

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

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : physique des matériaux

Par

Guendouz mimoun

Sur le thème

Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé AIP

Soutenu le 22/06/2017 devant la commission d'examen :

Mr Doumi Bendouma (Université de. Saïda) président
Mr Boudali Abdelkader (Université de. Saïda) Encadreur
Mr Zemouli Mostefa (Université de. Saïda) Examineur
Mr Mokaddem Allal(Université de. Saïda) Examineur

Année Universitaire 2016 - 2017

Dédicace

Je dédie ce travail

A ma mère et à mon père

A mes frères et à mes soeurs

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Remerciement

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces de la Matière Solide Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Dr. Moulay Tahar . Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadreur Monsieur Boudali Abdelkader , Maître de conférences à l'université de Saïda pour m'avoir accueilli dans son équipe, et avoir encadré ce travail, et qui m'a beaucoup soutenu durant ces années de recherche.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur Doumi Bendouma , Maître de conférences à l'université de Saïda qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Monsieur Mokadam Allal , Maître de conférences à centre universitaire de El Bayad ; à Monsieur Zemouli Mostefa , Maître de conférences à l'université de Saïda pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Enfin, je remercie infiniment tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail et en particulier les membres de notre équipe de recherche.

Table des matières

Liste des tableaux.....	I
Liste des figures.....	II
Introduction général	III

Chapitre I

La Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1 Introduction :.....	1
I.2. Approximation de Born-Oppenheimer :.....	2
I.3. Approximation de Hartree :.....	2
I.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :.....	3
I.4.1 . Théorèmes de Hohenberg et Kohn :.....	3
I.4.2 . Les équations de Kohn et Sham :.....	5
I.4 .3. Résolution des équations de Kohn-Sham :.....	6
I.4. 4. La fonctionnelle d'échange-corrélation :.....	9
I.4.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :.....	9
I.4.4.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :.....	10
I-5. Conclusion :.....	11
Références bibliographiques:.....	12

Chapitre II

La Méthode de calcul (FP-LAPW)

II.1 -Introduction :	14
I.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	14
II.3- La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) :.....	15

Table des matières

II.4- Principe de la méthode LAPW :	17
II.5- Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :	19
II.6- Développement en orbitales locales :	20
II.6.1 La méthode LAPW+LO :	20
II.6.2 La méthode APW+lo :	21
II.7- Le concept de la méthode FP-LAPW :	22
II.4 Le code Wien2k :	23
Références bibliographiques:	24

Chapitre III

Résultat et discussion

III-1.Introduction :	25
III-2.Détails de calculs :	25
III-3. Propriétés structurales et élastiques de composée AIP:	26
III-3.1. Propriétés structurales :	26
III-3.2. Calcul des propriétés élastiques :	28
III-4. Résultats et discussion :	30
III-5.Propriétés électroniques de composée AIP :	32
III-5.1.Propriétés électroniques :	32
III-6. Résultats et discussion :	32
III.7. Conclusions :	36
Références bibliographiques:	37
IV- Conclusion générale.....	38

Liste des Tableaux

Chapitre III

Tableau III-1: les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du composée AIP 25

Tableau-III.2 : Le paramètre de maille calculé a_0 , le module d'élasticité volumique(B_0), et son dérivé de pression (B_0'), pour le composé AIP 30

Tableau-III.3 : Le gap de bande d'énergie calculée (eV). 32

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	8
--	---

Chapitre II

Figure II.1 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.	15
--	----

Figure II.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	16
---	----

Figure III.3: l'organigramme des programmes de code wien2k	24
---	----

Chapitre III

Figure III-1 : la structure cristalline Zinc-blende des composés AlP	25
---	----

Figure III-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la structure Zinc Blende pour AlP	29
--	----

Figure-III.3. Les structures de bandes calculées selon les principales directions de symétrie supérieure d'AlP dans la phase ZB .	32
--	----

Figure-III.4 : Densité d'état total de AlP (ZB)	33
--	----

Figure-III.5 : Densités d'état partiel et local de Al dans le composé AlP (ZB)	33
---	----

Figure-III.6 : Densités d'état partiel et local de P dans le composé AlP (ZB)	34
--	----

Introduction générale

Introduction générale :

Les semi-conducteurs ont une importance considérable en technologie. Ils forment la base de la plupart des dispositifs électroniques et optoélectroniques modernes pour le traitement de l'information et de la communication. Leur importance est née avec la découverte en 1948, du transistor . Les propriétés physiques (électroniques, structurales, ...) des systèmes complexes ont attiré l'intérêt considérable pour la physique fondamentale et appliquée ; alors qu'une grande quantité de travail a été concentrée sur la compréhension théorique d'une variété de semi-conducteurs composés et de leurs propriétés relatives.

Les semi-conducteurs binaires de la famille III-V qui font apparaître des éléments des colonnes III et V du tableau périodique, sont récemment intensivement étudiés et ils sont devenu le sujet de plusieurs recherches expérimentales et théoriques, soit à des conditions ambiantes ou à haute pression, en raison qu'ils sont largement utilisés pour la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectroniques. La plupart se comportent comme des semi-conducteurs plutôt comme des isolants ; autrement dit, leurs bandes interdites sont relativement petites. Les composés III-V sont donc de bons exemples de substances qui sont partiellement ioniques et partiellement covalentes .

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques de composée AIP , notre étude est effectuée par une des méthodes *ab initio* (de premier principe) qui reposent entièrement sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique.

Ces méthodes sont 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. La méthode *ab initio* que nous avons utilisé dans ce mémoire est la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet (FP-LAPW) du dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT : Density functional theory), implémentée dans le code wien2k. La fonctionnelle d'échange et corrélation est traitée dans l'approximation du gradient généralisé GGA.

Introduction générale

Le travail que nous présentons dans cette mémoire comprend plusieurs parties :

- ✓ Nous rassemblerons dans une première partie rappelle le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- ✓ La deuxième partie rappelle le principe de la méthode plein potentiel onde plane linéairement augmentée (FP-LAPW).
- ✓ La troisième partie est une application directe de la DFT au matériau ALP. Les objectifs de ce travail seront de bien vérifier que les calculs des structures électroniques et élastiques permettent de reproduire de manière satisfaisante les grandes tendances qui sont observées expérimentalement.

Enfin, une conclusion résumera l'ensemble de ce que les calculs de premiers principes, lorsqu'ils sont couplés aux résultats expérimentaux et analysés, auront apporté à la connaissance des divers matériaux étudiés.

Chapitre I

la théorie de fonctionnelle de la densité(DFT)

I.1 Introduction :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les noyaux et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [11].

$$H \psi = E \psi \quad (\text{I.1})$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction) suivant la charge des particules (noyau, électron) [10].

$$H_{total} = T_n + V_{n-n} + V_{e-n} + V_{e-e} + T_e \quad (\text{I.2})$$

Où :

$$T_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 : \text{l'énergie cinétique des noyaux,}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux ,}$$

$$V_{n-e} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons ,}$$

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

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{l'énergie cinétique des électrons ,}$$

La solution de l'équation (I.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps.

