

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : Ph/MAT/16/2020



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : ZEGHAD Aldjia

Intitulé

**Etude des propriétés physiques des semi-
conducteurs par la méthode Ab-initio**

Soutenu le /09 /2020 devant le jury composé de:

Sahnoune Foudil	Université de M'sila	Président
Ghebouli Med.Amine	Université de M'sila	Rapporteur
Berri Saadi	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENTS

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

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

Je remercie les membres de jury : Sahnoune Foudil et Berri Saadi que j'ai le grand honneur de m'accepter l'évaluation de ce travail.

Mes remerciements à ma famille, mes collègues et mes amis pour leur soutien, et leur encouragement.

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

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université de M'sila.

A. ZEGHAD

DEDICACES

Je dédie ce travail :

A mon père et mon mère

A mes frères et mes sœurs

À ma famille et toutes

A tous mes amis

Les personnes qui me sont chères

A. ZEGHAD

Table des matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Introduction générale		1
Chapitre I : Généralités des semi-conducteurs.		
I.1	Introduction.	2
I.2	Matériaux semi-conducteurs.	2
I.3	Type de semi-conducteurs.	2
I.3.1	Semi-conducteur pur ou intrinsèque.	3
I.3.2	Semi-conducteur dopé ou extrinsèque.	3
I.3.2.a	Semi-conducteur extrinsèque type N.	3
I.3.2.b	Semi-conducteur extrinsèque type p.	4
I.4	Niveau de Fermi.	5
I.5	Réseau réciproque.	6
I.6	Première zone de Brillouin	6
I.7	Etat électronique dans les semi-conducteurs.	8
I.7.1	Bandes d'énergie.	8
I.7.2	Structure électronique.	8
I.7.3	Gap direct.	9
I.7.4	Gap indirect.	9
	Référence	10

Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1	Introduction	11
II.2	Equation de Schrödinger.	11
II.3	Approximation de Born Oppenheimer.	13
II.4	Approximation de Hartree.	14
II.5	Approximation de Hartree –Fock.	14
II.6	Théorie de la fonctionnelle de la densité.	15
II.6.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn.	16
II.6.1.a	Premier théorème.	16
II.6.1.b	Deuxième théorème.	16
II.6.2	Approximation de Kohn et Sham.	17
II.7	Types de fonctionnelles.	18
II.7.1	Approximation de la densité local.	19
II.7.2	Approximation du gradient généralisé.	20
II.8	Cycle auto-cohérent.	20
	Référence	22
Chapitre III : méthode de pseudo potentiel et ondes planes		
III.1	Introduction	23
III.2	Théorème de Bloch et Ondes planes.	23
III.2.1	Echantillonnage de la première zone de Brillouin.	23

III.2.2	Ondes planes.	24
III.2.3	Théorème de Bloch.	24
III.3	Approche du pseudo potentiel.	25
III.3.1	Approximation du cœur gelé.	25
III.3.2	Méthode du pseudo potentiel.	25
III.4	Code de CASTEP.	27
	Référence	28
Chapitre IV: Résultats et discussions		
IV	Résultats et discussions.	29
IV.1	Introduction.	29
IV.2	Méthode de calcul.	29
IV.3	convergence.	29
IV.4	Propriétés structurales.	30
IV.4.1	Structure cristalline.	30
IV.4.2	Constante de la maille et module de compressibilité.	31
IV.5	Propriétés élastiques.	34
IV.5.1	Constantes élastiques.	34
IV.5.2	Stabilité élastiques.	36
IV.6	Propriétés électroniques.	36
IV.6.1	La structure de bandes.	36
IV.6.2	Effet de la pression sur le gap.	38

IV.6.3	Densités d'états totale et partielle.	40
IV.6.3.1	Contribution électronique dans la bande de valence.	41
	Références	42
Conclusion générale		44

Liste des Figures

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure I.1	Dopage donneur de type-N d'un monocristal de Si par un atome de la colonne V.	4
Figure I.2	Dopage donneur type-p d'un monocristal de Si par un atome de la colonne III.	5
Figure I.3	Distribution de Fermi et diagramme de bande.	6
Figure I.4	La première zone de Brillouin de la structure blende de zinc.	8
Figure I.5	Un schéma descriptif du gap direct (a) et indirect (b).	9
Figure II. 1	Représentation du cycle auto-cohérent dans la résolution des équations de Kohn -Sham.	21
Figure III.1	Représentation schématique du pseudo potentiel et la pseudo fonction d'onde.	27
Figure IV.1	Structure blende de zinc des composés GaX (X=P, As, Sb).	30
Figure IV.2	Effet de la pression sur le volume normalisé dans les composés GaX(X=P, As, Sb).	32
Figure IV.3	Constantes élastiques et module de compressibilité en fonction de la pression hydrostatique dans les composés GaX (X=P, As, Sb).	35
Figure IV.4	Structure de bandes des composés GaX(X=P, As, Sb).	37
Figure IV.5	Représentation de $E_r^f(p)$ pour les composés GaP, GaAs, GaSb.	39
Figure IV.6	Densité d'état totale et partielle de GaP, GaAs et GaSb.	40

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau I.1	Le réseau réciproque, son paramètre de maille et la géométrie de la première zone de Brillouin des différents systèmes cubiques.	7
Tableau IV.1	Paramètre du réseau $a(A^{\circ})$, module de compressibilité $B(GPa)$ et sa dérivée B' à l'équilibre dans les composés GaP, GaAs et GaSb.	33
Tableau IV.2	Les constantes élastiques (C_{ij}) , module de compressibilité à l'état d'équilibre des composés GaX(X=P, As, Sb)	34
Tableau IV.3	Le gap d'énergie dans les composées GaP, GaAs, GaSb.	38

Introduction générale

Introduction générale

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

Les semi-conducteurs binaires composés des éléments du groupe III tel que Ga, P, As et Sb cristallisent dans la structure blende de zinc, Ces composés ont un impact technologique dans différentes applications en optoélectronique, dans les dispositifs luminescents et sont capables de fonctionner à température élevée, d'où l'importance d'étudier les composés binaires à base de gallium GaX (X= P, As, Sb).

Les objectifs principaux du présent travail résident dans la contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques. On étudie la constante de la maille du réseau cristallin, le module de compressibilité, les constantes élastiques, les critères de stabilité et la structure de bandes et la densité d'états électronique totale et partielle) dans les composés GaP, GaAs et GaSb à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des premiers principes (ab-initio) avec un pseudo potentiel à ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce modeste mémoire comprend quatre chapitres avec une introduction générale et une conclusion générale. Le premier chapitre est un ensemble de généralité sur les semi-conducteurs. Dans le deuxième chapitre, on présente la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham et on introduit approximations connues du potentiel d'échange-corrélation en l'occurrence l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA). Le troisième chapitre traite la méthode ab-initio (PP-PW) qui permet de réaliser l'étude des propriétés physiques cités ci-dessus des composés GaP, GaAs et GaSb. Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés GaP, GaAs, GaSb.

Chapitre I

Généralités des semi-conducteurs

I. 1. Introduction

La science des matériaux consiste en la dépendance de leurs utilisations sur leurs propriétés. L'utilisation des matériaux passe de l'empirique à la technologie de pointe. Les matériaux contiennent en général les défauts tels que les joints de grains, les sites interstitiels et les dislocations. Ceci les rend capables d'acquérir des propriétés physiques adéquates.

I. 2. Matériaux semi-conducteurs

Un matériau de faible résistivité est un métal, celui dont la résistivité excède $10^8 \Omega cm$ est un isolant. La résistivité des semi-conducteurs est entre celle de ces deux types de matériaux. La conduction dans les semi-conducteurs est assurée par les électrons et les trous. Un semi-conducteur pur est appelé intrinsèque, celui qui contient des impuretés est dit extrinsèque. Les liaisons dans les semi-conducteurs binaires **III – V à base de gallium** sont proches des liaisons covalentes. Les semi-conducteurs binaires **III – V à base de gallium se sont des semi-conducteurs III – V** formés à partir d'un élément de la 3^{ème} ligne de la III^{ème} colonne et d'un élément de la V^{ème} colonne de la classification périodique de mendeliev, c-à-d le **gallium (GaAs, GaP, GaSb)**. Le réseau de cette structure est une variante de la structure diamant (blende de zinc), qui est constituée de deux structures cubiques à faces centrées imbriquées et décalées l'une de l'autre d'un quart de la diagonale principale. L'étude de leurs propriétés, et en particulier la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composées à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celle des isolants, et à la structure de bande indirecte, comme le phosphore de gallium GaP, ils ont en générale peu d'intérêt pour l'optoélectronique où une structure de bande direct est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces. Ceci donne un avantage aux semi-conducteurs III – V comme applications dans les composants optiques et électroniques. Ces applications sont destinées aux diodes électroluminescentes, diodes laser et photodiodes et dans le domaine de hautes puissance et fréquence dans les composants robustes.

I. 3. Type de semi-conducteurs

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

I. 3. 1. Semi-conducteur pur ou intrinsèque

Un semi-conducteur pur, régulier et sans défauts structurels est dit intrinsèque. Son Comportement électrique est déterminé par la structure du matériau et dépend uniquement de la Température. Il présente les caractéristiques suivantes :

- 1- Les porteurs de charge (électrons et trous) sont créés par les défauts et par excitation thermique des électrons de valence.
- 2- Le nombre d'électrons dans la bande de conduction et celui des trous dans la bande de valence sont égaux.

I. 3. 2. Semi-conducteur dopé ou extrinsèque

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

- ❖ Semi-conducteur type N.
- ❖ Semi-conducteur type P.

I. 3. 2. a. Semi-conducteur extrinsèque type N

Les dopants de type- N sont également connus comme donneurs, car ils sont des éléments ou des composés ayant cinq électrons de valence ou plus qui donne un électron après que les quatre autres forment des liaisons covalentes avec le matériau intrinsèque dans lequel ils ont été placés. Dans un matériau de type N, les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous sont des porteurs minoritaires [1]. Dans le cas d'un atome de la colonne V (P, As, N), la couche externe du phosphore comporte 5 électrons, comme le représente la fig. I.1. Inclus dans le réseau cristallin, cet atome se retrouve avec 9 électrons sur sa couche externe. Quand l'énergie thermique est suffisante, cet électron quitte son orbite et circule dans le cristal. Il rejoint dans ce cas la bande de conduction du cristal. Le noyau de l'atome de phosphore ayant une charge (due à ses protons) non compensée, donc cet atome s'ionise positivement. Cet atome a ainsi un comportement d'un dopant et puisqu'il fournit un électron au cristal (dans sa bande de conduction), on l'appelle atome donneur. On note que la charge totale du cristal reste nulle, le cristal est globalement neutre [2].

Résumé

- ❖ Les électrons sont les porteurs majoritaires,
- ❖ donne un électron au réseau cristallin,
- ❖ s'ionise positivement,
- ❖ crée un dopage de type N.

