho)$  est paramétrisée par **Perdew** et **Zunger**:

$$\varepsilon_x(\rho) = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (I.37)$$

Ce qui donne

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (I.38)$$

Pour l'énergie  $\varepsilon_c(\rho)$ , la condition qui doit être vérifiée est :  $\left(\frac{4\pi}{3}\rho\right)r_s = 1$  où  $r_s$  est le paramètre de séparation inter électronique. Il y'a deux cas :

1-Pour  $r_s < 1$  :

$$V_c = 0.031 \ln r_s - 0.0583 + 0.0013r_s \ln r_s - 0.0084r_s \quad (I.39)$$

2-Pour  $r_s \geq 1$  :

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad (I.40)$$

### I.6.4. Approximation de Hedin et Lunqvist :

L'approximation de **H-L [18]** est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (I.41)$$

Où  $r_s$  : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{3} (r_s \alpha_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (I.42)$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (I.43)$$

L'énergie de corrélation de **Hedin-Lunqvist** est exprimée comme suit :

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{C e^2}{2} \left[ (1 + x^3) \log(1 + 1/x) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (I.44)$$

$$A = 21, C = 0.045 \text{ et } X = \frac{r_s}{A}$$

Le potentiel de corrélation donne par :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{C e^2}{2} \log(1 + 1/X) \quad (I.45)$$

## I.7. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation de LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (I.46)$$

En pratique, les méthodes de GGA traitent séparément la partie d'échange et la partie de corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. Les méthodes plus utilisées sont celles proposées par **Perdew, Becke, Perdew et Wang [19]** et par **Perdew, Burke et Ernzerhof [20]** sous sa forme initiale (PBE) ainsi que sous sa forme modifiée (rPBE) [21].

Ces méthodes permettent d'améliorer dans de nombreux cas, des résultats de la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles, et des bandes interdites plus importants que la LDA [22].

L'erreur commise en GGA est alors le plus souvent une sous-estimation des énergies de cohésion. L'amélioration est nettement moins flagrante du point de vue des propriétés structurales, déjà très bien décrites en LDA, et il apparaît même dans certains systèmes que la GGA entraîne des erreurs plus élevées qu'en LDA. En règle générale, la correction entraînée par la GGA tend à surestimer légèrement les longueurs de liaison [23].

### I.7.1. L'approximation EV- GGA (Engel- Vosko):

Dans les deux approximations LDA et GGA apparait une lacune majeure dans l'estimation d'énergie du gap qui essentiellement due au terme de corrélation, qui est jugé trop simple. et pour corriger cette lacune **Engel** et **Vosko**[24] ont montré que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales d'où la correction apportée aux termes d'échange et corrélation, En mixant le second ordre avec le terme d'échange et corrélation de **Hartree-Fock** cette nouvelle forme (EV-GGA) [24] améliore le calcul du gap.

### I.7.2. Approximation mBJ :

La structure électronique des solide périodiques peut être calculée en utilisant les équations de **Kohn** et **Sham** données par

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff,\sigma}^{K-S}(r) \right) \Psi_{i,\sigma}(r) = \varepsilon_{i,\sigma} \Psi_{i,\sigma}(r) \quad (I.47)$$

Où  $\Psi_{i,\sigma}$  ; sont les fonctions d'onde mono électronique.

Le potentiel effectif de **Kohn** et **Scham**

$$V_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad (I.48)$$

$V_{eff,\sigma}^{KS}$  est la somme du potentiel externe de Hartree et le terme d'échange - corrélation. Dans ceci, les deux premiers termes sont calculés précisément tandis que le terme d'échange corrélation nécessite des approximations.

Les fonctionnelles approximatives les plus généralement utilisées pour les solide sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA). Bien que LDA et GGA sont des approximations fiables pour le calcul de nombreuses propriétés des solide liées à l'énergie de l'état fondamental, comme les constantes élastiques, La stabilité des différentes structures, le volume théorique et le module de compressibilité, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés .telles que la structure de bande pour beaucoup de semi-conducteurs et isolants.

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

La fonctionnelle de **Tran** et **Blaha** [25] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson**. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [7] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [20].

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson** [26] est comme suit :

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (I.49)$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \text{ la densité électronique .}$$

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

$v_{x;\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[ 1 - e^{-X_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} X_{\sigma}(r) e^{-X_{\sigma}(r)} \right]$  : Le potentiel de **Becke-Roussel** est introduit pour minimiser le potentiel coulombien  $X_{\sigma}(r)$  Est déterminé par une équation non-linéaire impliquant  $\rho_{\sigma}$ ,  $\nabla \rho_{\sigma}$ ,  $\nabla^2 \rho_{\sigma}$  et  $t_{\sigma}$

La fonction  $b_{\sigma}$  est donnée par :

$$b_{\sigma} = [x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}} / (8\pi \rho_{\sigma})]^{\frac{1}{3}} \quad (I.50)$$

Le potentiel de **Becke-Roussel** proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de **Slater** utilisé dans **Beck et Johnson [26]**. la modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre  $c$  dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend  $c=1$  on retombe sur la fonctionnelle de **Becke et Johnson [26]**. ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne  $\frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour  $c$  est la suivante

$$c = \alpha + \beta \left( \left( \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\vec{\nabla}\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.51)$$

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

$$\alpha = -0.012$$

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

### I.8. L'auto-cohérence dans les calculs :

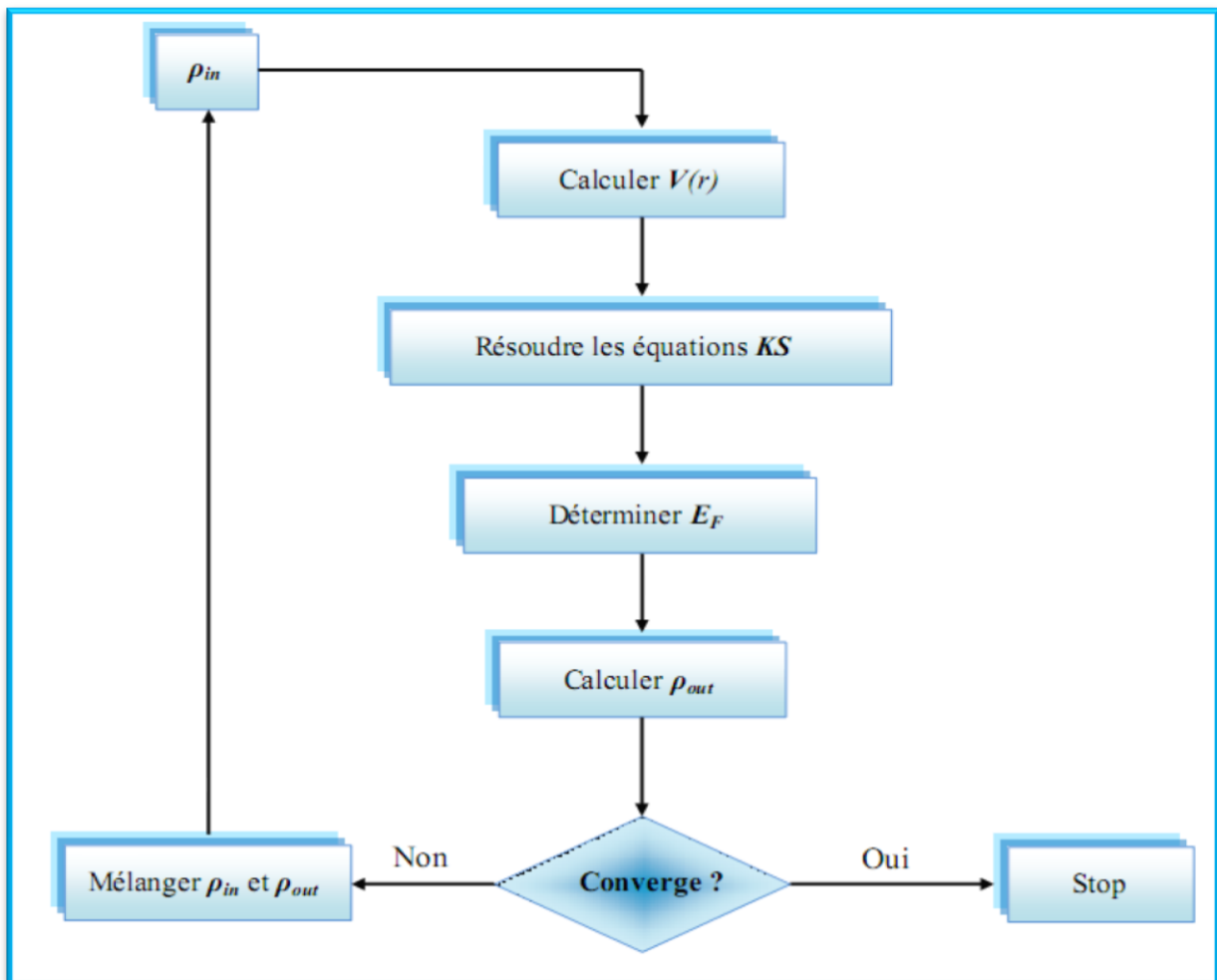
Pour simplifier les calculs, on résout les équations de K-S pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiennent d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la FIG.I.1. On commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de **Kohn-Sham**, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion on obtient les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, on calcule la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

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

$i$ : Représente la  $i^{eme}$  itération.

$\alpha$ : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [27]. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.



**Figure. I.1** : Schéma de l'auto-cohérence dans les calculs de la DFT

**Références**

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [2] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928)89.
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126; 62(1930) 795.
- [4] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 23(1927) 542.
- [5] E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928)73.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev* 136 (1964)864.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133
- [8] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (1985),  
(Plenum, NewYork)
- [9] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [10] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh  
and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [11] E. P. Wigner, *Trans. R. Faraday Soc.*, 34(1938) 678.
- [12] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58(1980) 1200.
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23,(1981) 5048.
- [14] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45( 1980) 566.
- [15] J. C. Slater , *Phys. Rev.*81 (1951) 385
- [16] K. Schwartz. *Phys. Rev. B* 5 (1972) 2466
- [17] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* 3(1954) 85. M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-  
Principles study of Structural,
- [18] L. Hedin and B.I. Lundqvist, *J. Phys. C* 4 (1971)2064.
- [19] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 34(1992) 13244.

- [20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77(1996)3865,
- [21] Y. Zhang et W. Yang, Phys. Rev. Lett. 80 (1998)890.
- [22] E. Betranhandy, Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géométrisme structural Modélisation des propriétés physico-chimiques, Thèse
- [23] S. Dennler, Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France, 2004.
- [24] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B. 47(1993) 13164.
- [25] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.lett .102(2009) 226401.
- [26] A.D. Becke and E.R. Johson , J.chem.Phys.124 (2006) 221101.
- [27] C.chauvin, thèse de doctorat, université de Grenoble (2005).



## *Chapitre II*

*La méthode des ondes planes  
augmentées linéarisées (FP-  
LAPW)*

## II.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de **Kohn-Sham**. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de **Schrödinger**. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1, 2], qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [2, 3] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [5] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

## II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par **Andersen**, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par **Slater** [4,6].

Dans cette approche, l'espace dans la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » est une région interstitielle (Figure II-1) Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (II.1)$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW » Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

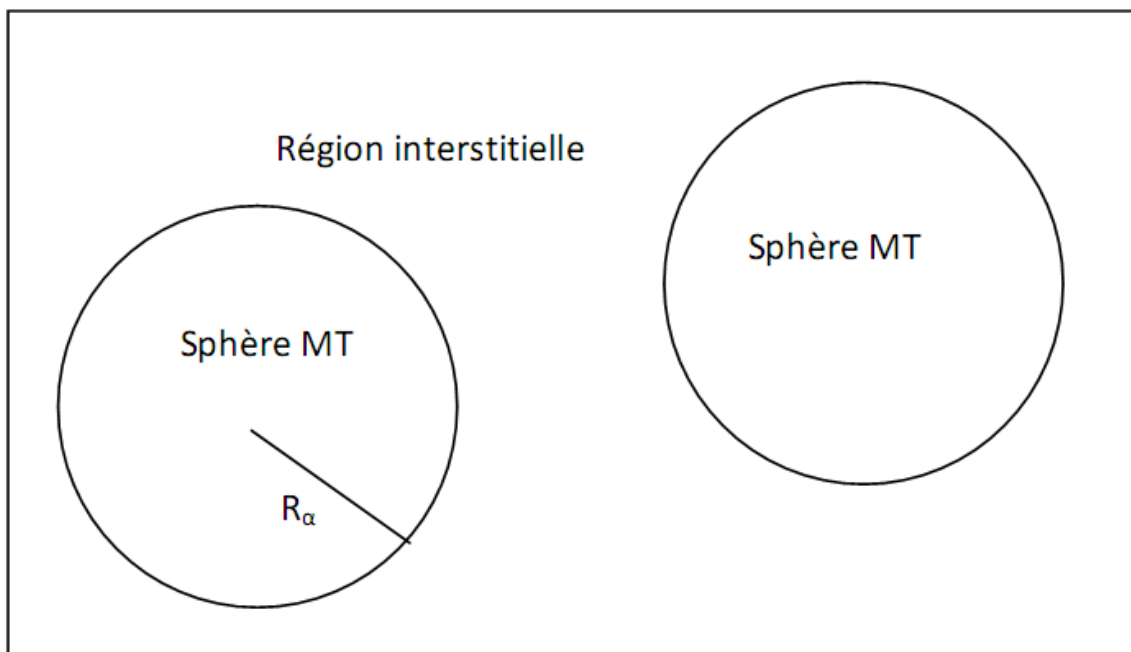
### II.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

**Slater** expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [6]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de **Kohn-Sham**. Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

1- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R_\alpha$ .

2- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de **Schrödinger** à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle Figure (II.1).



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

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varnothing(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.2)$$

Où  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de **Schrödinger** pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (II.3)$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [7] comme le montre l'équation de **Schrödinger** suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (II.4)$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I.3) et en l'intégrant par parties.

**Slater** justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de **Schrödinger** lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre  $E$ .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux [8] à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varnothing(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (II.5)$$

$j_l$  : la fonction de Bessel et  $C_G$  sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région intersitielle.

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de **Schrödinger** dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.1). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par **Koelling** [9] et par **Andersen** [5]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$  donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

#### II.4. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (I.3) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (II.6)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.7)$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$  et de l'énergie  $E_l$

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (II.8)$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode. LAPW **Takeda** et **Kubet** de [10] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis

que pour  $N > 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [11] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### II.5. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$  et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas, est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi la plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### II.6. Constructions des fonctions radiales :

Dans la méthode (FP-LAPW) Les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

1-les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$

2- les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfient aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure  $l_{max}$  de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes  $G_{max}$

Ceci peut être réalisé en notant que  $l_{max}$  permet une représentation des fonctions avec un nœud maximum de  $2l_{max}$  le long du grand cercle autour de la sphère, c'est à dire la distance de  $2\pi R_\alpha$  ou  $l_{max}/\pi R_\alpha$  .nœud/  $a_0$  en unités atomique .D'un autre cote,  $G_{max}$  correspond à une onde plane avec  $(G_{max}/\pi R_\alpha)a_0$  .En réalisant ceci, on suggère un critère  $R_\alpha G_{max} = l_{max}$  qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergente pour  $R_\alpha G_{max}$  dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de  $l_{max} \approx 8$  .

### II.6.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l$  sont des solutions de l'équation de **Schrödinger** avec un potentiel sphérique et une énergie fixe  $E_l$ .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (II.9)$$

Où  $V(r)$  : est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie  $U_l$  d'après [12] est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (II.10)$$

L'orthogonalisation de  $U_l(r)$  et de  $\dot{U}_l(r)$  d'après [12] est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (II.11)$$

Avec le choix de la norme  $\|U_l\|$  permet l'indication de rang pour le quel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon **Anderson**.

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (II.12)$$

Où  $E_l$  est le paramètre d'énergie et  $E$  l'énergie des bandes.

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

1- on divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.

2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).

3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par **Goedecker [13]**.

### II.6.2. Les fonctions radiales relativistes :

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste.

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II-9) et (II-10) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, **Koelling** et **Harman [14]** trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit (**Roskey [15]**, **Wood** et **Boring [16]** **Tekeda [17]**, **Macdonald** et al. [18]).

Les solutions de l'équation de **Dirac** sont :

$$\Psi_{kv} = \begin{bmatrix} \mathcal{G}_k \chi_{kv} \\ -if_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (II.13)$$

$k$  ; le nombre quantique relativiste.

$\chi_{kv}$ : est le spin-orbit à deux composants et les coordonnées radiales a été supprimé. **Koelling** et **Harmon [19]** utilisent une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2MC} \mathcal{G}'_k \quad (II.14)$$

Avec

$$M = m + \frac{1}{2C^2} (E - V) \quad (II.15)$$

$\mathcal{G}'_k$  : Est la dérivée radiale de  $\mathcal{G}_k$

$m$  : est la masse.

$C$  : est la vitesse de la lumière dans le vide

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle  $l_m$  [12] s'écrit comme suit :

$$\phi_{lms} = \left[ \frac{i}{2MC} \sigma_r \left( -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \right) Y_{lm} \chi_s \right] \quad (II.16)$$

Ou  $\chi_s$  : est le spinor non relativiste.

Définissant  $P_l r g_l$  et  $Q_l = rC \phi_l$  l'équation séculaire relativiste devient

$$P'_l = 2MQ + \frac{1}{2} P_l \quad (II.17)$$

$$Q'_l = -\frac{1}{2} Q + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (II.18)$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de **Schrödinger** non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{1}{(2Z/C)} \left( \left[ l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \right) \quad (II.19)$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme  $-\left(\frac{v'}{4M^2C^2}\right)(k+1)P$ . (au membre droite de l'équation (II.15)). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste [20].

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{2} \dot{P}_l \quad (II.20)$$

Et

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[ \frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (II.21)$$

Les composantes  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions de  $P_l$ ,  $Q_l$  et  $\phi_l$ .

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien,

par exemple). Ainsi la quantité  $U_l^2$  est remplacée dans l'équation (II.11) de normalisation par le terme  $g^2 + f^2$  [20].

## II.7. Résolution de l'équation de Poisson :

Le potentiel utilisé dans les équations de (K-S) comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien  $V_C(r)$ . Le terme coulombien est la somme du potentiel de **Hartree**  $V_H(r)$  et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_C(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (II.22)$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la ((pseudo-charge)) due à **Hamann** [21] et **Weinert** [22] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (II.23)$$

et les ondes planes  $e^{i\vec{G}\vec{r}}$  sont calculées à partir de la fonction de **Bessel**  $J_l$

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (II.24)$$

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \quad (II.25)$$

Où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  : la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$ , son rayon

le potentiel coulombien devient :

$$V_C(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (II.26)$$

Le potentiel interstitiel  $V_{PW}$  a été trouvé directement par intégration de (II.25).

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (II.27)$$

Soit

$$K_V(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (II.28)$$

Donc

$$V_V^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (II.29)$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$\begin{aligned} V_v(r) = & V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l \\ & + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right. \\ & \left. + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (II.30) \end{aligned}$$

où les  $\rho_v(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge

## II.8. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [5]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [24, 25] et les éléments des métaux de transition [26 - 28]. C'est le

problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales

### **II.8.1 Les fenêtres d'énergie multiple :**

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [25, 23]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure (II.2).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$ , et  $\dot{U}_l$ , sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes (( fantômes )) entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

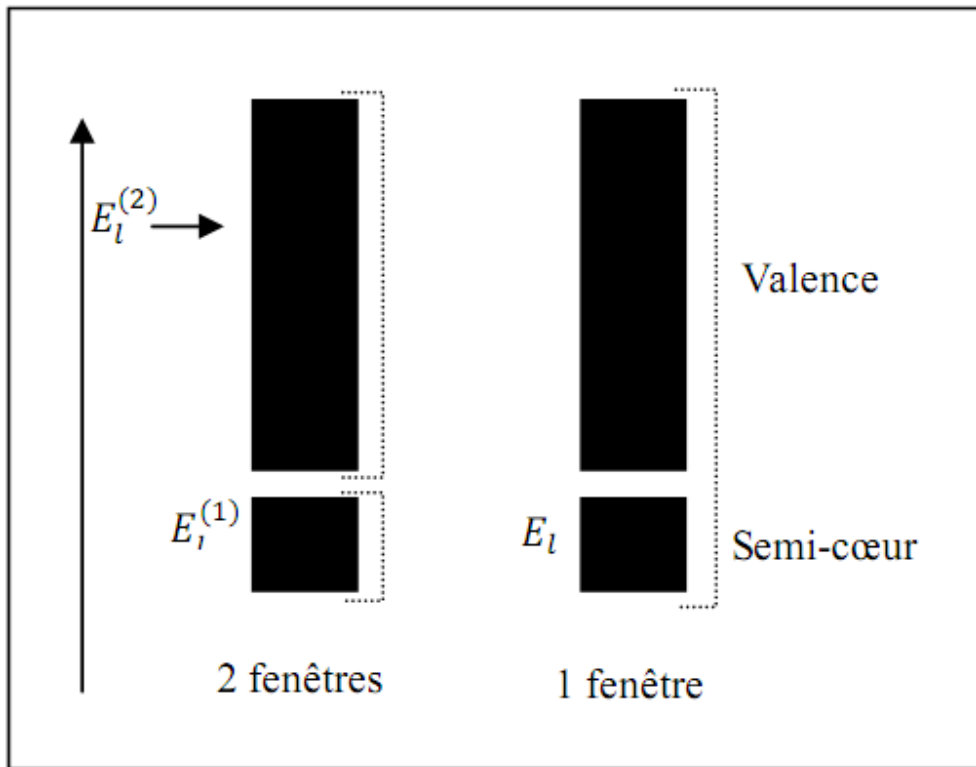


Figure .II.2 : les fenêtres d'énergies multiples

### II.8.2 Le développement en orbitales locales :

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par **Takeda** [32], **Srnreka** [29], **Petru** [30] et **Schanghnessy** [31]. Récemment Singh [10] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (II.31)$$

où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$ , et  $B_{lm}$  précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

### II.8.2.1. La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. **Singh [10]** a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm} & r < R_{MT} \end{cases} \quad (II.32)$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

### II.8.2.2. Méthode APW+lo :

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

**Sjösted, Nordström et Singh [33]** ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode (APW) et ceux de la méthode (LAPW+LO). Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode (APW). Elle consiste à utiliser une base (APW) standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes (APW) avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.33)$$

- Des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode (LAPW+LO) :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.34)$$

Pour trouver des résultats précis, l'ensemble de la base (APW+lo) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (APW). C'est moins que dans la méthode (LAPW+LO). On utilise (APW+lo) pour les états qui convergent difficilement (états  $f$  ou  $d$ , atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire en taille à celle de la méthode (APW), et le calcul converge rapidement.

## II.9. Traitement des effets de spin-orbite :

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit :

$$\begin{aligned} \langle \phi_G^\sigma | H^{SO} | \phi_{G'}^{\sigma'} \rangle &= \sum_{lm'l'm'} [A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle] \\ &+ B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \\ &+ B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \quad (II.35)$$

Soit

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma_{ll'} \left( \chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{\sigma'} \int dr P_l P_{l'} \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \quad (II.36)$$

Où  $P_l$ , est la partie la plus importante de la fonction radiale  $U_l$ , et  $V$  la partie sphérique du potentiel.

## II.10. Le code Wien2k :

Une application réussie de la méthode (FP-LAPW) est le programme Wien2k, un code développé par **Blaha, Schwartz et Luiz** [34]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [35, 36], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [37], les oxydes non ferromagnétiques [38] et même les molécules [39].

Le code **Wien2k** est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le **C-SHEL SCRIPT**. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du **Wien2k** sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure II-3).