Il y a plusieurs théories (on cite : la théorie de la DFT et la théorie de Hartree- Fock comme exemples très utilisés) pour résoudre ce problème ; mais toutes ces théories sont basées

sur deux approximations fondamentales, vu l'impossibilité de résoudre le problème de façon exacte. Ces approximations sont :

- ❖ Approximation des noyaux gelés (ou approximation de Born-Oppenheimer),
- ❖ Approximation des électrons indépendants (ou approximation de Hartree).

I.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est trop grande à celle des électrons. Les noyaux sont donc lourds et par la suite sont fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle origine des énergies.

L'hamiltonien total devient :

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

L'approximation de Born-Oppenheimer [18] est qualifiée d'**adiabatique**, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{n-n} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons), mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

I.3. Approximation de Hartree :

Le résultat de l'approximation de Born-Oppenheimer est un système composé de plusieurs électrons interdépendants, c'est-à-dire d'électrons en interaction qui mène à un problème à plusieurs corps ; un problème qui est impossible à résoudre. Donc on a besoin d'une autre approximation.

L'approximation des électrons indépendants consiste à remplacer un système réel composé d'électrons en interaction par un système fictif composé d'électrons indépendants plongés dans

un potentiel effectif. Ce dernier est pris comme le potentiel moyen crée par les (N-1) électrons sur un électron quelconque et qui est un potentiel approximatif.

I.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (sous-entendu électronique) DFT (de l'anglais : Density Functional Theory) trouve ses origines dans le modèle développé par Llewlyn Thomas [3,4] et Enrico Fermi [5,6] à la fin des années 1920.

L'objectif principal de la théorie de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (utilisée dans la théorie de Hartree-Fock) [1,2] par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Il s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement (parce qu'elle dépend seulement de 3 variables, par opposition à la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables) et conceptuellement (la densité électronique a un sens physique et ce n'est pas le cas pour la fonction d'onde qui est une grandeur mathématique et qui n'a pas un sens physique).

L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme, par exemple, l'énergie.

La DFT a été, à l'origine, principalement développé dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps). La théorie fut, par la suite, étendue au domaine relativiste (équation de Dirac[7]).

I.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la DFT est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8].

Premier théorème: Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier

comme une fonctionnelle du deuxième à l'état fondamental. Par conséquent, l'énergie totale du système, à l'état fondamental, est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I.4})$$

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 théorie de Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonction 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 cet hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxième théorème: Hohenberg et Kohn ont montré (en se basant sur le premier principe variationnel) que, pour un potentiel externe donné V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental, soit :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.5})$$

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{I.6})$$

Où :

V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules,

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

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | T_e + V_{e-e} | \Psi \rangle \quad (\text{I.7})$$

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 $F[\rho(r)]$.

I.4.2 . Les équations de Kohn et Sham :

En se basant sur l'approximation des électrons indépendants, Kohn et Sham [15] ont transformé le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[\rho(r)]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (I.8)$$

Où :

$T_0[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,

$E_H[\rho(r)]$ désigne le terme de Hartree (interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge,

$E_{XC}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle additive qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation,

$V_{ext}[\rho(r)]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le dernier terme existe déjà dans l'équation originale (équation (I.6)), mais les trois premiers termes résultent de l'application de l'approximation des électrons indépendants. Les termes T_0 et E_H sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant, ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$.

L'équation de Schrödinger mono électronique à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.9})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r}-r'|} d^3r + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.10})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.11})$$

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

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

I.4 .3. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn-Sham (KS) est basée sur deux points :

Premièrement, la résolution nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelée orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.13})$$

$\varphi_j(\vec{r})$ Sont les fonctions de base et les C_{ij} sont les coefficients de développement. La résolution des équations de KS se résume en la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale, par l'application du principe variationnel de Rayleigh-Ritz.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Il faut être prudent pour les fonctions d'onde partielles Ψ_i et les énergies partielles ε_i . Elles ne sont pas les fonctions d'onde et les énergies des électrons. Seulement la densité électronique totale et l'énergie totale qui représentent la densité et l'énergie du système à l'état fondamental.

Deuxièmement, cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle qui s'appelle : champ auto-cohérent (Self Consistent Field : SCF), et qui est illustré par l'organigramme de la figure (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (I.14)$$

Où :

H représente la matrice hamiltonienne et **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. Cette dernière peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées en utilisant l'équation (I.12).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.15)$$

Où:

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

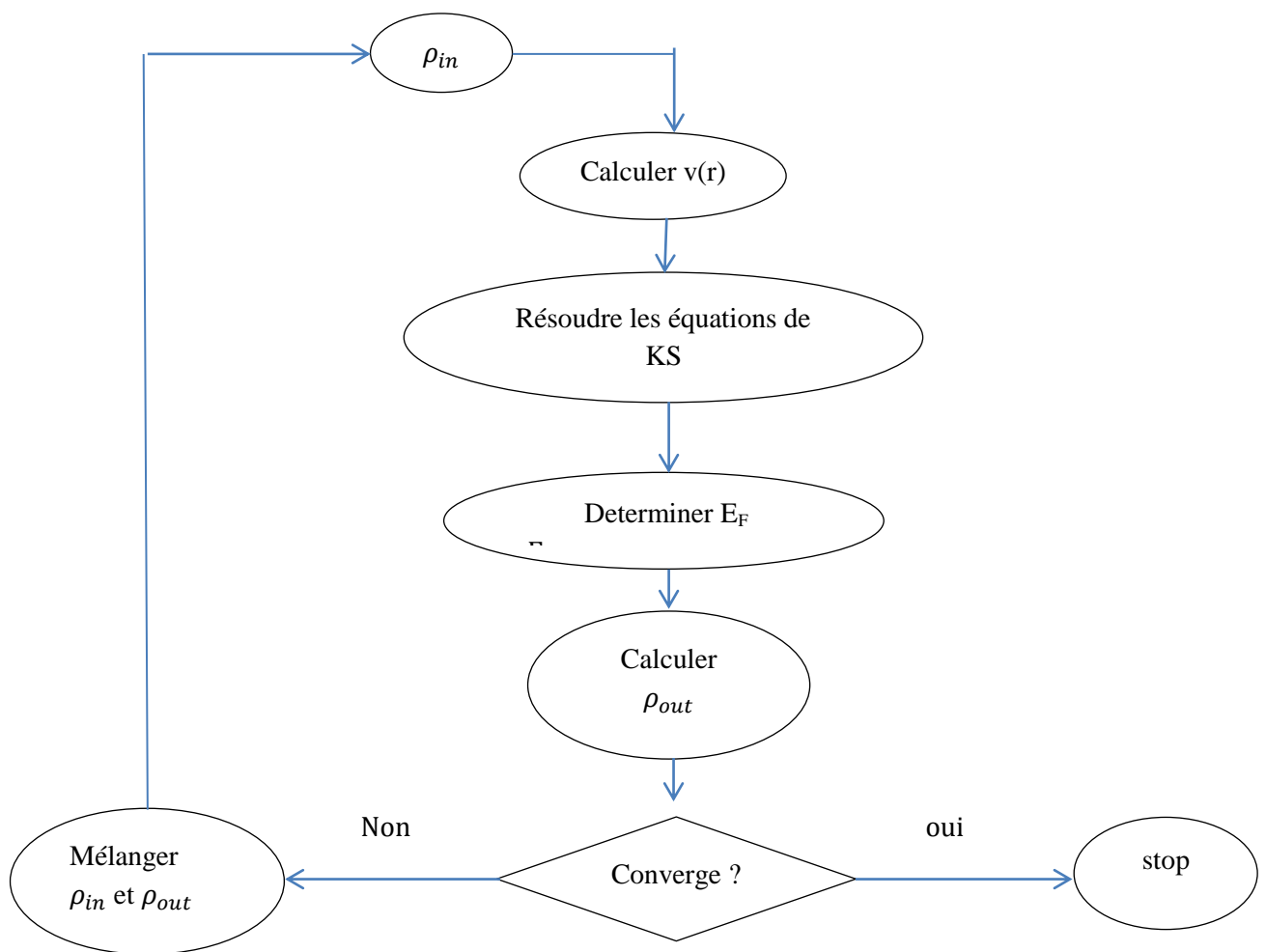


Figure I.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.4. 4. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le fait que la fonctionnelle d'échange-corrélation rassemble tous les termes inconnus, résultant de l'application de l'approximation des électrons indépendants, sa détermination nécessite de faire d'autres approximations [17].

I.4.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation : LDA) [12] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale $\rho(\mathbf{r})$, c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant homogène [13]. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.16)$$

Où :

ϵ_{xc} représente l'énergie d'échange- corrélation d'un gaz d'électrons uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (Local Density Spin Approximation : LDSA), ou l'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}[S \uparrow, S \downarrow] = \int E_{XC}^{hom}(S \uparrow, S \downarrow) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (I.17)$$

Où :

E_{XC}^{hom} est l'énergie d'échange- corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

La LDA suppose que la fonctionnelle E_{XC} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) \quad (I.18)$$

Où :

$E_X(\rho)$ est l'énergie d'échange et $E_C(\rho)$ est l'énergie de corrélation. $E_{XC}(\rho)$ La fonctionnelle peut être constante mais, généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Adler, Perdew et Zunger, Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist, Perdew et Wang [9,16].

I.4.4.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons [14].

Dans ce cas, la contribution $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ de à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{I.19})$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

Il existe plusieurs versions de la GGA par-exemple :

- ✓ PW-GGA introduite par Perdew et Wang en 1992,
- ✓ PBE-GGA introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996,
- ✓ Meta-GGA introduite par Tao et al en 2003,

WC-GGA introduite par Wu-Cohen en 2006, etc.....

I-5. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer quantiquement de tel système à moindre coût grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico numériques employées d'autre part.

Références bibliographiques:

- [1] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts i, ii, iii. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.
- [2] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [3] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr //J. App. Phys. Lett. 84: 1650, 1998.
- [4] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 23 :542, 1927.
- [5] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B215: 5, 1999.
- [6] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome. Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 :602, 1927.
- [7] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26 :376, 1930.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B) :B864–B871, Nov 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [9] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [10] M. Adel F. Al Alam, Thèse de Doctorat ‘‘ Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d’Intermétalliques’’ . Université Bordeaux I École Doctorale des Sciences Chimiques 2009.
- [11] P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [13] MARTENS, T., D’HAEN, J., MUNTERS, T., BEELEN, Z., GORIS, L., MANCA, J., D’OLIESLAEGER, M., VANDERZANDE, D., DE SCHEPPER, L. et ANDRIESSEN, R. (2003).
- [14] J.A. White and D.M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations .Pys .Rev. B. 50(70):4957, Aug 1994.
- [15] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev 140 (4A) 1133 (1965).
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996) .
- [17] A. ROUABHIA, Thèse de Magister ‘‘ Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe₃MC (M= Zn, Al, Ga, et Sn)’’. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [18] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys., 87, 457 (1927).

Chapitre II

La Méthode de calcul(FP-LAPW)

II.1 - Introduction :

En 1937, Slater [1] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [2]. 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.1** et **II.2**. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon $r_s [U(\vec{r})]$, 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 [1, 3]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

I.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article [1]. 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 $R\alpha$.
- Une région interstitielle restante.

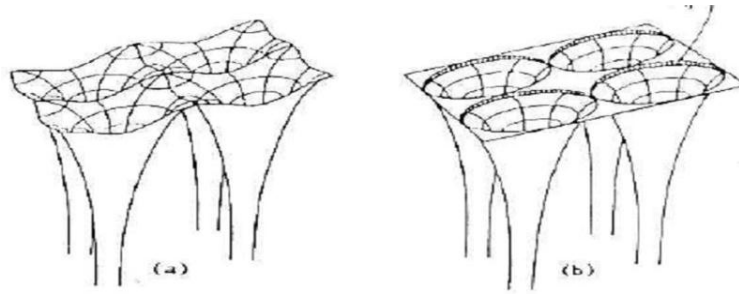


Figure II.1 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:
(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

II.3- La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) :

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon $R\alpha$. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure. II.3**).

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R\alpha \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

où $R\alpha$ est le rayon de la sphère *MT*, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm}

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

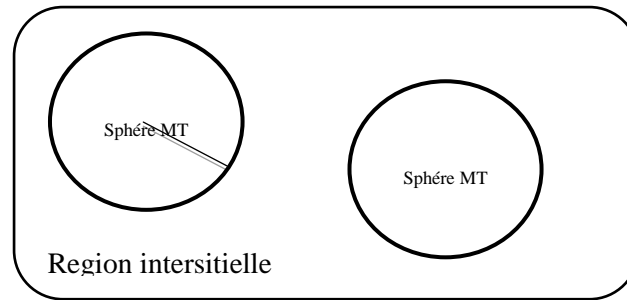


Figure II.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.22})$$

$V(r)$ représente le potentiel *Muffin-Tin* et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.28) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [19] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_2}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_1}{dr^2} \quad (\text{II.23})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.29) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère *MT*, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G J_l (|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.24})$$

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

traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW , ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.30). En effet, suivant la valeur du paramètre El , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [4] et par Andersen [2]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie U_l , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.4- Principe de la méthode LAPW :

Concernant cette méthode, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Et comme dans la méthode APW (II.29) ; Les fonctions U sont définies de même manière, et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.25})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondant à la fonction \dot{U}_l sont de la même nature que les coefficients A_{lm} .

