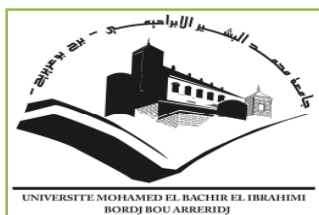


République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université : Mohamed El Bachir El Ibrahimi de B.B.A
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة



Mémoire de fin d'étude

PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE : Licence

Filière : Physique
Option : Physique des matériaux

THÈME

Étude ab-initio des propriétés structurales du composé (B3) GaP

Proposé par : DAOUD Salah
KHALDI Abdelghani

Jurys : MOULA Baghdadi
BAIOUD Nadira

Préparé par : SATOURI Ibtissem
DEBICHE Meriem
LAABACHI Rabiaa

Année Universitaire 2014-2015

Remerciements

Au terme de ce mémoire, nous tenons à exprimer nos remerciements au "Allah" qui nous a donné la force et le courage pour mener à bien ce travail.

Le présent travail a été réalisé à L'université De Bordj-Bou-Argeridj. Nous tenons avant tout à adresser toute Notre gratitude à Mr Khaldi Abdelghani et à Mr Daoud Salah en tant que Directeurs de ce mémoire, se sont toujours montrés à l'écoute et très disponibles tous au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'ils ont bien voulu nous consacrer, qui ont malgré leurs multiples occupations ont accepté de diriger ce mémoire. Nous souhaitons à adresser nos remerciements les plus sincères à nos très chers Parents qui ont apporté leurs aides au cours d'élaboration de ce mémoire. Nos remerciements s'adressent également à tous les membres De Département De Sciences De La Matière De L'université De Bordj-Bou-Argeridj. Nous nous exprimons la grande gratitude à tous Les Enseignants rencontrés lors des recherches effectuées et qui ont accepté de répondre à nos questions avec gentillesse, Surtout Mr Zaidi Yazid .Nous voudrions à exprimer notre reconnaissance envers les amies et les collègues qu'elles ont apporté leur support moral et intellectuel tout a long de mon démarche. Merci à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans mon activité de recherche, surtout, notre très chères amies.

IBTISSEM, MERJEM, RABIAA

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Généralité sur les semi-conducteurs	
I.1.Introduction.....	3
I.2.Structure cristallin des semi-conducteurs.....	3
I.3.Bandes d'énergies.....	4
I.4.Phénomène de génération et recombinaison d'électron-trou.....	4
I.5.Différents types des semi-conducteurs.....	5
I.5.1. Semi-conducteur intrinsèque.....	5
I.5.2. Semi-conducteur extrinsèque.....	6
I.6.Propriétés physiques des Semi-conducteurs.....	7
I.6.1.Hauteur de la bande interdite.....	7
I.6.2.Conductivité électrique.....	8
I.6.3.Gap directe et indirecte.....	8
I.6.4.Tableau des Propriétés physiques de quelque Semi-conducteurs.....	9
I.1.5.propriétés optiques des semi-conducteurs.....	9
I.1.6.Quelque propriétés thermiques des semi-conducteurs.....	10
I.7.Applications des semi-conducteur.....	10
I.7.1.Sources de la lumières.....	10
I.7.2.photovoltaïque.....	10
I.7.3.Biologie.....	11
I.8.Les semi-conducteurs III-V.....	11
I.8.1.Définition.....	11
I.8.2.Structure cristallindes semi-conducteurs III-V.....	12
I.8.3.Avantages des semi-conducteurs III-V.....	12
I.8.4.Applications des semi-conducteurs III-V.....	13
I.9.Conclusion.....	13
I.10.Bibliographie I.....	14
Chapitre II: Problème à N corps avec des approximations	
II.1.Introduction.....	17
II.2.Méthode ab-initio.....	17
II.3.L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	17
II.4.Approximations de bases.....	19
II.4.1. Approximation adiabatique.....	19
II.4.2.Approximation de Hartree.....	19
II.4.3.Approximation de Hartree-Fock.....	20
II.5.Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	21
II.5.1.DFT comme une théorie de plusieurs corps.....	21

II.5.2.DFT comme une théorie à un seul corps.....	22
II.5.2.1.Equation de Kohn-Sham	22
II.5.2.2.La fonctionnelle d'échange-corrélation	24
II.5.2.3.Résolution des équations de Kohn-Sham	25
II.6.Conclusion.....	27
II.7.Bibliographie II.....	28

Chapitre III: Méthode du pseudo-potentiel

III.1.Introduction.....	30
III.2.Théoreme de Bloch.....	30
III.3.Une base d'onde plane.....	31
III.4.Approximation de cœur gelé.....	32
III.5.Méthode de pseudo-potentiels.....	32
III.6.Conclusion.....	34
III.7.Bibliographie III.....	35

Chapitre IV- Résultats et discussions

IV.1.Introduction.....	37
IV.2.Le code ABINIT.....	37
IV.3. Utilisation de code ABINIT.....	37
IV.4.Résultats obtenus.....	41
IV.5.Bibliographie IV.....	45
Conclusion générale.....	47

Résumé

Table *Table des figures*

Figure I-1 : Représenter les liaisons covalentes entre les électrons de valence[4].....	3
Figure I-2 : Représenter la largeur de la bande interdite[5].....	4
Figure I-3 : Génération des paires électron-trou[7].....	5
Figure I-4 : Schéma représenter les deux mécanismes : génération et recombinaison des paires électrons-trous[8].....	5
Figure I-5 : Schéma représenter l'atome de Si au repos et ionisé[10].....	6
Figure I-6 : Schéma simplifiée le semi-conducteur de type N [7].....	7
Figure I-7 : Schéma simplifiée le semi-conducteur de type P[7].....	7
Figure I-8 : Gap direct et indirect dans les matériaux semi-conducteurs[7].....	8
Figure I-9 : Energie de gap et longueur de liaison chimique pour différents semi-conducteurs incluant la famille GaP[17].....	9
Figure I-10 : La structure Zinc Blende[20].....	12
Figure II-1 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn et Sham[2].....	26
Figure III-1 : La première zone de Brillouin[8].....	31
Figure III-2 :Pseudisation des fonctions d'ondes d'électrons de valence et de potentiel[5].....	33
Figure IV-1 : Evolution de E_{tot} en fonction du E_{cut} et de nkptdu GaP(B3)	42
Figure IV-2 : Evolution de E_{tot} en fonction du volume de la maille	43

Table des Tableaux

Tableau I-1 : Propriétés électriques des principaux semi-conducteurs [6].....	8
Tableau I-2 : Propriétés physiques de quelques semi-conducteurs [15].....	9
Tableau I-3 : Propriétés thermiques de quelques semi-conducteurs [15].....	10
Tableau I-4 : Extrait de la classification périodique des éléments [1].....	11
Tableau IV-1 : Fichier "t31.in" adopté pour le matériau (GaP) et celui initial conçu pour Si	39
Tableau IV-2 : Fichier "t3x.files" adopté pour le matériau (GaP) et celui initial conçu Si.....	39
Tableau IV-3 : Le fichier "cut.in" de (GaP) pour le teste de convergence de E_{cut}	40
Tableau IV-4 : Le fichier "nkpt.in" de (GaP) pour le teste de convergence de nkpt.....	40
Tableau IV-5 : Le fichier "opt.in" du composé GaP pour l'optimisation de a_0	41
Tableau IV-6 : Constante de réseau, module de rigidité B_0 (GPa) et son dérivé B'_0 du (B3GaP en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales [6] et théoriques [7-10].).....	43

Introduction générale

Les semi-conducteurs III-V à base de phosphore font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches ces dernières années, que ce soit à des fins technologiques, pour leurs éventuelles applications dans les domaines de l'optoélectronique (les lasers, les lecteurs DVD, les télécommandes, les téléphones portables et autres dispositifs) et des télécommunications notamment, ou bien sur un plan purement fondamental. Parmi ces semi-conducteurs, le phosphure de gallium, qui a acquis une importance particulière aussi bien que ses alliages (Le phosphure de gallium et d'aluminium (GaAlP) comme exemple).