**NN** : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEM** : Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brouillin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calculs sont illustrés sur le diagramme de la Figure II-3

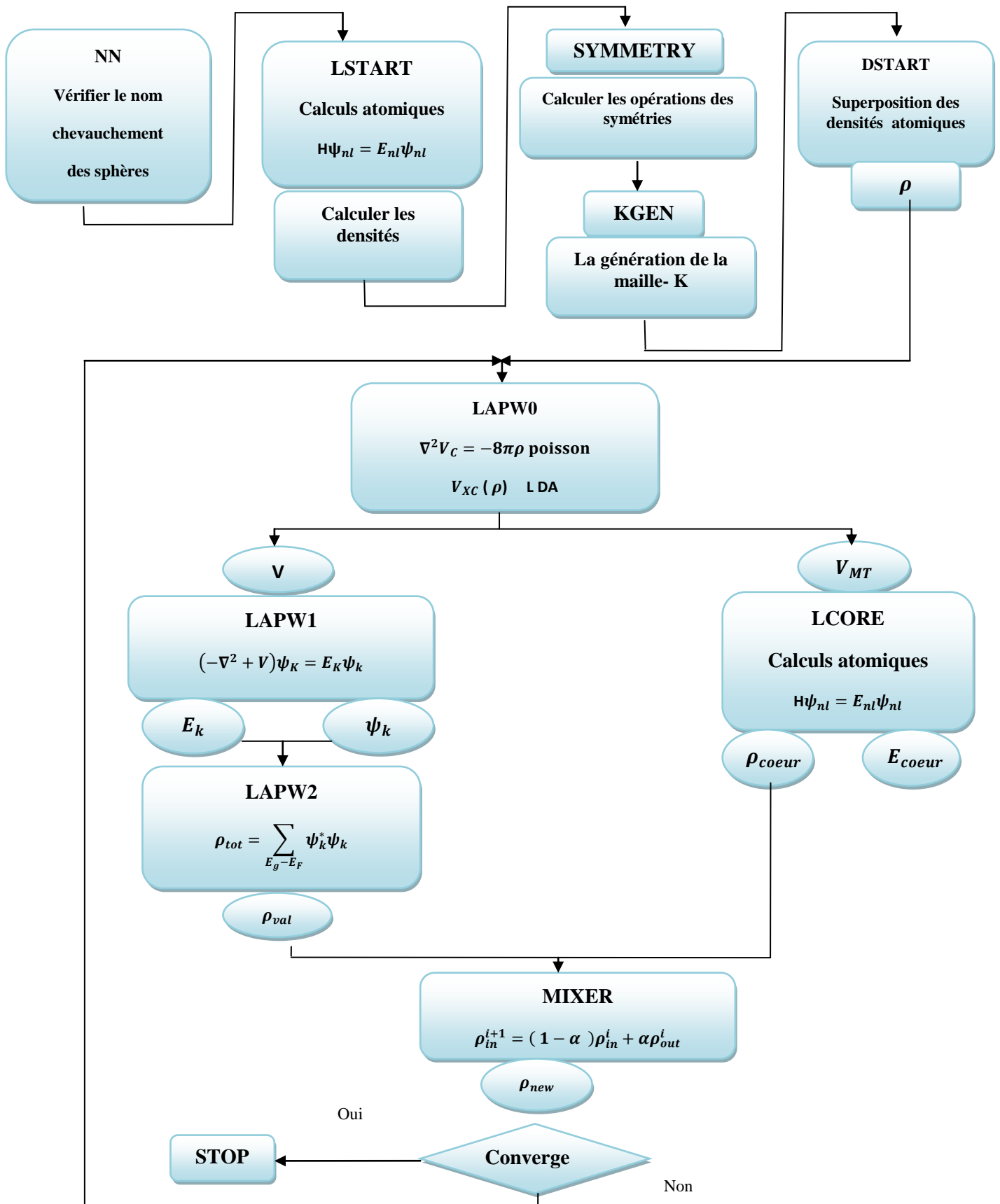
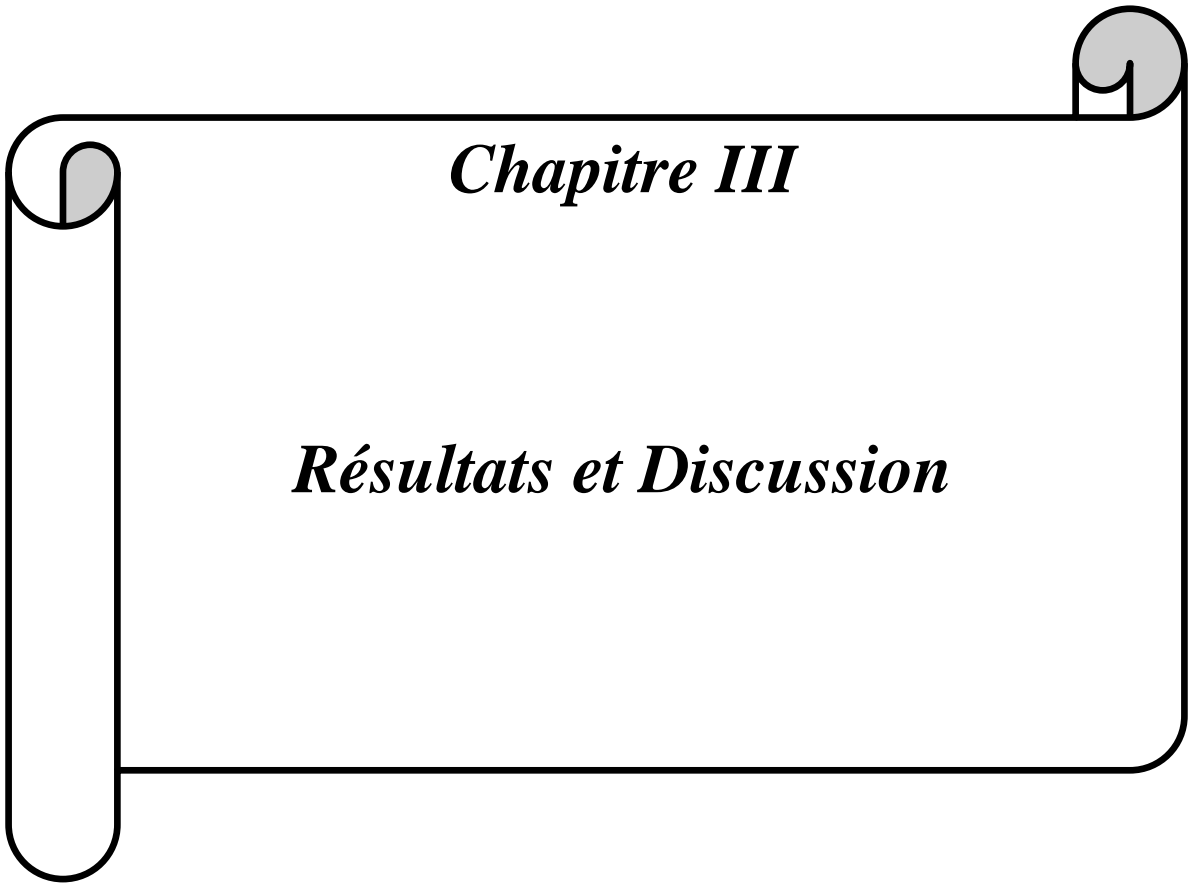


Figure. II.3 : la structure du programme Wien2k

**Références**

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52(1928) 555.
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57(1940)1169
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 51(1937)846
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12(1975) 3060.
- [6] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1(1964)35
- [7] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [8] Fouad EL HAJ HASSAN, thèse de doctorat, université de Metz (2000)
- [9] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5(1975)2041
- [10] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5(1979)661
- [11] D. Singh, Phys. Rev. B 43(1991) 6388.
- [12] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [13] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47(1993) 9881
- [14] D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10(1977) 3107
- [15] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9(1976) 2971.
- [16] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18(1978)2701.
- [17] T. Takeda, J. Phys. F 9(1979)815.
- [18] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13(1980) 2675.
- [19] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133(1965)140
- [20] Guezlane Mourad, thèse de magistre, universite el-hadj lakhdar-batna

- [21] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42(1979)662.
- [22] M. Weinert, J. Math. Phys. 22 (1981) 2433.
- [23] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33(1986) 823.
- [24] D.J. Singh, Phys. Rev. B 44(1991)7451.
- [25] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42(1990)8858.
- [26] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43(1991)1441.
- [27] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B 46(1992) 1321.
- [28] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46(1992) 5849.
- [29] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34(1984) 694.
- [30] J. Petru and L. Srncka, Czech. J. Phys. B 35(1985)62.
- [31] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F 14 (1987) 1671.
- [32] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5(1979) 661.
- [33] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114(2000) 15.
- [34] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [35] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52(1989) 153.
- [36] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75(1995)3545.
- [37] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42 (1990) 2051.
- [38] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81(1996)545.
- [39] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. lett. 74 (1995) 1387.



*Chapitre III*

*Résultats et Discussion*

### III.1. Introduction :

Le but de notre travail est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée...) et électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielles, la densité de charge) pour les trois composés binaire AlX (X=P, As et Sb)

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code WIEN2k basé sur la méthode des ondes planes linearisées avec le potentiel total (FP-LAPW) dans le cas non relativiste.

### III.2. Détails de calcul :

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab initio WIEN2k [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [2].

Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes :

- ✓ L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [3].
- ✓ L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehop [4]
- ✓ L'approximation d'Engel-Vosko (EV-GGA) [4] pour améliorer les gaps énergétiques
- ✓ L'approximatin mBJ (modifide Becke-Johnson) [5].

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure)  $L_{max}=10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle.

La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

❖ Les rayons de Muffin-tin ( $R_{mt}$ ), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de  $R_{mt}$  que nous avons utilisées pour Al, P, As et Sb représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

- Assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
  - ❖ Le paramètre de coupure  $R_{mt}^{min} * K_{max}$ ,  $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
  - ❖  $G_{max}$  : est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
  - ❖ Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Nous avons effectués des testes de convergence de l'énergie totale des composés AlX (X=P, As et Sb) en fonction des  $R_{mt}$  et  $K_{max}$  et en fonction du nombre k. Le calcul à été effectué en utilisant deux approximation GGA et LDA.

Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau III.1 :

Les Composés	approximation	$R_{mt} * K_{max}$	$K_{points}$	$R_{mt}$ (Al)	$R_{mt}$ de X(P, As, Sb)
AIP	GGA	8.5	800	2	2.1
	LDA	8.5	800	2	2.1
AlAs	GGA	8.5	800	2	2.1
	LDA	8.5	800	2	2.1
AlSb	GGA	9	800	2.1	2.2
	LDA	9	800	2.1	2.2

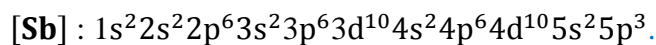
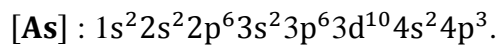
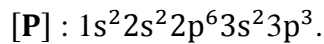
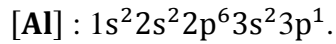
**Tableau. III.1 :** Notre choix de différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés AlX (X= P, As et Sb)

### III.3. Les structures cristallines des composée AIP, AlAs et AlSb :

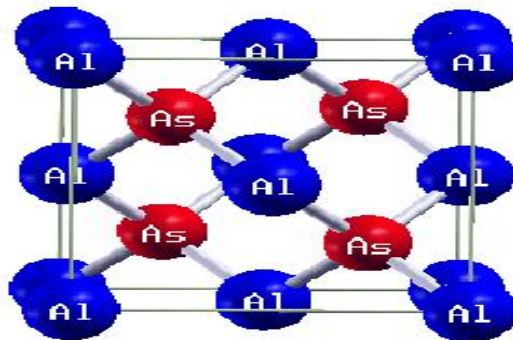
Les composés AlX (X = P, As et Sb) se cristallisent dans la phase zinc blende. A chaque nœud sont associés deux atomes Al (III) et X (V); les atomes Al et X sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. La structure cubique zinc blende dite aussi sphalérite, ayant le groupe ponctuel de symétrie  $\bar{F}43m$  (n° 216), présente 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée. Les atomes du type III sont situés en : (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0), et les atomes du type V en : (1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4),

(3/4,3/4,1/4). Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (**Figure III.1**).

La configuration atomique est comme suit :



La représentation schématique de la structure Zinc-blende est comme suit :



**Figure. III.1** : La structure cristalline de zinc-blende

#### III.4. Propriétés structurales des composés AlX (X= P, As et Sb) :

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, thermodynamiques...).

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales telles que le paramètre de maille  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de **Murnaghan** [6] qui est donnée par l'expression suivante :

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

$E_0$ : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume  $V_0$ , et  $V_0$  est le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la Courbe  $E_{tot}(V)$

B : le module de compressibilité est déterminé par l'équation suivante :

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

$B'$ : la dérivée du module de compressibilité :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (III.3)$$

Dans les Figures (III.2, III.3 et III.4) ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les éléments AlX (X=P, As et Sb) Dans les deux approximations GGA et LDA.