Les fonctions *LAPW* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode *APW*. A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPW* sont mieux adaptées que les fonctions *APW*. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APW* constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.27})$$

Où $0((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode *LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode *APW* qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions *LAPW* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode *APW*. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode *LAPW*.

Takeda et Kubler [5] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre El_i de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *LAPW* standard pour $N=2$ et El_1 proche de El_2 , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode *FP-LAPW* standard. Singh [6] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

II.5- Les rôles des énergies de linéarisation (El) :

Dans ce cas il faut choisir un paramètre El près du centre de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre El en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de El et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du coeur (seulement connu comme état de semi-coeur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du coeur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du coeur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du coeur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de El . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du coeur, ce qui introduit de faux états du coeur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de coeur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie El égal à l'énergie de l'état du coeur

II.6- Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [2]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux auxquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [7,8] et les métaux de transition [9,10]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.6.1 La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [6] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2})] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.6.2 La méthode APW+lo :

Dans cette méthode (APW) Le problème résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+Lo, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+Lo.

Sjösted, Nordström et Singh [11] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie El fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres.

Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

➤ Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies El fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

➤ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [12].

II.7- Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [13] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de *Fourier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom *Full-Potential* Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

II.4 Le code Wien2k :

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [14]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [15,16], les systèmes supraconducteurs à haute température [17], les minéraux [18], les surfaces des métaux de transition [19], les oxydes non ferromagnétiques [20].

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la **figure II.3**.

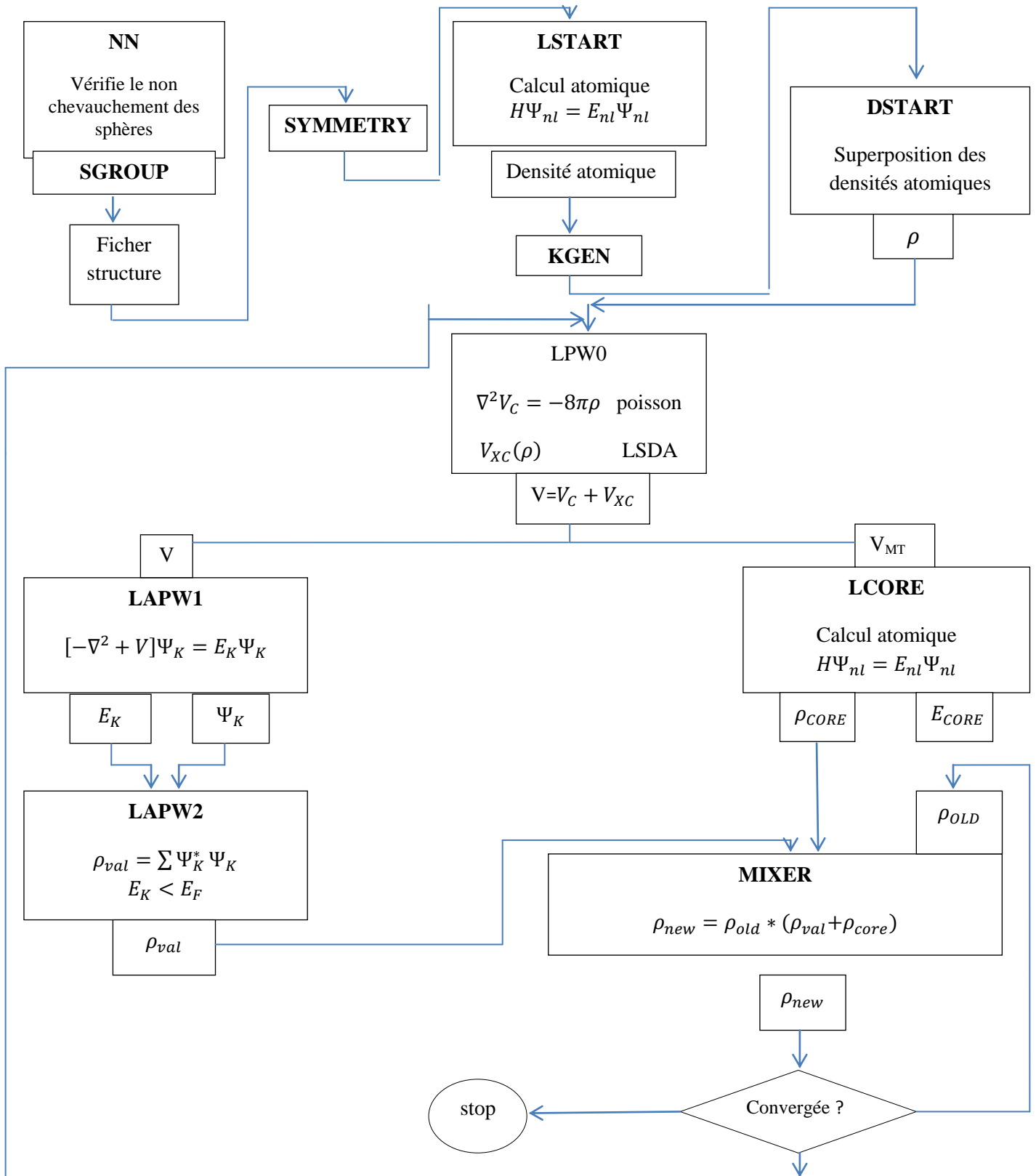


Figure III.3: l'organigramme des programmes de code wien2k

Références bibliographiques:

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [2] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [3] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, (1964) 35.
- [4] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975) 2041.
- [5] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, (1979) 661.
- [6] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.
- [7] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [8] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [9] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.
- [10] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [11] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15.
- [12] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, (2001) 195134.
- [13] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [15] W. A. Harrison, Phys. Rev. B 10, (1974) 767.
- [16] W. A. Harrison and S. Ciraci, Phys. Rev. B 10, (1974) 1516.
- [17] S. P. Kowalsczyk, L. Ley, F. R. Mc Feely and D. A. Shirley, J. Chem 61, (1974) 2850.
- [18] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, (1962) 2093.
- [19] P. J. Stiles, Sol. Stat. Com. 11, (1972) 1063.
- [20] D. Shifert, Phys. Rev. B 10, (1974) 3316.

Chapitre III

Résultat et Discussion

III-1.Introduction :

Les semi-conducteurs III-V à base de phosphore se sont des semi-conducteurs formes à partir d'un élément de la II^{ème} ligne de la V^{ème} colonne et d'un élément de III^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev, exemple AIP .Al : [Ne] 3s² 3p¹ et P : [Ne]3s² 3p³ .