Le phosphure de gallium (GaP) est employé comme de plate-forme pour une variété de composants de communications à fibre et compris les lasers, les diodes électroluminescentes (LED), les amplificateurs à semi-conducteurs, les modulateurs et des détecteurs photoélectriques optiques. Il est utilisé aussi pour la fabrication des diodes électroluminescente (LED) émettant une lumière verte et autres applications spécifiques.

Or, la fabrication de ces composés n'est pas facile. Cependant la bonne connaissance des propriétés de ces matériaux est très importante, d'une part pour le contrôle de la fabrication des dispositifs électroniques et d'autre part pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes.

L'objectif de ce mémoire est de mettre en évidence par simulation numérique les propriétés structurales de l'un des semi-conducteurs III-V à base de phosphore, c'est le phosphure de gallium (GaP), au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée à la théorie des pseudopotentiels.

Ce mémoire est organisé comme suit :

Dans le premier chapitre nous avons présenté une généralité sur les semi-conducteurs et sur leurs applications dans les différents domaines.

Le deuxième chapitre présente les outils théoriques (différentes approximations + DFT) utilisés pour effectuer l'étude des propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs. Le troisième chapitre est consacré à la description de la méthode du pseudopotentiel.

Dans le dernier chapitre, nous avons présenté les résultats de nos calculs Ab-initio des propriétés structurales du semi-conducteur **GaP** dans sa phase Zinc blende. Les résultats obtenus sont ensuite confrontés et comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques d'autres chercheurs.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.



***Chapitre I : Généralités sur
les semi-conducteurs.***

I.1. Introduction

Les matériaux sont présentés dans multiples domaines et prennent une place de plus en plus importante dans les systèmes que nous trouvons autour de nous ou que nous utilisons chaque jour.

Ces matériaux peuvent être classés en trois groupes sont : les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. Ces derniers (semi-conducteurs) sont désignés les matériaux capables de relier le courant électrique en ayant des propriétés physiques à mi-chemin entre le métal et l'isolant. Ce sont des éléments essentiels de l'électronique et de l'informatique modernes puisqu'ils permettent de contrôler à la fois la direction du courant et son intensité[1].

La physique des semi-conducteurs peut être définie comme l'étude des phénomènes physiques à l'origine des propriétés électriques de cette catégorie de matériaux qu'on appelle semi-conducteurs. Ces propriétés électriques résultent du mouvement des porteurs des charges dans le matériau et leur interaction avec le milieu physique (solide). C'est pourquoi il est absolument nécessaire d'étudier d'abord la structure cristalline de ces matériaux[2].

I. 2. Structure cristalline des semi-conducteurs

La matière condensée peut prendre deux états solides différents, suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe, dans lequel la disposition des atomes est aléatoire, ou un état cristallisé, caractérisé par un arrangement périodique des atomes [3]. La structure cristalline est constituée d'un assemblage régulier d'atomes, ils mettent en commun des électrons de leur couche périphérique pour constituer des liaisons covalentes. Cette couche électronique périphérique assure la stabilité de l'atome, elle est complète lorsqu'elle comporte 8 électrons pour atteindre la saturation.

Par exemple dans le cas de silicium : le silicium possède 4 électrons sur sa couche périphérique externe. Dans un cristal, les atomes de Si vont mettre en commun ces électrons se sont relier à leurs plus proches voisins par l'intermédiaire de 4 liaisons covalentes qui sont répétées périodiquement pour composer un système cristallin ayant une caractéristique normée par la régularité qui donne la périodicité. La figure (I.1) correspond à une représentation sur un plan de la structure. Les traits figurent les liaisons entre électrons de valence.

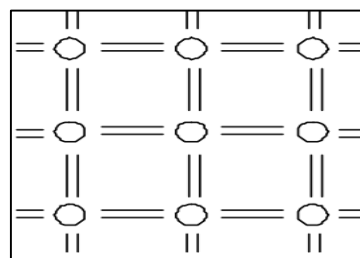


Figure I.1 : Représentation des liaisons covalentes entre les électrons de valence[4].

I.3. Bandes d'énergies

La structure de bande est analogue à celle des isolants (figure I.2) avec une zone interdite séparant la bande de valence de celle de conduction.

Elle est par exemple de 1.17eV pour le silicium et de 2.58eV pour GaP. À $T = 0K^{\circ}$, la bande permise occupée la plus haute est complètement remplie c'est la bande de valence. La bande permise vide la plus basse est la bande de conduction, Elle est vide à $T = 0K^{\circ}$. Lorsque la température augmente, L'énergie d'agitation thermique excite un certain nombre d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, comme celle-ci est incomplètement remplie, il y a conduction si on applique un champ électrique. cette conduction d'origine électronique, s'ajoute celle des trous qui sont les places vacantes laissées par les électrons dans la bande de valence, pour un semi-conducteur, la conductivité est d'autant plus grande que le nombre d'électrons dans la bande conduction est élevé, C'est-à-dire que la température est plus grande[1].

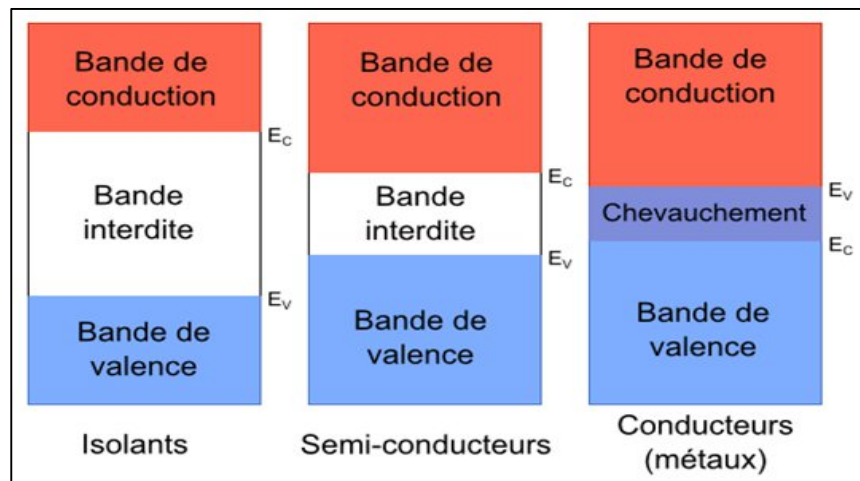


Figure I.2 : Représentation de la largeur de la bande interdite des trois types de matériaux [5].