Nous avons optimisé les paramètres structurales pour AlX (X=P, As et Sb) en fixant la position atomique expérimentale et faire varier le volume et nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume :

On trouve que l'énergie minimale est :

❖ Pour approximation LDA :

$$E_{min}(ALP) = -1165.947469 \text{ Ry}$$

$$E_{min}(ALAs) = -5000.050338 \text{ Ry}$$

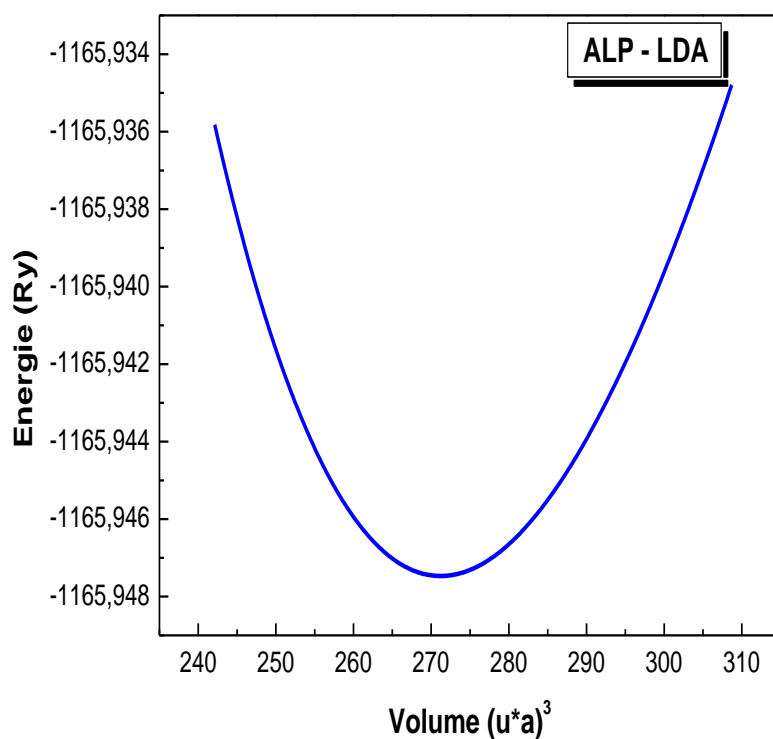
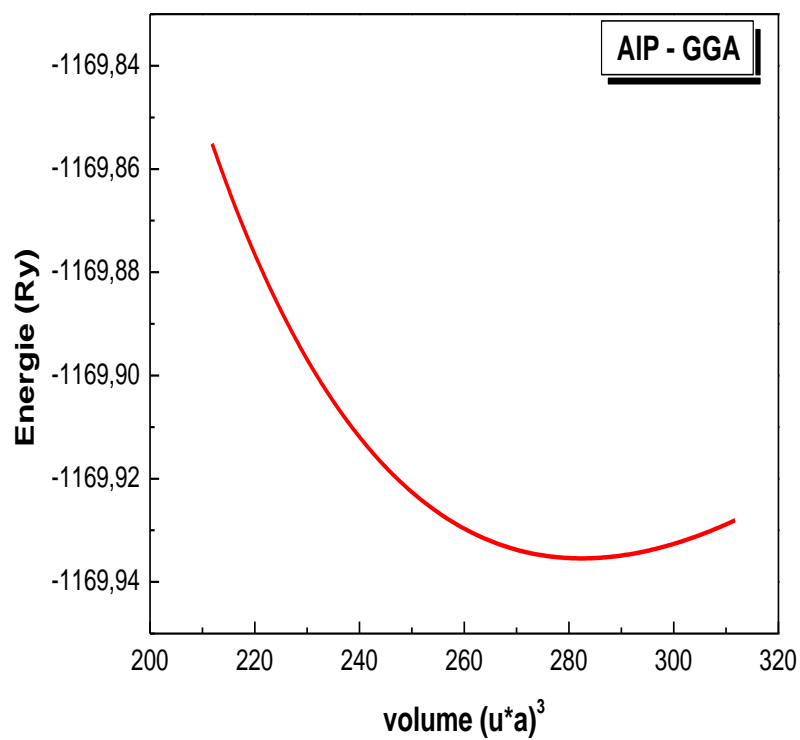
$$E_{min}(ALSb) = -13440.22296 \text{ Ry}$$

❖ Pour approximation GGA :

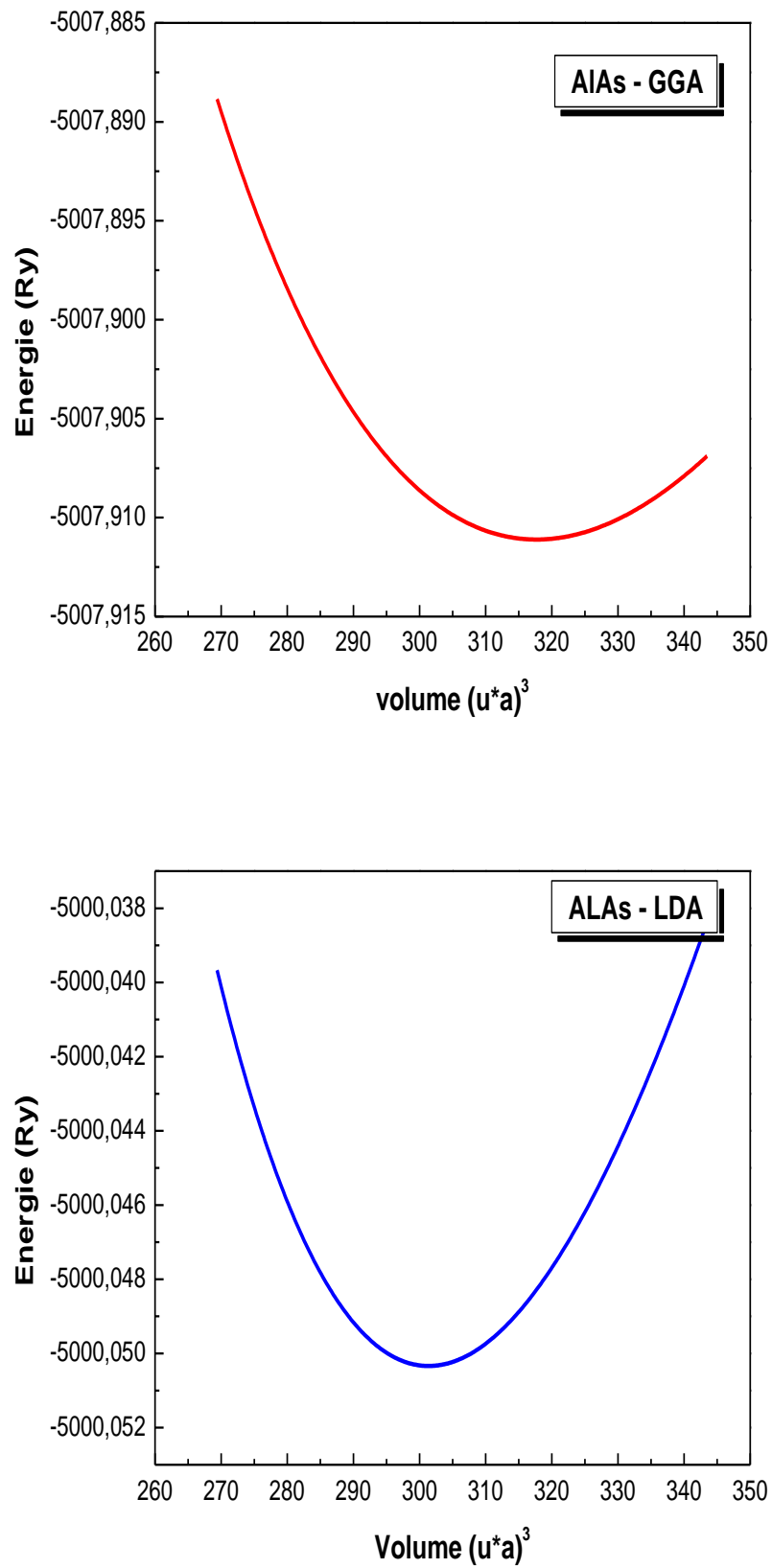
$$E_{min}(ALP) = -1169.935437 \text{ Ry}$$

$$E_{min}(ALAs) = -5007.91107 \text{ Ry}$$

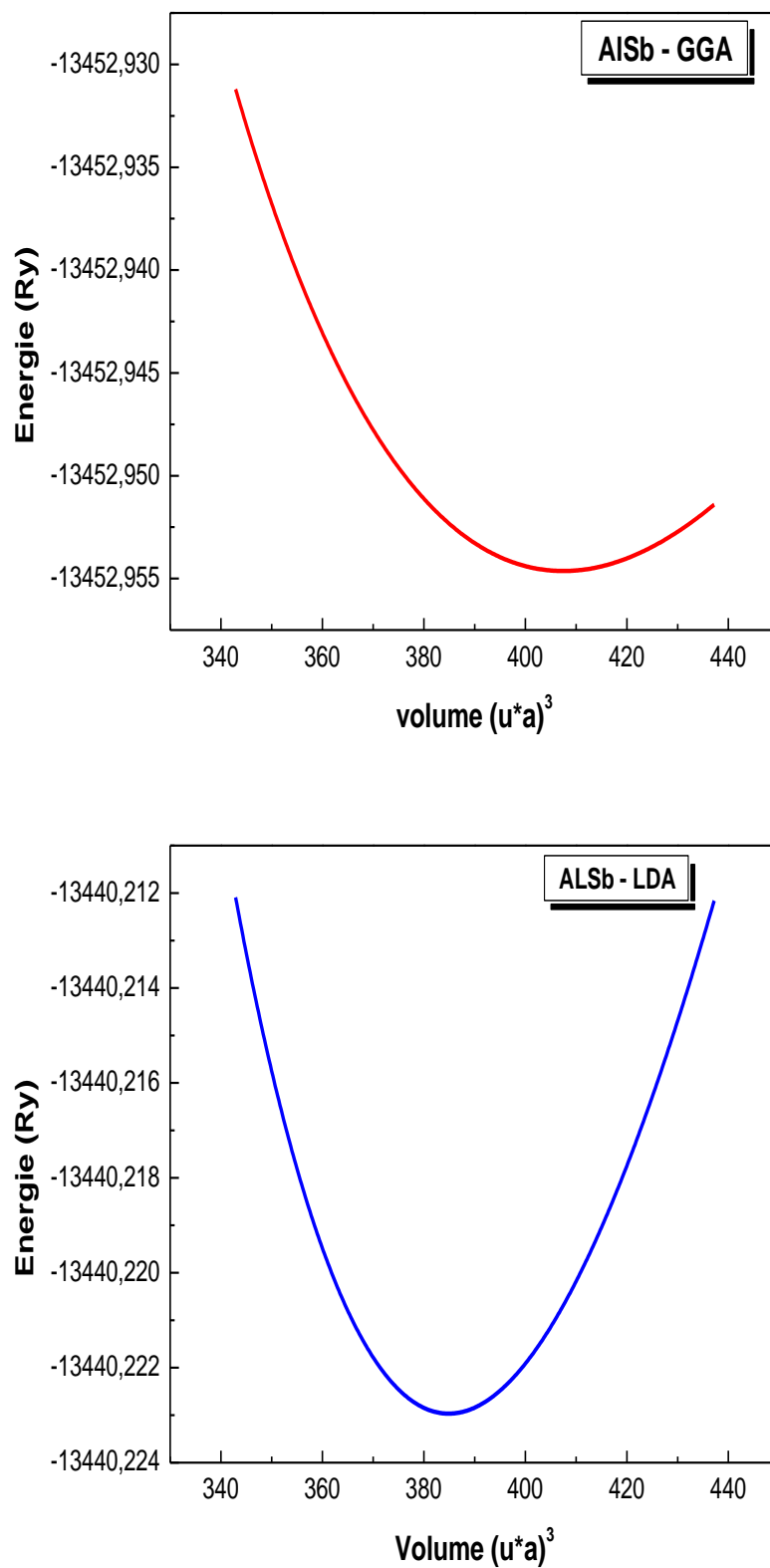
$$E_{min}(ALSb) = -13452.954632 \text{ Ry}$$



**Figure. III. 2 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume du AIP dans la phase zinc-blende calculée par GGA et LDA.



**Figure. III.3 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume du AlAs dans la phase zinc-blende calculée par GGA et LDA



**Figure. III.4 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume du AlSb dans la phase zinc-blende calculée par GGA et LDA

Dans le Tableau (III.2), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi que sa dérivée des composés AIX (X= P, As et Sb) cristallisant dans la structure zinc-blende en utilisant deux approximations LDA et GGA. Nous avons aussi inclus dans le Tableau les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

Les composés	Les paramètres	GGA	LDA	Résultats théoriques	Résultats expérimentaux
AIP	a (Å)	5.51	5.43	5.51 <sup>j</sup>	5.463 <sup>a</sup>
	B (GPa)	83.28	89.67	82.09 <sup>k</sup> , 82.46 <sup>j</sup>	
	B'	3.74	4.22	4.16 <sup>j</sup>	
AIAs	a (Å)	5.73	5.63	5.64 <sup>p</sup> , 5.63 <sup>o</sup>	5.661 <sup>a</sup>
	B (GPa)	67.33	75.23	76.41 <sup>p</sup> , 76.66 <sup>o</sup>	
	B'	3.96	4.38	4.16 <sup>p</sup>	
AISb	a (Å)	6.22	6.11	6.22 <sup>i</sup>	6.135 <sup>a</sup>
	B (GPa)	49.39	56.16	56.88 <sup>n</sup>	
	B'	4.21	4.51		

<sup>a</sup> Réf. [7], <sup>j</sup>Réf. [8], <sup>k</sup> Réf. [9], <sup>o</sup> Réf. [10], <sup>p</sup> Réf. [11], <sup>i</sup> Réf. [12], <sup>n</sup>Réf. [13].

**Tableau. III.2 :** Le paramètre du réseau a (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B'.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivantes :

❖ les paramètres du réseau qui sont obtenus par l'approximation (LDA) sont en accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales.

❖ pour le module de compressibilité, on a trouvé une petite différence entre nos résultats calculés par les deux approximations (LDA) et (GGA). En utilisant LDA, les valeurs trouvées sont en accord avec les résultats théoriques.