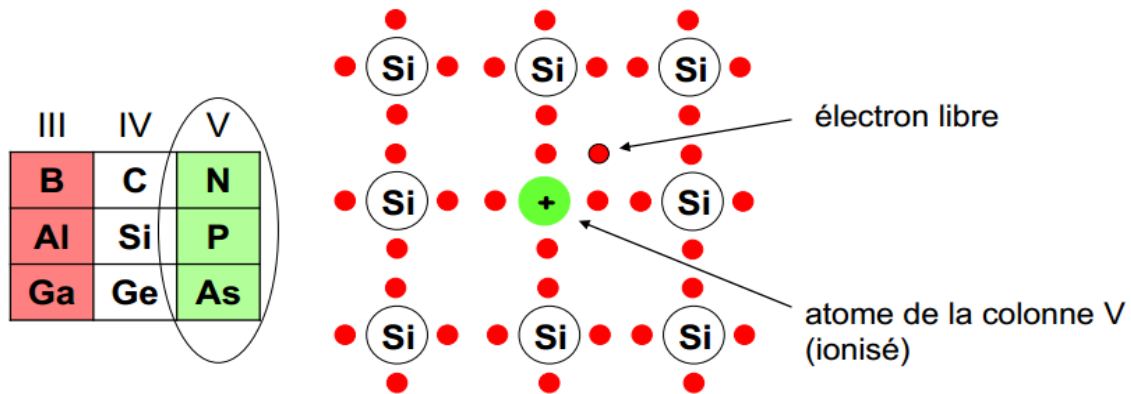


Fig. I 1. Dopage donneur de type-N d'un monocristal de Si par un atome de la colonne V.

I. 3. 2. b. Semi-conducteur extrinsèque type p

Les dopants de type- p, ou accepteurs, sont les éléments ayant trois ou moins d'électrons de valence et acceptent des électrons et forment des liaisons covalentes avec quatre ou plus de leurs cinq trous. Les matériaux de type-p ont des trous comme porteurs majoritaires et des électrons comme porteurs minoritaires [1]. On prend le cas d'un atome de la colonne III (B, Al, Ga) comme exemple le Bore. La couche externe de cet atome comporte 3 électrons, comme le représente la Fig. I 2. Inclus dans le réseau cristallin, cet atome se retrouve avec 7 électrons sur sa couche externe. Quand l'énergie thermique est suffisante, un électron de valence voisin quitte son orbite pour créer un octet autour de l'atome de bore. Il crée dans ce cas une lacune dans la bande de valence du cristal, donc il crée un trou. Le noyau de l'atome de Bore ayant une charge due à ses protons insuffisants, cet atome s'ionise négativement. Cet atome a ainsi un comportement d'un dopant et fournit un trou au cristal (dans sa bande de valence), on l'appelle atome accepteur, car il accepte un électron. On note que la charge totale du cristal reste nulle et le cristal est globalement neutre [2].

Résumé

- ❖ Les trous sont les porteurs majoritaires,
- ❖ donne un trou au réseau cristallin,
- ❖ s'ionise négativement,
- ❖ crée un dopage de type p.

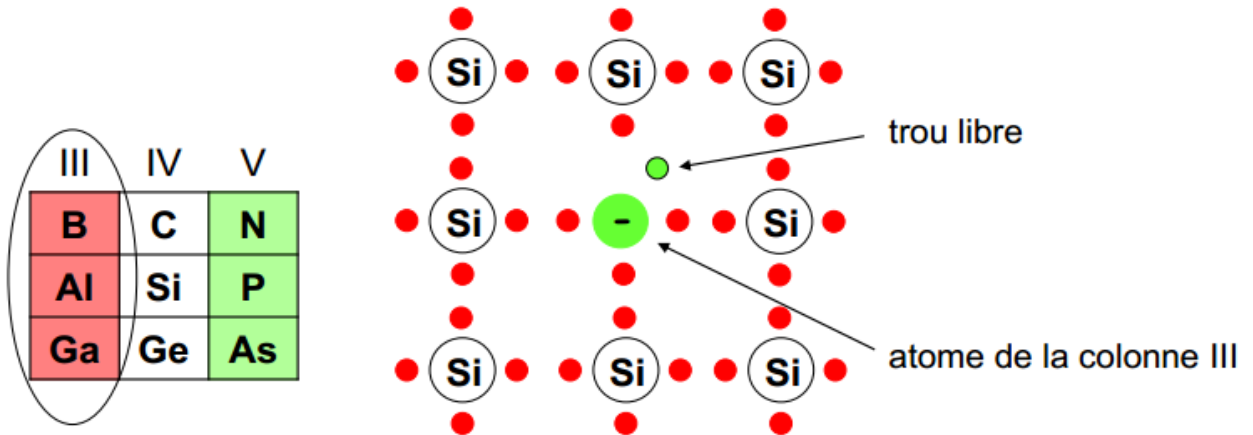


Fig. I 2. Dopage donneur type-p d'un monocristal de Si par un atome de la colonne III.

I. 4. Niveau de Fermi

La largeur de la bande interdite (gap) représente l'énergie fournie à un électron pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. La distribution des électrons sur les différents niveaux énergétiques sont donnés par la fonction de Fermi Dirac [3], qui s'écrit dans les conditions d'équilibre thermique :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)}} \quad (I 1)$$

k et T sont la constante de Boltzmann et la température absolue.

E_F est le "niveau de Fermi" correspond au niveau énergétique où la probabilité de trouver un état vide ou occupé est la même.

- 1- Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque parfait, E_F se situe au milieu de la bande interdite.
- 2- Dans les semi-conducteurs extrinsèques de type n (les porteurs majoritaires sont des charges négatives). L'ajout d'électrons supplémentaires provoque un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction.

3- Dans les semi-conducteurs extrinsèques de type p (les porteurs majoritaires sont les charges positives). L'ajout de trous supplémentaires provoque un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de valence.

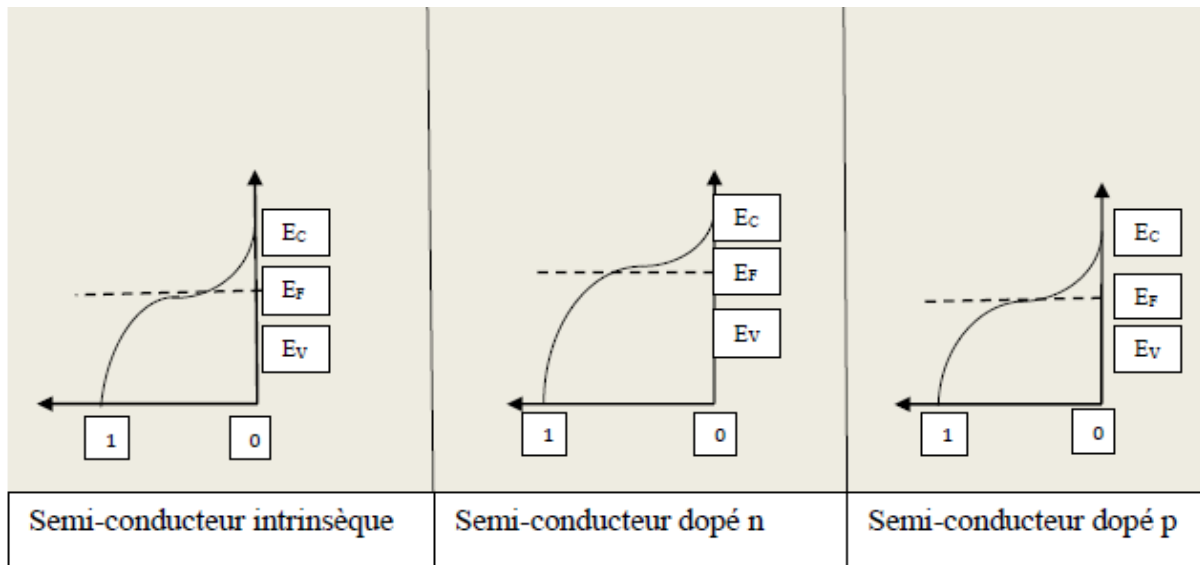


Fig. I 3. Distribution de Fermi et diagramme de bande [4].

I. 5. Réseau réciproque

Le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est défini comme étant l'ensemble des vecteurs \vec{G} tels que $e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1$ pour tout vecteur \vec{R} du réseau de Bravais. Ce réseau réciproque est lui-même un réseau de Bravais, et son réseau réciproque est le réseau de Bravais de départ. Le réseau réciproque n'a pas de signification physique réelle, mais il est commode pour représenter les familles de plans réticulaires, simplifie certains calculs géométriques et indispensable pour interpréter les phénomènes de diffraction. La détermination du réseau réciproque nécessite la connaissance de la maille primitive [5]. On montre dans le tableau I. 1 les différents réseaux réciproques des systèmes cubiques.

I. 6. Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est définie comme étant la maille primitive dans l'espace réciproque ou la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais [6]. Cette zone représente la maille la plus compacte, où les états propres sont caractérisés par un vecteur d'onde \vec{k} dans la maille primitive de l'espace réciproque périodique. La première zone de Brillouin pour la structure blende de zinc est montrée sur la Fig. I 4. Cette structure montre les points de hautes symétries Γ, X, L et W tel que :

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

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

- ❖ Le point Γ a les coordonnées $K_x = K_y = K_z = 0$.
- ❖ Le point X situé au centre d'une facette de l'octaèdre appartenant à l'un des axes $K_x, K_y,$

où K . On a donc $K_x = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right)$.

- ❖ Le point L est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre ayant les coordonnées:

$$K_L = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

- ❖ Le point W se trouve se trouve sur l'un des sommets des faces carrées et les coordonnées sont:

$$K_W = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right)$$

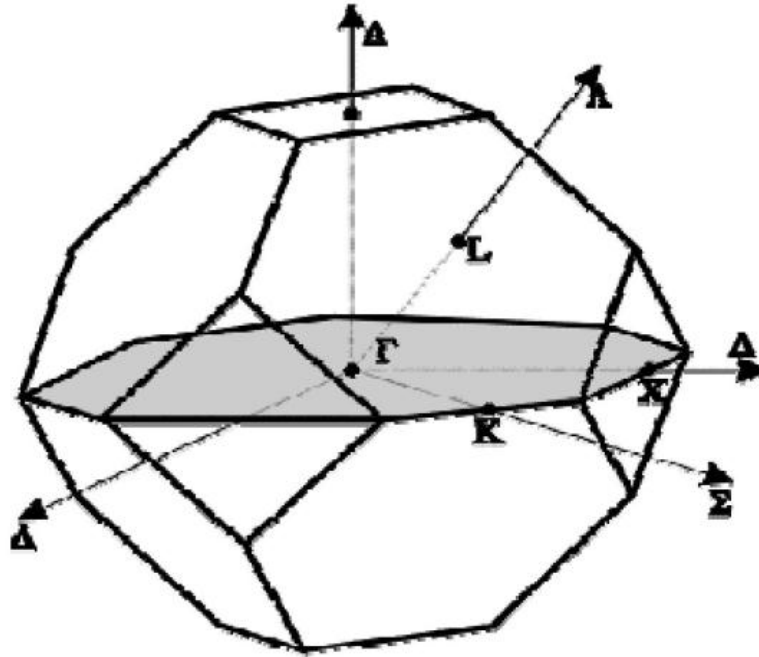


Fig. I 4. La première zone de Brillouin de la structure blende de zinc [7, 8].