I.4. Phénomène de génération et recombinaison électron-trou

Dans un cristal, Si la température augmente les électrons des atomes qui constituent le semi-conducteur et plus particulièrement les électrons de valence vont absorber une partie de cette énergie. Certains électrons vont gagner suffisamment d'énergie pour se libérer de l'attraction des atomes parents et devenir complètement libre de se mouvoir dans le cristal (c'est la rupture des liaisons covalentes)[6].

Le départ d'un électron de valence crée simultanément un niveau vide (trou) dans cette bande, le trou se comporte comme une charge positive de même grandeur que celle de l'électron (figure I.3). On dit alors que l'augmentation de la température produit une génération des paires électron-trou.

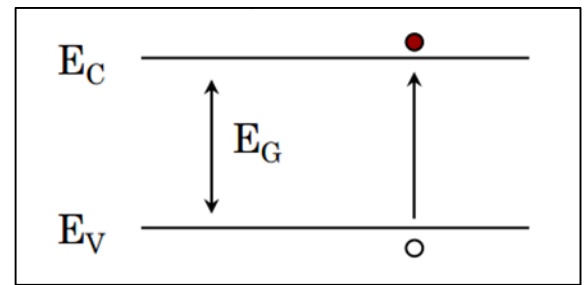
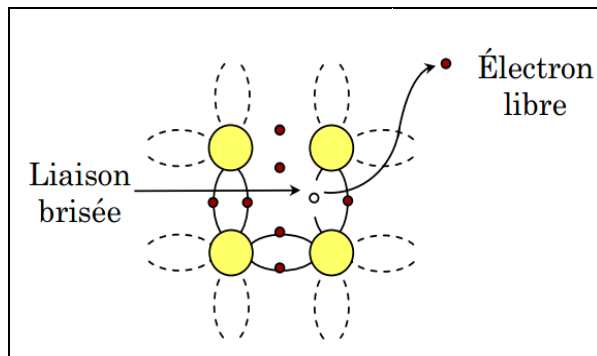


Figure I-3 : Génération des paires électrons-trous dans les matériaux semi-conducteurs [7].

Si un électron venant d'un atome voisin peut alors occuper la place libre laissant un trou à son tour : c'est le mécanisme de recombinaison d'une paire électron-trou illustré à la figure(I.4).

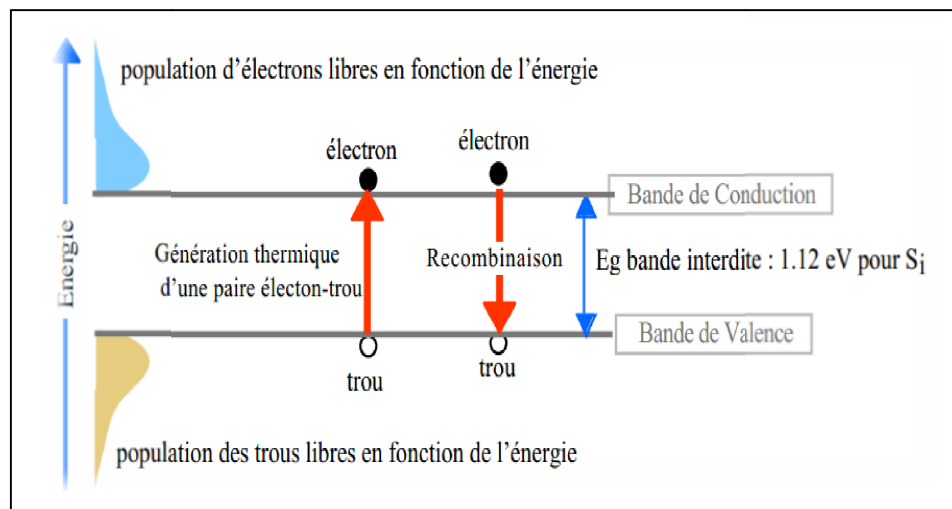


Figure I.4 : Schéma représenté les deux mécanismes : génération et recombinaison des pairesélectron-trou[8].

I.5. Différents types des semi-conducteurs

I.5.1.Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur dit intrinsèque est un matériau idéal ne possédant ni défaut physique ni défaut chimique. Un tel monocristal possède une structure de type tétraédrique c'est-à-dire que chaque atome est entouré symétriquement de 4 atomes.

Le silicium possède 4 électrons sur sa couche périphérique externe. Dans le cristal, les atomes de silicium vont mettre en commun ces électrons et se relier à leurs plus proches voisins par l'intermédiaire de 4 liaisons covalentes. Dans l'espace, cela donne une structure tétraédrique.

Dans le cas où un atome de Si perd un électron de sa couche externe (à cause de l'agitation thermique par exemple), cet électron peut alors participer à la conduction et on dit qu'il y a génération des porteurs. Il apparaît alors un trou sur sa couche externe de l'atome de Si considérée.

Celui-ci est alors ionisé. Inversement, si un ion Si capte un électron et complète sa couche périphérique externe, cette disparition de porteur est appelée recombinaison[9].

Une représentation simplifiée en deux dimensions de l'atome de Si au repos et ionisé est donnée sur la figure(I-5) suivante :

L'atome de Si centrale avec ses quatre liaisons covalentes.

L'atome de Si centrale perd un électron par agitation thermique apparition d'un trou.

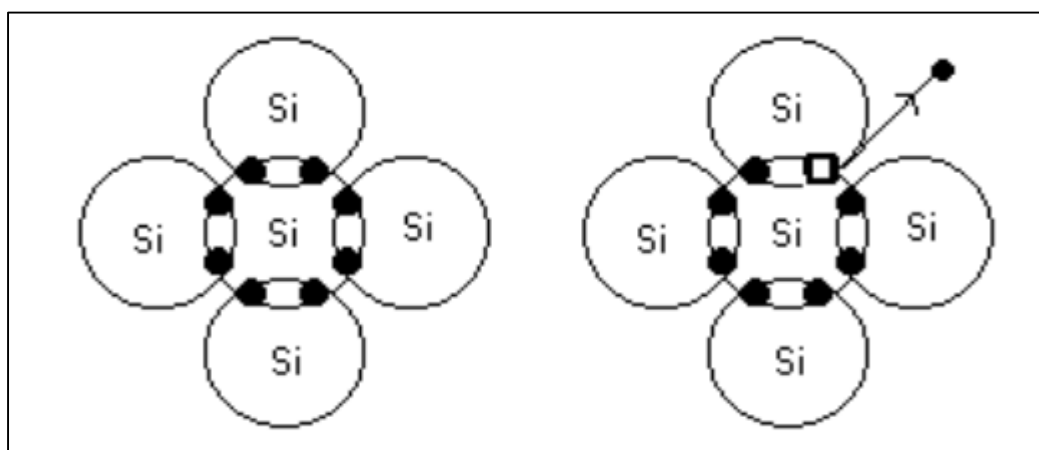


Figure I.5 :Schéma représenter l'atome de Si au repos et ionisé[10].

I.5.2.Semi-conducteur extrinsèque

Les semi-conducteurs extrinsèques sont des semi-conducteurs intrinsèques dopés, c'est-à-dire que l'on a introduit des impuretés qui ont une valence différente de celle les atomes dans le semi-conducteur à l'état pur. Selon la nature de ces impuretés il existe deux types des semi-conducteurs : de type N et de type P[11,12].

❖ Semi-conducteur de type N :

Nous prendrons par exemple le cas d'une impureté substitution dans un semi-conducteur de groupe IV (Silicium Si). Dans le Si pur les 4 électrons de valence forment avec les atomes voisins quatre liaisons covalentes.