❖ nous trouvons que le paramètre du réseau augmente lors du changement de l'atome P par As puis par Sb quelque soit l'approximation appliquée (LDA ou GGA).

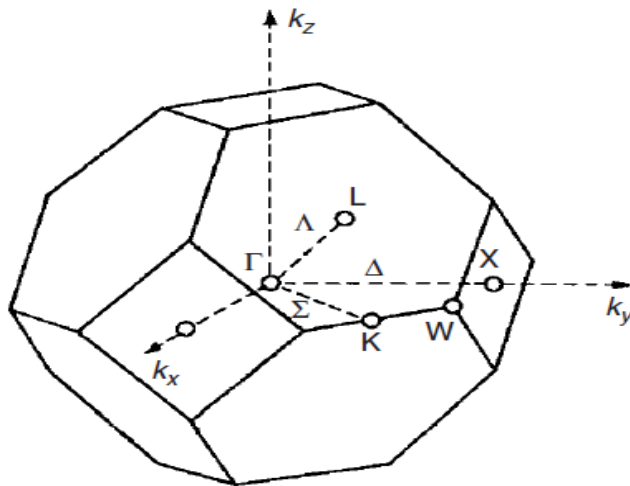
❖ Le module de compressibilité diminue quand on remplace un atome P par un autre atome As puis un atome Sb, quelque soit l'approximation appliquée.

### III.5. Les Propriétés électroniques des composés AlX (X= P, As et Sb)

#### III.5.1. La structure de bande d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les 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. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap.

La première zone de Brillouin de la structure zinc-blende est illustrée dans la (Figure III.5).



**Figure. III.5 :** Première zone de Brillouin de la structure zinc- blende avec la représentation des points et lignes de haute symétrie.

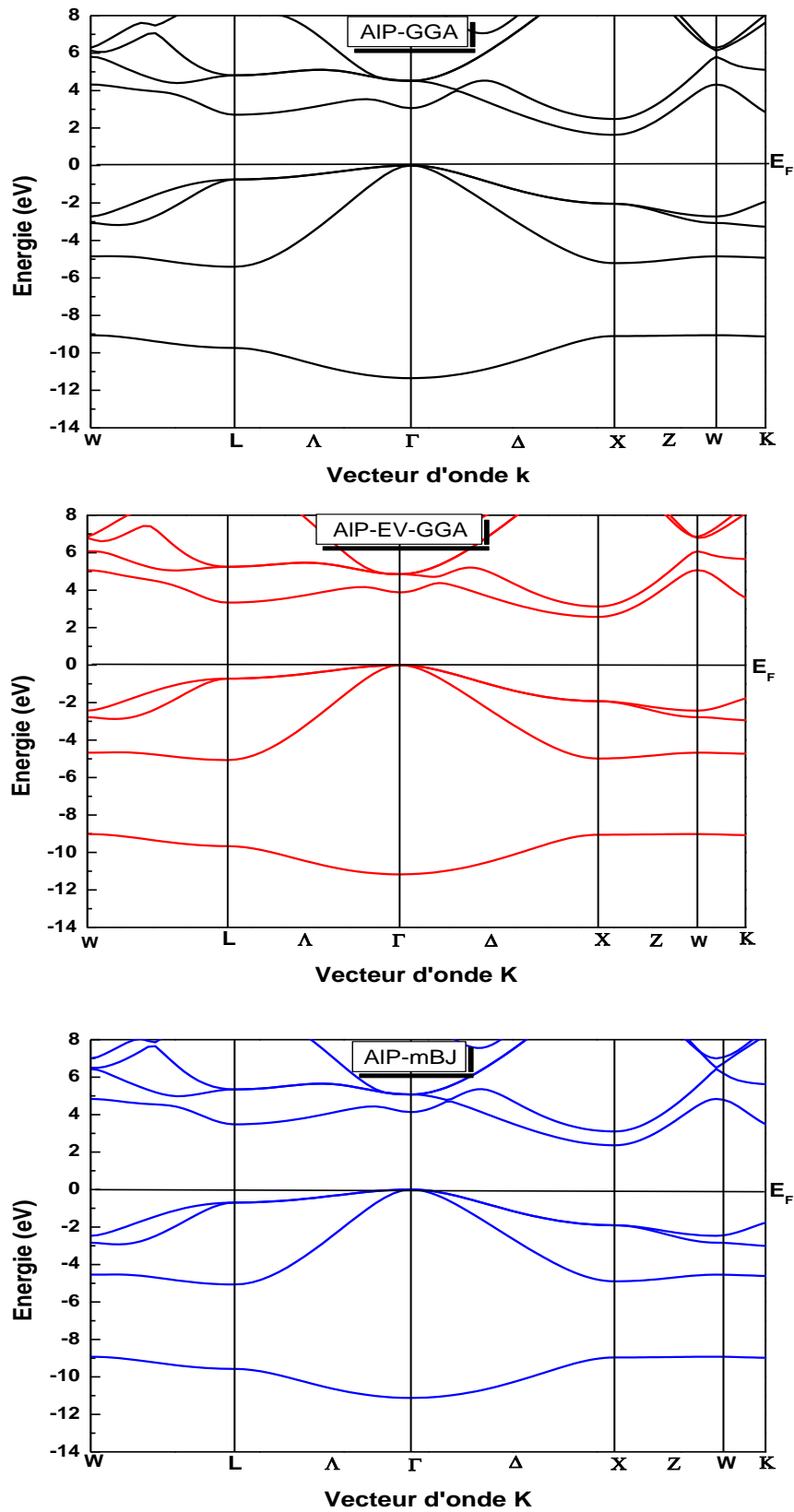
La structure de bandes d'énergie pour les composés AlAs, AlP, AlSb est calculée dans la phase zinc blende, en utilisant les trois approximation **GGA** ,**Mbj** et **EV-GGA** selon

les lignes haute symétrie de l'espace réciproque incluant les points  $W, L, \Gamma, X, W$  et  $K$  parmi 800 points dans la première zone de Brillouin.

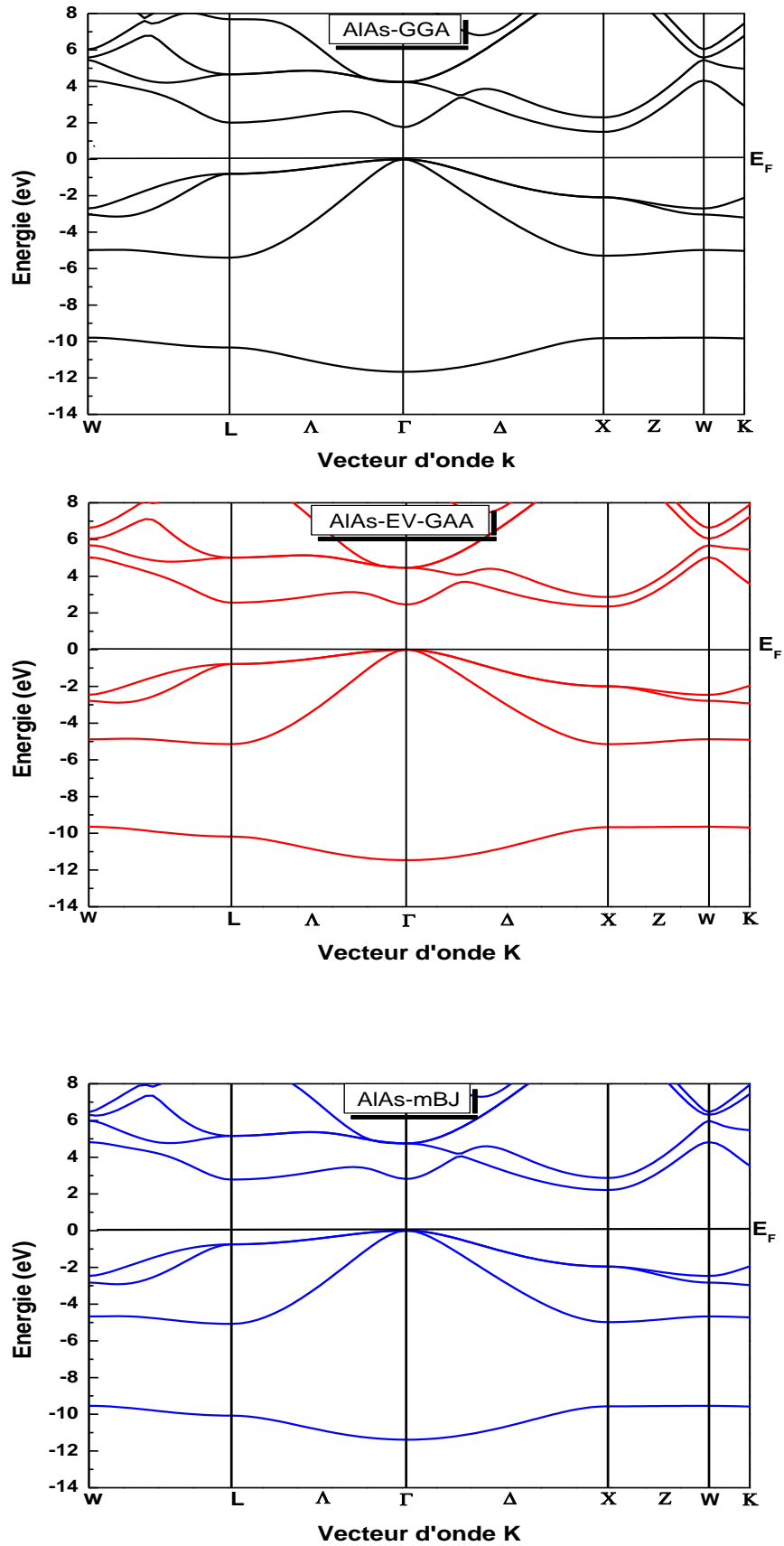
Les figures (III.6, III.7 et III.8), représentent les structures de bandes pour les trois composés AlP, AlAs et AlSb, obtenues en utilisant la GGA. On remarque que pour les deux composés AlAs, AlP le maximum de la bande de valence se produit au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction se produit au point  $X$ . En conséquence, nos composés sont caractérisés par un gap fondamental indirect ( $\Gamma - X$ ), par contre pour le composé AlSb ; le maximum de la bande de valence se produit au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction se produit au point  $L$ . Cela conduit à dire que le composé est caractérisé par un gap fondamental indirect ( $\Gamma - L$ ), {et pour les mêmes causes, nous avons aussi calculé la structure de bandes des Composés AlP, AlSb et AlAs en utilisant des nouvelles approximations (EV-GGA) et mBJ}.

Les valeurs du gap d'énergie trouvées par l'approximation GGA sont sous-estimées par rapport à l'expérience cette cause, on a pensé de calculer ce gap par différentes approximations telles que EV-GGA et mBJ.

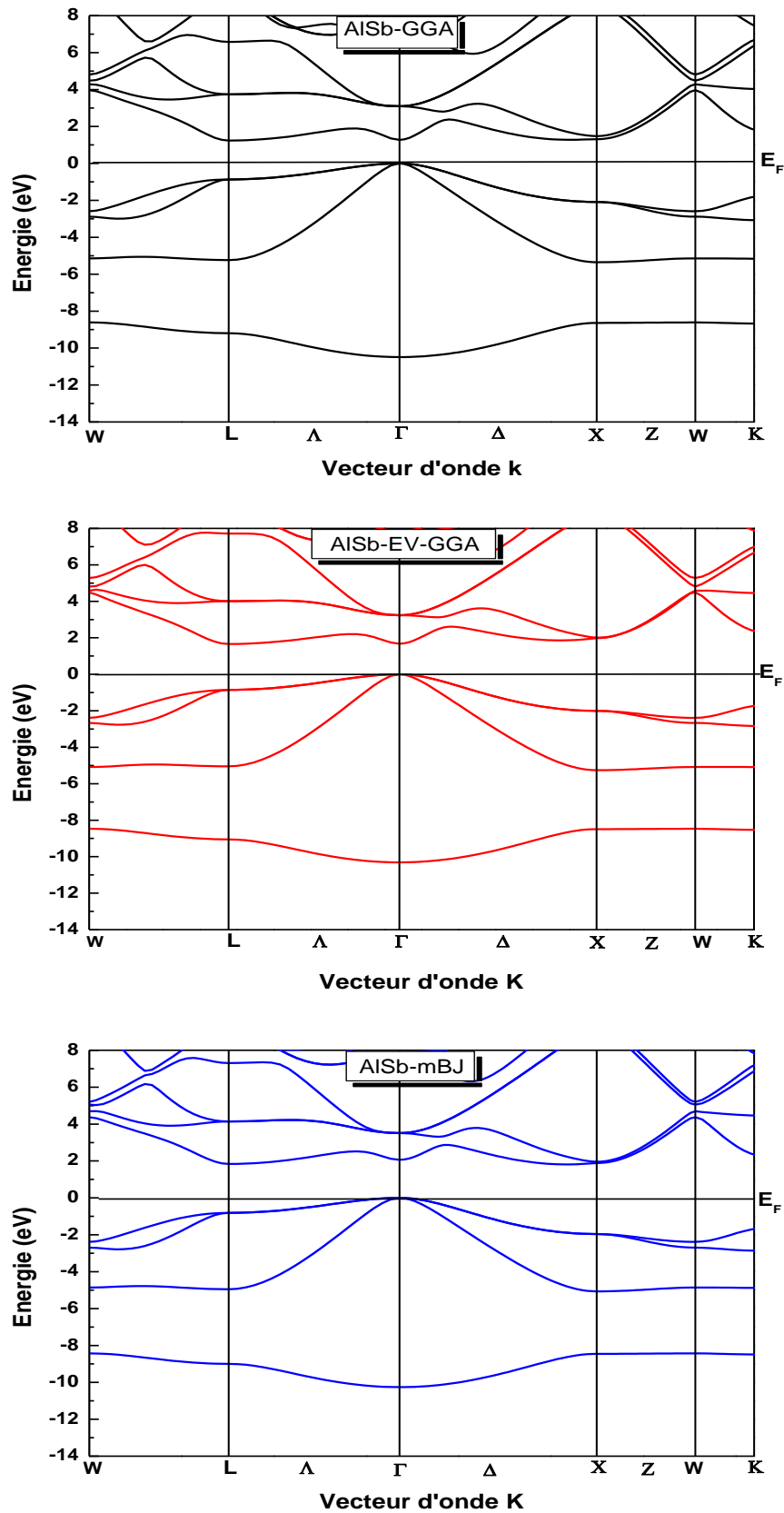
On constate en général une ressemblance dans la structure de bandes des trois composés calculées par trois approximations différentes GGA, EV-GGA et mBJ.