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus par nos calculs, telles que les propriétés structurales, élastiques et électroniques, du composé AIP. Les résultats ont été calculés par la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code wien2k dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory) [1.2]. L'énergie d'échange et de corrélation a été traite par l'approximation GGA96) [7] . L'étude des propriétés structurales est un point de départ pour accéder à d'autres propriétés.

III-2.Détails de calculs :

Nous avons calculé les propriétés structurales et élastiques de semi-conducteur AIP en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) [1.3] implémentée dans le code wien2k [6], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4.5], en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [7]. Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent. Ces quantités sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, avec un *cut-off* $\ell_{max} = 10$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont développées en ondes planes avec une coupure à $k_{max} = 8/R_{MT}$ où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin. Les résultats sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 10^{-4} Ry. Nous avons utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin une grille [10x10x10] avec 56 points spéciaux[8], correspondant à 1000 points dans la zone de Brillouin. Nous avons choisi les rayons muffin-tin de **2.25** et **2.03** Bohr de **Al** et **P** respectivement. L'énergie de coupure, qui définit la séparation entre les états de cœur et les états de valence, est choisie égale à -6 Ry. Les effets relativistes sont pris en compte par l'utilisation de l'approximation relativiste scalaire lors du calcul des états électroniques.

III-3. Propriétés structurales et élastiques de composée AIP:

III-3.1. Propriétés structurales :

Des données d'entrées sont indispensables pour le code tels que :

Les éléments dans les matériaux.

Le système cristallin réseau de bravais, (groupe d'espace).

Les paramètre de maille (a, b , c , α , β , γ)

Les positions des atomes.

Ces paramètres d'entrée sont regroupés dans le tableau III – 1

Composé	Paramètre	$R_{MT}(a.u)$	Angule	Groupe d'espace	Z	Etats de valence
AIP	a = 5.4774	Al : 2.25 P : 2.03	$\alpha = \beta = \gamma$ = 90	F -4 3 m	Al : 13 P : 15	Al : $3s^2.3p^1$ P : $3s^2 3p^3$

Tableau III-1: les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du composée AIP

- ✓ Structure cristallographie de composé: AIP , se cristallisent dans phase stable zinc blende N°216 F-43m figure :

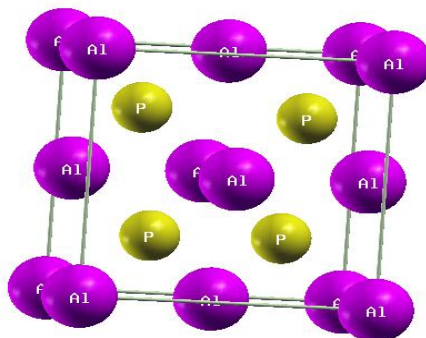


Figure III-1 : la structure cristalline Zinc-blende des composés AIP

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction volume. Le paramètre du réseau à l'équilibre, le module de compression et sa dérivée sont déterminés après ajustement de l'énergie totale $E(V)$ obtenue à partir de l'équation d'état de Murnaghan [17] :

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

où E_0 , V_0 , B_0 et B_0' sont les valeurs à l'équilibre de l'énergie totale, du volume, du module de compression et de la dérivée du module de compression par rapport à la pression, respectivement.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E(V)$:

$$V = V_0 \left[1 + \frac{PB'_0}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'_0}} \quad (\text{III-2})$$

Le module de compression B est déterminé par la courbure de la courbe $E(V)$:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-3})$$

La dérivée, par rapport à la pression, du module de compression, B' , est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B} (V - V_0) \quad (\text{III-4})$$

III-3.2. Calcul des propriétés élastiques :

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour le calcul des constantes élastiques C_{11} et C_{12} , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé, donné par l'expression suivante :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III-5})$$

où δ est la contrainte appliquée. L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale comme suit :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III-6})$$

où $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte) et V est le volume de la maille unité.

Pour la constante élastique C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé, donné par l'expression suivante :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2(4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III-7})$$

La forme diagonalisée de ce tenseur est donnée par :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2(4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III-8})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III-9})$$

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} comme suit :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-10})$$

En combinant les équations (III-6) et (III-10), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} . La troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (III-9).

La connaissance de l'anisotropie élastique d'un cristal est d'une grande importance car elle renseigne sur la possibilité de formation de microfissures ou de défauts structuraux lors du processus de croissance du cristal. Le facteur d'anisotropie pour des cristaux cubiques s'écrit :

$$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{11}} \quad (\text{III-11})$$

Pour un matériau ayant une parfaite isotropie élastique, $A = 1$. L'écart - positif ou négatif - de la valeur de A par rapport à l'unité est une mesure du degré d'anisotropie élastique du matériau considéré.

III-4. Résultats et discussion :

Avant d'examiner nos résultats, nous rappellerons que la GGA a tendance à surestimer le(s) paramètre(s) de réseau et à sous-estimer le module de compression alors que la LDA a tendance à sous-estimer le(s) paramètre(s) de réseau et à surestimer le module de compression.

La figure III-1 représente les variations de l'énergie totale en fonction du volume dans la structure Zinc Blende pour AlP. Le paramètre de maille à l'équilibre correspond au minimum de la courbe de variation de l'énergie totale. Dans le tableau III-2, nous avons reporté nos valeurs calculées du paramètre de maille à l'équilibre (a), du module de compression (B_0), de la dérivée de celui-ci par rapport à la pression (B_0'), des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et du facteur d'anisotropie élastique (A) de AlP. Nous avons également reporté dans le tableau III-2 des résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