Introduisant un atome de la colonne V (Phosphore P) qui prend la place d'un atome de Si, le phosphore possède 5 électrons de valence. Quatre électrons vont former des liaisons covalentes avec quatre atomes de Si voisins (voire figure I.6). L'électron supplémentaire n'est pas engagé dans une liaison covalente faite avec le reste du cristal, il est faiblement lié à un atome P qui porte une charge résiduelle positive. Et l'on peut considérer comme un ion P^+ , sous l'effet de la température l'électron supplémentaire peut se détacher de l'ion P^+ et participer à la conduction électronique. L'atome de P est dit donneur car ionisé il donne un électron qui peut participer à la conduction[9].

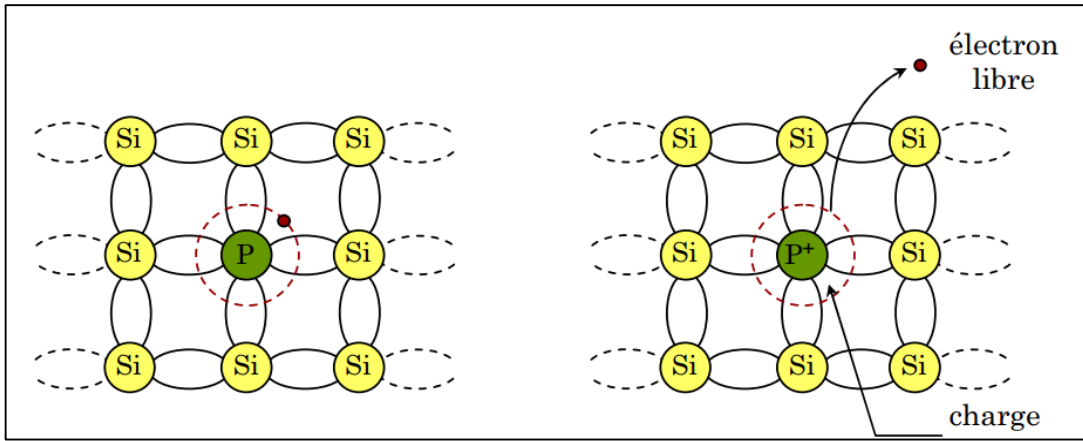


Figure I.6 : Schéma simplifié le semi-conducteur de type N[7].

❖ Semi-conducteur de type P

Pour créer une impureté accepteur, il faut introduire dans le réseau d'un semi-conducteur un atome étranger ayant un électron de valence de moins que les atomes du semi-conducteurs. Par exemple un atome de colonne III (Bore B) dans un semi-conducteur de la colonne IV.

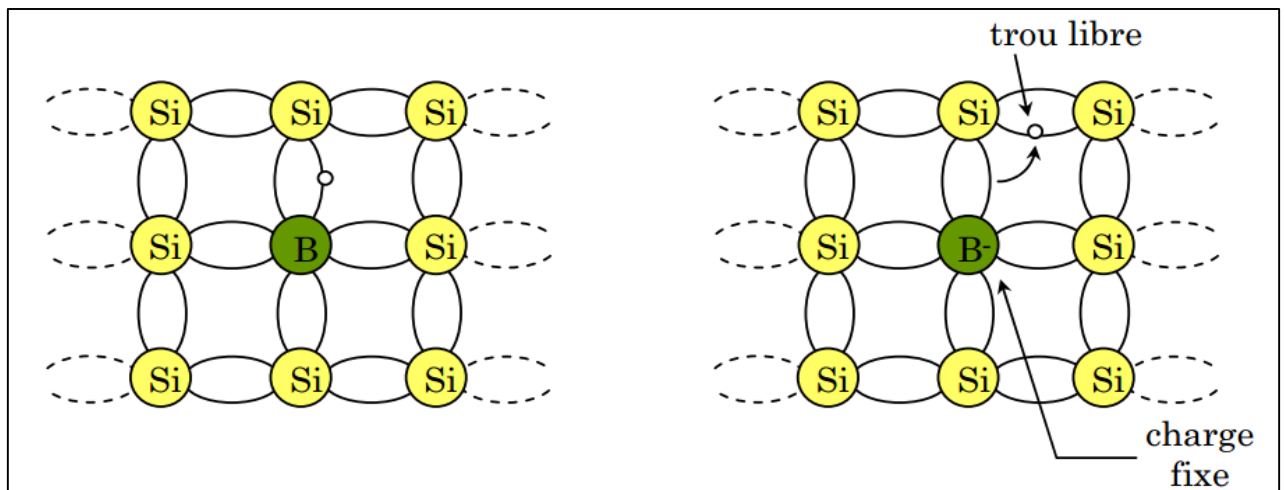


Figure I.7 : Schéma simplifié le semi-conducteur de type P [7].

Il y aura trois liaisons covalentes complètes avec quatre atomes voisins de Si et restera une liaison incomplète. On vient de créer un trou d'impureté. Il suffira d'un faible niveau d'énergie pour permette à un électron de liaison proche de venir le combler[13].

I.6. Propriétés physiques des semi-conducteurs

I.6.1. Hauteur de la bande interdite

La taille de bande interdite E_g donne des caractéristiques électroniques importantes pour chaque semi-conducteur, la hauteur de cette bande est faible alors la conduction est faible et varié beaucoup avec la température [4].

Propriétés à 300K	Si	Ge
Largeur de la bande interdite E_g (ev)	1.12	0.67
Concentration d'atome(/ cm^3)	5.10^{22}	$4,42.10^{22}$
Concentration intrinsèque (/ cm^3)	$1,45.10^{10}$	$2,4.10^{13}$
Constant diélectrique relative ϵ_r	11,7	16,3
Le champ de couplage v/m	-30.10^6	-8.10^6

Tableau I.1 :Propriétés électriques des principaux matériaux semi-conducteurs (Si et Ge)[6].

I.6.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique des solides est une propriété électrique qui est due à la présence d'électrons libre qui se déplacent dans le milieu et de générer ainsi le courant électrique[14].

Les semi-conducteurs y occupent un grand intervalle. Car leur conductivité dépend sensiblement de la température, la conductivité σ est reliée à la densité des porteurs n et p et à leur mobilité μ par la relation :

$$\sigma(T) = q \left(n\mu_n(T) + p\mu_p(T) \right) \dots\dots\dots (I-1)$$

Où:

q : est la charge de l'électron, n et p sont les densités des électrons et des trous et μ son mobilité.

I.6.3. Gap direct et indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, Si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect si le cas de Si et Ge (Figure I.8).

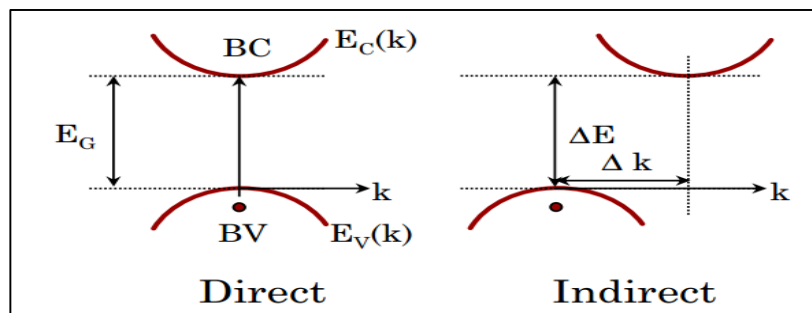


Figure I.8 :Gap direct et indirect dans les matériaux semi-conducteurs[7].