**Figure. III.6 :** La structure des bandes du AIP, dans la phase zinc-blende obtenue par trois approximations GGA, EV-GGA et mBJ.



**Figure. III.7 :** La structure des bandes du AlAs, dans la phase zinc-blende obtenue par trois approximations GGA, EV-GGA et mBJ.



**Figure. III.8:** La structure des bandes du AlSb, dans la phase zinc-blende obtenue par trois approximations GGA, EV-GGA et mBJ.

### III.5.1.1. Gap énergétique :

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous avons trouvé que le maximum de la bande de valence est au point  $\Gamma$ , et le minimum de la bande de conduction se trouve au point de symétrie  $X$  pour AIP, AlAs et  $L$  pour AlSb on conclut donc que les trois composés sont des semi conducteurs à gap d'énergie indirect.

Les résultats des gaps d'énergies directs et indirects obtenus pour les trois approximations **GGA**, **EV-GGA** et **mBJ** sont rassemblés dans le Tableau (III.3), et ils sont comparés avec les résultats de d'autres calculs et données expérimentales en utilisant GGA

❖ Pour les composés AIP et AlAs, la valeur obtenue pour l'énergie du gap fondamental  $\Gamma$ - $X$  est **1.63** et **1.50 eV**, respectivement la valeur trouvée pour le gap  $\Gamma$ - $L$  du composé AlSb est égale à **1.23 eV**.

❖ Notons que les valeurs que nous avons calculées pour les composés AIP, AlSb et AlAs (Tableau III.3) sont sous-estimées dans l'approximation GGA par rapport à celles trouvées expérimentalement. Ceci ne doit pas être une surprise, la DFT étant une théorie exacte de l'état fondamental, ne peut pas en principe prévoir une grandeur telle que le gap qui fait intervenir des états excités. Cette sous estimation est d'ailleurs connue dans la littérature sous le nom de << Problème du gap >>. Elle a été adressée correctement par Sham, Schluter, et Godby [14, 15].

- ❖ Notons aussi qu'il est bien connu que la GGA, généralement sous estime le gap énergétique [16, 17].
- ❖ On constate que EV-GGA et mBJ améliorent les valeurs des gaps comparativement de celles de l'expérience.

Les Composés	Gap d'énergie en (eV)											
	$E_{\Gamma}^L$				$E_{\Gamma}^F$				$E_{\Gamma}^X$			
	Cal			Exp	Cal			Exp	Cal			Exp
	GGA	EV-GGA	Mbj		GGA	EV-GGA	Mbj		GGA	EV-GGA	Mbj	
AlP	2.70	3.33	3.48	3.57 <sup>d</sup>	3.05	3.88	4.13	3.63 <sup>d</sup>	1.63	2.57	2.36	2.52 <sup>d</sup> 2.37 <sup>i</sup>
AlAs	2.00	2.56	2.78	2.80 <sup>c</sup>	1.76	2.45	2.81	3.04 <sup>c</sup>	1.50	2.35	2.21	2.30 <sup>c</sup> 2.22 <sup>i</sup>
AlSb	1.23	1.66	1.84	2.21 <sup>c</sup> 1.84 <sup>i</sup>	1.27	1.67	2.06	2.22 <sup>c</sup>	1.31	1.97	1.88	1.60 <sup>c</sup>

<sup>c</sup>Réf. [18], <sup>i</sup>Réf. [12], <sup>d</sup>Réf. [19]

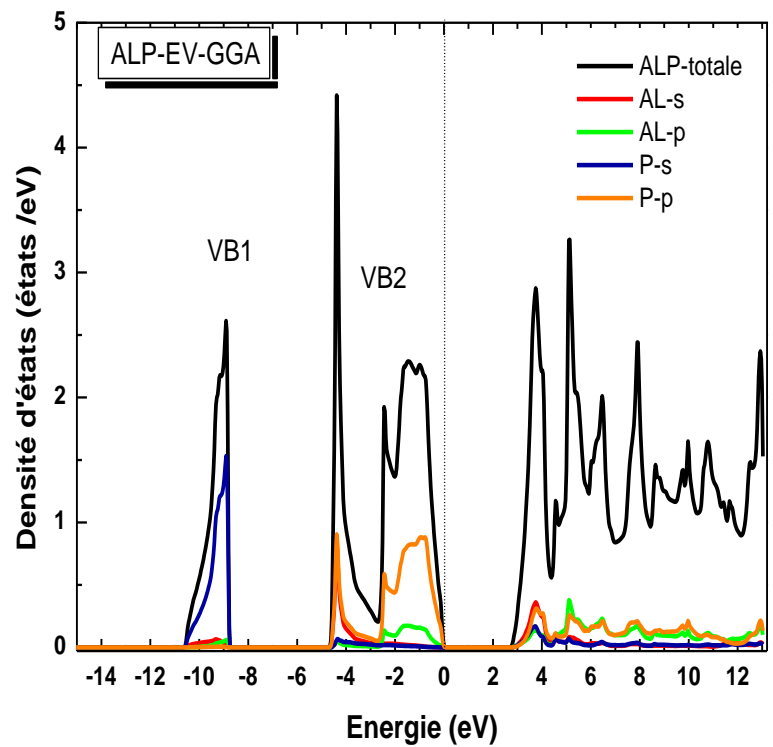
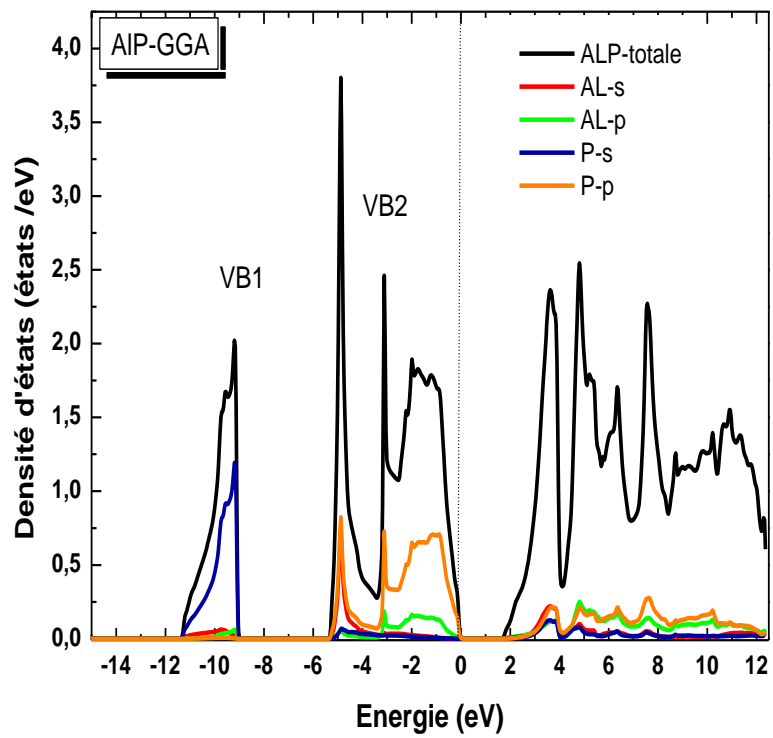
**Tableau III.3:** Comparaison entre le gap d'énergie calcule et observe dans AlP, AlAs et AlSb

### III.5.2. Densité d'états (DOS) :

Afin d'illustrer mieux les contributions principales des orbitales dans les structures de bandes électroniques pour les composés AlAs, AlP et AlSb, nous avons présenté les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS, respectivement) de ces composés dans les Figures (III.9, III.10 et III.11), respectivement. La densité d'états calculée pour les trois composés, est effectuée en utilisant un échantillonnage de 800 points de k dans la première zone de Brillouin, en utilisant deux approximations GGA et EV-GGA.

✓ Pour le composé ALP

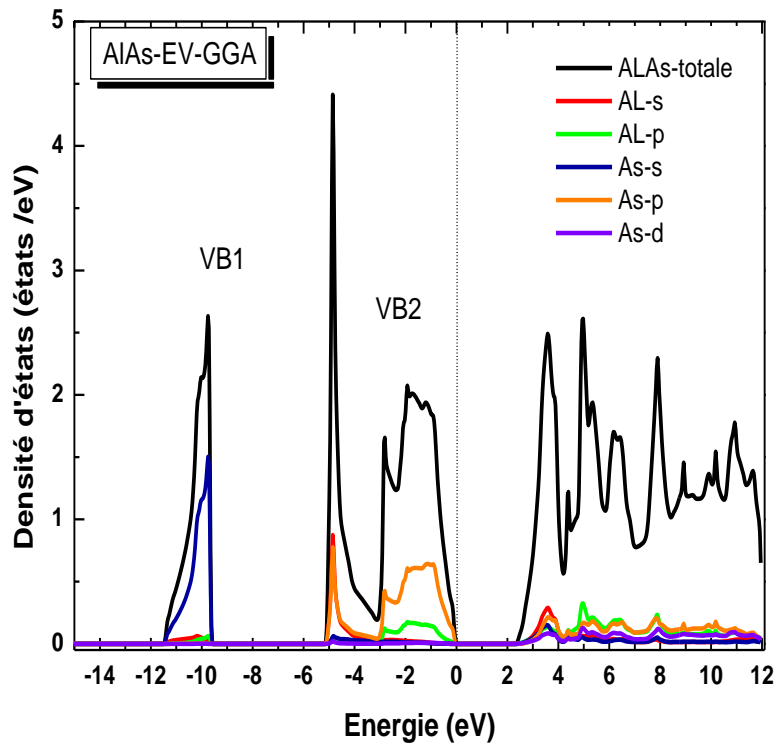
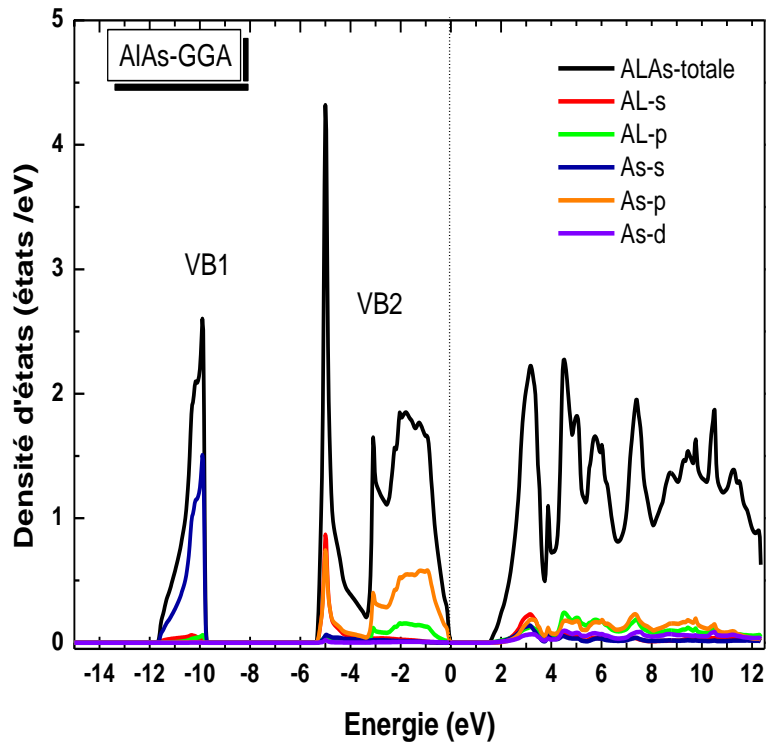
- La région inférieure de la bande de valence VB1 comprise entre (-12 et -8 eV) provient presque entièrement des états de P (s), avec une petite contribution des états de Al (s) et Al (p).
- La région supérieure de la bande de valence VB2 qui est située entre (-6 et 0 eV) provient principalement par la contribution des états de P (p) avec une contribution considérable des états d'Al (s) et d'Al (p).
- La première bande de conduction est due principalement à des états de P (p), avec les contributions considérables des états d'Al (P) et P (s).
- On note que l'allure de la densité d'états calculé par EV-GGA est le même avec une petite translation du pic se trouvant entre (-6 et -4eV) vers les haute énergies et une augmentation dans son hauteur. On constate aussi une ouverture du gap principal.



