

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

Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière

Mémoire

Présenté par :

Melle : Azzeddine Atika

Melle : Hitoussa Fouzia

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: technologie et physique des couches minces
nano-structurées

Sujet :

Etude des propriétés structurales électroniques et optiques du ternaire cubique $Al_{1-x}B_xAs$

Soutenu le : 05 juin 2016

Devant le jury:

- | | |
|------------------------|------------------|
| • Mr : Gemmou M'hammed | <u>Président</u> |
| • Mr : Riane Rabeh | <u>Examineur</u> |
| • Mr : Abdiche Ahmed | <u>Encadreur</u> |

Promotion 2016

Abstract

The first principle calculations were carried out for the structural, electronic and optical properties of $A_{1-x}B_xAs$ ternary alloys. The full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method was employed within density functional theory (DFT). The exchange and correlation potential is treated by the generalized-gradient approximation (GGA) using the Wu-Cohen (WC) parameterization. In addition, the modified Becke-Johnson potential was utilized to calculate the electronic properties. The effect of composition on lattice constant, bulk modulus, band gap and refractive index was investigated. Deviations of the lattice constants from Vegard's law and the bulk modulus were observed for the ternary alloys.

Résumé

Des calculs de premier principe ont été effectués sur les propriétés structurales, électroniques, et optiques de l'alliage ternaire $A_{1-x}B_xAs$. La méthode des ondes planes augmentés et linéarisées basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) employant la paramétrisation de Wu-Cohen (WC). En outre, l'approximation de Becke-Johnson (mBJ) a été utilisée pour calculer les propriétés électroniques. L'effet de la composition sur la constante du réseau, le module de compressibilité, le gap énergétique et l'indice de réfraction a été étudié. Les déviations des constantes du réseau par rapport à la loi de Vegard et des modules de compressibilité ont été observées pour ces alliages.

ملخص

في هذا العمل قمنا بحساب الخواص البنيوية و الالكترونية للخليط $Al_{1-x}B_xAs$

بواسطة طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW و التي تركز على نظرية كثافة الدالة DFT

و بغية حساب الخواص البنيوية استخدمنا تقريـب التدرج المعمم WC-GGA. لاجل حساب كمون التبادل والارتباط

اما بالنسبة لحساب الخصائص الالكترونية و بالاضافة الى التقريب اعلاه استعملنا التقريب mBJ .

التراكيز و كذا معامل الانحراف بدلالة مختلف الفجوة الطاقية معامل الانظغط الحجمي بعد قيامنا بالدراسة البيانية x.

ثابت الشبكة بالنسبة لقانون لاحظنا انحراف في منحنيات كل من Vegard.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Présentation des matériaux étudiés

I.1. Introduction.....	4
I-2. Définition des semi-conducteurs III-V.....	5
I-3. Les composés binaires, ternaires et quaternaires des S/C III-V	6
I-3-1. Les composés binaires.....	6
I-3-1-1. Les Composés binaires AlAs, BAs.....	6
a. Arséniure de bore.....	6
b-Arséniure d'Aluminium	6
I-3-2. Les composés ternaires et quaternaires.....	8
I-4. Structure cristalline	8
I-5. Réseau réciproque.....	9
I-5-1. Première zone de Brillouin	9
I-5-1-1. Les points de haute symétrie.....	10
I-5-1-2. Les lignes de haute symétrie.....	11
Référence.....	12

Chapitre II

La théorie de la méthode de calcul

II-1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	14
II-1-1. Introduction.....	14
II-1-2. L'équation de Schrödinger.....	14
II-1-3. Expression de l'Hamiltonien.....	15

II-1-4.Approximation de Born-Oppenheimer	15
II-1-5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	16
II-1-5-1.Introduction	16
II.1.5.2 Les débuts de la DFT	18
II-1-5-3.La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	18
II-2-1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	18
II-2-2. Les équations de Kohn- Sham	19
II.2-3. La fonctionnelle d'échange-corrélation	20
II-2-4. L'approximation de la densité locale LDA	21
II-2-5.L'approximation du gradient généralisé GGA.....	22
II-2-6. Résolution des équations de Kohn-Sham	23
II-3. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées.....	25
II-3-1. Introduction	25
II-3-2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	25
II-3-3. La méthode FP-LAPW	26
II.4. Wien2k.....	28
II-4-1. Description générale du code de calcul Wien2k	28
II-4-2. L'algorithme du Wien2k	29
Référence.....	32

Chapitre III

Résultats et discussion

III-1. Introduction.....	35
III-2. Détails de calcul	35
III-3. Les propriétés structurales	36
III-4. Les Propriétés électroniques	41
III-5. Les Propriétés optique.....	45
III-5-1. La fonction diélectrique.....	45
III-5-2. L'indice de réfraction	49
III-5-3. La réflectivité	52
III-5-4. Le coefficient d'absorption	53
III-5-5. L'énergie loss	55
Référence.....	57
Conclusion générale.....	59

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I-1 : Extrait de la classification périodique des éléments.

Tableau I- 2: Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K.

Chapitre III

Tableau III-1: Constante du réseau optimisée a (Å) et module de compressibilité B (GPa) calculée et sa dérivée pour l'alliage $Al_{1-x}B_xAs$.

Tableau III.2: l'énergie du gap (ev) de transition direct et indirect de l'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$ pour la concentration ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Tableau III.3: la fonction diélectrique et l'indice de réfraction calculés pour l'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I-1 : La structure zinc-blende.

Figure I- 2 : Première zone de Brillouin de la structure zinc-blende.

Chapitre II

Figure II.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Figure II.2 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

Figure II.3 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Figure. II.4 : La structure du programme Wien2K.

Chapitre III

Figure III-1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage $Al_{1-x}B_xAs$ en utilisant l'approximation WC-GGA avec la concentration ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Figure III-2 : variation du paramètre du réseau a (Å) en fonction de la composition x pour l'alliage $Al_{1-x}B_xAs$.

Figure III-3 : variation du module de compressibilité B (Gpa) en fonction de la composition x pour l'alliage $Al_{1-x}B_xAs$.

Figure III-4 : Structure de bandes de l'alliage $Al_{1-x}B_xAs$ en utilisant l'approximation (mBJ) avec la composition ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Figure III-5 : La variation des gaps énergétiques d'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$ en fonction de la composition x .

Figure III-6: Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé $AlAs$.

Figure III-7: Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{As}$.

Figure III-8 : Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Al}_{0.50}\text{B}_{0.50}\text{As}$.

Figure III-9 : Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{As}$.

Figure III-10: Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé BAs .

Figure III-11 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage ternaire $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{As}$ avec la concentration ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Figure III-12 : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour l'alliage ternaire $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$ avec la concentration ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Figure III-13 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour l'alliage ternaire $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$ avec la concentration ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Figure III-14 : L'énergie loss pour l'alliage ternaire $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$ avec la concentration ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Introduction générale:

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques. Les techniques de calcul et d'expérimentation mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes les plus complexes ainsi leur propriétés physique. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Cette simulation a été effectuée par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k qui est employé aujourd'hui dans le monde entier par plus de 500 groupes de chercheurs pour étudier les propriétés cristallines à l'échelle atomique (le site internet de ce progiciel est : www.wien2k.at). Elle est considérée parmi les méthodes les plus précises et la plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures expérimentales. Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons employé deux approximations :

L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les alliages sont des matériaux ayant une vaste utilisation dans l'industrie des nouvelles technologies, couvrant une gamme allant des alliages métalliques mis au point dans le but de contrôler les propriétés mécaniques et magnétiques de ces systèmes, aux cristaux semi-conducteurs mixtes où les propriétés électroniques sont ajustées par la teneur en un composant de l'alliage. L'évolution rapide qu'a connue la technologie optoélectronique ces dernières décennies impliquant une soif incessante de matériaux à propriétés optoélectroniques optimales, a poussé la communauté scientifique à explorer de nouvelles perspectives en développant de nouveaux composés semi-conducteurs mixtes du type $A_{1-x} B_x C$.

Durant ces dernières années, une attention particulière a été donnée aux composés à base de bore et ces alliages, lesquels ont une large gamme d'applications technologiques. Ces applications sont dues à leurs excellentes propriétés physiques, telles que les faibles iconicités, faibles longueurs de liaison, larges gaps énergétiques, conductivités thermiques élevées et importantes résistivités.

L'incorporation du bore dans les composés III-V peut ouvrir des voies pour l'ingénierie des gaps concernant les alliages III-V, plus précisément, les matériaux de grande longueur d'onde d'absorption des cellules solaires, les dispositifs d'émission et de détection de lumière cohérente peuvent enrichir les applications optoélectroniques III-V.

Dans ce travail, nous nous intéressons à la combinaison des composés AlAs, BAs ayant des propriétés structurales et électroniques différentes dans le but d'obtenir de nouveau matériau, $Al_{1-x}B_xAs$ (alliage ternaire à base de bore) avec des propriétés intermédiaires.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales électroniques et optiques du ternaires cubique $Al_{1-x}B_xAs$.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous exposons des généralités sur les composées binaires AlAs, BAs et le ternaire $Al_{1-x}B_xAs$.

Le second chapitre est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Et nous rappellerons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Dans le troisième chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus telles que les propriétés structurales (pas de réseau, le paramètre interne, le module de rigidité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure de bandes) et les propriétés optiques (constante diélectrique, réflectivité et l'indice de réfraction) de nos composés binaires AlAs, BAs et l'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$.par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature.

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

Chapitre I

Présentation des matériaux étudiés

I-1. Introduction :

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs. Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semi-conducteurs interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques.

Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semi-conducteurs III-V interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques.

En électronique rapide et en optoélectronique [1,2], les composés semi-conducteurs III-V sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes : mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). On citera pour exemple quelques composés binaires et ternaires AlAs, BAs, $Al_{1-x}B_xAs$. Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

Le borure est un composé chimique du bore avec un deuxième élément chimique électro-négativité plus faible. Les borures ont généralement une température de fusion élevée et ne présentent pas de caractère ionique.

La plupart des borures sont des composés avec des métaux et plusieurs font partie des céramiques non-oxydes. L'ajout de bore aux éléments métalliques permet souvent d'améliorer grandement leurs conductivités électrique et thermique, comme pour le titane et le zirconium.

I-2. Définition des semi-conducteurs III-V :

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22} \sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau). Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments (Si, Ge) mais aussi des composés III-V (GaAs, GaN) ou II-VI (ZnS, CdTe).

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la troisième (III) colonne et d'un élément de la cinquième (V) colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le Tableau I-1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

Les composés à base de bore sont des composés à large gap, particulièrement intéressants pour leurs applications dans le domaine des températures élevées, et pour la réalisation de composants en opto-électronique. La petite taille du cœur de l'atome de bore B et l'absence des électrons p expliquent leurs propriétés. Le bore a un pseudo potentiel profond et localisé comparé aux autres atomes de la même colonne du tableau périodique. Les calculs préalables de l'ionicité [3, 4,5], illustrent ces particularités.

III	IV	V
10.81^{5B} Bore	12.01^6C Carbone	14.01^7N Azote
26.98^{13Al} Aluminium	28.09^{14Si} Silicium	30.97^{15P} Phosphore
69.72^{31Ga} Gallium	72.59^{32Ge} Germanium	74.92^{33As} Arsenic
114.82^{49In} Indium	118.69^{50Sn} Etain	121.75^{51Sb} Antimoine

Tableau I-1 : Extrait de la classification périodique des éléments.

I-3. Les composés binaires, ternaires et quaternaires des S/C III-V :

I-3-1. Les composés binaires :

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes montre que les éléments les plus légers donnent des composés dont laquelle la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée.

I-3-1-1. Les Composés binaires AlAs, BAs :

a. Arséniure de Bore :

Les propriétés structurales de l'arséniure de bore (BAs) dans ses quatre phases: NaCl ou Rocksalt (B1), CsCl (Cesium Chloride) (B2), Zinc blende (B3) et β -Sn (B4), sont étudiées par Wentzcovitch et al [6]. Ses propriétés électroniques dans sa phase zinc blende (B3) sont aussi étudiées en détail [7]. La distribution de charge entre les deux atomes est presque homogène, ce qui produit la faible ionicité de BAs et qui illustre le degré de covalence de ce matériau. Par conséquent, le BAs est le matériau le plus covalent parmi les semi-conducteurs du groupe III-V (le facteur d'ionicité $f_i = 0.002$ [6]). La charge dans le BAs est décalée aussi du côté de l'atome d'arsenic As vers l'atome de bore B. L'arséniure de bore est un composé à un gap indirect ($\Gamma_v \rightarrow \Delta_{min}$), $E_g = 1.25\text{eV}$ [7] particulièrement intéressant pour ses applications en optique et dans le domaine des températures élevées.

b-Arséniure d'Aluminium :

Le composé AlAs est l'un des matériaux électroniques et optoélectroniques les plus importants en raison de son incorporation fréquente dans les hétéro-structures à base de GaAs [8, 9,10].

Le composé AlAs subit une transition structurale à la structure NaCl (B1, groupe spatial $Fm3m$) ou de type NiAs (B8, groupe spatial $P63mmc$) par application d'une pression [5]. L'arséniure d'aluminium (AlAs) est un composé chimique d'aluminium et d'arsenic. C'est un matériau semi-conducteur avec presque la même constante de réseau que GaAs et AlGaAs et

une bande interdite plus large que GaAs. et dans Le Tableau I- 2 résume quelques paramètres pour AlAs, BAs de la famille III-V.

Du point de vue cristallographique et dans les conditions normales, les composés AlAs, BAs se cristallisent dans la structure zinc-blende (B3, groupe spatial $F 43m$).

Composé III-V	E_g (eV)	m^*/m^0	μ (cm ² /VS)	a (Å°)
BN	7.5	-	-	3.6150
AlP	2.45	-	-	5.4510
AlAs	2.16	-	-	5.6605
AlSb	1.58	0.12	200	6.1355
BP	2.0	-	-	4.5380
BAs		-	-	4,777
GaN	3.36	0.19	380	a = 3.189 b =5.185
GaP	2.26	0.82	110	5.4512
GaAs	1.42	0.067	8500	5.6533
GaSb	0.72	0.042	5000	6.0959
InP	1.35	0.077	4600	5.8686
InAs	0.36	0.023	33000	6.0584
InSb	0.17	0.0145	8000	6.4797

Tableau I- 2: Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K

E_g : énergie de gap ;

m^* : masse effective des électrons;

μ : Masse réduite des deux atomes ;

a_0 : paramètre de maille du cristal.