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction ou de recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie et l'impulsion.

I. 6.4. Propriétés physiques de quelques semi-conducteurs

Propriétés à 300K	GaP	GaAs	InP
Paramètre de maille(Å)	5.449	5.65	5.86
Largeur de la bande interdite E_g (ev)	2.25	1.42	1.35
La mobilité des électrons (cm^2/V_s) pour $10^{17} cm^{-3}$	200	4000	3200
La mobilité des trous (cm^2/V_s) pour $10^{17} cm^{-3}$	75	250	150
Conductivité thermique (w/cm.k)	/	0.46	0.74

Tableau I.2 : Propriétés physiques de quelques semi-conducteurs dans sa structure zinc blende [15]

I.6.5 Propriétés optiques des semi-conducteurs

Les propriétés optiques des semi-conducteurs dépendent de leur structure électronique, car elles mettent des transitions entre différents états électroniques, cette transition peut se faire sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Selon ces propriétés, le choix des matériaux se fait pour les différentes applications désirer [16]. La figure (I.9) montre les variations de l'énergie de gap en fonction de la longueur de la liaison chimique de quelques semi-conducteurs.

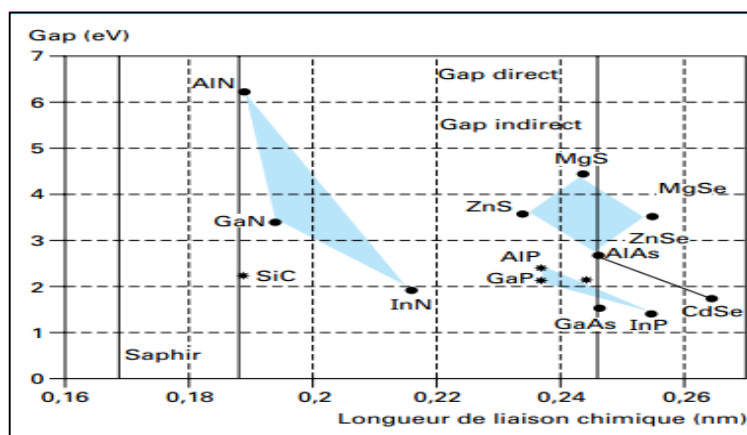


Figure I.9 : Énergie de gap et longueur de la liaison chimique pour différents semi-conducteurs [17].

I.6.6. Quelques propriétés thermiques

Matériaux	Conductivité thermique ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)	Coefficient de dilatation ($10^{-6}.K^{-1}$)
BeO	2.0	6.5
AlN	1.5	2.6
Si	1.5	2.6
GaAs	0.46	5.5
GaP	0.61	/
Diamant	9	/

Tableau I.3 : Propriétés thermiques de quelques semi-conducteurs [15].

I.7. Applications des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs constituent un domaine d'application très important allant des dispositifs optoélectroniques, photovoltaïques, photonique à l'analyse biologique et le diagnostic médical [18].

I.7.1. Sources de la lumière



Diodes électroluminescentes

Les propriétés de fluorescence des semi-conducteurs des nouvelles voies dans le domaine de l'optoélectronique, Ils sont susceptibles d'être à la base de diodes électroluminescentes. Ils ont la possibilité d'être incorporé dans des structures mixtes pour réaliser des matériaux organique/inorganique.

I.7.2. Photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques convertissent lumière en électricité avec l'exploitation de l'effet photovoltaïque. La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français Edmond Becquerel, observa le changement de la tension d'une électrode de platine sous l'effet de l'illumination par la lumière. L'exploitation de cet effet à commencer à partir de 1950, Lorsque les chercheurs de Bell laboratoires aux Etats-Unis fabriquèrent la première cellule photovoltaïque au Silicium cristallin. Les cellules solaires restant trop chères pour avoir une exploitation à grand échelle, le défi est aujourd'hui, de concevoir des matériaux moins onéreux. Une équipe de l'école Polytechnique Fédérale de Lausanne a développé un nouveau type de cellules basée sur des films semi-conducteurs nanocristallins de dioxyde de titane TiO_2 . L'absorption de la lumière est assurée par un colorant (S) bien choisi absorbé chimiquement à la surface d'un semi-conducteurs nanocristallins de TiO_2 .

I.7.3. Biologie

Les points quantiques sont utilisés en biologie comme des sondes fluorescences pour sonder les propriétés des molécules biologiques. En 1998 les chercheurs effectuées la première expérience sur l'emploi en biologie de nanoagrégats semi-conducteurs de CdSe/ZnSe de type cœur-coquille, la voie chimique a été utilisée par Chan et Al, Pour synthétiser des points quantiques de CdSe.

L'intérêt particulier de l'application des points quantiques en biologie vient du fait qu'ils sont préparés dans un milieu aqueux qui leur donne la capacité de s'accrocher sur des molécules biologiques, telles que les protéines et les acides nucléiques (ADN, ARN). Cette aptitude provient des ligands qui servent à faire des ponts entre les points quantiques et le milieu environnant. À cause de la nature cristalline des points quantiques ils présentent un avantage supplémentaire par rapport aux fluorophores organiques. Ces molécules sont capables d'émettre par fluorescence de lumière à des longueurs d'ondes plus élevées, cependant ils sensibles au phénomène de photo destruction.

I. 8. Semi-conducteurs III-V

I.8.1. Définition

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formé à partir d'un élément de la III colonne et d'un élément de la V colonne de la classification périodique de Mendeleïev.

Le tableau I.4 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 [19].

III	IV	V
$^{10.81}_{5}B$	$^{12.01}_{6}C$	$^{14.01}_{7}V$
$^{26.98}_{13}Al$	$^{28.09}_{14}Si$	$^{30.97}_{15}P$
$^{69.74}_{31}Ga$	$^{72.59}_{32}Ge$	$^{74.92}_{33}As$
$^{114.82}_{49}In$	$^{118.69}_{50}Sn$	$^{121.75}_{51}Sb$

Tableau I.4 : extrait de la classification périodique des éléments[1].

I.8.2. Structure cristalline des semi-conducteurs III-V

Les semi-conducteurs III-V ont généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (phase zinc blende), soit hexagonale (phase Wurtzite). La structure zinc blende est représentée sur la figure (I-2), Elle est constituée de deux sous réseaux cubiques à face centrée, l'un étant formé par les éléments III et l'autre par les éléments V. Ces deux sous réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre, le long de la diagonale du cube d'un vecteur $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, a_0 étant le paramètre cristallin. Chaque atome se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome à l'autre espèce [20].