I. 7. Etat électronique dans les semi-conducteurs

I. 7. 1. Bandes d'énergie

Les électrons dans un atome isolé ont des niveaux d'énergie bien définis. Les électrons d'un matériau de réseau cristallin périodique génèrent une interférence entre les niveaux permis. Cette interférence entraîne des états quasi continus très proches appelés bandes d'énergie. Les électrons dans un matériau sont localisés dans des bandes d'énergie séparées par des domaines d'énergie ne contenant plus d'orbitale ondulatoire d'électrons appelés bandes interdites ou trous d'énergie. La plus haute bande permise occupée et remplie est la bande de valence, celle la plus basse permise et vide est la bande de conduction

I. 7. 2. Structure électronique

La structure de bandes d'un semi-conducteur permet de déterminer la nature du gap et sa valeur, ainsi que les transitions optiques possibles. On représente le diagramme énergétique en étudiant l'énergie E comme fonction du vecteur d'onde \vec{k} dans une direction cristallographique du réseau réciproque. Ce diagramme définit les extremas des bandes de conduction et de valence et montre les différents points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

I. 7. 3. Gap direct

Le gap est l'écart énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Il est direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ont le même vecteur d'onde \vec{K} . En pratique, on préfère les matériaux à gap direct, car la recombinaison des porteurs de charge est importante. Le schéma descriptif du gap direct est illustré sur la Fig. I. 5 (a).

I. 7. 4. Gap indirect

Le gap est indirect lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont localisés en deux points de symétries différents dans la première zone de Brillouin. Le schéma descriptif du gap indirect est illustré sur la Fig. I 5(b).

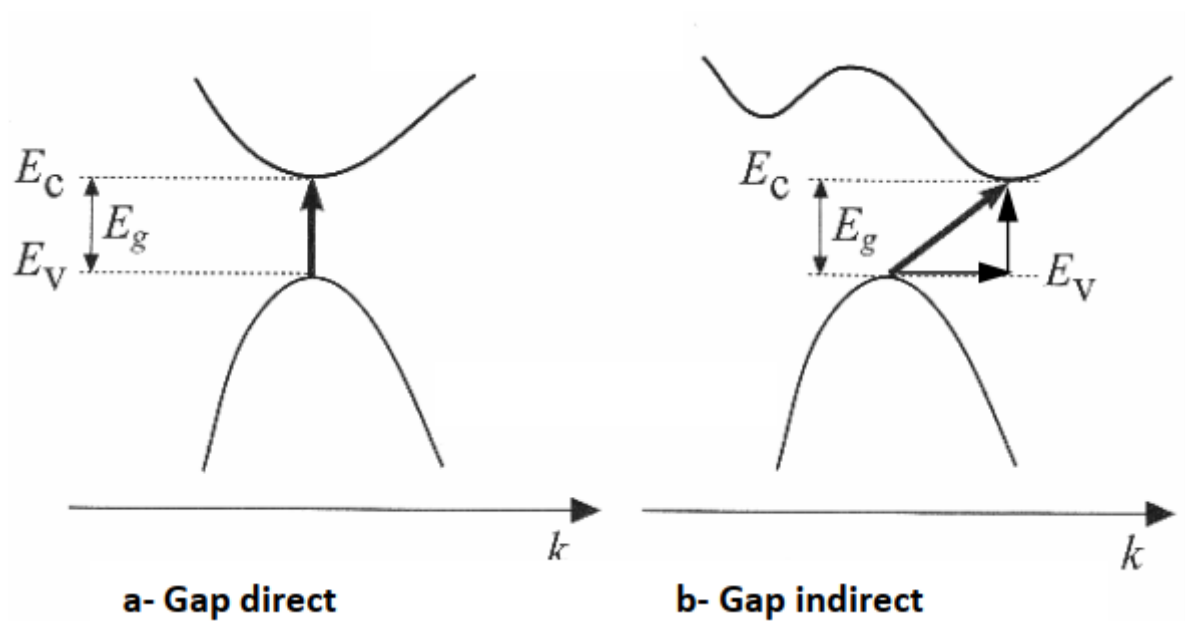


Fig. I. 5. Un schéma descriptif du gap direct (a) et indirect (b) [9].

Références

- [1] S. Daniel, Modeling radiation effect on a triplejunctionsolarcellusingsilvacoatlas”, Thesis Naval postgraduateschool Monterey California. 2012.
- [2] Luc LASNE, Physique et technologie des composants de puissance”, université deBordeaux 1, 2003.
- [3] Charles Kittel (trad. Nathalie Bardou, Évelyne Kolb), Physique de l'état solide, Dunod, (1998).
- [4] SASSI. M.Z. Caractérisation de couches épaisses de semi-conducteurs WO₃ et WO₃/TiO₂ pour la réalisation de capteurs a NO₂, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002.
- [5] M. A. Ghebouli ,Thèse de doctorat, Université Bachir Ibrahimi Bordj Bou Arreridj, 2014.
- [6] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, Physique des solides, EDP Sciences, (2002).
- [7] Gerald Bastard, Wavemechanicsapplied to semiconductorheterostructures, Les éditions dephysique, paris, (1988).
- [8] Peter Y.YU,ManuelCardona. Fundamentals of semiconductorsPhysics and materials properties. Springer (2001).
- [9] Sun-Ghil Lee and K.J.Chang, First principlesstudy of the structural properties of MgS, MgSe, ZnS and ZnSebasedsuperlattices, Physreview B Vol 52 (1995) 3.

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II. 1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode quantique employée dans les domaines de la physique du solide et en chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système. On cite particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons, telles que sa structure électronique et son énergie d'ionisation. Cette méthode dite de premiers principes, en effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique, où interviennent un nombre limité de données d'entrées. Dans le cas d'un système à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire les paramètres ajustés par l'expérience. Dans ce chapitre, on expose les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différentes approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. On présente aussi les approximations utilisées dans le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation [1]. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base dans les calculs [2].

II. 2. Equation de Schrödinger

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation établie par Erwin Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à obtenir sa résolution. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [3].

$$H_T \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) = i \frac{d\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{dt} \quad (\text{II. 1})$$

avec :

$\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ est une fonction des coordonnées nucléaires, électroniques et du temps.

H_T est l'Hamiltonien total associé à un système possédant plusieurs particules en interaction.

\vec{R}_I, \vec{r}_i représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement dans le cas des processus stationnaires, où l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon la forme:

$$H_T \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{II. 2})$$

où E représente l'énergie du système décrit par la fonction d'onde $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$

Le problème qui se pose est la forme de l'équation du mouvement des particules présentes dans le cristal. L'Hamiltonien non relativiste exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction répulsives ou attractives selon la charge des particules (ions, électrons).

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

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

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

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

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

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

Soit:

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

Pour un système possédant M atomes et N électrons, le problème qu'on traite comporte (N+M) particules en interaction coulombienne. On cite comme exemple, un solide qui comporte $\approx 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ coulombien, $\approx 10^{24}$ électrons de cœur d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger est trop complexe. Par conséquent, on envisage différentes approximations pour la résolution analytique.

1- approximation de Born Oppenheimer (premier niveau d'approximation).

2- approximation de Hartree Fock ou formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation).

3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

II. 3. Approximation de Born Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux solides mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. En effet, Born et Oppenheimer [4] ont négligé le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et ils ont pris en considération le mouvement des électrons dans le réseau rigide périodique du potentiel nucléaire. Cette approximation néglige aussi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux qui est pratiquement constante [5] et par un choix convenable de l'énergie potentielle on peut la prendre origine des énergies.

Dans ces conditions, l'Hamiltonien qui en résulte est appelé Hamiltonien électronique :

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

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

Alors l'équation de Schrödinger prend la forme suivante :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (\text{II. 7})$$

A cause de l'interaction électrons-électrons la résolution de l'équation de Schrödinger demeure complexe à plusieurs corps, donc on fait recourt à d'autres approximations supplémentaires.

II. 4. Approximation de Hartree

La difficulté de la description des électrons en interaction nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [6] propose une approximation basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à N électrons en interaction devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélation et sans spin, chacun se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système.

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 8})$$

L'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à un électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 9})$$

avec :

$V_{ext}(\vec{r})$ explique l'interaction attractive coulombienne entre l'électron et les noyaux.

$V_H(\vec{r})$ représente le potentiel de Hartree.

II. 5. Approximation de Hartree -Fock :

L'approximation de Hartree -Fock [7] remplace le système à N électrons par N systèmes à un seul électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux (supposés fixes) et les autres électrons. Elle est basée sur l'approximation orbitale qui consiste à écrire la fonction d'onde ψ à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde Ψ_i dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron. Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique $m_s = \pm 1/2$. Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue une spinorbitale. Cependant la fonction d'onde à N électrons

décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système poly-électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Le produit de N fonctions mono électronique est symétrique par rapport à une seule permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde par un déterminant de Slater construit à partir de N spin orbitales Ψ_i [8].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 10})$$

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

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 11})$$

où $V_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree et $V_X(\vec{r})$ est le terme d'échange défini par :

$$V_X \Psi_i(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\Psi_j^*(r') \Psi_i^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j(r) \quad (\text{II. 12})$$

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal, cette méthode conduit à des résultats qui s'écartent des résultats expérimentaux [9]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi, ce qui n'est pas en accord avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree-Fock dit corrélation électronique.

II. 6. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le principe fondamental de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) consiste que les propriétés physico-chimiques d'un système à plusieurs particules en interaction sont

considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$. Historiquement, l'origine de la *DFT* revient au modèle théorique développé par *Thomas* et *Fermi* [10, 11] en 1920, s'ensuit par les contributions de *Hohenberg* et *Kohn* [12] d'une part et *Kohn* et *Sham* [13] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la *DFT* moderne que l'on utilise aujourd'hui. Le modèle de *Thomas-Fermi* est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde dépendante de $3N$ coordonnées spatiales est remplacée par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendante uniquement de 3 coordonnées. C'est dans cet esprit qu'en 1964, *Hohenberg et Kohn* [12] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont mis dans un cadre mathématique les idées précédentes. Ces deux théorèmes sont les piliers de la *DFT* telle qu'elle est admise aujourd'hui.

II. 6. 1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT en 1964 et qui s'appliquent à tout système de N électrons en interaction dans un potentiel externe V_{ext} [12]. :

II.6. 1. a. Premier théorème

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

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 13})$$

II. 6. 1. b. Deuxième théorème

Il existe une fonctionnelle universelle $E(\vec{\rho})$ qui exprime l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, valable pour tout potentiel externe V_{ext} . Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N , l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, et la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental [15].

$$\left. \frac{dE[\rho(\vec{r})]}{d\rho(\vec{r})} \right|_{\rho=\rho_0} = 0 \Rightarrow E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II. 14})$$

ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit:

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

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle d'un système a plusieurs électrons.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 16})$$

$T_e[\rho(\vec{r})]$ et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relative à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

Le théorème de Hohenberg et Kohn présente un inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue. Donc il est relativement difficile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe. Ce problème peut être contourné par l'approximation de Kohn et Sham [13].

II. 6. 2. Approximation de Kohn et Sham :

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 [13] sert à déterminer les propriétés exactes d'un système a plusieurs particules en remplaçant le système réel formée de N électrons interagissant par un système fictif de N électrons indépendant (sans interactions) de même densité électronique que le système réel évoluant dans un potentiel effectif. Cette approche réalise en effet une correspondance exacte la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs (système d'électrons indépendants) placés dans un potentiel effectif et le système réel a plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif [16]. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également pour ce système fictif, et la fonctionnelle de la densité pour le système interactif s'écrit sous la forme :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 17})$$

avec :

$T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité ρ sans interaction.

$V_H[\rho(\vec{r})]$ représente l'interaction classique coulombienne entre électrons (le terme de Hartree).

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation qui est une fonctionnelle additionnelle et décrit l'interaction inter électronique.