I-3-2. Les composés ternaires et quaternaires :

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante :

Ternaires: S'il y a substitution de 2 atomes sur l'un des sous réseaux, soit $A_x A'_{(1-x)}$ Exemple: $Al_{1-x} B_x As$ lorsque la composition exacte compte peu, on écrit tout AlBAs.

Quaternaires 1+3 : S'il y a substitution de 3 atomes sur des sous réseaux soit : $A_x A'_y A''_{(1-x-y)}$ Exemple $B_x Al_y Ga_{(1-x-y)} As$.

Quaternaires 2+2 : S'il y a substitution de 2 atomes sur chacun des deux sous réseaux, soit $B_x Al_{(1-x)} Ga_y As_{(1-y)}$.

La plupart des solutions solides ainsi réalisées sont complètes, la loi de Végard (relation linéaire entre le paramètre de réseau et la composition) est approximativement suivie, et on observe une évolution progressive et régulière des propriétés (dont la bande interdite et les paramètres cristallins) en fonction du taux de substitution.

I-4. Structure cristalline :

La plupart des matériaux III-V se cristallisent dans la structure sphalérite dite "zinc-blende". Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (Si, Ge,.....etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubique à faces centrées, l'un d'éléments III, l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale (voir Figure 1). La maille élémentaire comporte deux atomes, le premier (Al) à l'origine et l'autre (As) à $(a/4, a/4, a/4)$, où a représente le paramètre de maille du matériau.

Du fait que les deux sous-réseaux cubiques à faces centrées sont décalés, le cristal n'est pas Centro-symétrique [11]. Il en découle des propriétés physiques différentes suivant les directions cristallographiques considérées. Et donc, les liaisons atomiques dans les matériaux III-V ne sont pas simplement covalentes comme dans le cas du silicium, elles reposent sur le

transfert d'électrons des atomes du groupe V (As) à ceux du groupe III (Al). Dans un cristal composé de l'arséniure d'aluminium, chaque atome d'arsenic est entouré de quatre atomes d'aluminium, et chaque atome d'aluminium est entouré de quatre atomes d'arsenic. Il se produit alors un échange d'électrons, le cristal se construit avec les ions Al^- et As^+ , qui ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires) qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier.

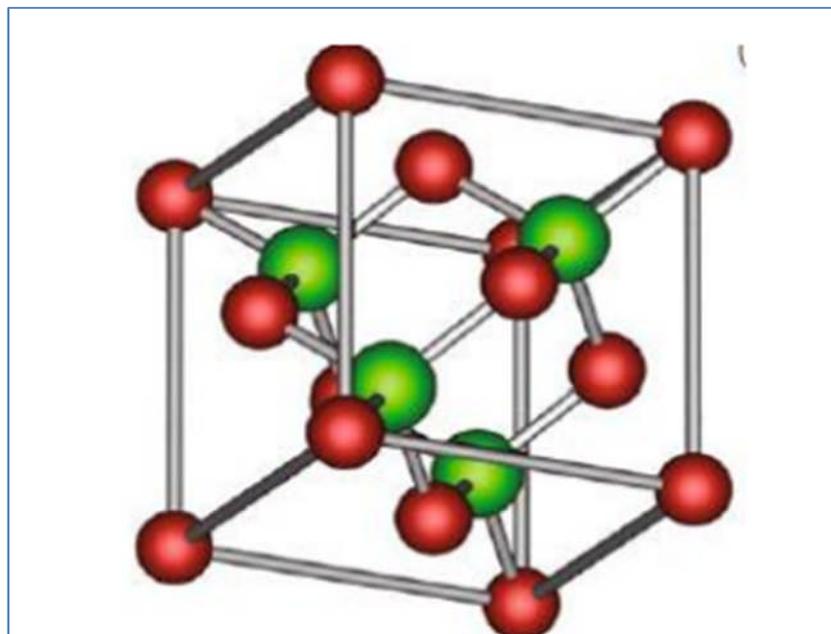


Figure I-1 : La structure zinc-blende.

I-5. Réseau réciproque:

I-5-1. Première zone de Brillouin :

L'énoncé le plus important de la condition de diffraction pour la physique de l'état solide fut donné par Brillouin; c'est la seule construction utilisée dans la théorie des bandes d'énergie pour les électrons d'un cristal et dans l'expression des excitations élémentaires des cristaux. Une zone de Brillouin est par définition la maille de Wigner Seitz du réseau réciproque.

Le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine est appelée première zone de Brillouin.

L'étude des propriétés des composés AlAs et BAs se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure zinc-blende. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (Figure I-2). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes d'importance particulière, on les appelle les points et les lignes de haute symétrie et qui peuvent être décrits à partir de la théorie des groupes.

I-5-1-1. Les points de haute symétrie :

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $K_{\Gamma} = (0, 0, 0)$.

X: ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$k_x = \frac{2\pi}{a}(\mp 1, 0, 0)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a}(0, \mp 1, 0)$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a}(0, 0, \mp 1)$$

L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$k_l = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1)$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.

Les coordonnées sont :

$$k_w = \frac{2\pi}{a}(0, 1/2, 1)$$

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées :

$$k_z = \frac{2\pi}{a}(1, 1/2, 1).$$

I-5-1-2. Les lignes de haute symétrie :

Δ : cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X.

Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : cette ligne est la direction $\langle 111 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

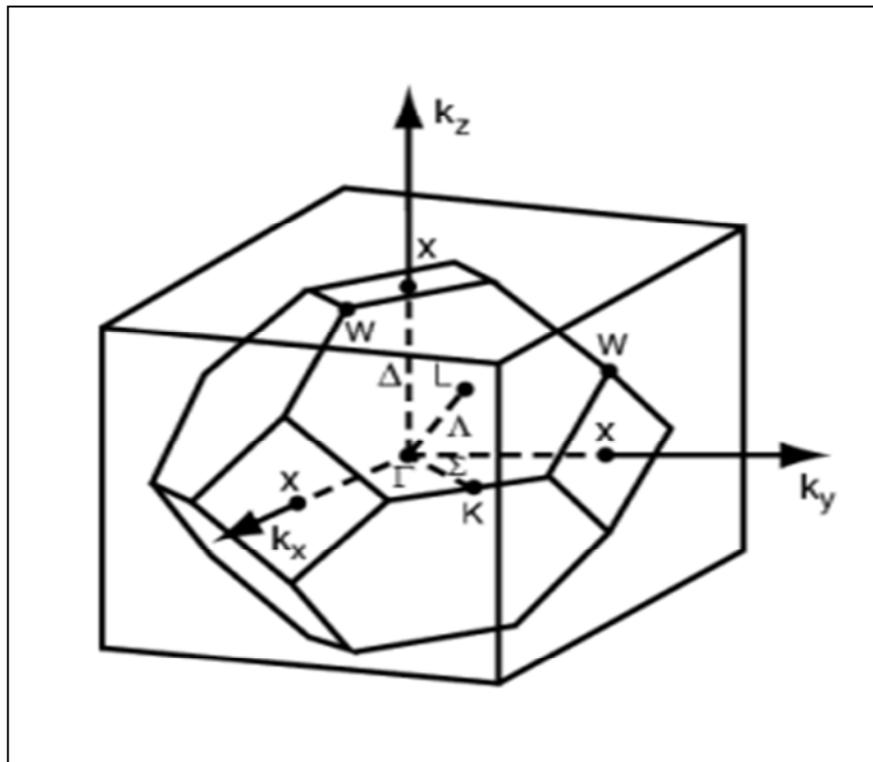


Figure I- 2 : Première zone de Brillouin de la structure zinc-blende.

Référence :

- [1] A. Garcia and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 47, (1993) 4215.
- [2] A. Zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J.P. Dufour and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (b) 185, (1994) 163.
- [3] W. A. Harrison and S.Ciraci, Phys. Rev. B 10, (1974) 1516.
- [4] S. P .Kowaslczyk, L. Ley, F. R. Mc Feely and D. A. Shirley, J. Chem 61, (1974) 2850.
- [5] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, (1962) 2093.
- [6]. R. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B. 34, 1071 (1986)
- [7]. R. Wentzcovitch, M. L. Cohen and Pui K. Lam, Phys. Rev. B. 36, 6058 (1987)
- [8] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [9] W. A. Harrison, Phys. Rev. B 10, (1974) 767.
- [10] P. J. Stiles, Sol. Stat. Com. 11, (1972) 1063.
- [11] Peter Y.YU, Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).

Chapitre II

La théorie

De la DFT et méthodes de

calculs

II-1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité:

II-1-1.Introduction:

En physique du solide, nous commençons le plus souvent par un cristal idéal que nous étudions à l'échelle atomique et à la température zéro. La cellule unitaire peut contenir plusieurs atomes (à certaines positions) qui se répètent avec des conditions aux limites périodiques.

La mécanique quantique régit la structure électronique responsable des propriétés telles que la stabilité relative, le comportement chimique de la liaison, la relaxation des atomes, les transitions de phase, le comportement électrique, mécanique, optique ou magnétique, etc.

Les calculs correspondants au premier principe sont principalement menés dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui se traduit par une série d'équations d'un-électron, dites équations de Kohn-Sham (KS).

Dans ce chapitre nous essayons de discuter les fondements de la DFT. Alors les principes de base de cette méthode sont détaillés, nous verrons également la partie d'échange et de corrélation de cette fonctionnelle.

II-1-2. L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires), la physique des plasmas, l'astrophysique, la microscopie électronique, la neutronique, la chimie ou encore la biologie, ...

D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique.

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{II.1}$$

Où :

E : est l'énergie totale du système.

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre).

\hat{H} : Son hamiltonien.

II-1-3. Expression de l'Hamiltonien :

Dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

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

\hat{T}_n : Energie cinétique du noyau.

\hat{T}_e : Energie cinétique des électrons.

\hat{U}_{nn} : Interaction coulombienne entre noyaux.

\hat{U}_{ee} : Interaction coulombienne entre électrons.

\hat{U}_{ne} : Interaction coulombienne entre noyaux et électrons.

L'équation (II.1), équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec \hat{H} s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , leurs fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

1- L'approximation de Born-Oppenheimer.

2- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT).

II-1-4.Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born Oppenheimer [1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

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

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi(R, r) = \psi_n(R)\psi_e(r) \quad (\text{II.4})$$

Où :

ψ_n : est la fonction d'onde nucléaire.

ψ_e : est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont celles de Hartree [2] et Hartree-Fock [3] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II-1-5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

II-1-5-1.Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour "Density Functional Theory", fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [4], Kohn et Sham [5].

La contribution de Walter Kohn par la théorie de la fonctionnelle de la densité à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique dans des codes de calculs numériques dits ab-initio pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental.

Le but de ce chapitre est d'introduire le plus simplement possible une méthode de calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La théorie de fonctionnelle de la densité due à Hohenberg et Kohn 1964 [6] est améliorée en 1965 par Kohn et Sham [7], son but principal est la modélisation de l'interaction électron-électron, elle décrit le comportement des électrons fortement liés en présence du champ électrostatique des ions. Ainsi l'électron se trouve plongé dans un potentiel effectif non local.

Dans la DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du coulomb due aux interactions électronique entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et corrélation due aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie totale des électrons est considérée comme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (LDA) [8,9]. Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de Hartree-Fock.

La DFT a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques.

Dans ce cas l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la LDA, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [10]. En réalité, l'application de l'approche de Hartree-Fock et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont une dimension plus grande que la distance interatomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de Hartree-Fock, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (MO), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance interatomique. Mais si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance interatomique, L'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la LDA [11, 12,13], ont montré que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés des métaux, des composés de métaux de transition, des moléculaires.

II.1.5.2 Les débuts de la DFT :

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux Thomas [14], et Fermi [15].

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en leitmotive depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théories de Kohn et Sham [16].

Notons qu'il est attractive d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales ou à la limite de six coordonnées si l'on considère deux population de spin (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques.

II-1-5-3. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [2,3].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas [17] et Fermi [18] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II-2-1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [19].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.5})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cette hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.6})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.7})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les particules ;

et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II.8})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $[\rho(\vec{r})]$.

II-2-2. Les équations de Kohn- Sham :

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques ψ_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 [20]:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Où

$\psi_i(\vec{r})$: 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 :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.10})$$

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 :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.11})$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.12})$$

Donc les équations Kohn-Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{H}\psi_i(\vec{r}^i) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}^i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}^i) \quad (\text{II.13})$$

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

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) \int \frac{1}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} (\rho \vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

Les orbitales de K-S peuvent être décrites par l'expression suivante

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: sont 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 \mathbf{H} et de chevauchement \mathbf{S} sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = \mathbf{0} \quad (\text{II.16})$$

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.

II-2-3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui

résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{r-r'}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II-2-4. L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) :

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que donc, localement, l'énergie d'échange-corrélation $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ d'un électron à une position \vec{r} dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point \vec{r} .

Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement proposée originellement par Kohn et Sham dans leur article en 1965 [21], est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r \quad (\text{II.17})$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c.-à-d. un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité (\vec{r}) .

Trouver la fonction $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de cette fonctionnelle. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par Ceperley et Alder [22]. D'autres travaux tels de Perdew-Zunger [23] ou Ortiz-Ballone [24] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

L'approximation LDA ignore complètement les corrections d'échange-corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène. Cependant, la LDA est notamment efficace et son application aux atomes et molécules se justifie par le succès de ces applications numériques.

II-2-5.L'approximation du gradient généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximation) :

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendant du gradient de la densité électronique. La GGA [25] dénote plusieurs façons d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle introduit une fonction générale des termes locaux et des termes dépendant du gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))) d^3r \quad (\text{II.18})$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r}))$ comme les formes de Becke [26], de Perdew et Wang [27] et la plus populaire, de Perdew, Burke et Enzerhoft [28]. Au final, la fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tends généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

II.2-6. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (II.9) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

Où

$\phi_j(\vec{r})$ Sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérentes illustrées par l'organigramme de la Figure II.1.