**Figure. III.9** : Densité d'états partielles (PDOS) et totale (TDOS) du AIP obtenue par deux approximations GGA et EV-GGA.

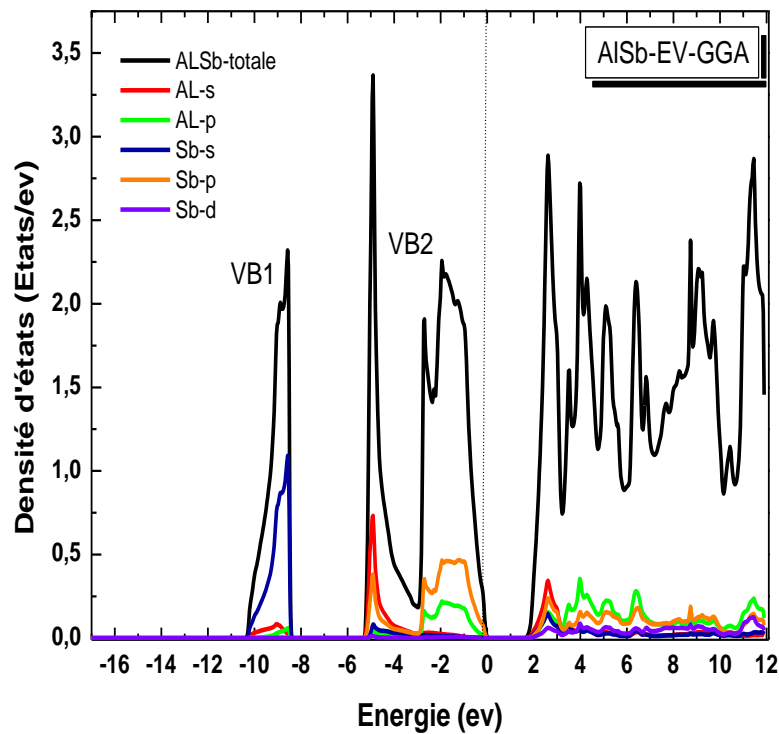
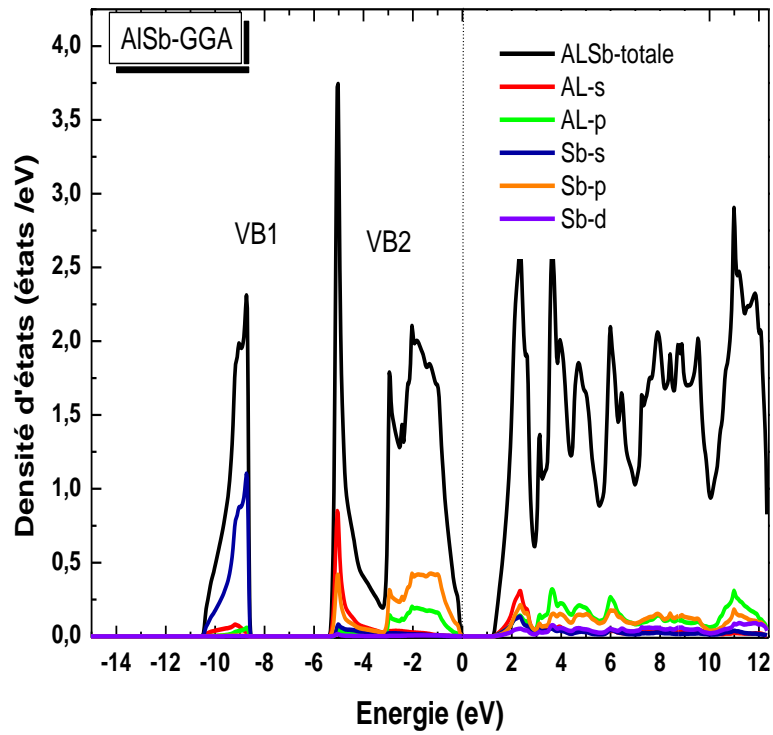
✓ Pour le composé AlAs

- Dans La région VB1 (-12, -9eV) on note que les bandes d'énergie de cette structure sont dominante par l'orbitale s de l'atome As avec une faible contribution des orbitales s, p de l'atome Al.
- Dans La région VB2 (-6, 0eV) sont des contributions d'orbitales s de l'atome Al et l'orbitale p de l'atome As avec une faible contribution de l'orbitale p de l'atome Al et l'orbital s de l'atome As.
- Dans la région de la bande de conduction est dominée par la contribution des orbitales s, p de l'atome Al et les orbitales s, p, d de l'atome As.
- L'allure du DOS calculé par les deux approximations GGA et EV-GGA et le même avec un déplacement des bandes de valence vers les hautes énergies et par conséquent on constate une ouverture dans le gap d'énergie fondamental.



**Figure. III.10 :** Densité d'états partielles (PDOS) et totale (TDOS) du AlAs obtenue par deux approximations GGA et EV-GGA

- ✓ Pour le composé AlSb
  - La plus basse bande de valence VB1 qui est située dans la gamme (-12 à -8 eV) provient presque entièrement des états de Sb (s), avec un mélange des faibles contributions des états de Al (s) et Al (p)
  - la partie supérieure VB2 localisée entre (-6 et 0 eV) résulte principalement de la contribution des états d'Al (s) et Sb (p) avec une faible contribution des états d'Al (p).
  - La première bande de conduction est due principalement à des états de Al (p, s), avec une faibles contribution des états de Sb (s, p, d).
  - La hauteur du pic de la densité d'états calculée par GGA est un petit peu supérieur de celle calculée par EV-GGA.



**Figure. III.11** : Densité d'états partielles (PDOS) et totale (TDOS) du AlSb obtenue par deux approximations GGA et EV-GGA.

### III.5.3. Densité de charge :

La densité de charge électronique est l'une des caractéristiques qui découle de la structure de bande. Elle nous permet de connaître le type de liaisons établit entre les composants du matériau, d'où les propriétés optiques et électronique.

Contrairement aux probabilités des électrons dans une région spatiale du volume  $d\Omega$  est donnée par  $|\Psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega$  pour des électrons dans la bande  $n$  et l'état  $k$ , la densité de chaque bande de valence pout être écrite comme

$$\rho_n(r) = \sum_k e |\Psi_{n,k}(r)|^2 \quad (III.1)$$

Où la sommation est portée sur tous les états  $k$  dans la zone de Brillouin pour une bande donnée  $n$ .

Pour obtenir une convergence adéquate pour  $|\Psi_{n,k}(r)|^2$ , il est nécessaire d'exprimer la fonction d'onde sous forme d'un grand nombre d'onde planes et d'évalue cette fonction d'onde sur beaucoup de point dans la zone de Brillouin.

La densité de charge totale pour un semi-conducteur peut être obtenue en ajoutant la densité de charge de toutes les bandes de valence

$$\rho(r) = \sum_n \rho_n \quad (III.2)$$

Les Figures (III.12) représentent la densité de charges électronique des composés binaires AIP, AlAs et AlSb.

Nous remarquons que ces densités de charges présentent à peu près presque les mêmes allures et sont caractérisées chacune par un maximum de charge qui se trouve légèrement déplacé vers le côté de l'anion. Au niveau du cation, il existe une charge très faible. Par ailleurs une autre constatation peut être faite, c'est qu'il ya une charge au niveau interstitielles pour les composes AIP, AlAs et AlSb.

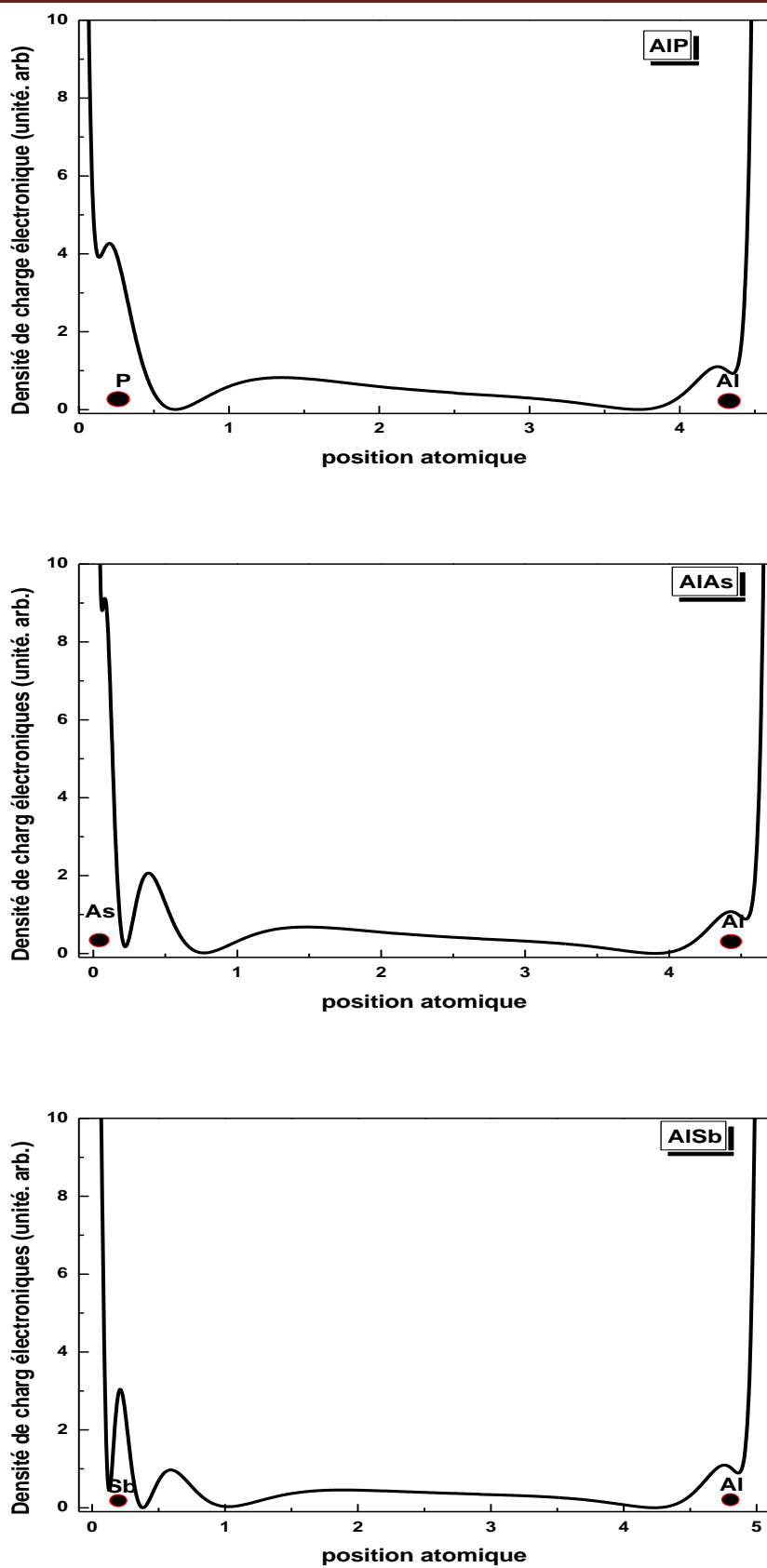


Figure .III.12 : La densité de charge des trois composés AIP, AlAs et AlSb

### III.5.4. Le facteur d'ionicité $F_i$ :

Les concepts, comme l'électronégativité et l'ionicité, sont d'une grande importance pour l'étude et la compréhension des propriétés de base des molécules et des solides. Cependant, l'un des problèmes posé pour évaluer l'ionicité d'une liaison est la difficulté de transformer un concept qualitatif ou verbal en une formule mathématique contenant des grandeurs physiques mesurables. Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes ont vu le jour.