La fonctionnelle de l'énergie totale du système s'écrit donc sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 18})$$

avec :

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II. 19})$$

L'équation de Schrödinger dans l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 20})$$

avec :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II. 21})$$

où $V_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 22})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 23})$$

II. 7. Types de fonctionnelles

Les équations de Kohn-Sham permettent la mise en évidence que la seule fonctionnelle de la densité demeure inconnue au sein de ce formalisme et correspond à

la fonctionnelle échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite d'envisager diverses fonctionnelle échange-corrélation.

II. 7. 1. Approximation de la densité local

Dans l'approximation de la densité locale (LDA: Local Density approximation) [17], on traite la densité électronique localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Dans cette approximation, chaque volume infinitésimal du système contribue à une énergie échange-corrélation égale à celle due la contribution d'un gaz homogène occupant le même volume infinitésimal et ayant la même densité de charge totale du matériau d'origine dans ce volume. La fonctionnelle échange-corrélation suppose que la partie échange corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système selon cette approche s'écrit sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II. 24})$$

$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme ρ .

La fonctionnelle d'échange et de corrélation comporte deux termes :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 25})$$

avec :

$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle d'échange.

$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de corrélation.

La fonctionnelle d'échange de Dirac est donnée par [18] :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II. 26})$$

II. 7. 2. Approximation du gradient généralisé

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) est une amélioration de l'approximation LDA et consiste à rendre la fonctionnelle E_{XC} dépendante de la densité électronique de son gradient [19]. Cette modification de la fonctionnelle E_{XC} rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Alors on écrit l'énergie échange-corrélation sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II. 27})$$

$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

II. 6. 3. Cycle auto-cohérent

La résolution de l'équation (II -20) d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto cohérent est illustrée dans l'organigramme de la Fig. II 1. La procédure débute par l'entrée d'une densité initiale ρ_{in} construite à partir d'une superposition de densités atomiques $\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at}$. La diagonalisation de l'équation séculaire donne:

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II. 28})$$

où H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

La nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire. Dans le cas où on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II. 29})$$

i représente la i^{eme} itération.

α est un paramètre de mélange.

La procédure itérative est poursuivie jusqu'à où la convergence est atteinte (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Cette procédure est représentée sur la Fig. II 1.

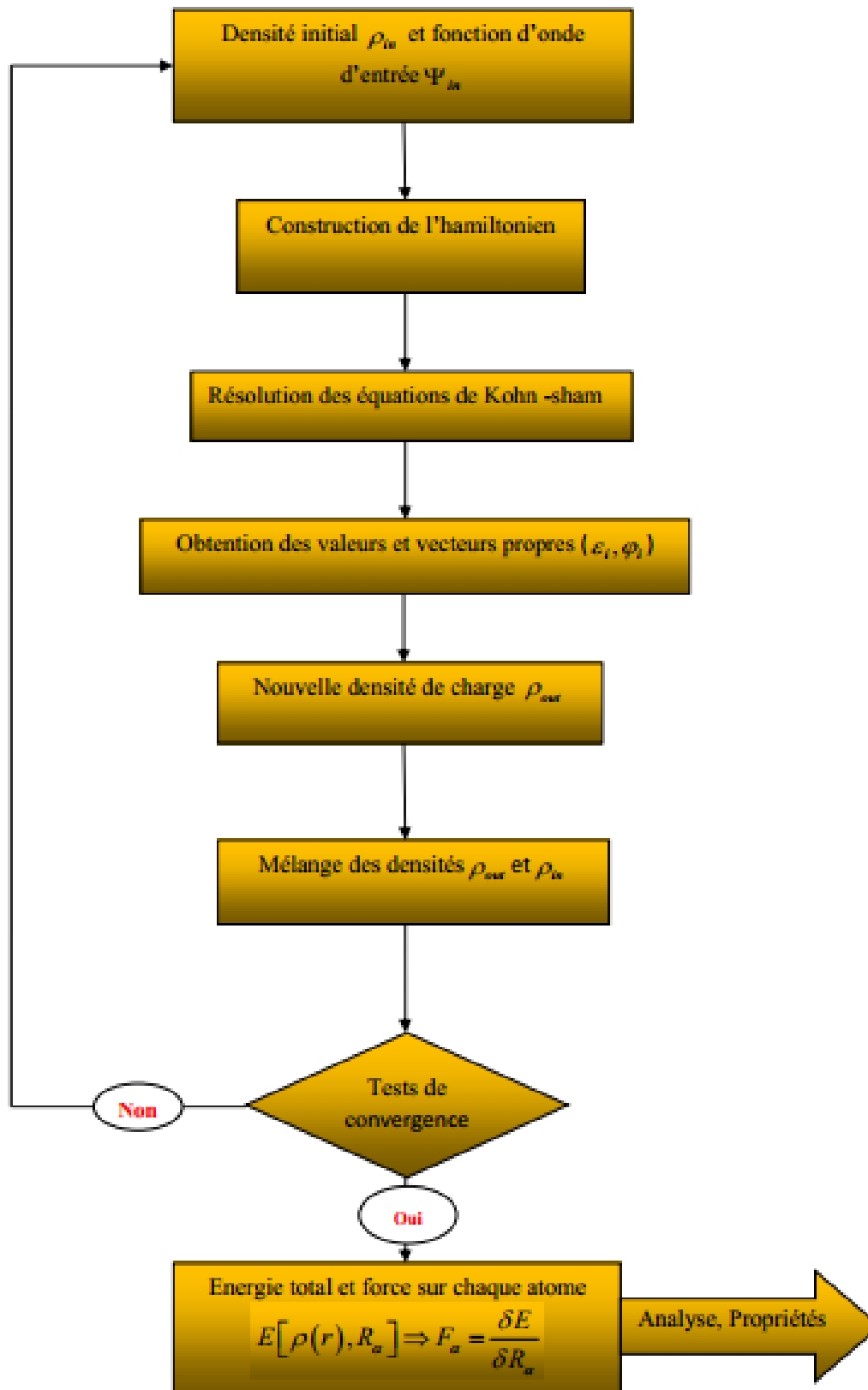


Figure II. 1. Représentation du cycle auto-cohérent dans la résolution des équations de Kohn -Sham.

Références

- [1] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 89, 111, 42624 (1928).
- [2] P.A.M Schrödinger, Rev. 28.1049,(1926).
- [3] C. Kittel. 5e édition Dunod. (1996).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [5] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4.
- [6] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930), 62, 795 (1930).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [9] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, “Solid State physics”, Saunders College (1976).
- [10] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23** (1928) 542.
- [11] E. Fermi. *Z. Phys.* **48**(1928) 3.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **B136** (1964) 864.
- [13] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **A140** (1965) 1133.
- [14] L. F. Mireille, Etude théorique de la diffusion de l’oxygène dans des oxydes diélectriques, thèse, Université de Bordeaux 1, (2008).
- [15] A. Ibrahim, Etude par les méthodes ab initio les propriétés structurales électroniques et optiques du VO₂ en vue de ses applications comme matériau intelligent, thèse, Université A. Belkaid Tlemcen, (2016).
- [16] B. Raouf, Etude de quelques problèmes quantiques dans le cadre du formalisme de la DFT : Application à l’étude d’alliages métalliques binaires, thèse, Université Elhadj Lakhdar-Batna,(2015).
- [17] R. M. Martin, electronic structure Basic Theory and practical methods, Cambridge University Press (2004).
- [18] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom” Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26, 376 (1930).
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).

Chapitre III

Méthode de pseudo potentiel et ondes planes

III. 1. Introduction

La résolution des équations de Kohn-Sham dans le cadre de la DFT nécessite le choix des implémentations de cette dernière qui sont utilisées dans la description du potentiel et les orbitales de Kohn et Sham [1, 2]. Les bases des fonctions d'ondes appelées méthodes de premiers principes, parmi les quelles on cite trois méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- 1- Combinaison linéaire d'orbitales atomiques (linear combination of atomic orbitals LCAO).
- 2- Ondes planes augmentées linéarisées (linearized augmented plane waves LAPW).
- 3- Ondes planes (plane waves PW).

Dans ce chapitre on s'intéresse à la description des deux approches implémentées dans le code de calcul CASTEP, on cite les ondes planes pour la fonction d'onde. Cette base est couplée à un pseudo potentiel. Par conséquent, on l'appelle méthode du pseudo potentiel plane étendue [3]. Cette méthode est une technique des points spéciaux dans l'espace réciproque pour la fonction d'onde. Les électrons qui obéissent à l'équation de Kohn et Sham sont appelés électrons de Bloch.

III. 2. Théorème de Bloch et Ondes planes

III. 2. 1. Echantillonnage de la première zone de Brillouin

Le nombre de vecteurs d'onde \vec{k} permis dans la première zone de Brillouin représente le nombre de sites dans le cristal. L'équation de Schrödinger est résolue pour chaque vecteur d'onde \vec{k} dans la première zone de Brillouin. La difficulté réside dans le fait du nombre infini des points k . La résolution de l'infinité des points k nécessite l'échantillonnage de la première zone de Brillouin pour déterminer la structure électronique en un nombre fini et minimal de points k . La détermination du nombre nécessaire de points k nécessite l'utilisation des symétries du système et l'évolution continue des bandes entre deux points k . Ceci désigne l'échantillonnage des points k [4]. Parmi les méthodes d'échantillonnage proposées dans le calcul du potentiel électronique dans la première zone de Brillouin, on cite celle de Monkhorst et Pack [5].

III. 2. 2. Ondes planes

La base d'ondes planes est adaptée aux systèmes périodiques et indépendants des positions atomiques. Cette base est utilisée dans la détermination de la structure électronique pour améliorer la convergence des calculs en augmentant leurs dimensions. Quand les systèmes possèdent une ou plusieurs dimensions infinies, Le nombre d'électrons du système est aussi infini, et la résolution du problème est difficile numériquement. Par conséquent, on revient aux systèmes périodiques où les ions sont disposés de manière régulière. Le potentiel cristallin agissant sur les électrons possède la périodicité du réseau :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (\text{III.1})$$

Le potentiel effectif de Kohn-Sham et la densité électronique sont ainsi périodiques et ont un vecteur de translation R :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (\text{III.2})$$

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \quad (\text{III.3})$$

III. 2. 3. Théorème de Bloch

La symétrie, l'invariance par translation dans le réseau direct et la commutation de l'Hamiltonien de Kohn et Sham avec l'opérateur de translation conduisent à une fonction d'onde mono-électronique de Kohn et Sham $\Psi_i(\vec{r})$ qui s'écrit sous forme d'un produit d'une onde plane $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ par une fonction $u_i(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau cristallin [6].

$$\Psi(\vec{r}) = u(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{III.4})$$

$$u(\vec{r}) = u(\vec{r} + R)$$

où \vec{k} et \vec{R} sont le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin et le vecteur de translation du réseau direct.

$$u(\vec{r}) = \sum_G C_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{III.5})$$

où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

La fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ s'écrit sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} \exp i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r} \quad (\text{III.6})$$

La fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un électron libre $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ modulée par le potentiel périodique du réseau à travers la fonction $u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{R})$ [7].

III. 3. Approche du pseudo potentiel

III. 3. 1. Approximation du cœur gelé

Les propriétés physiques et chimiques des solides dépendent essentiellement des électrons de valence que des électrons du cœur, qui sont fortement liés au noyau. On note comme exemple, la liaison covalente qui est formée par les électrons de valence. Tandis que les électrons du cœur sont peu affectés par l'environnement et sont donc équivalents à ceux d'un atome isolé. Ce phénomène est appelé **approximation du cœur gelé** [8]. En termes de densité, l'étude se limite au comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons du cœur.