Nous commençons par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = \mathbf{0}$$

Où

\mathbf{H} représente la matrice hamiltonienne et \mathbf{S} la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.12).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

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

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

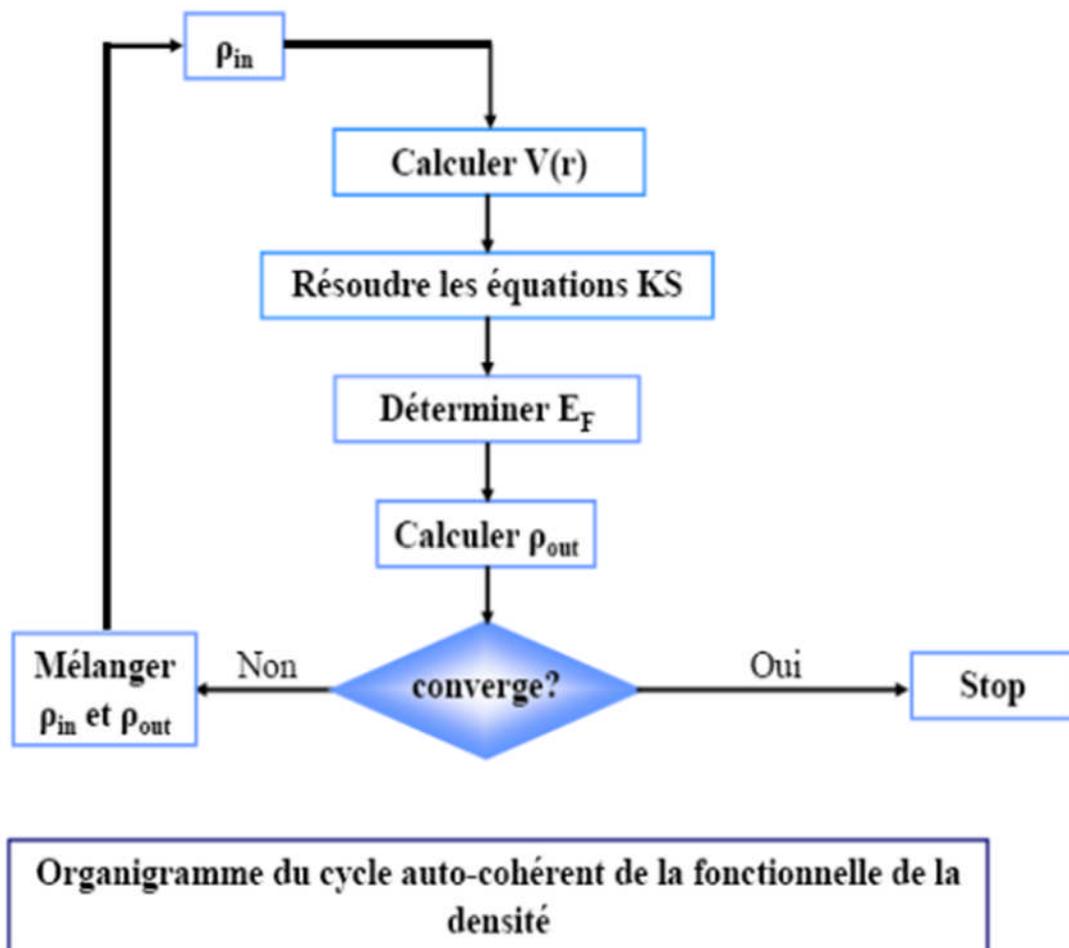


Figure II.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II-3. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées :

II-3-1.Introduction :

En 1937, Slater [29] a développé la méthode de l'onde plane augmentée (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [30]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans les Figure.II.2 et II.3. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r_s [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$], et assumé constant à l'extérieur [$U(\vec{r}) = U_0$]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

Avec $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [31, 32]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II-3-2.La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [29]. Il introduisait 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 :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .

Une région interstitielle restante.

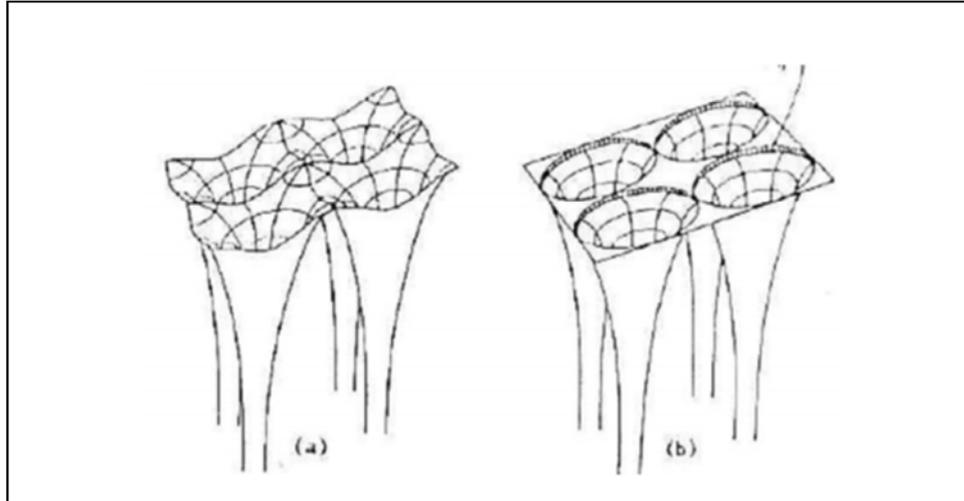


Figure II.2 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

II-3-3. La méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW, (1993)) [32], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Khon-Sham dans deux région arbitrairement définies de la maille élémentaire, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire R_{mt} (**mt = muffin tin**), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel $V(r)$ et la densité de charge $\rho(r)$ sont décrits par des séries de fonctions radiales et angulaires pour les régions I et d'ondes planes pour la région II (Figure.II.3).

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP= Full potentiel) qui ne se restreint pas à la composante sphérique comme dans la méthode ASA-LMTO [33].

Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau, ce qui permet le calcul des EFG et permettrait la détermination des déplacements isotropes en RMN par interaction de contact de Fermi. C'est la méthode la plus précise mais

elle est lourde en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Il faut donc utiliser une base relativement grande. Le programme utilisé dans ce travail est le programme Wien2k développé par Blaha et Schwars [34], basé sur la méthode FP-LAPW.

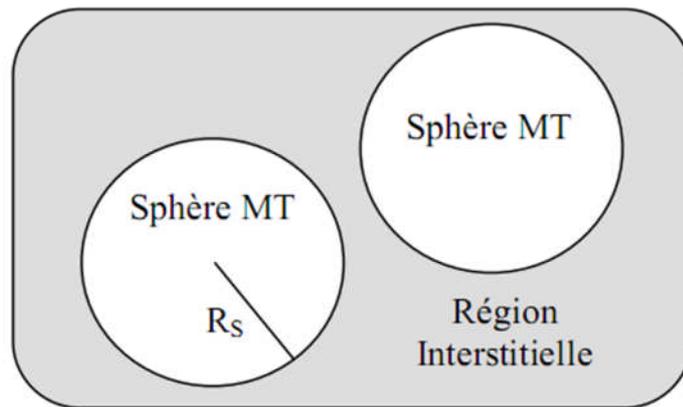


Figure II.3 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

II-4. Wien2k :

II-4-1. Description générale du code de calcul Wien2k :

Le code de calcul Wien a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par P Blaha., K Schwarz., P Sorintin. Et S. B Trickey. Dans Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 399 [P Blaha. et al 2001].

Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Nous avons utilisé la version Wien2k (année 2000) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multi-plateformes), et de convivialité (interface utilisateur) [P Blaha. et al2001]. Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- les bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi,
- la densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons \mathbf{X} ,
- l'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure,
- les gradients de champ électrique, les décalages isomériques, les champs hyperfins,
- la polarisation des spins (structures ferro-, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite,
- les spectres d'émission et d'absorption aux rayons \mathbf{X} ,
- les propriétés optiques.

II-4-2. L'algorithme du Wien2k :

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure III-4).

La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans cas.struct. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- ❖ **NN** : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure cas.struct (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé cas.outputnn.

- ❖ **SGROUP** : détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier cas.struct, et rend en sortie le fichier cas.struct-sgroup.

- ❖ **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier cas.struct (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.

- ❖ **LSTART** : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13, 14 (deux GGAs Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry

- ❖ [P Blaha. et al 2001].

- ❖ **KGEN** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.

❖ **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou ‘self-consistent’) par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-Programme LSTART.

L’initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu’à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne `run_lapw`, est constitué de cinq sous-programmes [P Blaha. et al 1999] :

✓ **LAPW0 (POTENTIEL)** : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d’échange et corrélation V_{xc} ; il utilise la densité d’électrons totale comme input. LAPW0 divise l’espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d’échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [Dohmen R. et al 2001].

✓ **LAPW1 (BANDES)** : est un sous-programme qui trouve l’Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier `cas.vector`) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul [P Blaha. et al 1999].

✓ **LAPW2 (RHO)** : utilise le fichier `cas.vector` ; il calcule l’énergie de Fermi, les expansions des densités d’électron de valence constituées des densités d’électrons à l’intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

✓ **LCORE** : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel [Blaha P. et al 2001].

✓ **MIXER** : est un sous-programme dans lequel les densités d’électron du cœur, des états de semi-cœur (l’essentiel de leur charge est confiné à l’intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutées pour produire la nouvelle densité totale [Blaha P. et al 2001] qui sera utilisée à l’itération suivante.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l’exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d’exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2 [Blaha P. et al 1999].

Le fichier cas.scf est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

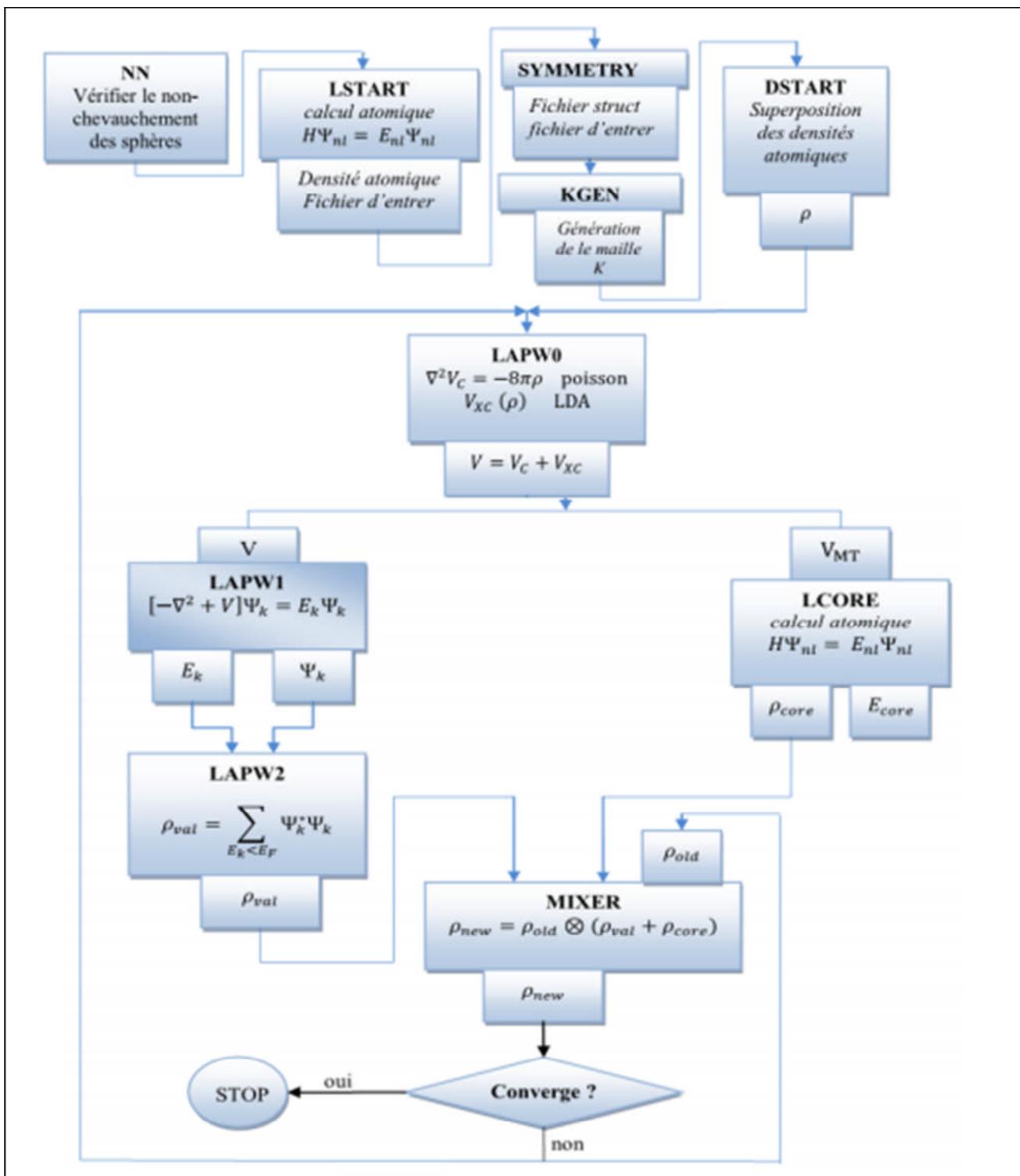


Figure. II.4 : La structure du programme Wien2K.

Référence :

- [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, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136: B, 864 (1964).
- [5] W. Kohn and L.J. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Phys. Rev. 140: A, 1133 (1965).
- [6] T.L. Loucks, "the Augmented Plane Wave Methode ", Benjamin, New York (1967).
- [7] E. Wimmer, H.Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Pyhs. Rev B 24, 864 (1981).
- [8] G. Ortiz, Phys. Rev. B45 (1992).
- [9] C. Bowen, G. Supiyama. And B. J. Alder, Phys. Rev. B50, 14838 (1994), S. Moyno, M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. 69 (1995).
- [10] G. Ortiz, Phys. Rev. B45 (1992).
- [11] E. I Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud.Int. J. Quantum Chem. S 29, 61 (1995).
- [12] V. Ozolin and M. Korling.Phys. Rev. B48, 18304 (1993).
- [13] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umringar; Phys. Rev. B10, 14947 (1994)
- [14] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [15] E. Fermi, Z. Phys. Rev. 53, (1951).
- [16] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 1133 (1965.)
- [17] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930) 376.
- [18] E. Fermi, Z. Phys., 48, (1928) 73.