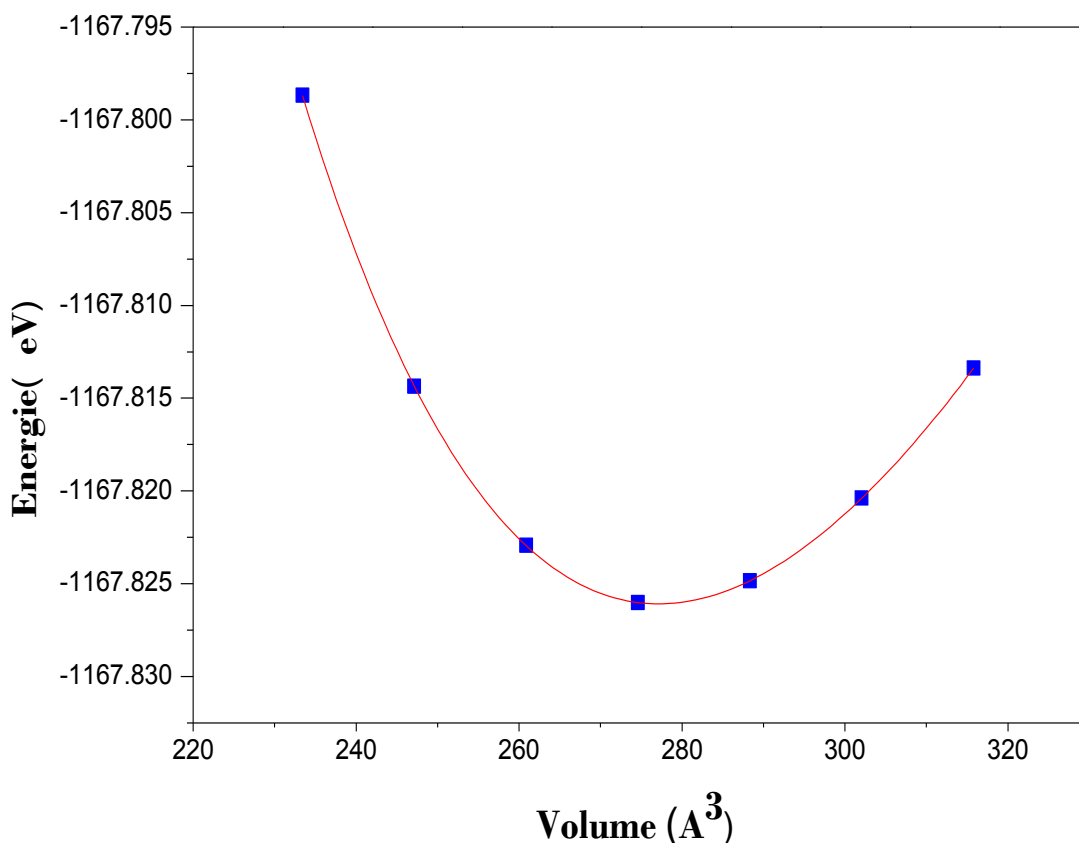


Figure III-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la structure Zinc Blende pour AlP

<i>AIP</i>	<i>Nos résultats GGA</i>	<i>Autres résultats théoriques</i>	<i>Résultats expérimentaux</i>
a (Å)	5.4774	5.451 ^a	5.436 ^b , 5.52 ^d , 5.536 ^c , 5.4 ^f
B ₀ (GPa)	86.3018	96 ^d , 101 ^e , 89.1 ^g	86 ^a
B ₀ '	4.039	3.99 ^{b,g} , 4.14 ^b , 4.04 ^c	
C ₁₁ (GPa)	126	133 ⁱ	132.25 ^h
C ₁₂ (GPa)	64.6	63 ⁱ	67.5 ^h
C ₄₄ (GPa)	72.5	61.5 ⁱ	76.55 ^h
A	1.6634	/	/

a Ref.[13], b Ref. [14], c Ref[10], d Ref. [11], e Ref. [12], f Ref. [15], g Ref. [16], h Ref. [18]

Tableau-III.2 : Le paramètre de maille calculé a_0 , le module d'élasticité volumique (B_0), et son dérivé de pression (B_0'), pour le composé AIP, comparer avec les données expérimentales et théoriques disponibles[10.14].

III-5. Propriétés électroniques de composée AIP :

III-5.1. Propriétés électroniques :

Nous avons calculé la structure de bandes, pour AIP, en utilisant une grille [14x14x14] avec 120 points spéciaux, correspondant à 3000 points k dans la première zone de Brillouin. Les rayons muffin-tin R_{MT} choisis sont ceux donnés dans le tableau IV-1. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA). La GGA est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment en ce qui concerne les propriétés électroniques. Toutefois, sa sous-estimation de la largeur du gap reste importante, de 30 à 50% généralement. Cette sous-estimation du gap est un artefact bien connu qui n'affecte pas la validité des résultats des calculs des propriétés électroniques. Elle est due au fait que le potentiel d'échange et de corrélation.

III-6. Résultats et discussion :

Les structures de bandes calculées de composé AIP au volume d'équilibre dans la phase Zinc Blende sont présentés sur la Fig-2. Cette figure indique clairement la nature ionique-covalent et le comportement semi-conducteurs. Pour ce composé, le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point X, ce qui entraîne une transition de bande d'énergie interdite indirecte (Γ -X). Les calculées des bandes interdites indirectes sont comparées avec les mesures expérimentales et les autres prédictions théoriques dans le tableau-3.

Pour élucider la nature de la structure de bande électronique, nous avons également calculé le total et les densités d'états partielles (DOS) de ce composé. Elles sont affichées dans la figure-2.

Ces résultats montrent que les bandes supérieures de valence sont régies par hybridation entre les états P-3s et Al-3s. La partie inférieure des bandes de valence découle principalement des états P-3s. La partie restante on haut de niveau de Fermi (EF) est essentiellement dominée par les états P-3p avec la contribution des états Al-3s. Dans les bandes de conduction, du haut niveau de Fermi à la forte pointe est dominé par les états P-3p. La partie haute de la pose des bandes de conduction contient un mélange des états Al-3p et P-3p.

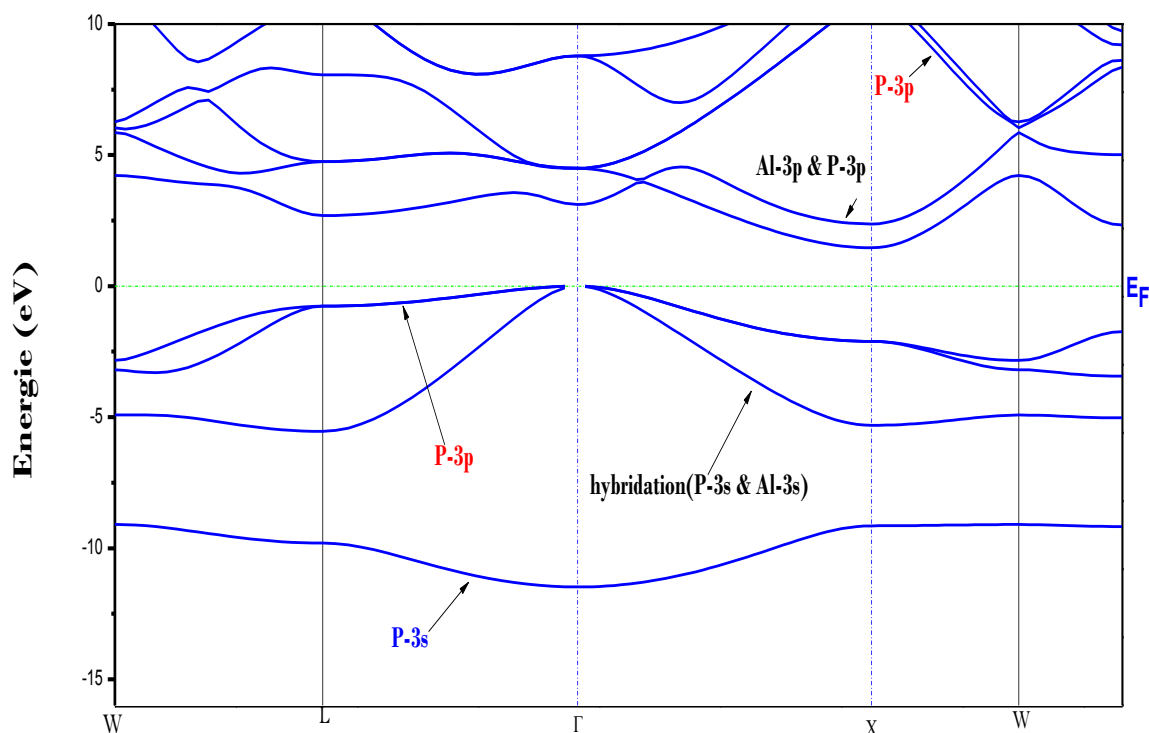


Figure-III.3. Les structures de bandes calculées selon les principales directions de symétrie supérieure d'AIP dans la phase ZB .