III. 3. 2. Méthode du pseudo potentiel

L'approche du pseudo potentiel est basée sur le fait que les propriétés physiques et chimiques des matériaux dépendent que du comportement des électrons de valence. La méthode du pseudo-potentiel [9] est une approximation qui développe les fonctions d'ondes de valence sur un nombre d'ondes planes réduit. Elle consiste à remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons du cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence. Le système qu'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons decœur] + électrons de valence} = {"ions" + électrons de valence}. On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur. Cette méthode réduit de façon très significative le volume des calculs effectués. Notamment, dans les systèmes contenant des atomes lourds, où le calcul sur tous les électrons devient coûteux en temps ou machines. L'idée introduite par Fermi en

1934 [4, 10] consiste à simplifier les calculs de la structure électronique par élimination des états de coeur qui présentent de fortes oscillations. L'utilisation de l'approche du pseudo potentiel permet de contourner ce problème en réduisant la dimension de la base d'ondes planes requise dans les calculs puisqu'elle traite explicitement que les électrons de valence.

Pratiquement, les pseudo potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de coeur, le pseudo potentiel $V_{PS}(\vec{r})$ et les pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{PS}(\vec{r})$ de valence doivent être identiques au vrai potentiel $V(\vec{r})$ et les vraies fonctions d'onde de valence $\Psi(\vec{r})$ [11],

$$V_{PS}(\vec{r}) = V(\vec{r}) \quad (\text{III.7})$$

$$\Psi^{PS}(\vec{r}) = \Psi(\vec{r})$$

est imposée à l'extérieur d'une sphère ($r > r_c$) (voir Fig. III. 1). Autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère de rayon inférieur au rayon de coupure, la forme de $\Psi^{PS}(\vec{r})$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'ondes [4]. Plus que le rayon de coupure, délimitant la région du coeur est élevé, le pseudo potentiel et les pseudos fonctions d'ondes de valence seront lisses et par conséquent le nombre d'ondes planes nécessaire diminuent.

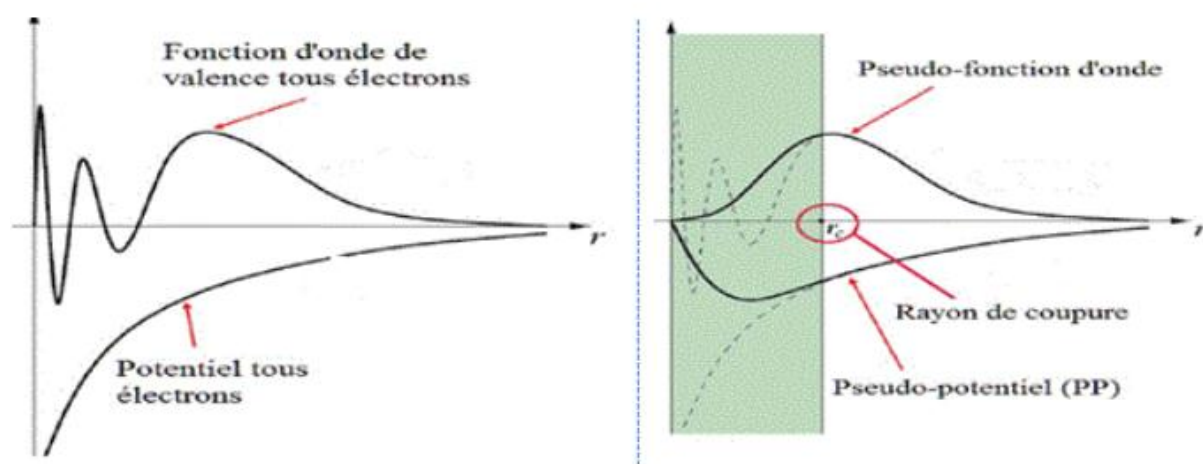


Fig. III 1. Représentation schématique du pseudo potentiel et la pseudo fonction d'onde.

III. 4. Code de CASTEP

Cambridge Serial Total Energy Package Software (CASTEP) [12] est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité. Ce code donne des informations sur les énergies totales, les forces et les contraintes exercées sur un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimal, les structures de bandes, les spectres optiques et la simulation de la dynamique moléculaire (MD). Ce logiciel a été développé par le professeur M. C. Payne [3], il a été réécrit en Fortran 90 par les membres du groupe de développement du CASTEP et commercialisé par Accelrys. CASTEP est un programme basé sur la mécanique quantique de situation actuelle, il a été conçu spécifiquement pour calculer l'énergie de l'état fondamental et pour la densité de charge d'un système périodique. Les calculs sont effectués par la technique pseudo-potentielle et ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui permet d'exécuter les calculs de premiers principes de la mécanique quantique qui explorent les propriétés des cristaux et des surfaces en matériaux tels que les semi-conducteurs, les céramiques, les métaux, les minerais et les zéolites. Les pseudo potentiels et d'ondes planes (PP-PW) est la technique utilisée par CASTEP pour la résolution de l'équation Kohn-Sham, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA ; Local Density Approximation) [13] et l'approximation généralisée de gradient (GGA; Generalized Gradient Approximation) [14, 15, 16] pour la description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation. Ce code simule l'énergie totale par intégration spéciale des k points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes. La tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP permet de raffiner la géométrie d'une structure pour obtenir une structure ou un polymorphe stable. Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres des cellules sont ajustées de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum.

Références

- [1] E. Betranhandy, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (France), 2005.
- [2] C. Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (France), 2004.
- [3] M. C. Payne, M. C. Teter, M. P. Allan, D. C. Arias, T. A. Joannopoulos, J. D. "Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045-1097 (1992).
- [4] A. Bedjaoui, Thèse de doctorat, Université Sétif, 2011.
- [5] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, "Special points for Brillouin zone integrations" *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [6] F. Bloch, *Z. Physik* 52, (1928) 555.
- [7] H.T. Diep, *Physique de la matière condensée*, Dunod, Paris, (2003).
- [8] V. Barth, C.D. Gelatt, "Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations", *Phys. Rev. B* 21, (1980) 2222.
- [9] C. Escure, Thèse de doctorat, Université Toulouse III, 2010.
- [10] E. Fermi, *Il Nuovo Cimento* 11, 157, 1934.
- [11] K. Haddadi, Thèse de doctorat, université Sétif, 2013.
- [12] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, , C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 2717-2743 (2002).
- [13] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method", *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566-569 (1980).
- [14] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev.*, B **45**, 13244-13249 (1992).
- [15] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* , 77:3865, (1996).
- [16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Phys. Rev. B*, **46**, 6671-6687 (1992).

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV. Résultats et discussions

IV. 1. Introduction

La recherche scientifique est basée essentiellement sur deux approches complémentaires en l'occurrence la théorie et l'expérimentale. Néanmoins l'inconvénient réside dans la résolution analytique des modèles physiques réalistes très complexes pour décrire finement les comportements expérimentaux. Par contre l'évolution récente des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentale numérique a permis en partie de pallier cette difficulté, malgré le temps de calculs qui demeure long dans certains cas. L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des semi-conducteurs binaires GaX (X=P, As, Sb). Dans les propriétés structurales, on s'intéresse au paramètre de la maille, le module de compressibilité et sa première dérivée par rapport à la pression hydrostatique. L'étude des constantes élastiques de ces matériaux pour la compréhension de leurs stabilités. On étudie dans les propriétés électroniques la structure de bandes, la densité d'états électronique totale et partielle des composés GaX (X=P, As, Sb).

IV. 2. Méthode de calcul

Les calculs détaillés relatifs aux composés étudiés sont effectués en utilisant la méthode des ondes planes avec un pseudo-potential implémenté dans le code CASTEP [1]. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le calcul du potentiel d'échange et de corrélation nécessite l'utilisation l'approximation généralisée du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burke et Ernzerhof [2].

VI. 3. Convergence

Les tests de convergence sont appliqués sur deux paramètres essentiels avant de lancer les calculs par le code CASTEP. Ces paramètres sont l'énergie de coupure et le nombre de points k .

1- L'énergie de coupure a un rôle très important dans l'obtention d'une bonne convergence, Ce paramètre fixe la taille de la base d'ondes planes utilisée dans les calculs. Le choix de ce paramètre est déterminant dans la computation.

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

IV. 4. Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales nécessite la connaissance de la configuration électronique de chaque élément dans les composés étudiés. Dans notre étude, les éléments qui composent les matériaux étudiés sont $[Ga]:3d^{10}4s^24p^1$, $[As]:4s^24p^3$, $[P]:3s^23p^3$ et $[Sb]:5s^25p^3$. Les propriétés structurales consistent à étudier le système cristallin du composé, son groupe d'espace, la constante de la maille et le module de compressibilité du matériau, ainsi que sa dérivée première par rapport à la pression.

IV. 4. 1. Structure cristalline

Dans les conditions d'équilibre de pression et de température, les composés GaX (X=P, As, Sb) cristallisent dans une structure blende de zinc avec un groupe d'espace $216(F\bar{4}3m)$. Le réseau cristallin est cubique à faces centrées. Dans cette structure, la maille conventionnelle contient huit atomes qui occupent les positions suivantes : (0, 0, 0), (1/4, 1/4, 1/4). L'unité de longueur est le paramètre de maille (a). La représentation schématique de la structure blende de zinc des matériaux considérés est visualisée sur la Fig. IV 1.

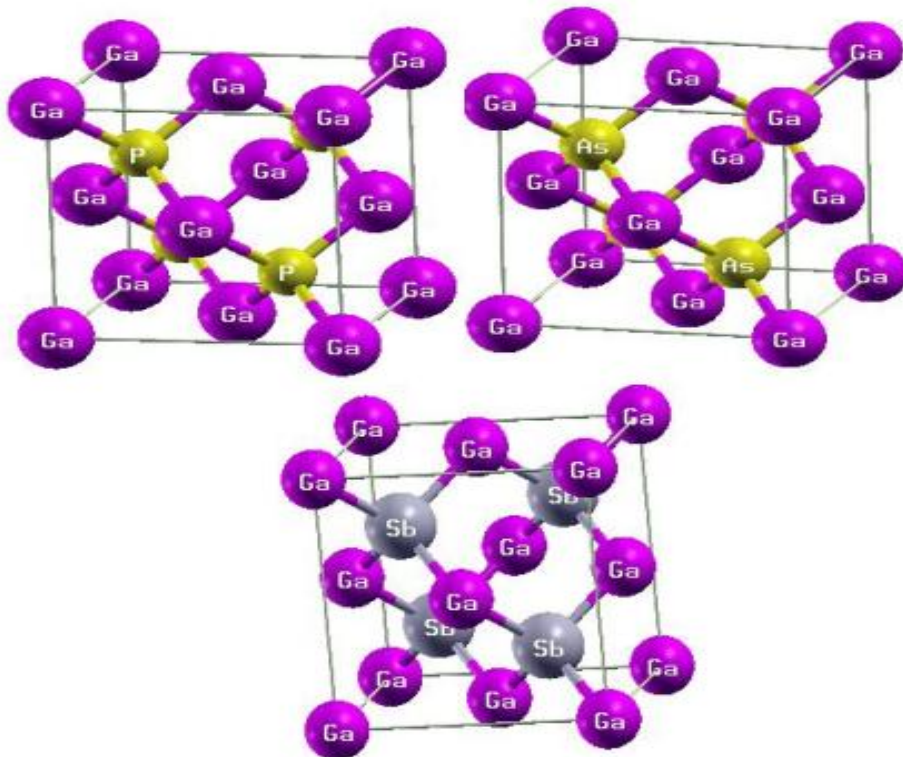


Fig. IV 1. Structure blende de zinc des composés GaX (X=P, As, Sb).