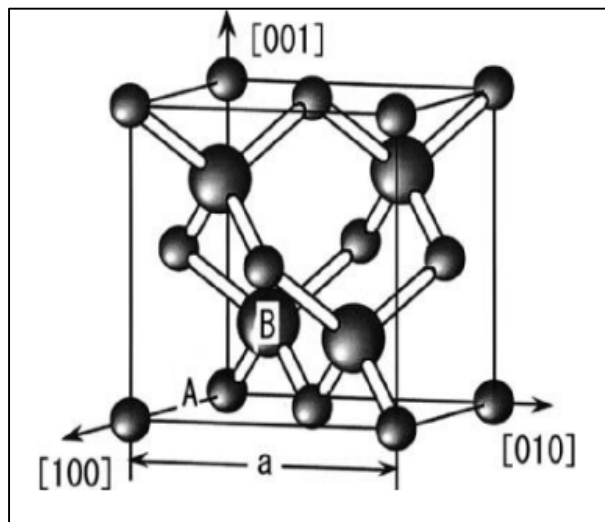


Figure I.10 : Structure Zinc Blende des semi-conducteurs III-V [20].

I.8.3. avantages des semi-conducteurs III-V

Les principaux avantages [21] des semi-conducteurs III-V sont les suivants :

- Leurs propriétés semi-isolant (substrat SI) permet la fabrication des circuits intégrés Hyperfréquences.
- Leur résistance aux radiations.
- Leur capacité de travailler à des températures plus importante que celle du silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires.
- Leur performances vitesse/ consommation nettement supérieure à celle des calculateurs utilisant des circuits en Si.

- Leur très vaste domaine de fréquence couvert puisqu'il s'étend de 1GHZ à plus de 100GHZ.

Ce dernier aspect est fondamentale, par ce que les composants à base de Si sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz.

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieures à ceux de la filière Si.

I.2.4.Applications des semi-conducteurs III-V

Ces propriétés singulières font en sorte que ces matériaux sont destinés à des applications technologiques variées, Telles que des dispositifs optoélectroniques pour les télécommunications et des cellules photovoltaïques, Plus précisément, les dispositifs où ces alliages s'avèrent prometteurs sont les transistors bipolaires à hétérojonctions (HBT), les photodiodes à avalanche (APD), les lasers à émission de surface à cavité verticale (VCSEL), les photo-détecteurs à cavités résonantes (RCE) et les diodes électroluminescentes (LED)[21].

I.9. Conclusion

Ce chapitre contient deux principales parties. Dans la première partie nous avons donné généralités sur les semi-conducteurs, où nous avons présenté la structure cristalline, les bandes d'énergies, la signification de deux mécanismes génération et recombinaison des paires électrons-trous, les différents types des semi-conducteurs, ainsi que quelques propriétés des semi-conducteurs.

Dans la deuxième partie nous avons présenté quelques notions fondamentales des semi-conducteurs III-V, avec quelques avantages et applications.

I.10. Bibliographie I

- [1] Benaniba S et Benmekideche N. Calcul du premier principe des propriétés structurales du semi-conducteurs Phosphore de Bore (BP). Mémoire de licence, Université de Bordj Bou Arreridj, JUIN 2009.
- [2] Saidane A. Physique des semiconducteurs : la physique des composants électroniques de base. Tome I. Office des Publications Universitaires.1, Place centrale de Ben-Aknoun (Alger). Janvier 1992.
- [3] Benahmed Benabdallah N. Propriétés physiques des semiconducteurs (Si monocristallin et Ge) et simulation des cellules solaires à base de Si Ge. Mémoire de Magistère, Université Aboubekr belkaid Tlemcen, Juillet 2006. <http://www.univ-Tlemcen.dz/theses/benahmadbenabdellah.pdf> (consulté le 15-03-2015).
- [4] Les semiconducteurs. Disponible sur <http://ipn2.epfl.ch/LNM/cours/solide/pres/9.pdf>(consulté le 29-03-2015).
- [5]http://www.semi-conducteurs_image.com(consulté le 05-04-2015)
- [6]Saidane A. Physique des semiconducteurs : la physique des composants électroniques de base. Tome II. Office des Publications Universitaires. 1, Place centrale de Ben-Aknoun (Alger). Mai 1993.
- [7] Chovet A andMasson P. Cours de physique des semi-conducteurs. Disponible sur <http://users.polytech.unice.fr/~pmasson/Enseignement/Cours%20de%20physique%20des%20SC%20-%20SLIDES%20-%20BAC+3.pdf> (consulté le 05-04-2015)
- [8] Théorie générale simplifiée des semi-conducteurs.
- [9]Les semiconducteurs,[http:// ins-2.epfl.ch/ lecteurs /solide/cours/chapitre-7 .pdf](http://ins-2.epfl.ch/lecteurs/solide/cours/chapitre-7.pdf) (consulté le 20-03-2015).
- [10] S Koutani. Les Composants semi-conducteurs. Disponible sur : http://www.ief.upsud.fr/ief/ief.nsf/CTU/Telechargements/composants_semiconducteurs.pdf(consulté le 05-04-2015)
- [11] Encinas D J. Diode et Transistors bipolaire discrets. E 2465-2. Disponible sur : <http://197.14.51.10:80/pmb/collections/techniques%20de%20ingenieur/ticd3/e/e2/e2465.pdf> (consulté le19-04-2015).
- [12]Vovard D. Electronique B0 les composants électroniques. Support de cours. Université du Maine, le Mans.
- [13]Mathieu H. Physique des semiconducteurs et des composants électroniques. 6^e Édition. Nouvelle présentation Dunod, Paris, 2009, ISBN 978-2-10-054134-8.
- [14] Bok J. Semiconducteurs : *Encyclopédie universalise* [en ligne], Disponible

sur <http://www.universalis.fr/encyclopedie/semiconducteurs/>(consulté le 30-03-2015).

[15]Favennec P N. Technologies pour les composants à semiconducteurs. Paris, Rue saint-Vincent 12-4020 Liège, Avril 1996.

[16]Dahmane S. Etude ab-initio des propriétés électroniques de CdTe/ ZnTe/ZnS₂/ ZnS : Effets de polarisation. Thèse de Doctorat, Université d'ORAN, 22-06-2014. Disponible sur : <http://www.univ-oran.dz/theses/document/TH4337.pdf>(consulté le 2-04-2015).