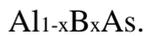
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864, (1964) 136.
- [20] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. B 23, (1980) 5048.
- [21] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [22] D. M. Ceperelyet B. J. Alder, Phys. Rev. Lett 45, 566 (1980).
- [23] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B. 23, p 5048 (1981).
- [24] G. Ortiz and P. Ballone, Phys. Rev. B. 50, p 1391 (1994).
- [25] W. Kohn Reviews of Modern Physics, Vol 71, No. 5, p 1253 (1999)
- [26] A. D. Becke, Phys. Rev. A. 38, p 3098 (1988).
- [27] Y. Wang, J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).
- [29] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [30] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [31] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, (1964) 35.
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001.ISBN 3-9501031-1-2.
- [33] H.L. Skriver, the LMTO method, Springer, Berlin (1984)
- [34] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, Comp. Phys. Commun. 59, 399 (1990).

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1.Introduction :

Récemment, les composés semi-conducteurs III-V de structure zinc-blende sont devenus un domaine technologique très attractif qui est dû à la possibilité de produire de nouveaux matériaux de propriétés électroniques ajustables. Parmi eux, le composé d'aluminium AlAs (arséniure d'aluminium), et le composé de bore BAs (arséniure de bore), et leur alliage



Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaire AlAs, BAs et de ternaire $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$, dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory). Les calculs ont été réalisés par le code Wien2k en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).

Notre étude a pour but de calculer par le code Wien2k les propriétés structurales, électroniques, et optiques de l'alliage ternaire $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$.

III-2.Détails de calcul :

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2], implémentée dans la version la plus récente du code Wien2k [3].

La fonctionnelle d'échange-corrélation a été décrite par la récente approximation du gradient généralisé (WC-GGA) développée par Wu-Cohen, (PBE-GGA) développée par Perdew-Burke-Ernzerhof et (PBEsol-GGA) développée par Perdew et al [4] pour prédire les propriétés structurales. Pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation WC-GGA, PBE-GGA et PBEsol-GGA nous avons également utilisé la nouvelle approximation développée par Tran et Blaha [5] notée mBJ (modified Becke-Johnson). Cette fonctionnelle est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux fonctionnelles les plus souvent utilisés tels que la LDA et la GGA. Dans la méthode FP-LAPW, la fonction d'onde, la densité de charge et le potentiel sont développés par des fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin) et par une base d'ondes planes dans la région interstitielle de la cellule unitaire. La valeur maximale de l pour le développement de

la fonction d'onde à l'intérieur des sphères a été limitée à $l_{max} = 10$. Le facteur de coupure d'onde plane $K_{max}R_{MT} = 7.0$ a été choisi pour le développement des fonctions d'ondes dans la région interstitielle (R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin dans la cellule unitaire) tandis que la densité de charge est développée en série de Fourier jusqu'à $G_{max}14(Ryd)^{1/2}$.

Les valeurs de R_{MT} pour Al, B, As ont été choisies égales à 1.80, 1.40, 2.10 (u.a.), respectivement. L'intégration de \mathbf{k} dans la zone de Brillouin est effectuée en utilisant l'approche de Monkhorst et Pack [6], conduisant à 100 k-points spéciaux pour les composés binaires et 60 k-points spéciaux pour les alliages dans la zone irréductible de Brillouin. Le paramètre $R_{MT} \cdot K_{max}$ et le nombre de points spéciaux ont été variés pour assurer la convergence de l'énergie totale.

Les configurations électroniques des éléments sont :

B($1s^2 2s^2$);

Al($1s^2 2s^2 2p^6$);

As($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$).

Les configurations des électrons de valence sont :

B($2p^1$), Al($3s^2 3p^1$), As($3d^{10} 4s^2 4p^3$).

III-3. Les propriétés structurales :

La première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre des composés binaires et leur alliage ternaire, à savoir le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B'). Pour cela, nous avons effectué un calcul auto-Cohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental.

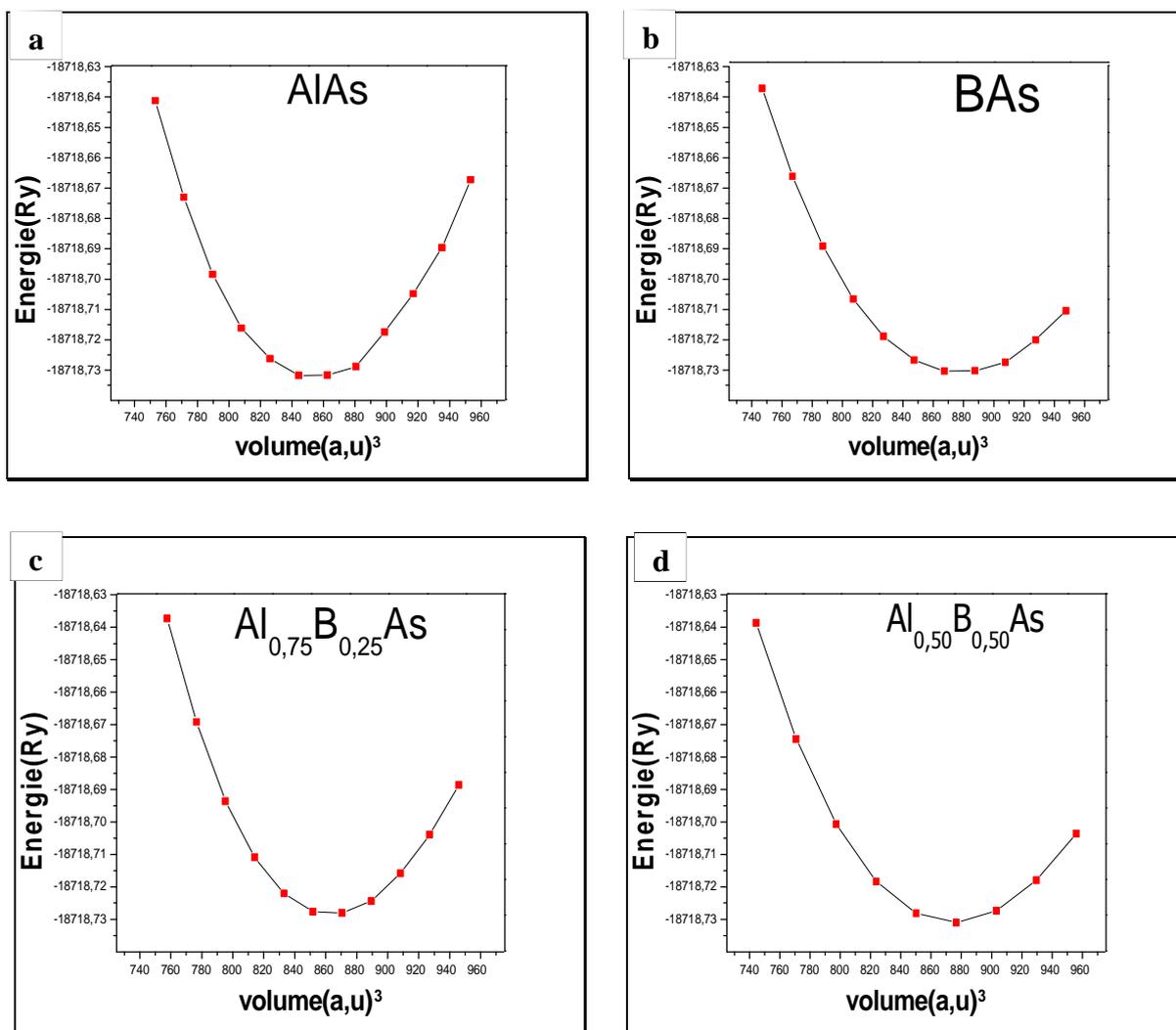
Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan donnée par [7]:

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \times \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right]$$

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

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages a été calculés pour différentes concentrations. Etant donné que les courbes obtenues sont similaires ont été présentées sur la Figure (III-1). tous les Coubes sont ajustés à l'aide de l'équation de birch-Murnaghan [8,9], afin de déterminer le paramètres du réseau à l'équilibre (a) et le module de compressibilité (B). les résultats obtenus sont illustrés dans le Tableau (III-1)et comparés à d'autres travaux expérimentaux et théoriques.



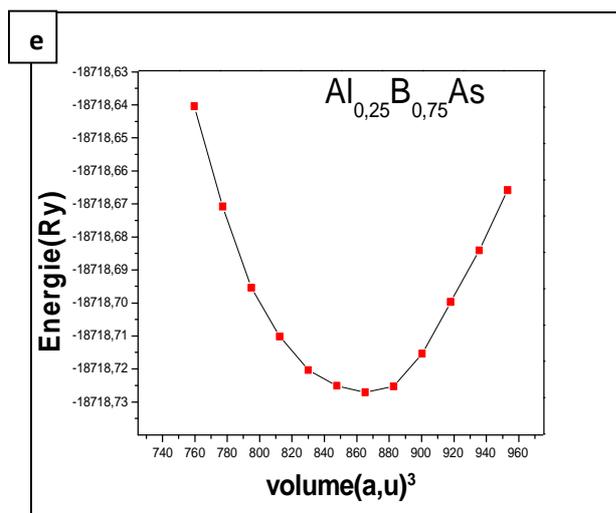


Figure III-1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage $Al_{1-x}B_xAs$ en utilisant l'approximation WC-GGA avec (a)x=0, (b)x= 1, (c)x=0.25, (d)x=0.50, (e)x=0.75.

Alliages $Al_{1-x}B_xAs$	Concentration X	Paramètre	Nos calculs			Autres Calcul	Expérience
			WC-GGA	PBE-GGA	PBEsol-GGA		
AlAs	0	a (Å)	5.6814	5.736	5.862	5.68 ^a , 5.73 ^b 72.25 ^a , 67.73 ^d 5.71 ^a	5.66 ^c 82 ^c , 78.1 ^d
		B(Gpa)	72.16	67.51	71.33		
		B'	4.8246	3.652	4.277		
Al _{0.75} B _{0.25} As	0.25	a (Å)	5.5148	5.5683	5.5130	5.51 ^a 79.28 ^a	-
		B(Gpa)	78.46	72.83	78.73		
		B'	4.2586	4.1589	4.6402		
Al _{0.50} B _{0.50} As	0.5	a (Å)	5.3167	5.3671	5.3152	5.31 ^a 89.70 ^a	-
		B(Gpa)	89.85	82.83	89.71		
		B'	4.2189	4.2922	4.3088		
Al _{0.25} B _{0.75} As	0.75	a (Å)	5.0732	5.1134	5.071	5.07 ^a 110.41 ^a	-
		B(Gpa)	110.08	99.86	108.72		
		B'	4.0821	4.0950	4.2499		
BAs	1	a (Å)	4.7839	4.8271	4.7811	4.77 ^c , 4.81 ^f 140.27 ^a	4.77 ^d 133 ^d , 137 ^g
		B(Gpa)	140.58	133.98	138.49		
		B'	4.0454	3.7424	3.7018		

^aRef [10], ^bRef [11], ^cRef [12], ^dRef [13], ^eRef [14], ^fRef [15], ^gRef [16]

Tableau III-1 : Constante du réseau optimisée a (Å) et module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée calculés pour l'alliage étudié.

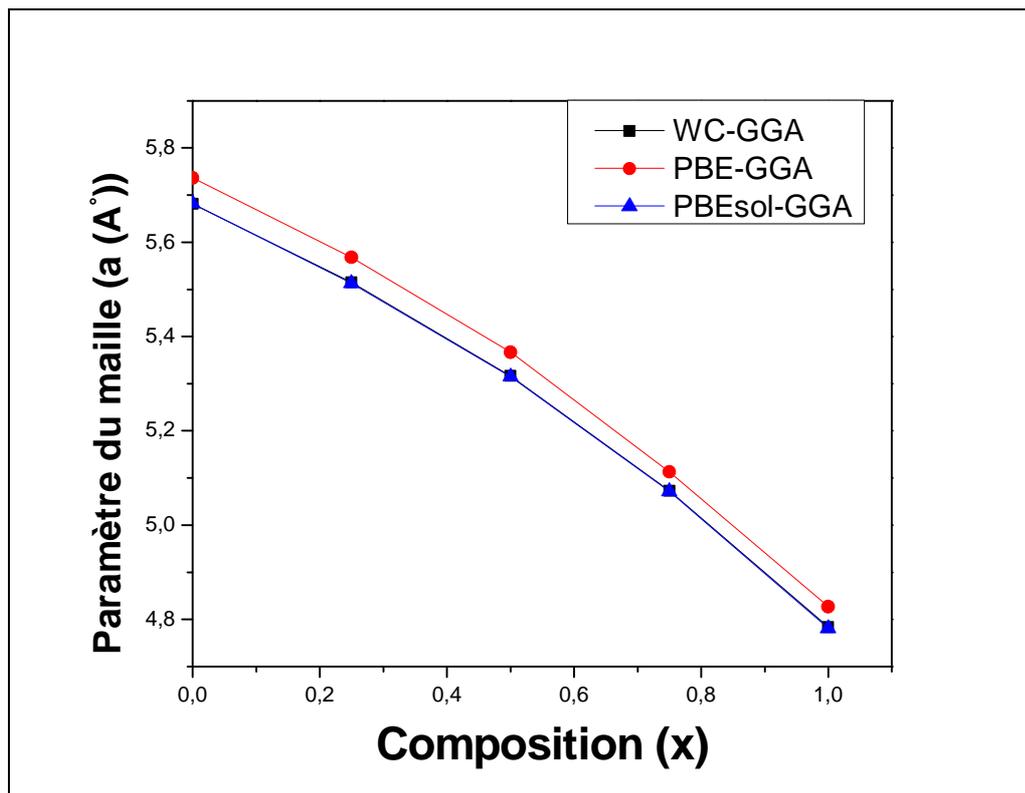


Figure III-2 : variation du paramètre du réseau a (Å) en fonction de la composition x pour l'alliage $Al_{1-x}B_xAs$.