IV. 4. 2. Constante de la maille et module de compressibilité

L'étape la plus importante dans un calcul est la détermination des propriétés d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. Ces propriétés sont la constante de la maille a , le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B_0' . L'énergie totale se calcule en fonction du volume à l'équilibre et à pression donnée et la courbe obtenue est interpolée par l'équation d'état de Murnaghan [3] donnée par :

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

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

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

où

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

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

Un autre programme du package CASTEP donne directement l'optimisation de la constante de la maille en utilisant la technique de minimisation de Broyden-Fletcher Goldfarb-Shanno (BFGS) [4]. La **Fig. IV 2** est une illustration du changement de la pression en fonction du volume des composés GaX(X=P, As, Sb). On note qu'on varie la pression hydrostatique dans la gamme 0 - 50 GPa. Les matériaux GaX(X=P, As, Sb) subissent une diminution de 72%, 69% et 66% par rapport au volume d'équilibre.

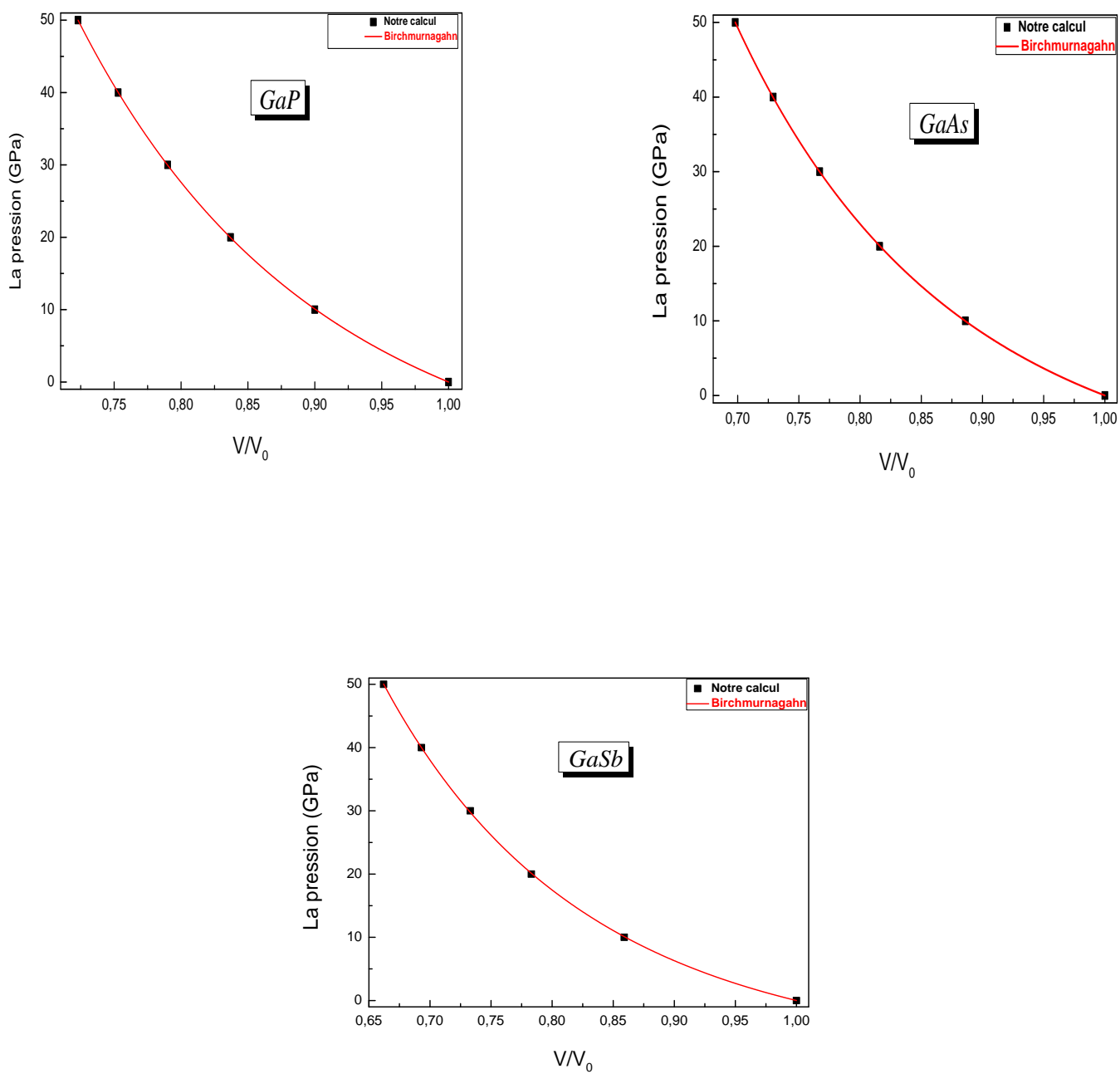


Fig. IV 2. Effet de la pression sur le volume normalisé dans les composés GaX(X=P, As, Sb).

Dans le Tableau IV 1, on rassemble le paramètre De la maille $a(A^{\circ})$, le module de compressibilité $B(GPa)$ et sa dérivée B' à l'équilibre. On inclut aussi les valeurs expérimentales disponibles pour la comparaison. On note que les paramètres structurales en l'occurrence la constante de la maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression dans les composés GaP, GaAs et GaSb sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques cités dans la littérature.

Tableau IV 1 : Paramètre du réseau $a(A^{\circ})$, module de compressibilité $B(GPa)$ et sa dérivée B' à l'équilibre dans les composés GaP, GaAs et GaSb.

Composé	Paramètre	Notre calcul	Expérimental	Théorie
GaP	$a (A^{\circ})$	5.502	5.4505 [5]	5.516 [6]
	$B (GPa)$	76.396	88.166 [7] 88.7 [5]	76.58 [8]
	B'	4.292		
GaAs	$a (A^{\circ})$	5.735	5.653[5]	5.666[9]
	$B (GPa)$	63.34	78.66 [10] 74.8 [5]	69.674[11]
	B'	4.33		4.343[11]
GaSb	$a (A^{\circ})$	6.199	6.118[5]	6.208 [8]
	$B (GPa)$	47.036	57.0 [5]	46.03 [8] 57.8 [5]
	B'	4.536		4.58 [8]

IV. 5. Propriétés élastiques

La théorie de l'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées. Un milieu est dit élastique s'il ne subit que des déformations réversibles, en supprimant les forces responsables de ces déformations et le milieu retrouve sa forme initiale. L'objectif de ce travail est de déterminer les constantes élastiques et de présenter les critères de stabilité pour la structure blende de zinc des composés GaX (X=P, As, Sb).

IV. 5. 1. Constantes élastiques

Dans le tableau IV2, on liste les constantes élastiques (C_{ij}) à l'état d'équilibre pour les composés GaX(X=P, As, Sb) dans la phase blende de zinc, Toutes les valeurs des (C_{ij}), le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques calculés par d'autres méthodes.

Ttableau IV 2. Constantes élastiques (C_{ij}), module de compressibilité à l'état d'équilibre dans les composés GaX(X=P, As, Sb).

	GaP			GaAs			GaSb		
	Notre	Exp	Autre	Notre	Exp	Autre	Notre	Exp	Autre
C_{11}	124.558	140.5 [7]	155.57[12] 141.2 [13]	101.822	122[14]	123[15]	82.106	88.34 [16]	78.48[17]
C_{44}	65.445	70.3 [7]	75.33 [12] 70.47 [13]	56.084	60[14]	64[15]	47.844	43.22 [16]	36.5[17]
C_{12}	51.278	62 [7]	72.91 [12] 62.50 [13]	42.779	57[14]	49[15]	34.674	40.23 [16]	33.5[17]
B	75.702		100.47[12]	62.459			50.484		

On montre sur la Fig. IV 3 l'effet de la pression sur les constantes élastiques et le module de compression dans les composés GaX (X=P, As, Sb). On remarque que toutes ces grandeurs augmentent d'une façon monotone avec l'augmentation de la pression dans la gamme 0 – 50 GPa. On note aussi que la constante C_{44} est légèrement sensible à la pression

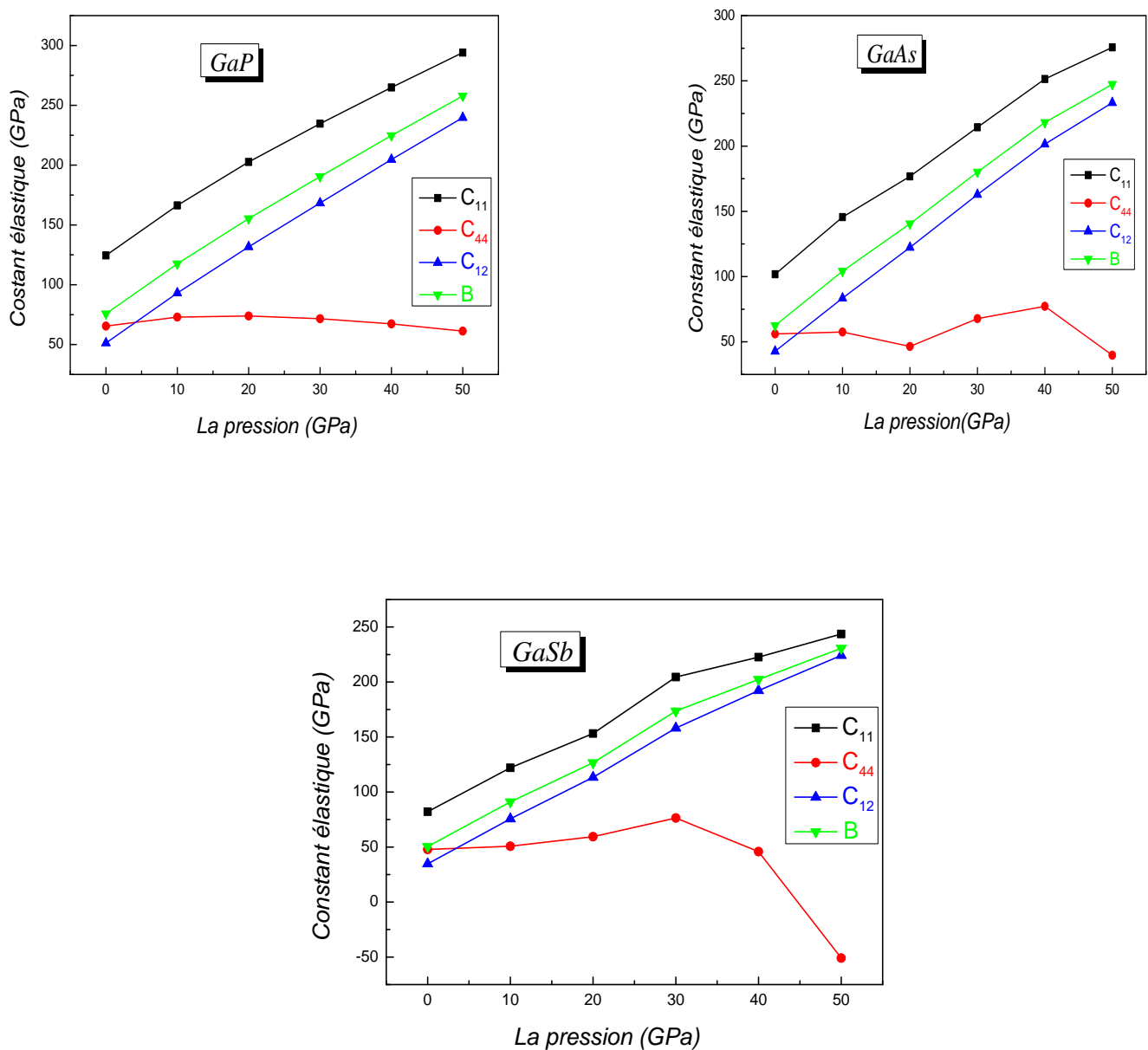


Fig. IV 3. Constantes élastiques et module de compressibilité en fonction de la pression hydrostatique dans les composés GaX (X=P, As, Sb).