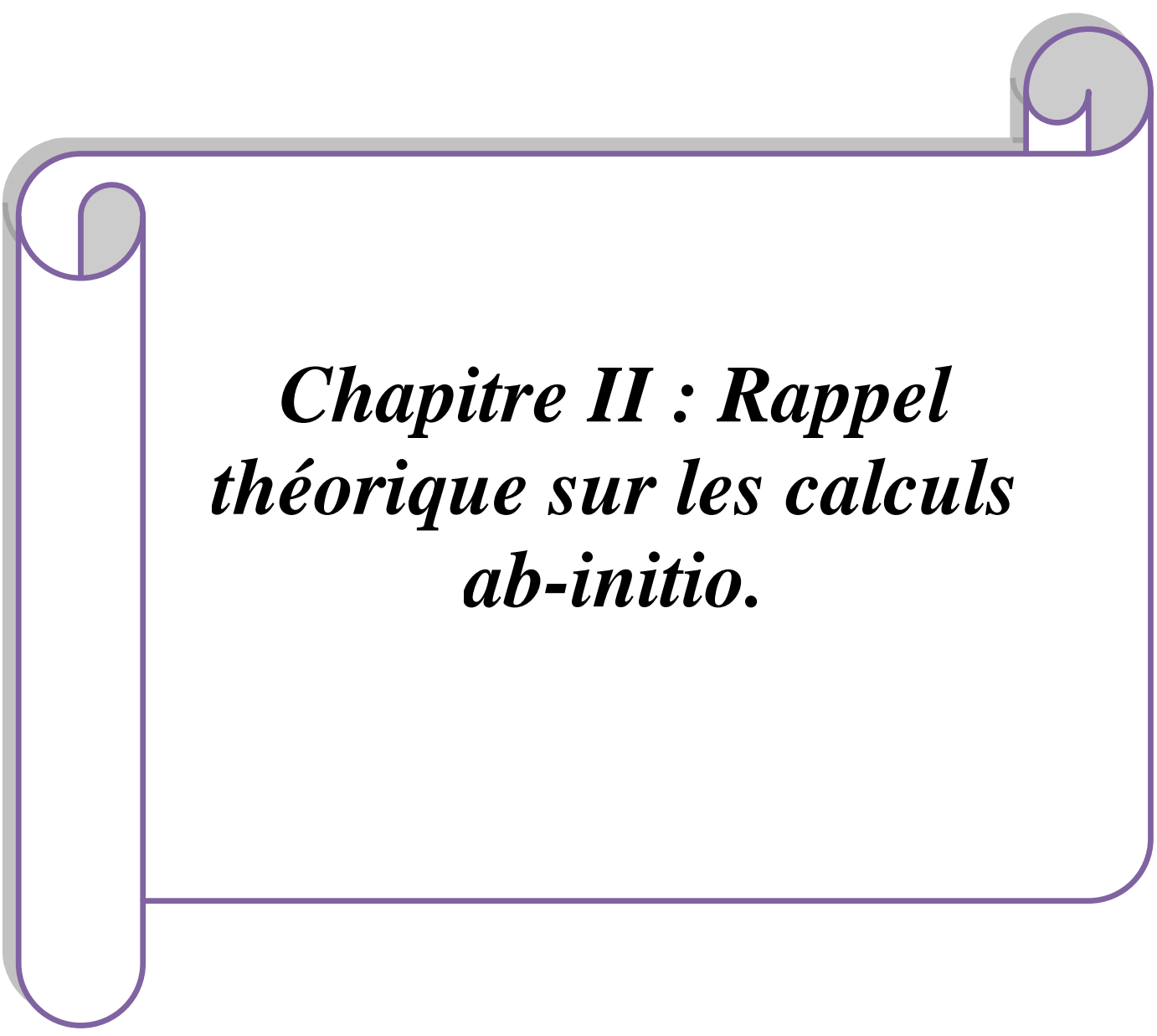
[17] Duboz J-Y. Matériaux semi-conducteurs à grand gap III-V .Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011499/document> (consulté le 05-04-2015)

[18]Brahmi B N. Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semiconducteurs II-VI à base de zinc. Thèse de Doctorat.Université Aboubakr Belkaid-Tlemcen,2013.http://www.researchgate.net/.../Brahmi_Nabil/.../53fbbab90cf2364ccc043f83.pdf (consulté le 2-04-2015).

[19]Mathieu H. Physique des semiconducteurs et des composants électroniques. 5^e Édition. Nouvelle présentation Dunod, Paris, 2004, ISBN 2100486330.

[20]Lebgaa N. Propriétés structurales, élastiques et optiques des semiconducteurs à grand gap : les composés B-V, les alliages Zn_xCd_{1-x} et ZnS_{1-x}Te_x le β-SiC. Thèse de Doctorat,Université Ferhat Abbas-Sétif, 12-2011.

[21]Gatt F. Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques, et optique des composés III-P. Thèse de Master. Université Med Khider Biskra, 2014. [http://dspace.univ_biskra.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/4964/1/ Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques, et optique des composés III-P. pdf](http://dspace.univ_biskra.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/4964/1/Etude%20ab-initio%20des%20propriétés%20structurales,%20électroniques,%20élastiques,%20et%20optique%20des%20composés%20III-P.pdf) (consulté le 3-04-2015).

A decorative border resembling a scroll, with a purple outline and grey shading on the top and left sides, framing the central text.

***Chapitre II : Rappel
théorique sur les calculs
ab-initio.***

II.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière. C'est une méthode dite du premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées, indépendantes des mesures expérimentales: pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Pour ce faire, elle a recourt à des approximations. On prendra par exemple l'approximation de Born-Oppenheimer et elle repose sur un certain nombre de résultats formels essentiellement les théorèmes de Hohenberg, Kohn et Sham. La DFT permet de traiter des systèmes de taille importante avec une bonne précision dans la mesure où elle permet une excellente prise en compte des interactions électroniques[1].

II.2. Méthodes ab-initio :

Les simulations numériques ont acquis une place de choix en physique et notamment en science de matériaux. Elles peuvent seconder ou même se substituer aux expériences. Deux types d'approches principales sont utilisés pour les simulations numériques :L'approche semi-empirique et les calculs ab initio ou du premier principe.

Cette dernière approche consiste à décrire un système donné à partir de la description quantique des lois d'interactions entre les noyaux atomiques (les ions) et les électrons. Cette approche quantique est qualifiée du premier principe car elle ne requiert pas a priori la connaissance expérimentale du système considéré et est donc transférable à n'importe quel système.

Les calculs ab initio utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique, décrites dans la partie suivante. Ces formalismes reposent en effet, sur un certain nombre d'approximations qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas. Au cours de la partie suivante, nous présentons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques :

L'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et la théorie de la densité fonctionnelle d'autre part.

L'objectif commun à toute technique ab initio est de résoudre l'Hamiltonien du système[2].

II.3. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Tout corps cristallin peut être considéré comme système unique des particules légères (électrons) et lourds (noyaux). Le problème théorique fondamentale de la physique du solide est de

comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés, mais dans ce cas la mécanique classique peut être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [3] :

$$H\psi = E\psi \dots \dots \dots (II-1)$$

Où H est l'Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie.

Tel que :

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \dots \dots \dots (II-2)$$

Avec : $r_i (i = 1 \dots N_e)$ représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre des électrons et $R_i (i = 1 \dots N_a)$ sont les coordonnées des noyaux, N_a est le nombre d'atomes dans le système.

E : L'énergie totale du système.

$\psi(r, R)$: La fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et électrons.

L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \dots \dots \dots (II-3)$$

Avec m la masse de l'électron

L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_a = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_a} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right) \dots \dots \dots (II-4)$$

Avec M la masse du noyau

L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \dots \dots \dots (II-5)$$

L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$U_a = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \dots \dots (II-6)$$

Z_{α} et Z_{β} Sont la charge des noyaux α et β

L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$U_{ea} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_a} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_a} U_{i\alpha} \dots (II-7)$$

L'équation de Schrödinger pourra être donc représentée sous la forme :

$$(T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en})\psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \dots \dots \dots (II-8)$$

Cette équation de Schrödinger contient plusieurs variables pour ce système de N corps, alors reste très compliquée. Donc la résolution des équations est très difficile, C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer maintenant.

II.3.1. Approximations de base

II.3.1.1. Approximation adiabatique

L'approximation de Born-Oppenheimer dite adiabatique [4] est la première des approximations utilisées pour résolutions de l'équation de Schrödinger.