A chois deux méthodes pour calculer les facteurs d'ionicité de binaires (AlAs, AlP et AlSb)

#### III.5.4.1. Calcul du facteur d'ionicité à partir du gap $E_g^x$ :

Il a été rapporté dans la littérature que le gap antisymétrique  $E_g^x$  (le gap entre la première et la deuxième bande de valence au point x) est relié à l'ionicité des matériaux [20].

Pour le calcul des facteurs d'ionicité des binaires (AlAs, AlP et AlSb) on a appliqué la relation suivante [21]

$$F_i = \left[ \left( \frac{E_g^x}{E_g^x - 1} \right)^{-1} - 0.75 \right] - \left[ \frac{l}{E_g^x} - 0.66 \right] \quad (III.4)$$

$E_g^x = (E_2^x - E_1^x)$  ; le gap antisymétrique au point x.

$l=1\text{ev}$

et nos résultats sont représentés sur le Tableau(III.4).

#### III.5.4.2. Calcul du facteur d'ionicité par modèle de zaoui :

a fin d'évaluer,  $F_i$ , Zaoui [22]. A récemment utilisé une représentation de l'ionicité basée sur la densité de charge de valence totale. Le facteur d'ionicité étant évalué de la façon suivante :

$$F_i = \left( \frac{S_A}{S_A + \lambda S_C} \right)^\lambda \quad (III.5)$$

Ou :

$S_A$  : la surface anionique

$S_C$  : la surface cationique

$\lambda$  : le paramètre sépare les éléments de forte ionicité de faible ionicité, dans notre cas

$\lambda = -1$  pour les composés des groupes III-V.

Nos calculs sont montrés dans le Tableau (III.4). Pour la comparaison on a aussi exposé des résultats disponibles dans littérature [23]

Les composés	$E_g^x$ (eV)	$F_i$				
		Cal		Exp		
		1 <sup>ère</sup> méthode	2 <sup>ème</sup> Méthode	Ionicité de Phillips[24]	Ionicité de Pauling [25]	Ionicité de Harrison [26]
<b>AlAs</b>	4.52	0.46	0.26	0.27	0.27	0.44
<b>AIP</b>	3.88	0.39	0.39	0.30	0.25	0.47
<b>AlSb</b>	3.28	0.30	0.27	0.25	0.26	0.56

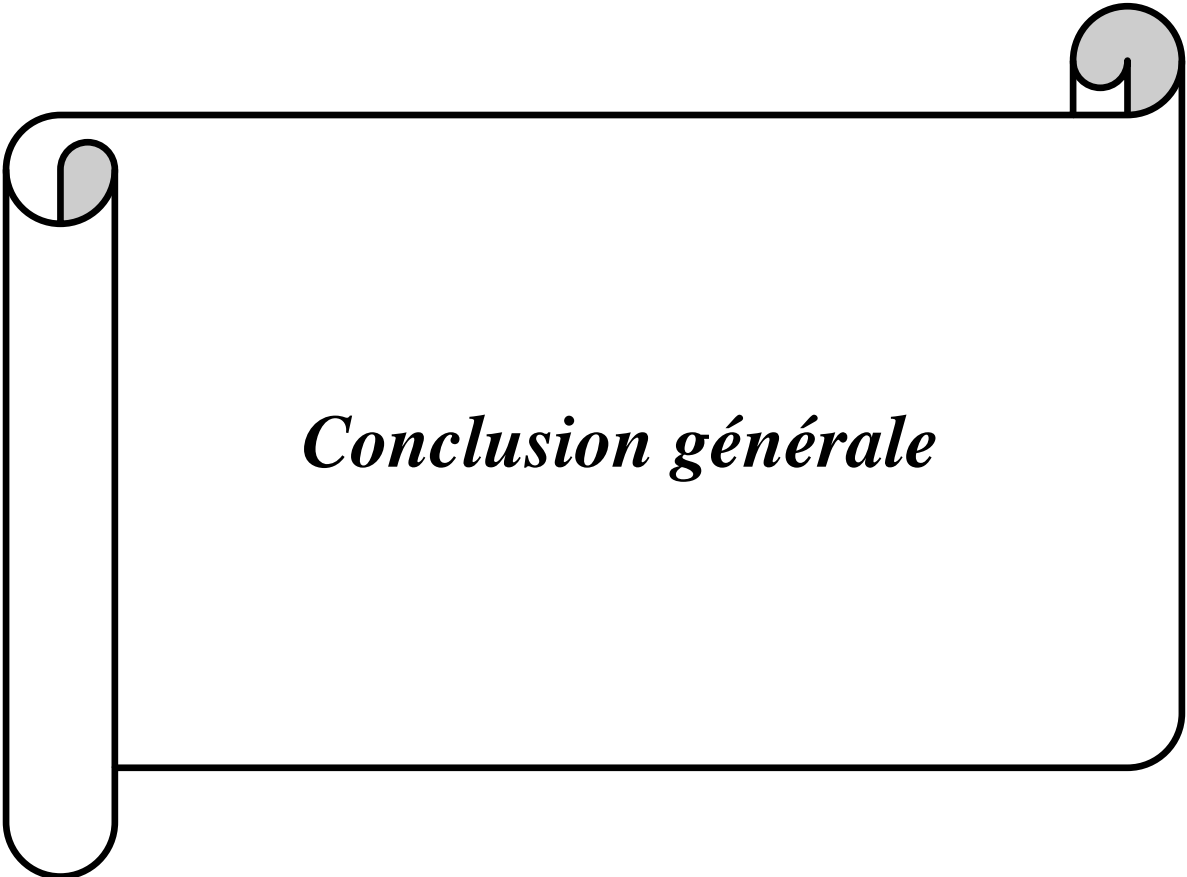
**Tableau III.4 :** Le gap antisymétrique et les facteurs d'ionicité calculés des semi conducteurs (AlAs, AIP et AlSb).

A partir du Tableau (III.4), on constate que le facteur d'ionicité calculés par les deux méthodes est inférieur à 0.5eV, ce point indique que les trois binaires sont des liaisons covalents ce qui est en bon accord avec les conclusions trouvés par Phillips, Pauling et Harrison .Les deux méthodes donnent presque les mêmes valeurs

**Références**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864. J. P. Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45. (1992) 13244.
- [3] J.P, Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45 (1992) 13244.
- [4] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [5] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. phys. 124(2006)221101
- [6] F. D. Murnaghan, Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1994)5390.
- [7] S. Adachi, properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors (2005).
- [8] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, A.H. Reshak, Y. Al-Douri, Comput. Mater. Sci. 45 (2009) 474.
- [9] F. Annane, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, Comput. Mater. Sci. 50 (2010) 274.
- [10] B. Amrani, Superlatt. Microstruct 40 (2006) 65.
- [11] A. Srivastava, N. Tyagi, U.S. Sharma, R.K. Singh, Mater. Chem. Phys. 125 (2011) 66.
- [12] J.A.Camargo-Martínez and R. Baquero. arXiv:1206.3780v3 [cond-mat.mtrl-sci] 9 Sep 2013.
- [13] Unlu H 2002 Phys. Status Solidi b 229 581
- [14] R.W. Godby, M. Schlüter, L.J. Sham, Phys. Rev. Lett., 56 (1986)2415
- [15] R.W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham, Phys. Rev. B. 35 (1987) 4170.
- [16] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279.
- [17] F. EL Haj Hassan, H. Akbarzadeh, S. J. Haschemifar, J. Phys. Condens. Matter 16 (2004) 3329; F. EL Haj Hassan, H. Akbarzadeh, S. J. Haschemifar, A. Mokhatari, J. Phys. Chem. Solids 65 (2004) 1871.

- [18] M. Rabah, H. Abid, B. Bouhafis, H. Aourag, *Mat. Chem. Phys.* 92 (2001)1.
- [19] J. Piprek, *Semiconductor Optoelectronic Devices*, Elsevier Science, USA, 2003.
- [20] J. R. Chelikowsky, T.J. Wagner, A. Jin and J.H. Weaver *phys. Rev. B.* 40 (1989) 9644.
- [21] Y-Al-douri et al : *physica B*324 (2002) 173
- [22] A.Zaoui, M.Ferhat, B.Khelifa, J.P.Dufour and H.Aourag, *phys .stat. sol (b)* 185 (1994) 163.
- [23] H. Baaziz, Z. Charifi, N. Bouarissa, *Mater. Chem. phys.* 86 (2001)197.
- [24] J.C.Phillips, *BondsandBandsinSemiconductors* (Academic, NewYork, 1973).
- [25] See, J. C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.* 42 (1970) 317.
- [26] W.A. Harrison, *Phys. Rev. B.* 8 (1973) 4487.



***Conclusion générale***

## Conclusion générale

Notre travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, et électroniques des trois composés de la famille III-V à base d'aluminium (AlP, AlAs et AlSb) dans la phase, zinc blende. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, l'approximation (GGA) et enfin celle de Engel Vosko (EVGGA) et (modifiée Becke-Johnson) mBJ. Les principaux résultats obtenus sont:

### 1. Propriétés structurales

- les paramètres du réseau qui sont obtenus par l'approximation (LDA) sont en accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales.
- pour le module de compressibilité, on a trouvé une petite différence entre nos résultats calculés par les deux approximations (LDA) et (GGA). En utilisant LDA, les valeurs trouvées sont en accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales.
- nous trouvons que le paramètre du réseau augmente lors du changement de l'atome P par As puis par Sb quelque soit l'approximation appliquée (LDA ou GGA).
- Le module de compressibilité diminue quand on remplace un atome P par un autre atome As puis un atome Sb, quelque soit l'approximation appliquée.
- Nous remarquons qu'il y a une différence entre l'énergie minimale calculée par LDA et GGA pour les trois composés.

### 2. Propriétés électroniques

- Pour les composés AlP et AlAs possède un gap fondamental indirect  $\Gamma - X$  par contre binaire est un semi conducteur à AlAs un gap indirect  $\Gamma - L$ .
- Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant la GGA sont en accord avec les résultats expérimentales.
- L'utilisation de l'EV-GGA et l'mBJ a apporté une amélioration pour la valeur du gap comparativement à la LDA et la GGA.
- Les origines des bandes de valences et des conductions des composés binaires AlP, AlAs et AlSb ont été étudiées et analysées en calculant la densité d'états par les approximations GGA et EV-GGA.

- En fin, on constate que la liaison dominante dans les trois binaires AlP, AlAs et AlSb est une liaison covalente.

## Abstract

The structural properties and electronic of the compounds; AIP, AIA<sub>s</sub> and AISb have been studied. Using the full-potential (linearized augmented plan wave method (FP-LAPW) that takes as a basis on the theory of the functional of the density (DFT). We used the approximation of the local density (LDA) and the approximation of the gradient generalized (GGA) for the term of the potential of exchange - correlation(XC) to calculate the structural properties as The (the lattice paramater, module of compressibility, minimal energy...ect) values of the parameter of littice are in agreement with the available experimental results, and the properties electronics (bande structure, density of states total, partial and charge densty.ect) although, for the electronic properties (structure of strips (the gaps) and (the density of states total and partial) one used LDA, GGA, EV-GGA and mBJ. The results obtaind the band structure as using EV-GGA and mBJ shows a considerable improvement in relation to those found while using the two LDA approximations and GGA.

## Résumé

Les propriétés structurales et électroniques des composés ;AIP, AIA<sub>s</sub> et AISb ont été étudiées. Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales tel que (le paramètre de réseau ,module de compressibilité , énergie minimal) Les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles, et les propriétés électronique(la structure de bandes, densité d'états totale et partielle et la densité de charge...ect) bien que, pour les propriétés électroniques (structure de bandes (les gaps) et( la densité d'états totale et partielle) on a utilisé LDA, GGA ,EV-GGA et mBJ. Les résultats obtenus pour la structure de bandes en utilisant EV- GGA et mBJ montrent une amélioration considérable par rapport à ceux trouvés en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Ainsi les résultats théoriques et expérimental

## ملخص

بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا ( FP-LAPW ) والتي تركز على نظرية كثافة الدالية DFT قمنا بحساب الخواص البنوية والإلكترونية للمواد AISb, AIP, AIA<sub>s</sub> وقد استعملنا تقريب كثافة الموقع (LDA) والتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط(XC) بغية حساب الخواص البنوية ( ثابت الشبكة و معامل الانضغاطية , كثافة الشحنة) قيمة ثابت الشبكة المتحصل عليها عند التوازن متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة وكذا معامل الانضغاطية.

لحساب الخصائص الإلكترونية ( عصابات الطاقة, كثافة الحالات, كثافة الشحنة) استعملنا تقريب التدرج المعمم GGA وتقريب EV-GGA وتقريب mBJ, أما عند استعمالنا لتقريب mBJ, EV-GGA بغية حساب عصابات الطاقة و كثافة الحالات فوجدنا تحسنا كبيرا للنتائج مقارنة مع تقريب GGA, LDA وكذا مقارنة با لنتائج النظرية والتجريبية.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