IV. 5. 2. Stabilité élastique

La stabilité élastique dans un système cubique est régie par des critères dites de stabilités. Ces critères dépendent des constantes élastiques et du module de compressibilité. Les relations suivantes donnent les critères de stabilité dans le cas d'une structure cubique

$$\begin{aligned}
 C_{11} + 2C_{12} &> 0 \\
 C_{11} - C_{12} &> 0 \\
 C_{44} &> 0 \\
 C_{12} < B < C_{11}
 \end{aligned}
 \tag{IV 5}$$

Ces critères de stabilité sont vérifiés par les constantes élastiques et le module de compression reportées dans le **tableau IV 2** à l'équilibre et sous pression dans la gamme 0 - 50 *GPa*. Par conséquent, ces composés sont élastiquement stables. Le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques par la relation $B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$ sont pratiquement les mêmes avec celles obtenues par le fit. Ceci traduit la réhabilité de notre calcul.

IV. 6. Propriétés électroniques

On s'intéresse dans cette partie à l'étude des propriétés électroniques des composés GaX (X=P, As, Sb). La structure de bandes des composés étudiés GaP, GaAs et GaSb est calculée en utilisant les paramètres de maille théoriques obtenus dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) à l'équilibre hydrostatique, Le calcul de la densité d'état électronique totale (TDOS) et partielle (PDOS) a été réalisé à pression nulle

IV. 6. 1. La structure de bandes

Dans cette partie, on étudie la structure de bandes des composés GaX(X=P, As, Sb) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). On note que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sous estime la valeur du gap dans les semi-conducteurs. On représente sur la Fig. **IV 4** la structure de bandes des composés GaX(X=P, As, Sb), suivant les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin. L'origine des énergies est choisie au maximum de la bande de valence qui coïncide avec le point de haute symétrie Γ et le minimum de la bande de conduction est localisé au point Γ aussi. Par conséquent, les

composés étudiés montrent un gap direct $\Gamma \rightarrow \Gamma$. Les gaps d'énergie calculés sont montrés dans le tableau IV 3.

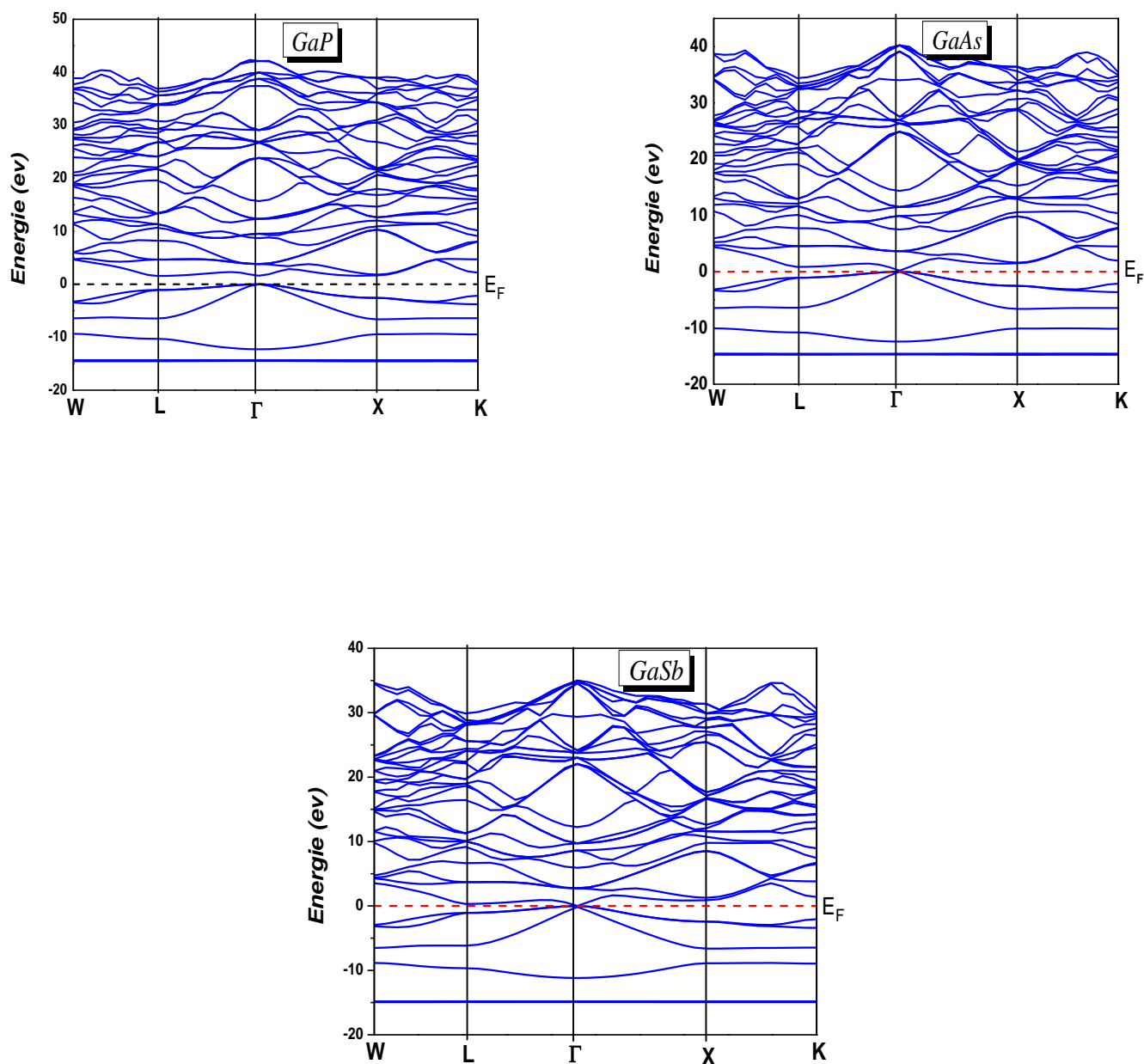


Fig. IV 4. Structure de bandes des composés GaX(X=P, As, Sb).

Tableau IV 3. Le gap d'énergie dans les composées GaP, GaAs, GaSb,

Gap d'énergie (ev)	GaP			GaAs			GaSb		
	Notre	Exp	Autre	Notre	Exp	Autre	Notre	Exp	Autre
E_{Γ}^{Γ}	1.601	2.8 [18]	1.45 [19]	0.2	1.42 [20]	1.56 [11] 1.64 [21]	0	0.725[22]	0.2 [19]

IV. 6. 2. Effet de la pression sur le gap

La compréhension de l'effet de pression sur l'évolution du gap d'énergie nécessite la représentation de $E_{\Gamma}^{\Gamma}(p)$ pour les composés GaP, GaAs, GaSb comme le montre la Fig. **IV 5**.

Le fit polynomiale des graphes $E_{\Gamma}^{\Gamma}(p)$ montre les expressions suivantes :

$$\text{pour (GaP)} \quad E_{\Gamma}^{\Gamma}(p) = 1.58747 + 0.10315P - 0.0013P^2 \quad (\text{IV 6})$$

$$\text{pour (GaAs)} \quad E_{\Gamma}^{\Gamma}(p) = 0.2846 + 0.0751P - 2.4673P^2 \quad (\text{IV 7})$$

$$\text{pour (GaSb)} \quad E_{\Gamma}^{\Gamma}(p) = -0.01895 + 0.11467P - 0.00127P^2 \quad (\text{IV 8})$$

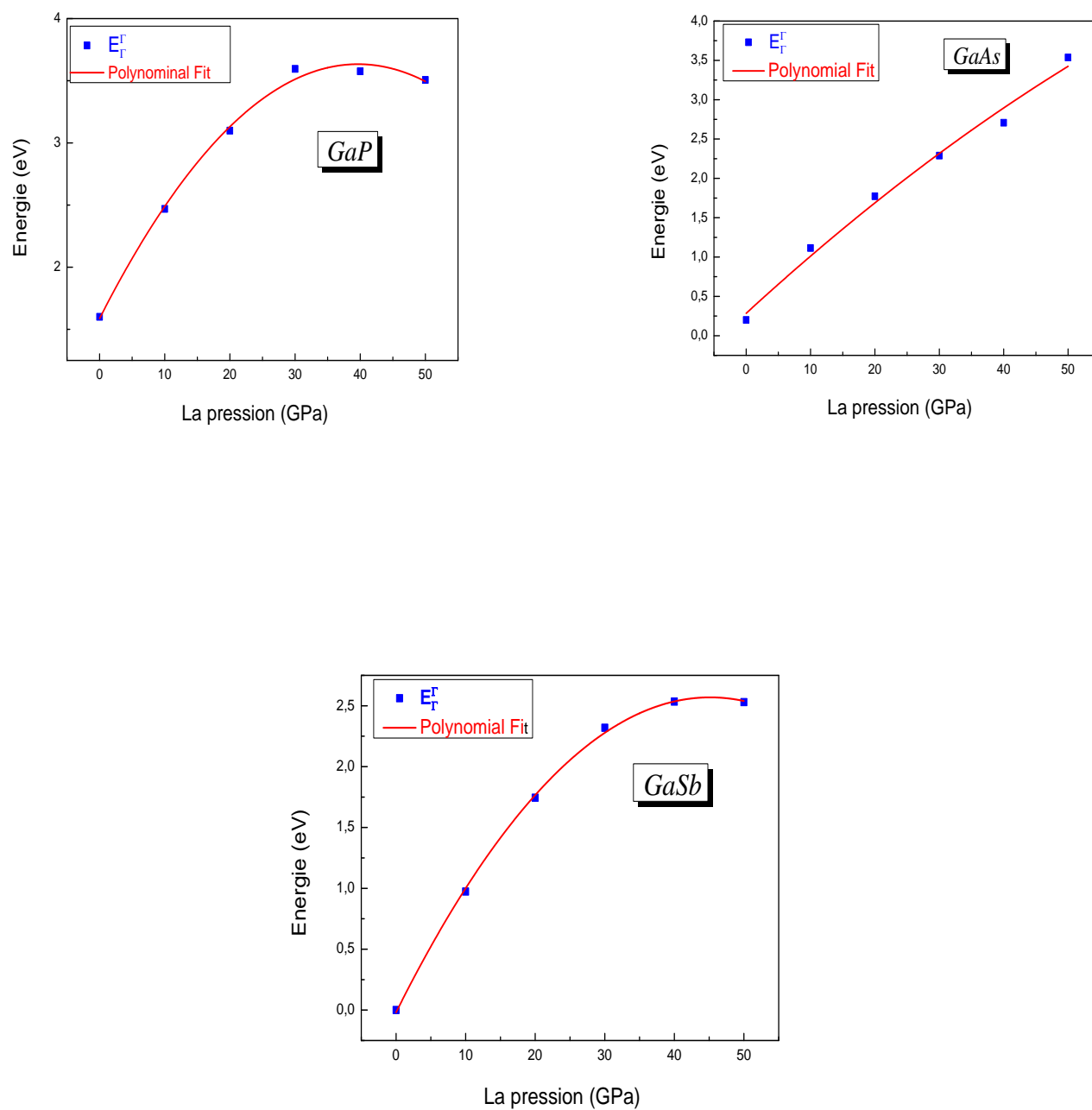


Fig. IV 5. Représentation de $E_{\Gamma}^r(p)$ pour les composés GaP, GaAs, GaSb.