AIP	Présent	Expt.	Calculs théoriques
$E_g(\Gamma-X)$	1.46	2.5 ^a	1.44 ^b , 1.57 ^b

^a Ref.[15], ^b Ref.[10]

Tableau-III.3 : Le gap de bande d'énergie calculée (eV).

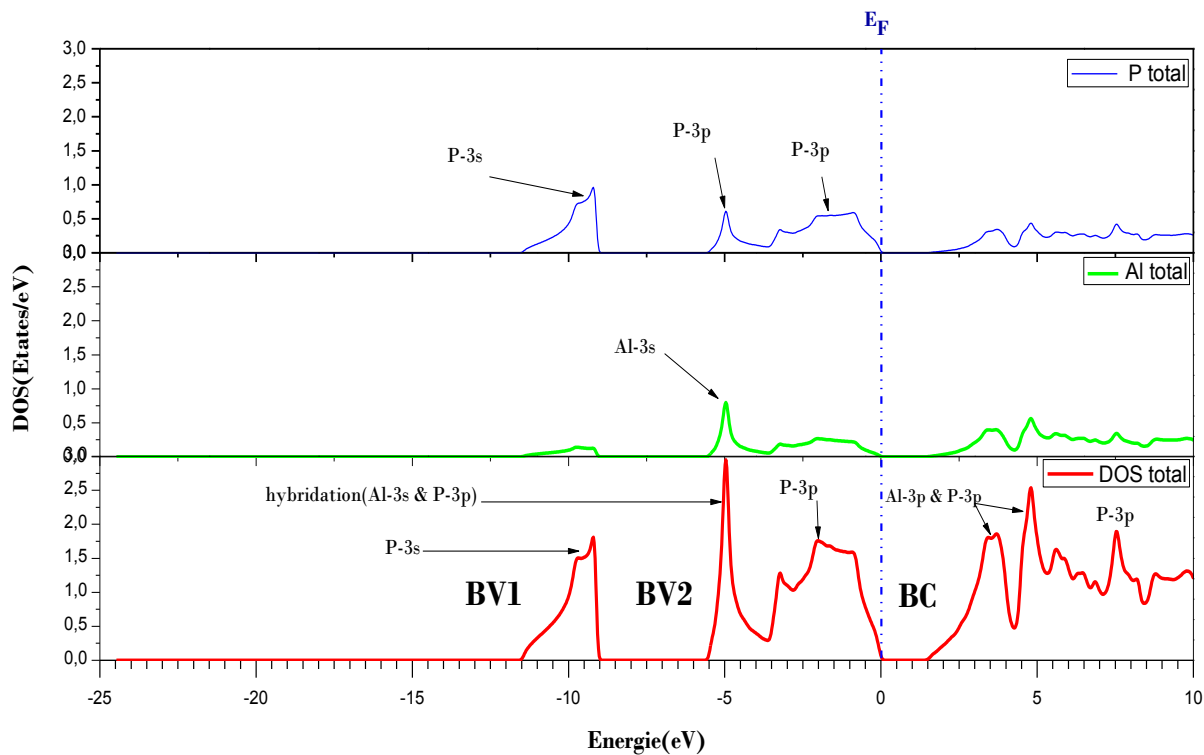


Figure-III.4 : Densité d'état total de AlP (ZB)

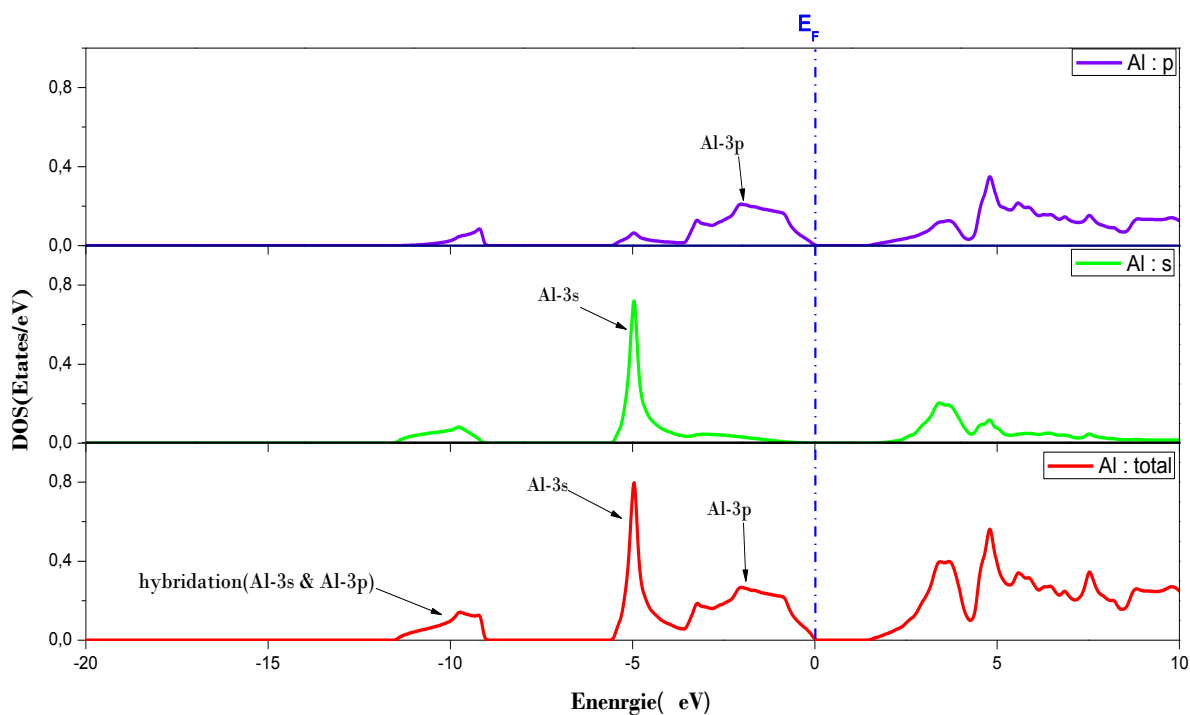


Figure-III.5 : Densités d'état partiel et local de Al dans le composé AlP (ZB)