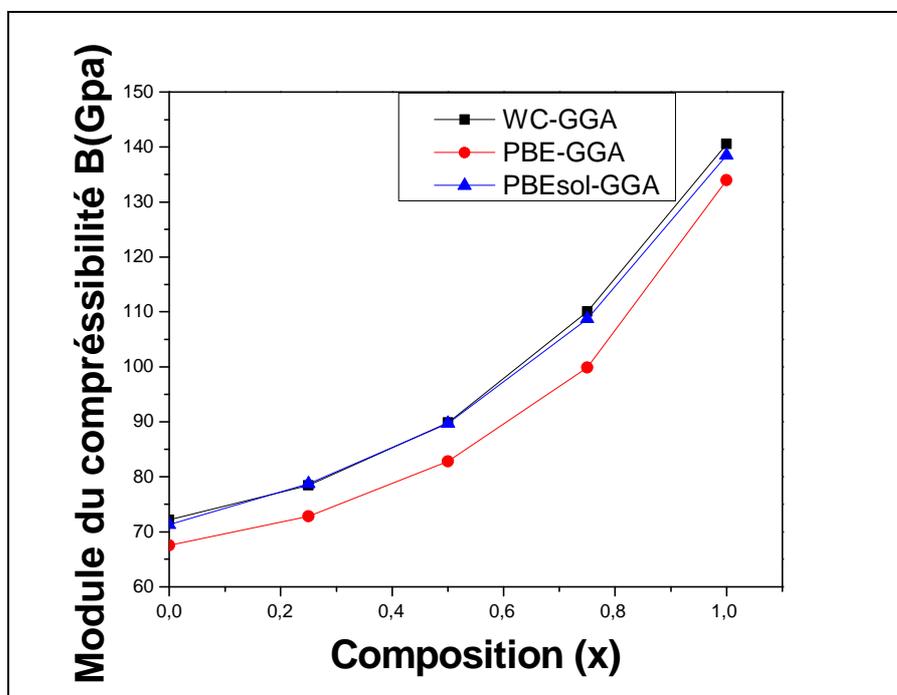


Figure III-3 : variation du module de compressibilité B (Gpa) en fonction de la composition x pour l'alliage $Al_{1-x}B_xAs$.

Les résultats obtenus pour les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre de réseau et le module de compressibilité et sa dérivé est rassemblé dans le Tableau (III-1). Nous avons ainsi inclus dans le tableau les résultats expérimentaux et les résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes théoriques pour faciliter la comparaison avec nos résultats.

En comparant nos résultats des paramètres de maille calculés par l'approximation (WC-GGA) avec les valeurs expérimentaux, pour les composés BAs, AlAs on constate une surestimation avec une différence d'ordre 0.01% et 0.02 % respectivement.

Le module de compressibilité adopte un comportement contraire au paramètre du réseau par rapport aux trois approximations PBEsol-GGA, PBE-GGA et WC-GGA ; il est sous-estimé. Les sous-estimations légère par rapport à l'expérience sont de l'ordre de 0.98%, 5.94% pour les composés AlAs et BAs respectivement, tandis que les sous estimations par rapport à ces même valeurs expérimentales pour ces même composés sont d'environ 5.95% ,7.58% respectivement pour WC-GGA.

On conclut que les valeurs des paramètres structuraux obtenus par l'approximation (WC-GGA) sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et avec les autres travaux théoriques.

Notons enfin que le paramètre du réseau croît avec la croissance du numéro atomique de l'atome X de la colonne V. Par contre le module de compressibilité adopte un comportement contraire, il diminue lorsque le numéro atomique de l'atome X de la colonne V augmente.

La variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration x des alliages considérés est représentée sur la Figure (III-2).la loi de Végard [17] indique que pour des solutions solides de substitution, le paramètre du réseau varie linéairement avec la composition atomique ; cette loi approchée et l'on peut en observer soit des déviations positives soit des déviations négatives par rapport à la linéarité .En effet pour un alliage

$AB_{1-x}C_x$ le paramètre du réseau s'écrit :

$$a(AB_{1-x}C_x) = xa_{AC} + (1-x)a_{AB}$$

Ou a_{AC} et a_{AB} sont les paramètres cristallins des composés binaires AC et AB respectivement .Cependant, la violation de cette loi a été observée pour des alliages semi-conducteurs expérimentalement [18] et théoriquement [19].

Pour les alliages $Al_{1-x}B_xAs$ la constante du réseau varie linéairement avec la composition et donc obéit à la loi de Végard. Nos résultats montrent une déviation négligeable par rapport à la loi de Végard avec des paramètres de bowing (écart à la linéarité) égaux à -0.8975, -0.9098, et -0.9011(Å) pour les méthodes WC-GGA, PBE-GGA et PBEsol-GGA respectivement.

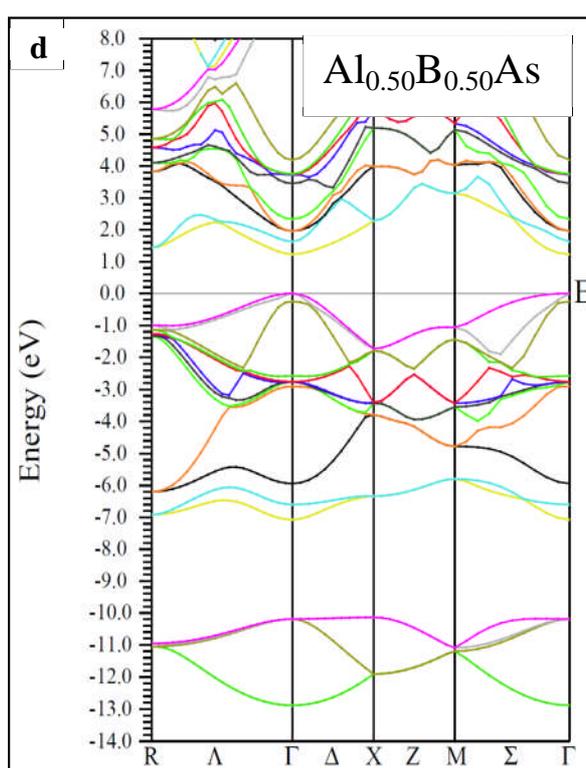
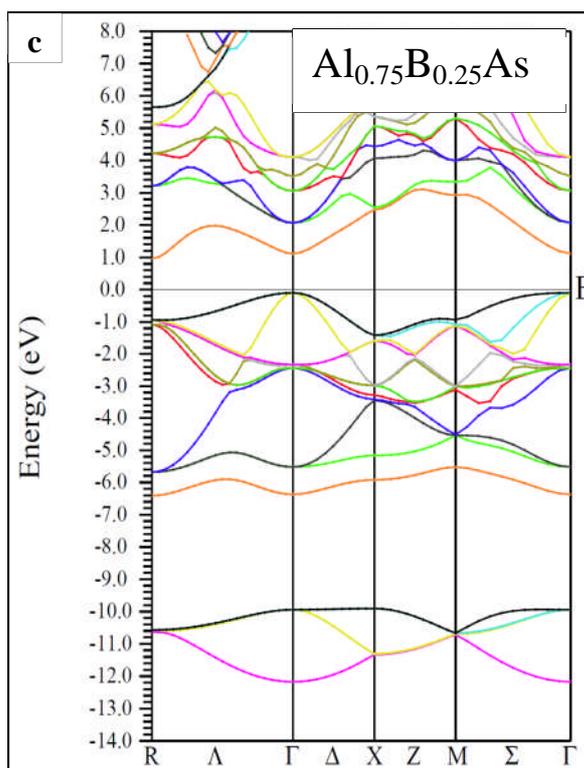
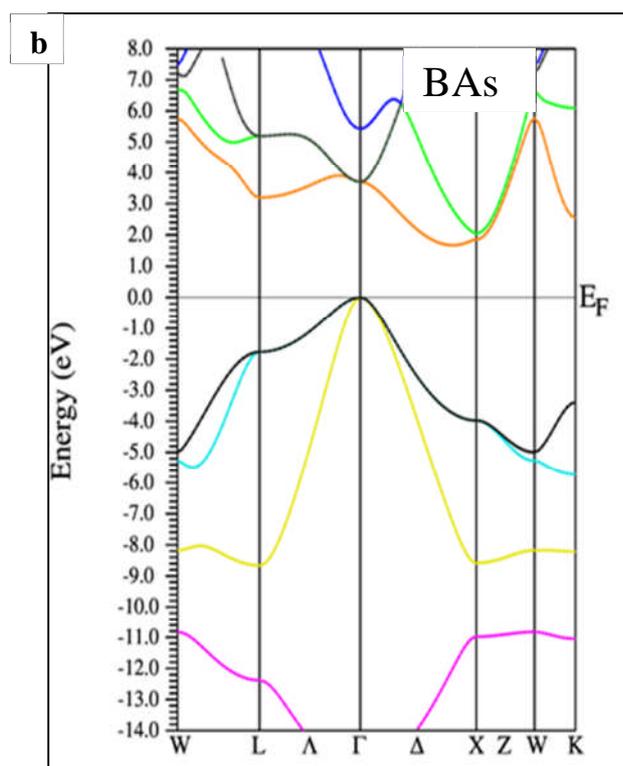
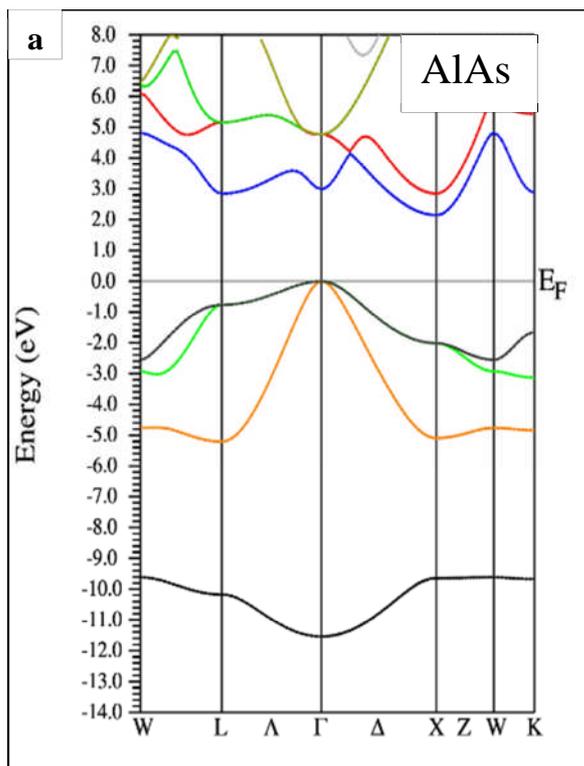
La Figure (III-3) montre la variation du module de compressibilité en fonction de la composition x . cette variation est comparée à la loi de dépendance linéaire de la concentration LCD, (Linear Concentration Dependence).

Nous avons observé une grande déviation de la variation du module de compressibilité en fonction de la concentration par rapport à la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD), un facteur de 'bowing' égal à 68.41Gpa, 66.462 Gpa et 67.1567 Gpa, a été trouvé pour l'alliage $Al_{1-x}B_xAs$ pour les méthodes WC-GGA, PBE-GGA et PBEsol-GGA respectivement. Cette déviation est attribuée à l'écart des valeurs des modules de compressibilité des composés binaires constituant l'alliage. Une comparaison plus précise du comportement de l'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$ montre qu'une diminution de la constante du réseau est accompagnée d'une augmentation du module de compressibilité pour notre alliage.

III-4. Les Propriétés électroniques :

Dans cette partie, nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques d'alliage ternaire $B_xAl_{1-x}As$ en considérant les paramètres du réseau optimisés. Les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique.

Afin d'améliorer les valeurs des gaps, en plus de l'approximation PBE-GGA, l'approximation mBJ [20] a été également utilisée. Cette dernière est utilisée pour améliorer les résultats des gaps énergétiques, pour être comparables à l'expérience. Les paramètres du réseau utilisés dans les calculs sont ceux optimisés par le calcul auto cohérent réalisé précédemment.



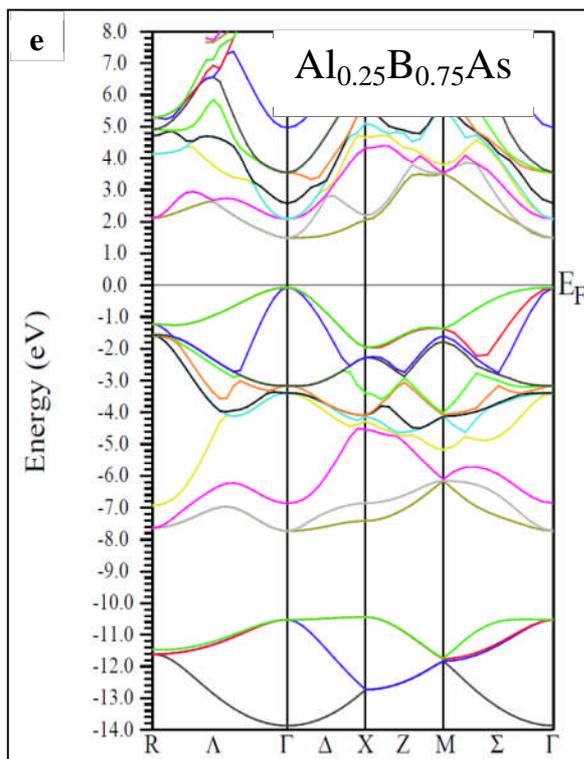


Figure III-4 : Structure de bandes de l'alliage $Al_{1-x}B_xAs$ en utilisant l'approximation (mBJ) avec (a)x=0, (b)x=1, (c)x=0.25, (d)x=0.50, (e)x=0.75.