IV. 6. 3. Densités d'états totale et partielle

L'étude de la structure de bande électronique des composés GaP, GaAs, et GaSb s'ensuit de l'investigation des densités d'états totale TDOS et partielle PDOS. Ceci permet d'obtenir une connaissance approfondie sur la contribution de chaque atome et chaque orbital aux différentes bandes. On représente sur la Fig. IV 6 la densité d'état totale et partielle de GaP, GaAs et GaSb. La bande de valence comprend deux régions séparées par un gap énergétique et une bande de conduction.

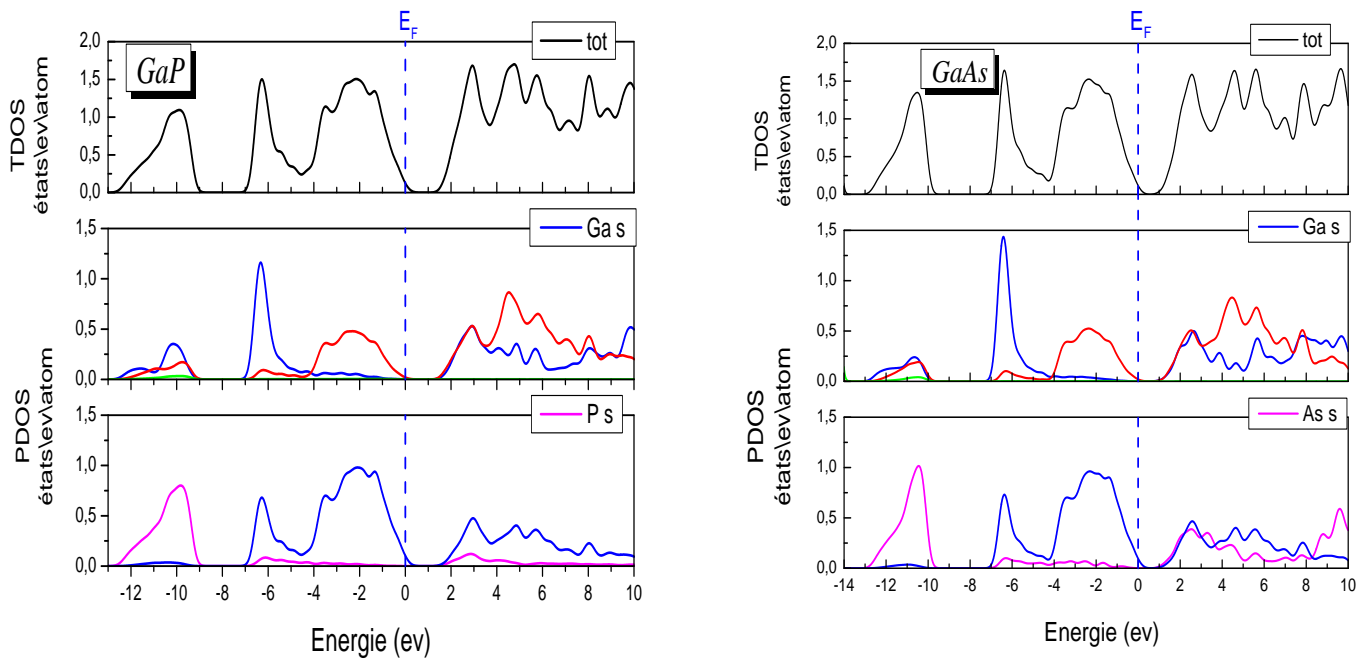


Fig. IV 6. Densité d'état totale et partielle de GaP, GaAs et GaSb.

IV. 6. 3.1. Contribution électronique dans la bande de valence

La contribution électronique dans la bande de valence pour les composés GaP, GaAs et GaSb se résume comme suit :

- 1- La partie VB1 entre (-12.5 eV et -9 eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitales s de P avec une contribution relativement faible des l'orbitales s et Ga.
- 2- La partie VB2 entre (-7 eV et 0 eV), est dominée par une forte contribution de l'orbitales s de Ga et l'orbital p de P avec une contribution relativement faible de l'orbitale p de Ga et l'orbitale s de P.
- 3- La bande de conduction CB entre (1.8 eV et 10 eV) est principalement dominée par les orbitales p et s de P avec une faible contribution de l'orbitale s de P et l'orbitale d de Ga.
- 4- La partie VB1 entre (-13 eV et -9.5 eV) est dominée par une forte contribution de l'orbitales s de As avec une contribution relativement faible de l'orbitale p de As et l'orbitale d de Ga.
- 5- La partie VB2 entre (-7 eV et 0 eV), est dominée par la contribution de l'orbitales s de Ga et l'orbital p de As avec une contribution relativement faible de l'orbitale s de Ga et l'orbitale s de As.
- 6- La bande de conduction CB entre (1 eV et 15 eV) est principalement dominée par les orbitales p de As et l'orbitale p de Ga avec une faible contribution de l'orbitale s de As.

On remarque aussi une hybridation entre les sites Ga : s et l'état (P, As, Sb): s. Ceci traduit l'existence d'un bonding covalent dans ces composés.

Références

- [1] <https://www.cstep.org/>
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [3] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).
- [4] B. G. Pfrommer, M. Côte', S. G. Louie, M. L. Cohen, "Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method", J. Comp. Phys. 131 (1997) 233.
- [5] James R. Chelikowsky and Marvin L. Cohen, ab initio pseudopotentials and the structural properties of semiconductors. UMSI 91/339 December 1991.
- [6] A. Bouhemadou a,* , R. Khenata b,* , M. Kharoubi a, T. Seddik b, Ali H. Reshak c, Y. Al-Douri Computational Materials Science 45 (2009) 474–479.
- [7] Landolt-Bornstein, semiconductors: physics of group IV Elements and III-V compounds, vol. III/17a , Springer-Verlag , Berlin , 1992
- [8] S. Parashari, S. Kumar, S. Auluck, Phs. Rev B 403 (2008) 3077-3088
- [9] F. El Haj Hassan, A. V. Postnikov, O. Pagès, Structural, electronic, optical and thermal properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ quaternary alloys: First principles study, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 504, 2010, pp. 559-565.
- [10] Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds, edited by K. H. Hellwege and O. Madelung, Landolt Bornstein, New Series, Group III, Vol. 17, Pt. a Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [11] ZINANE Mohammed Issam, BENSAAID Zouaoui, LABDELLI Boutaleb, BENNACER Hamza, Sensors & Transducers, Vol. 27, Special Issue, May 2014, 374-384
- [12] Y. Asadi, Z. Nourbarkhsh /Computational Condensed Matter 21 (2019) e00410
- [13] R. Weil, W. O. Groves, The elastic constants of gallium phosphide. J. Appl. Phys. 39(1968).
- [14] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds.), Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 17, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.

-
- [15] N. Chimot, J. Even, H. Folliot, S. Loualiche *Physica B* 364 (2005) 263–272.
- [16] Gokhan Gokoglu, *J. Alloys Compounds*, **478**, (2009), 653.
- [17] Dinesh Varshney, G. Joshi, Meenu Varshney and Swarna Shriya, *Physica B*, **405**, (2010), 1663.
- [18] D.M. Roessler, D.E. Swets, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 804.
- [19] A. H. Reshak, *Eur. Phys. J.B* 47 (2005) 503
- [20] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 8775.
- [21] TRAN.F, BLAHA.P, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semi local Exchange-Correlation Potential, *Rev Phys. Lett.*, Vol. 102, 2009, pp. 226401.
- [22] K.Kassali and N.Bouarissa, *Solid-State Electron.*44 (2000) 501

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire consiste à étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés binaires à base de galium GaX (X=P, As, Sb). La méthode d'étude est celle du pseudo-potential à ondes planes et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) implémenté dans le code CASTEP dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) et dans la structure blend de zinc. On note que les paramètres structuraux tels la constante de la maille et le module de compressibilité des composés GaX (X=P, As, Sb) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques cités dans la littérature. La constante de la maille et la compressibilité sont déduites à partir du fit Murnaghan de l'évolution du volume normalisé en fonction de la pression hydrostatique dans la gamme 0-50 GPa. On a calculé les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} ainsi que le module de compressibilité à partir de ces constantes élastiques pour les composés GaP, GaAs et GaSb dans la structure blende de zinc à l'état d'équilibre, On signale que le module compressibilité calculé par le fit est pratiquement le même que celui donné par les constantes élastiques. Les critères de stabilité liés aux constantes élastiques et au module de compressibilité montrent que les composés étudiés sont élastiquement stables. L'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastiques montre un accroissement monotone avec une légère variation de C_{44} . L'étude de la structure de bandes électroniques suivant les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin montre que ces composés ont un gap direct $\Gamma \rightarrow \Gamma$. La bande de valence dans la gamme 0 et -20 eV comporte deux zones distinctes. Le fit du gap en fonction de la pression hydrostatique dans la gamme 0 – 50 GPa suit une forme polynomiale. L'étude de la densité d'états électroniques partielles montre que la bande de valence supérieure entre -7 eV et le niveau de Fermi est dominée par une forte contribution de l'orbitales s de Ga et l'orbital p de (P, As, Sb) avec une contribution relativement faible de l'orbitale p de Ga et l'orbitale s de (P, As, Sb). On remarque aussi une hybridation entre les sites Ga: s et l'état (P, As, Sb): s. Ceci traduit l'existence d'un bonding covalent dans ces composés.

Abstract

We studied the structural, elastic and electronic properties at equilibrium and under pressure effect of GaP, GaAs and GaSb. These compounds were investigated in zinc blend structure. We used the ab-initio calculation in the pseudo potential and plane waves (PP-PW) method and the frame work of the density functional theory (DFT) as implemented in the CASTEP code. We computed the lattice constant, the bulk modulus and its pressure derivative, which are in good agreement with the experiment and theoretical data. The band structure of each compound indicates their direct band gap Γ - Γ .

Résumé

On a étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques à l'équilibre et sous l'effet de la pression pour les composés GaP, GaAs et GaSb. Ces composés cristallisent dans la structure blende de zinc.

On a utilisé la méthode ab –initio avec un pseudo potentiel et ondes planes (PP-PW) avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code CASTEP. On a calculé la constante de la maille, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. Ces paramètres sont en bon accord avec l'expérience et les résultats théoriques cités dans la littérature. On a déterminé les constantes élastiques. La structure de bande électronique de chaque composé indique un gap direct Γ - Γ .

ملخص

قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، المرنة والإلكترونية عند التوازن وتحت تأثير الضغط للمركبات GaP، GaSb و GaAs. هذه المركبات تتبلور في بنية زنك بلا ند.

لقد استعملنا طريقة ab-initio مع طريقة الكمون الكاذب وكذلك طريقة الأمواج المستوية (PP-PW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) مبرمجة في نظام CASTEP. قمنا بحساب ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط ومشتقته بالنسبة للضغط. هذه الثوابت متوافقة مع التجربة والنتائج النظرية. قمنا بتحديد ثوابت المرونة. بنية العصابات لكل مركب يمثل لنا فجوة مباشرة Γ - Γ .