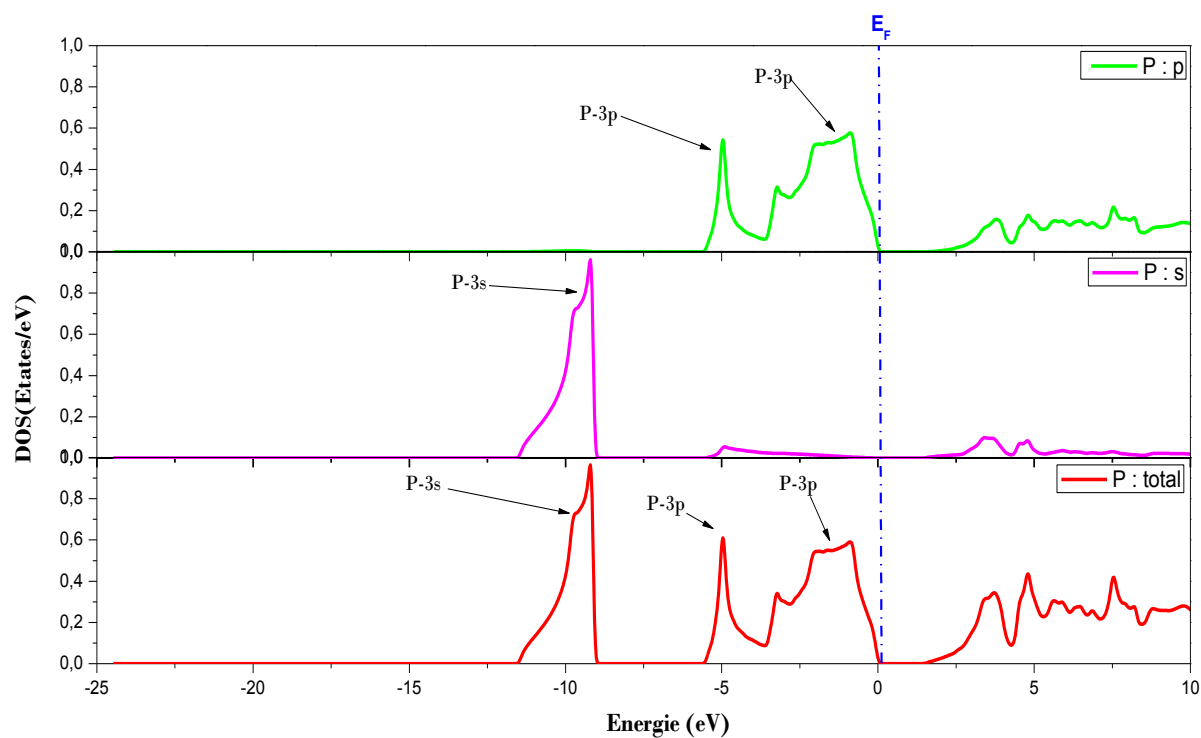


Figure-III.6 : Densités d'état partiel et local de P dans le composé AIP (ZB)

III.7. Conclusions :

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques de **AIP** en utilisant la méthode **FP-LAPW** basé sur la **DFT**.

La principale conclusion de nos résultats suit:

- (i) Nos résultats des propriétés structurales et élastiques sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques ; et les autre résultat expérimental a été trouvé dans la littérature.
- (ii) Le structure de bande calculée d'**AIP** à phase B3 montre un gap indirect (Γ -X), $E_g = 1.46$ eV donc est on bon accord avec d'autres calculs et sous-estime par rapport à l'expérience.

Références bibliographiques:

- [1] W. Kohn and L. J. Sham. Phys.Rev 140 (4A) 1133 (1965).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B) :B864–B871, Nov 1964.
doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [3] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sj stedt, L. Nordstr , Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [4] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [6] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universit Wien, Austria, 2001, ISBN: 3-9501031-1-2.
- [8] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [9] H.J. Monkhorst, L.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188
- [10] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Cartier, J. Phys.: Condens. Matter (2000) 5655.
- [11] O. Madelung, Landolt-Brnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New Series, Springer, Berlin, 1982.
- [12] P. Kocinski, M. Zbroszczyk, Semicond. Sci. Technol. 10 (1995) 1452.
- [13] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, second ed., Krieger, Malabar, 1986.
- [14] Rashid Ahmed, Fazal-e-Aleem, S. Javad Hashemifar, Hadi Akbarzadeh, Physica B 403 (2008)1876.
- [15] U.D. Wdowik, K. Parlin´ ski, A. Siegel, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 1477.
- [16] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, Comput. Mater. Sci. 39 (2007) 709.
- [17] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [18] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1.

Conclusion générale

IV-Conclusion générale :

Nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques de composée à base de phosphore AIP de la famille des semi-conducteurs III-V. Nous avons utilisé la méthode ab initio FP-LAPW basée sur la théorie DFT, implémentée dans le code Wien2k. Les simulations de type *ab-initio* pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret.

Dans la première partie de ce mémoire nous avons réalisé une série de calculs ab initio pour déterminer diverses propriétés de semi-conducteurs (AIP). Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales dans la phase Zinc Blende (la phase la plus stable). On a pu ainsi déterminer le paramètre du réseau a_0 et le module de compressibilité B en utilisant l'approximation GGA. qui ont montré une bonne concordance avec les données expérimentales et le autres calcul théoriques .

Nous avons trouvé une dépendance linéaire du module de compressibilité et les constantes élastiques par rapport à la pression appliquée.

La deuxième section de notre travail a été consacrée à l'étude des propriétés électroniques du notre composé est connaitre leur comportement, les résultats obtenue est le suivant :

- ✓ Le composé AIP dans la phase Zinc Blende présente une bande d'énergie interdit indirect (Γ -X) qui nous distingue que notre matériaux a un aspect semi-conducteur entre les atomes estimés par rapport aux données expérimentales.
- ✓ Nous avons conclu également qu'indiquent le caractère ionique qui est prédominant dans les liaisons chimique.

Résumé:

Dans notre travail :

Nous avons étudié les constantes d'équilibre et l'énergie de structures de bande de composé **AIP** (Phosphore d'Aluminium) ont utilisés la méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées avec Potentiel total (**FP-LAPW**) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). Le calcul a été effectué en utilisant l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) intégrer dans le code **WIEN2K** pour le potentiel d'échange-corrélation. Le résultat obtenu est raisonnable et se compare bien avec les données expérimentales et d'autres calculs.

Abstract:

In our work:

We have studied the equilibrium constants and the band structure's energy of compound **AIP** (Phosphorus of Aluminum) use the Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (**FP-LAPW**) method within the theory of density functional theory (**DFT**). The calculation was performed using the generalized gradient approximation (**GGA**) inclusion in the **WIEN2K** code for the exchange correlation potential. The result is reasonable and compared well with experimental data and other calculations.