Alliages $Al_{1-x}B_xAs$	Concentration X	Transition	Nos calculs Energie du gap (ev)			Autres Calcul	Expérience
			WC-GGA	PBE-GGA	mBJ		
AlAs	0	$\Gamma - \Gamma$ $\Gamma - X$	1.85613 1.34447	1.76411 1.50486	2.98601 2.14494	2.161 ^a , 1.43 ^b , 1.39 ^d	2.24 ^c ,
$Al_{0.75}B_{0.25}As$	0.25	$\Gamma - \Gamma$ $\Gamma - X$	0.73696 2.06885	0.76009 2.10560	1.37633 2.73685	1.232 ^a , 0.711 ^a	
$Al_{0.50}B_{0.50}As$	0.5	$\Gamma - \Gamma$ $\Gamma - X$	0.80896 1.79835	0.86199 1.83660	1.46307 2.51896	1.257 ^a	1.21 ^e
$Al_{0.25}B_{0.75}As$	0.75	$\Gamma - \Gamma$ $\Gamma - X$	1.18036 1.69971	1.19135 1.69479	1.68117 2.25043	1.584 ^a	
BAs	1	$\Gamma - \Gamma$ $\Gamma - X$	3.25432 1.33084	3.24568 1.47173	3.69503 1.85662	3.25 ^f 1.713 ^a	3.27 ^a

^aRef [10], ^bRef[21], ^cRef[22], ^dRef [23], ^eRef [24], ^fRef [19]

Tableau III-2: l'énergie du gap (ev) de transition direct et indirect de l'alliage ternaire

$Al_{1-x}B_xAs$ pour la concentration (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1).

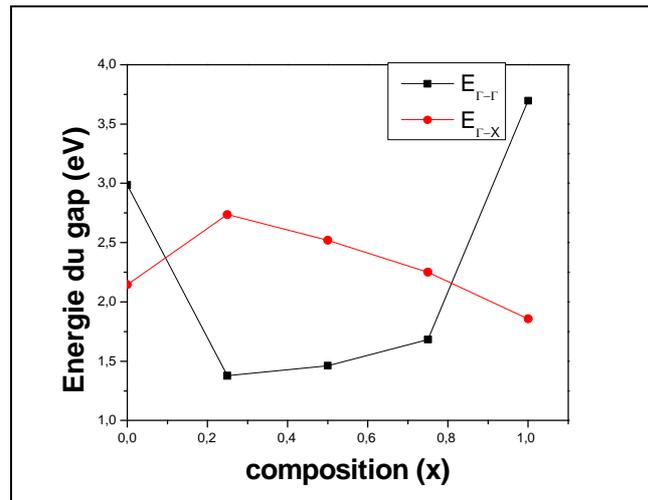


Figure III-5 : La variation des gaps énergétiques d'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$ en fonction de la composition x .

Nous remarquons que l'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$ pour la concentration ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) ont le maximum de la bande de valence et le minimum de bande de conduction situés au même point Γ c'est-à-dire un gap direct, et le ternaire $Al_{1-x}B_xAs$ pour la concentration ($x=0,1$) le maximum de la bande de valence et la minimum de bande de conduction ont situés au différent point Γ et X c'est-à-dire un gap indirect. Les valeurs d'énergie du gap sont affichées dans (Tableau III-2) et sont comparées avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

Les gaps énergétiques indirect obtenus par mBJ sont $E_{\Gamma-X} = 2.14494\text{eV}$, 1.85662eV pour $AlAs$ et BAs respectivement et $E_{\Gamma-\Gamma} = 1.46307\text{eV}$ pour $Al_{0.50}B_{0.50}As$ sont sure-estimées d'environ 0.74% , 0.42% pour $AlAs$, BAs et 0.25% pour $Al_{0.50}B_{0.50}$ par rapport à l'expérimental.

Pour mieux visualiser le comportement des gaps avec la concentration d'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$ nous avons tracé la variation du gap énergétique en fonction de la concentration x dans la Figure III-5. Cet alliage adopte le comportement inverse pour les deux gaps énergétiques direct et indirect, on constate que les valeurs des gaps direct diminuent

Jusqu'à la concentration ($x = 0,25$ à $0,75$), et à partir de cette valeur le gap commence à augmenter de nouveau avec la croissance de x . Pour le gap indirect, on observe l'inverse comportement mais la augmentation se produit jusqu'à ($x = 0,25$). Et à partir de cette valeur le gap commence à diminuer de nouveau.

On trouve l'intersection de les deux graphes dans les deux points ($x=0.092, 0.8091$) avec une énergie du gap égal a 2.3688eV , 2.1622eV respectivement, quand les gaps énergétiques sont varient le gap direct \Rightarrow gap indirect, et le gap indirect \Rightarrow le gap direct

III-5. Les Propriétés optique :

III-5-1. La fonction diélectrique :

Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition. La réponse des électrons d'un solide à un champ électrique peut être décrite macroscopiquement par la constante diélectrique complexe (\vec{k}, ω) qui relie le vecteur de champ électrique \vec{E} à l'induction dans le solide \vec{D} [25].

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega)\vec{E}(\vec{k}, \omega)$$

ε peut être considérée comme une grandeur locale qui dépend seulement de ω , car dans le domaine optique \vec{k} est petit.

Dans le cas d'un champ dynamique, la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est une fonction complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

Ceci n'est strictement valable que pour les composés isotropes. C'est le cas des matériaux étudiés car ils se cristallisent dans un système cubique. La partie imaginaire ε_2 traduit

l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu. La formulation détaillée pour la détermination de la fonction diélectrique linéaire (tenseur) $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Avec la méthode FP-LAPW [26,27] Pour la structure cubique, les composants principaux de $\varepsilon_2(\omega)$ sont égaux, c.-à-d. $\varepsilon_2^{XX}(\omega) = \varepsilon_2^{YY}(\omega) = \varepsilon_2^{ZZ}(\omega)$. Ce composant est $\varepsilon_2(\omega)$. La partie imaginaire de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence a été calculée directement à partir du calcul de la structure électronique à travers la densité des états joints et des éléments du moment de la matrice entre les états propres Occupé inoccupés:

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

Où les $\langle i|M|j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initiaux et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi de l' $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron d' $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) = P_{VC}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac :

$$\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

La partie réelle de la fonction diélectrique peut être extraite à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers-Kroning:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega'$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy. La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calcul des constantes optiques.

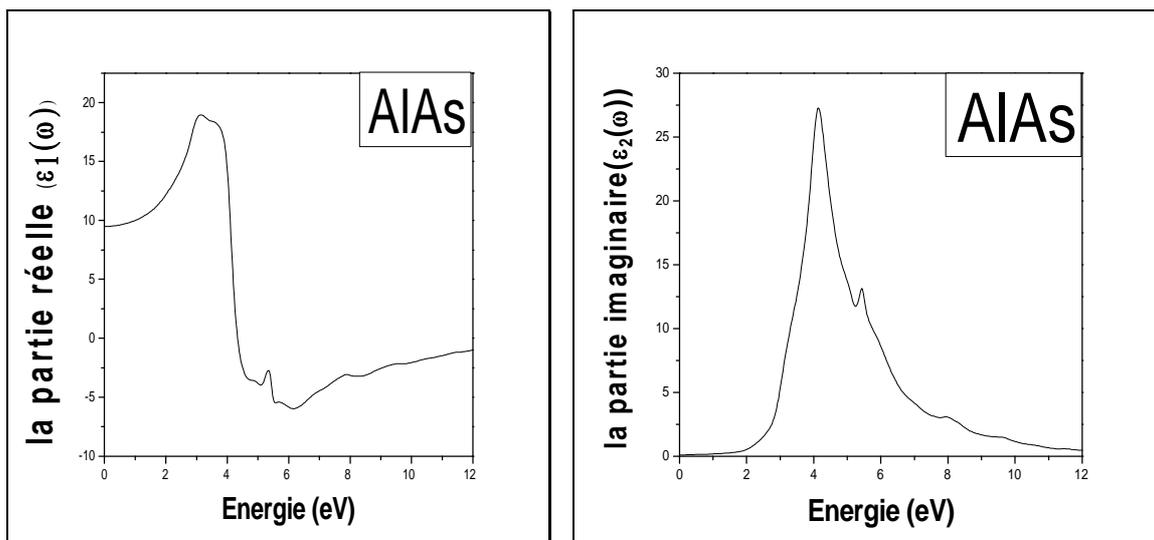


Figure III-6: Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé AIAs.

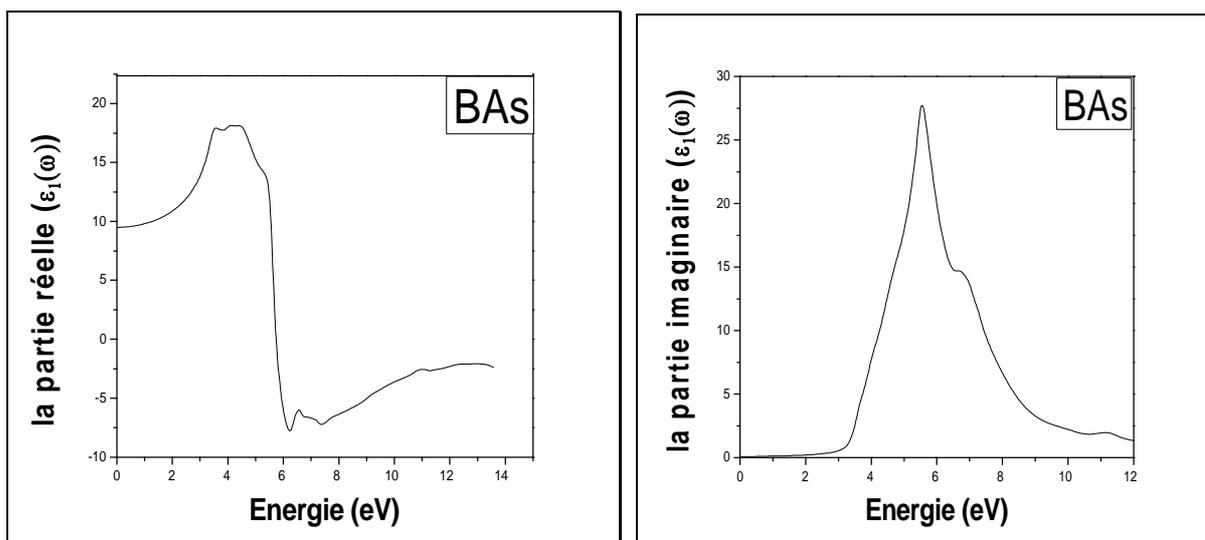


Figure III-7: Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé BAs.

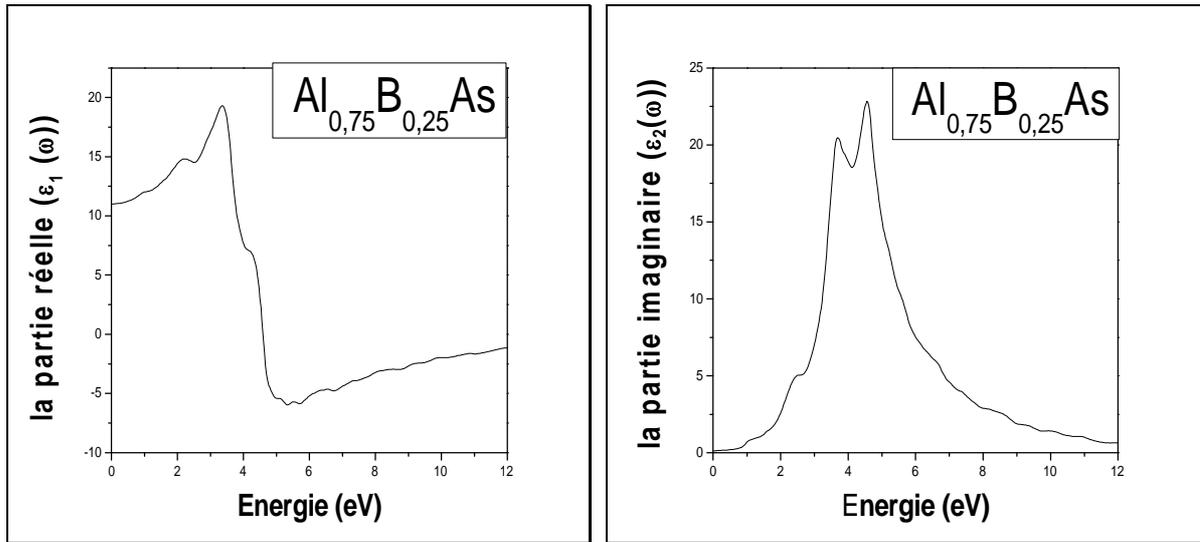


Figure III-8: Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{As}$.

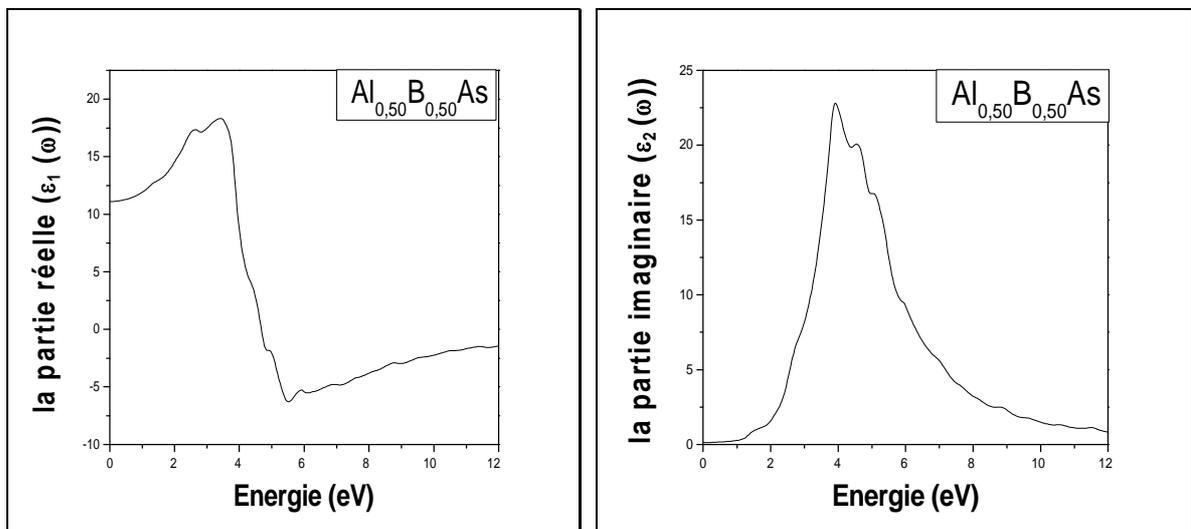


Figure III-9 : Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $\text{Al}_{0.50}\text{B}_{0.50}\text{As}$.

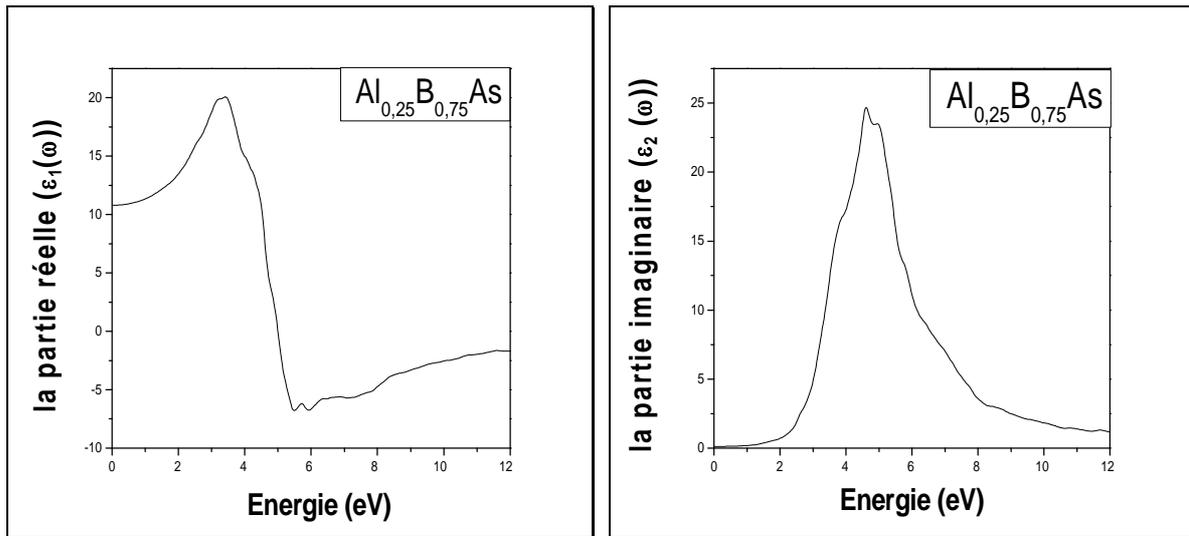


Figure III-10 : Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $Al_{0,25}B_{0,75}As$.

A partir de ces courbes nous avons déterminé les valeurs statiques de la fonction diélectriques réelle $\epsilon_1(0)$ et imaginaire $\epsilon_2(0)$ et sont regroupées dans le Tableau III-3.

III-5-2. L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction n est un paramètre physique important dans l'interaction atomique D'où la fonction :

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

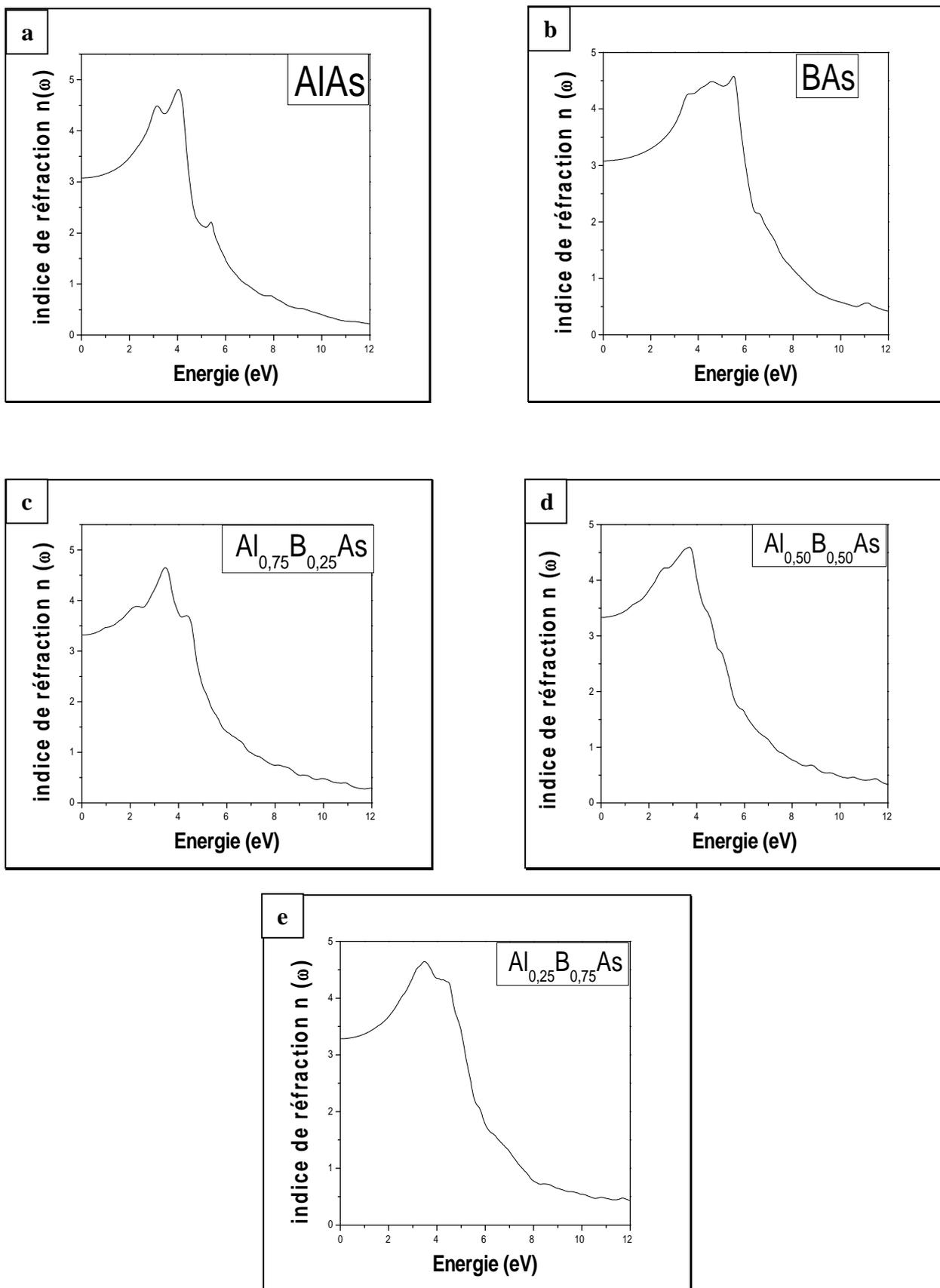


Figure III-11 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage ternaire $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{As}$ avec (a) $x=0$, (b) $x=1$, (c) $x=0.25$, (d) $x=0.50$, (e) $x=0.75$.

D'après nos calculs nous remarquons presque que les spectres ont la même allure.

Nous avons calculé également les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ ($\omega = 0$) pour notre matériaux et sont reportées dans le Tableau III-3 :

Alliages $Al_{1-x}B_xAs$	Nos calculs WC-GGA	Autres calculs	Nos calculs WC-GGA	Autres calculs
	$\epsilon_1(0)$		$n(0)$	
AlAs	9.5983	7.5 ^a , 6.81 ^b	3.0745	2.73 ^a , 2.83 ^c
Al_{0.75}B_{0.25}As	11.0956	-	3.3150	-
Al_{0.50}B_{0.50}As	11.0956	-	3.3409	-
Al_{0.25}B_{0.75}As	10.7786	-	3.2838	-
BAs	9.5983	9.74 ^d	3.0792	3.12 ^d

^aRef [23], ^bRef [28], ^cRef [11], ^dRef [15]

Tableau III.3: la fonction diélectrique et l'indice de réfraction calculés pour l'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction de l'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$ est illustrée dans le Tableau III.3. A titre de comparaison, ce tableau contient également d'autres résultats théoriques. Les résultats obtenus par nos calculs en utilisent la méthode (WC-GGA) ; concordent avec d'autres théoriques. Concernant l'alliage ternaire (c.-à-d. aux concentrations $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

Les spectres de l'indice de réfraction des composés binaires et ternaires sont illustrés dans la figure (III-11). Le comportement de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie est non linéaire. et l'évolution de ces spectres montre que les valeurs de l'indice de réfraction des Composés BAs, AlAs atteignent une valeur maximale aux énergies 5.50 eV, 4.03eV respectivement. et pour les ternaires On voit clairement, que l'indice de réfraction prend les valeurs maximales aux énergies 3.48 eV et 3.70 eV, 3.57eV pour $Al_{0.75}B_{0.25}As$; $Al_{0.50}B_{0.50}As$, $Al_{0.25}B_{0.75}As$ Respectivement. Nous avons calculé également les valeurs statiques de l'indice de réfraction ($\omega=0$) pour les matériaux et sont reportées dans le Tableau (III-3).

III-5-3. La réflectivité :

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont liés à la réflexion sous incidence normal par la relation :

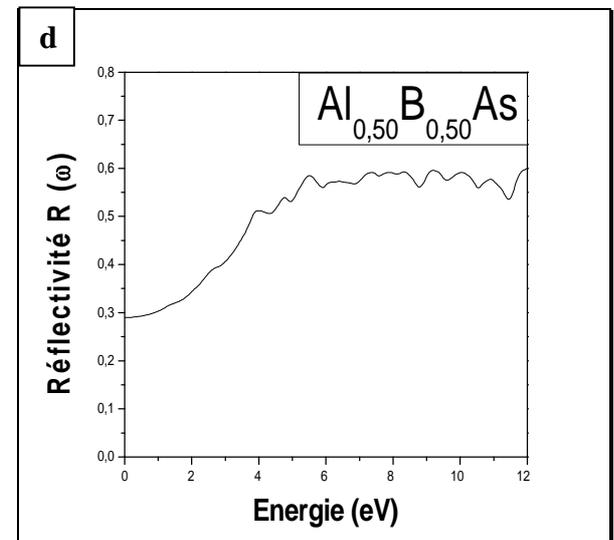
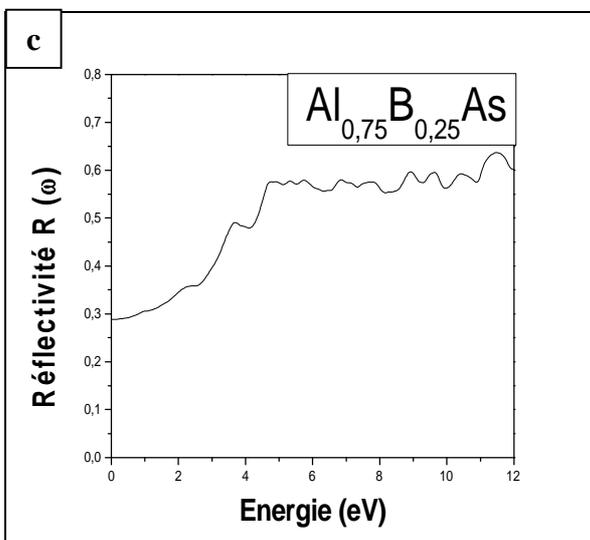
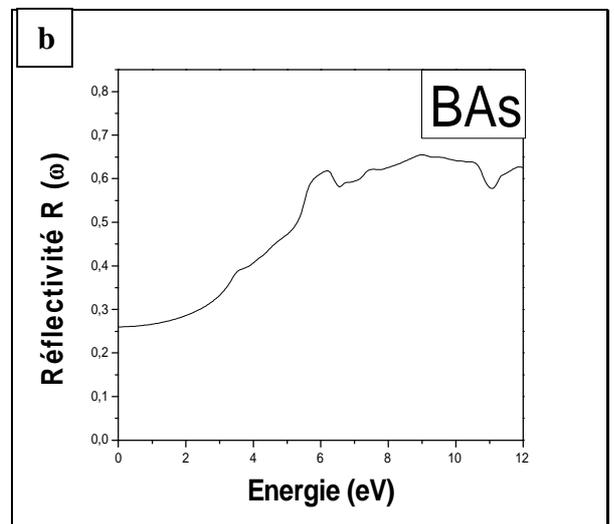
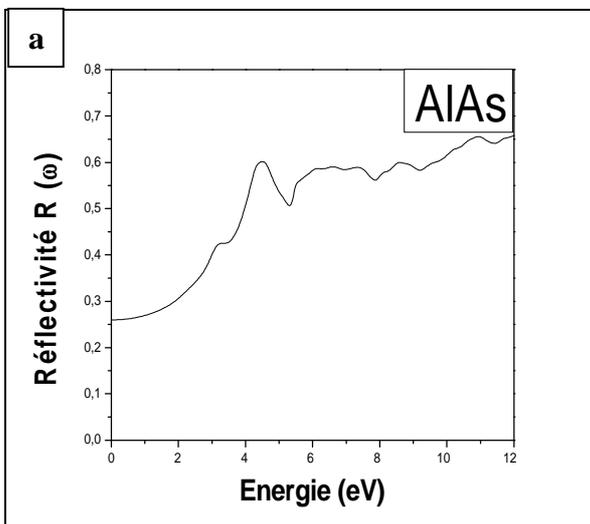
$$R(\omega) = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}$$

Où :

n : est l'indice de réfraction.

k : est le coefficient d'extinction

La variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour l'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$ est représentée sur la Figure (III-12).



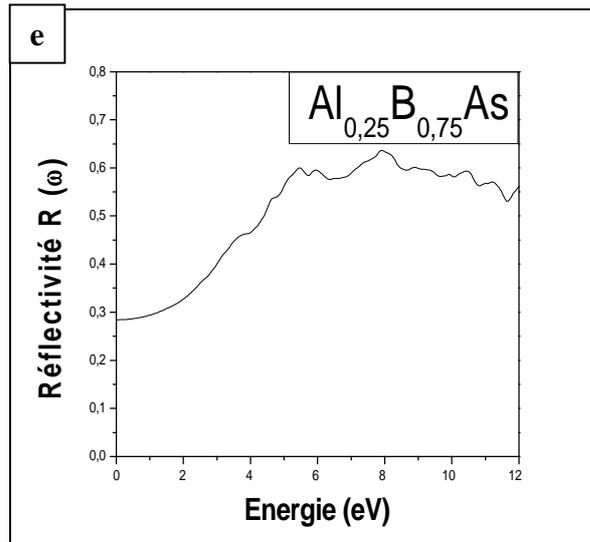


Figure III-12 : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour l'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$ avec (a) $x=0$, (b) $x=1$, (c) $x=0.25$, (d) $x=0.50$, (e) $x=0.75$.

Les spectres de réflectivité pour l'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$ sont représentés sur la Figure (III-12), augmente non linéairement en fonction de l'énergie .ces matériaux sont réfléchissants dans la gamme d'énergie 0-12ev.on constate une croissance de la réflectivité qui atteint la valeur maximale pour notre alliage.

III-5-4. Le coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption indique la fraction de l'énergie perdue par la vague quand il traverse le matériel.

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k}{c}$$

La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour l'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$ est représentée sur la Figure (III-13).

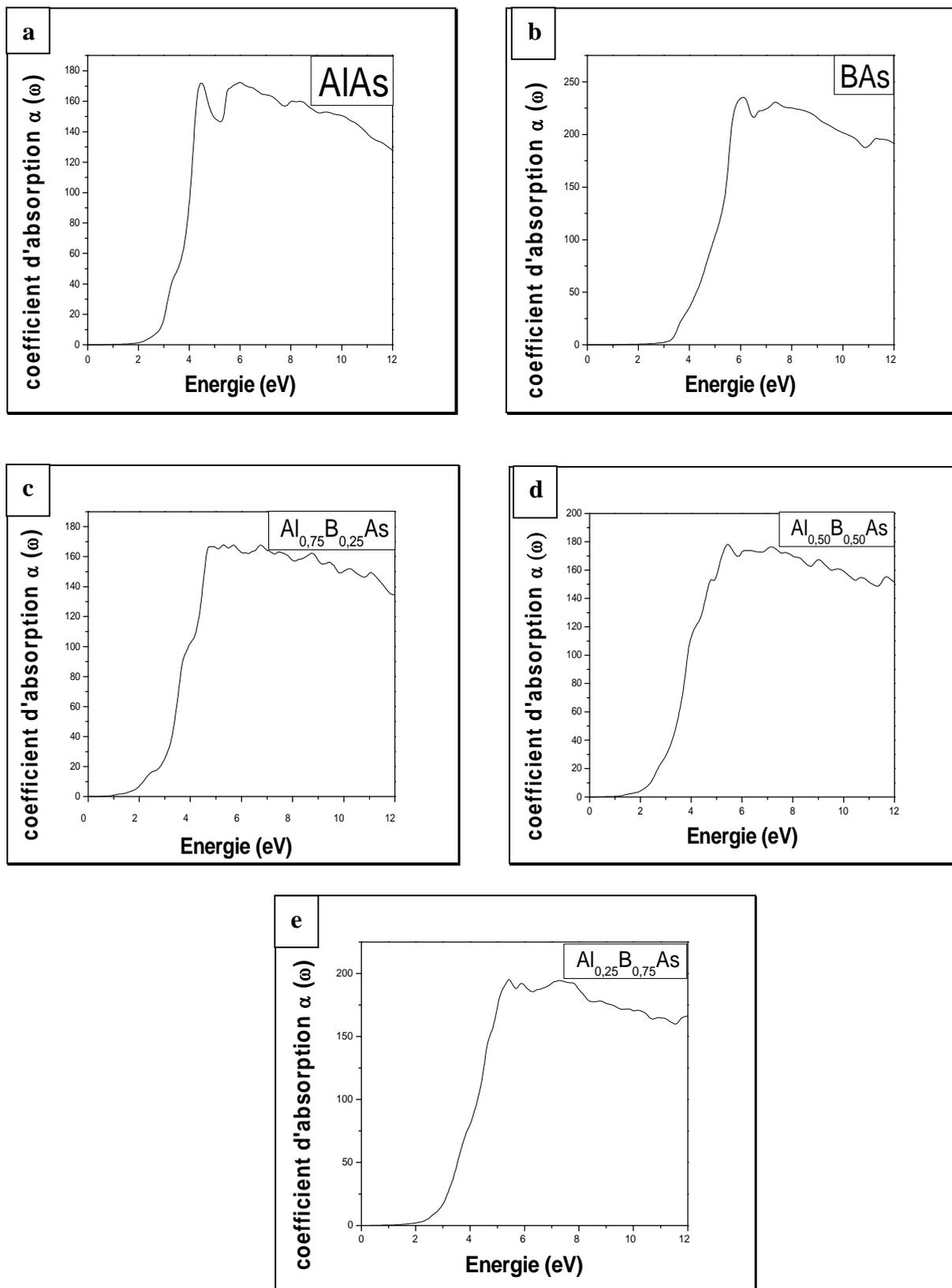
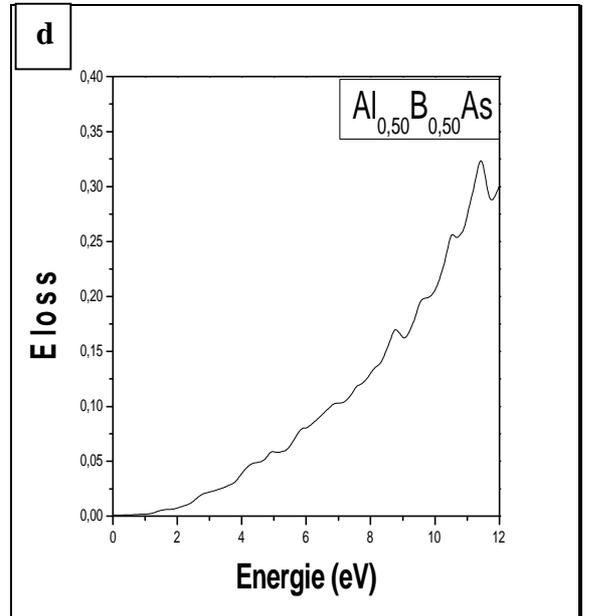
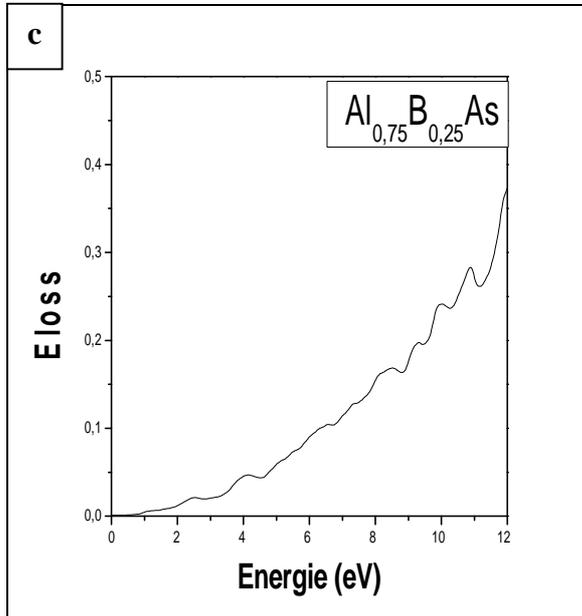
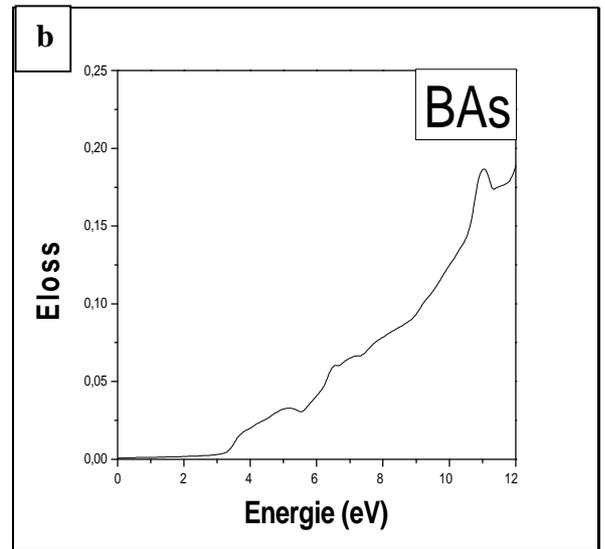
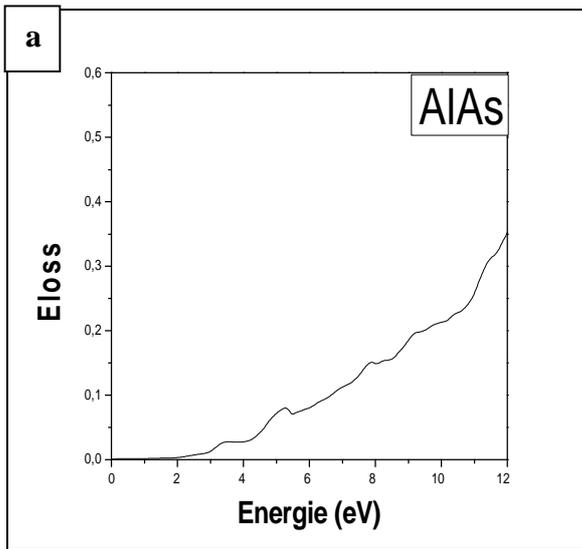


Figure III-13 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour l'alliage ternaire $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$ avec (a) $x=0$, (b) $x=1$, (c) $x=0.25$, (d) $x=0.50$, (e) $x=1$.

Nous pouvons noter que le coefficient d'absorption de l'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$ avec la concentration ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) très intense due à l'excitation du phonon se produit entre 4eV et 6eV et depuis elle est stabilisée.

III-5-5. L'énergie loss:



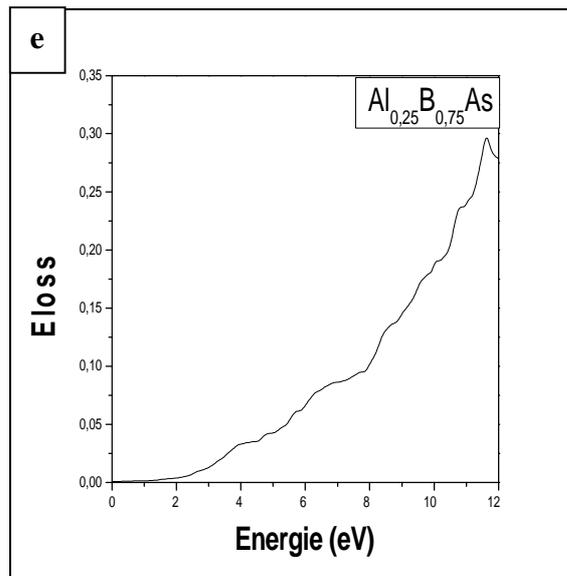


Figure III-14 : L'énergie loss pour l'alliage ternaire $Al_{1-x}B_xAs$ avec $(a=0)$, $(b=0.25)$, $(c=0.5)$, $(d=0.75)$, $(e=1)$.

Nous avons observé que l'énergie loss pour les composés binaires $AlAs$ et BAs est nulle jusqu'à la valeur 2 eV cette remarque signifie que l'absorption est maximale depuis avec l'augmentation de l'énergie loss donne une réflectivité.

Pour les ternaires, la perte d'énergie commence à valeur 1.40 eV jusqu'à une valeur maximale 0.37 eV, 0.33 eV, 0.28 eV pour notre alliage $Al_{1-x}B_xAs$ avec la concentration $(x=0.25, 0.50, 0.75)$ respectivement.

Alors l'augmentation d'énergie loss accompagne l'augmentation de la réflectivité et la diminution de l'absorption.

Référence :

- [1] O.K. Anderson, Phys. Rev. B 42 (1975) 3060.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [3] P Blaha, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria
- [4] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [5] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.Lett 102 (2009) 226401.
- [6] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390
- [8] Birch, F.: Phys. Rev. 71 (1947) 809.
- [9] Engineering Materials and Processes, 2007, Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers, Part II, Pages 97-123comput. Phys. Commun.
- [10] B.Khaled, These de doctorat, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR
- [11] F. Annane, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, Comput, Mater, Sci . 50 (2010) 274–278.
- [12] W. Martienssen, Semiconductors, Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, Part 4, 2005, Pages 575-694.
- [13] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869.
- [14] Landolt-Börnstein, New series, Group III, vol 17a edited by O. Madelung (Springer-Verlag, Berlin1982).

- [15] H. Meradji, S. Labidi, S.Ghemid, S.Drablia, B. Bouhafis, *Physics Procedia* 2 (2009) 933.
- [16] A. Zaoui and F. El haj Hassan, *J. Phys: Condens.Matter* 13 (2001) 253.
- [17] L. Végard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [18] J. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard and G. Landwehr, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 97.
- [19] F. El Haj Hassan, *Phys. Stat. Sol. (b)* 242 (2005) 909.
- [20] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Letters* 102 (2009) 226401.
- [21] M. Briki, M. Abdelouhaba, A. Zaoui, M. Ferhat, *Superlatt. Microstruct.* 45 (2009) 80.
- [22] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 165212; G. Onida, L. Reining, A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* 74 (2002) 601.
- [23] Ali Hussain Reshak, S. Auluck, *Physica B* 395 (2007) 143.
- [24] R. Ahmed, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, M. Ahmed, F. e-Aleem, *Comput. Mater. Sci.* 39 (2007) 580–586.
- [25] F. Bassani, G. Pastoi, Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [26] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, arXiv: cond-mat, (2004) 0402523.
- [27] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1.
- [28] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 195134.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du ternaire cubique $Al_{1-x}B_xAs$ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW. Les composés ont été étudiés dans la structure zinc blende. Le calcul des propriétés structurales, nous a permis de déterminer le Paramètre du réseau à l'équilibre ainsi que le module de compressibilité qui est lié à la rigidité du matériau. Le calcul a montré que la PBE-GGA sous-estime le paramètre du réseau et surestime le module de compressibilité, contrairement à la WC-GGA qui surestime le paramètre du réseau et sous-estime le module de compressibilité.

Concernant les propriétés électroniques, nous avons calculé la structure de bandes d'énergie et les résultats ont montré que les composés binaires sont des semi-conducteurs à gap indirect dans la direction. Tandis que, les composés ternaires sont des semi-conducteurs à gap direct dans la direction. La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude des propriétés optiques de ces composés, à travers le calcul de la fonction diélectrique et par suite, nous avons évalué l'indice de réfraction, le coefficient absorption, la réflectivité et l'énergie loss pour notre matériau $Al_{1-x}B_xAs$.

Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales est ceux des calculs théoriques disponibles en bibliographie.