En 1927, Born-Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation en découplant la partie électronique et la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ , cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible (environ 1836 fois moindre que celle du protons) ,par conséquent les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux .alors elle conduit donc à la séparation d'hamiltonien totale à une partie électronique et partie nucléaire reliée aux noyaux, ces dernières considérées fixes, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle et l'énergie d'interaction devient constant (mais peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine),alors hamiltonien du système s'écrit sous la forme [5] :

$$H_e = T_e + U_e + U_{en} \dots \dots (II-9)$$

Donc l'équation de Schrödinger électronique peut s'écrit comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \dots \dots \dots (II-10)$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e(r, R) = E_e \psi_e(r, R) \dots \dots \dots (II-11)$$

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

Cette approximation ne suffit pendant pas à elle seul à résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la complexité des interactions électron- électron, c'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

II.3.1.2. Approximation de Hartree :

Nous avons utilisée dans ces approximations pour l'équation de la mécanique quantique les unités atomique, c'est-à-dire $\hbar = 1, e^2 = 1$ et $m_e = 1$.

La résolution de l'équation (II – 11) est impossible du fait qu'un grand nombre de particule est mis en jeu, Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique ψ_e comme le produit direct des fonctions d'ondes à une particule $\varphi_i(r_i)$ [6] :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_{N_e}(r_{N_e}) \dots \dots \dots (II-12)$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants.

L'équation (II – 11) est alors transformée en un système d'équations mono – électroniques

$$\left(\frac{-1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(r, R) + V_{ee}(r, R) \right) \varphi_i(r, R) = \varepsilon_i(R) \varphi_i(r, R) \dots \dots \dots (II-13)$$

Cette équation appelé équation de Hartree, où $V_{ext}(r, R)$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celle des autre électrons-noyaux avec :

$$V_{ee}(r) = V_H(r) = \int \frac{\rho_i(r')}{|r-r'|} d^3r' \dots \dots \dots (II-14)$$

$V_{ee}(r)$: Est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

Et : $\rho_i(r)$: Est la densité d'électron donnée par :

$$\rho_i(r) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(r)|^2 \dots \dots \dots (II-15)$$

Où la somme est faite sur les N_e états mono - électronique occupées.

Cette équation de Hartree est une équation intégral-différentielle dont la solution ne peut être trouvée que par approximations successives (approximation de Hartree-Fock).

II.3.1.3. Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock montré que la fonction d'onde de Hartree(II – 11), est en contradiction avec le principe d'exclusion de Pauli, faute d'être antisymétrique (étant donné que les électrons sont fermions) lors d'un échange de deux particules quelconque. Plus tard, la fonction d'onde de Hartree est remplacée par un déterminant des fonctions d'ondes mono-électroniques garantie l'antisymétrie de la fonction d'onde dite déterminant de Slater [7] :

$$\psi_e(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_{N_e}(x_1) \\ \varphi_1(x_2) \varphi_2(x_2) & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(x_n) \varphi_2(x_n) & \dots & \varphi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \dots \dots \dots (II-16)$$

Où N_e est nombre des électrons

Et $\varphi_i(x_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

Ce déterminant conduit au système d'équation de Hartree-Fock suivant :

$$\left[\frac{-1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}} + V_{\text{ee}} \right] \varphi_i(r) + V_{\text{ex}} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \dots \dots \dots (\text{II-17})$$

$V_{\text{ex}} \varphi_i(r)$: est le terme non-local d'échangé ajouté son expression est la suite :

$$V_{\text{ex}} \varphi_i(r) = \sum_{j \neq i} \int dr \frac{\varphi_j^*(r) \varphi_i^*(r)}{|r-r'|} \varphi_i(r) \dots \dots \dots (\text{II-18})$$

Le système d'équation (II – 17) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend de la fonction d'onde.

Les résultats obtenus à partir de l'approximation de Hartree-Fock ne sont pas en accord avec l'expérience. Ainsi l'utilisation de la fonction (II – 16) à l'état fondamentale en écrivant ψ comme une somme de déterminant de Slater, cela rendait le calcul très lourd. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de la densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Dans toutes les méthodes ab-initio décrivant un système à N_e électrons, on recherche une approximation de la fonction d'onde exacte qui contient toute l'information accessible du système. Toutefois ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire, notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands. Par conséquent, il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses même en risque de perdre une partie de l'information, la théorie de la densité fonctionnelle a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme une variable de base [2].

II.4.1. La DFT comme une théorie de plusieurs corps (les théorèmes de Hohenberg et Kohn) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [8] :

A. La première partie du théorème de Hohenberg-Kohn (la densité comme une variable de base) :

Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ et le

potentiel externe $V_{ext}(r)$ est donc entre $\rho_0(r)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_0 .

$$E = E_{HK}[\rho_0] + \int V_{E-N}(r) dr \dots\dots\dots (II-19)$$

Avec :

$$E_{HK}[\rho_0] = T[\rho] + V(\rho) \dots\dots\dots (II-20)$$

Où : $E_{HK}[\rho_0]$ La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn

$T[\rho]$: l'énergie cinétique, et $V(\rho)$: l'interaction électron-électron

Nous avons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn .

B. La deuxième partie du théorème de Hohenberg-Kohn(le principe variationnel) :

Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel V_{ext} et 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 $\rho_0(r)$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \dots\dots\dots (II-21)$$

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \dots\dots\dots(II-22)$$

Où $V_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \dots\dots\dots(II-23)$$

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 $F[\rho(r)]$

II.4.2.La DFT comme une théorie à un seul corps :

II.4.2.1.Equation de kohn et sham :

Kohn et Sham ont introduit un développement supplémentaire que consiste à remplacer 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 $F[\rho(\mathbf{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \dots \dots \dots (II-24)$$

Où : $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant, $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ désigne le terme de Hartree (l'interaction de coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge), $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle additionnelle que décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation et $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes 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 corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de kohn et sham est de la forme :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle, \quad i=1 \dots N \dots \dots \dots (II-25)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \dots \dots \dots (II-26)$$

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

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \dots \dots \dots (II-27)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\theta_i(\mathbf{r})|^2 \dots \dots \dots (II-28)$$

Les équations (II.25) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}(\mathbf{r})$ est obtenu pour lequel l'équation(II.24) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors

déterminée. À partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixe) [9].

II.4.2.2. La Fonctionnelle d'échange –Corrélation :

La théorie de la densité fonctionnelle appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $E_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système [2].

A. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) est l'approximation 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 $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ d'un électron à une position r dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique à celle du point r . Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement, est de la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] \rho(r) dr \dots\dots\dots (II-29)$$

Où : $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité $\rho(r)$.

La fonction $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ n'est pas triviale, ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de cette fonctionnelle.

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 en application aux atomes et molécules se justifie par le succès de ces applications numériques.

B. Approximation de gradient généralisée (GGA) :

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 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 dépendants du gradient

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f[\rho(\mathbf{r}), \nabla(\rho(\mathbf{r}))] d^3r \dots\dots\dots (II-30)$$

La fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA, que se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tends généralement a 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.4.2.3 résolution des équations de Kohn et Sham:

La résolution de l'équation de Kohn et Sham (II-24) 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 et Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}) \dots\dots\dots(II-31)$$

Où les $\varphi_j(\mathbf{r})$ 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 que minimisent l'énergie totale. la résolution des équations de KS 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-cohérent illustré par l'organigramme de la figure II.1 injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \dots\dots\dots(II-32)$$

Où H représente la matrice Hamiltonien 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 qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.28)

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \dots\dots\dots(II-33)$$

I représente les $i^{ème}$ itérations et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être pour suivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [10].

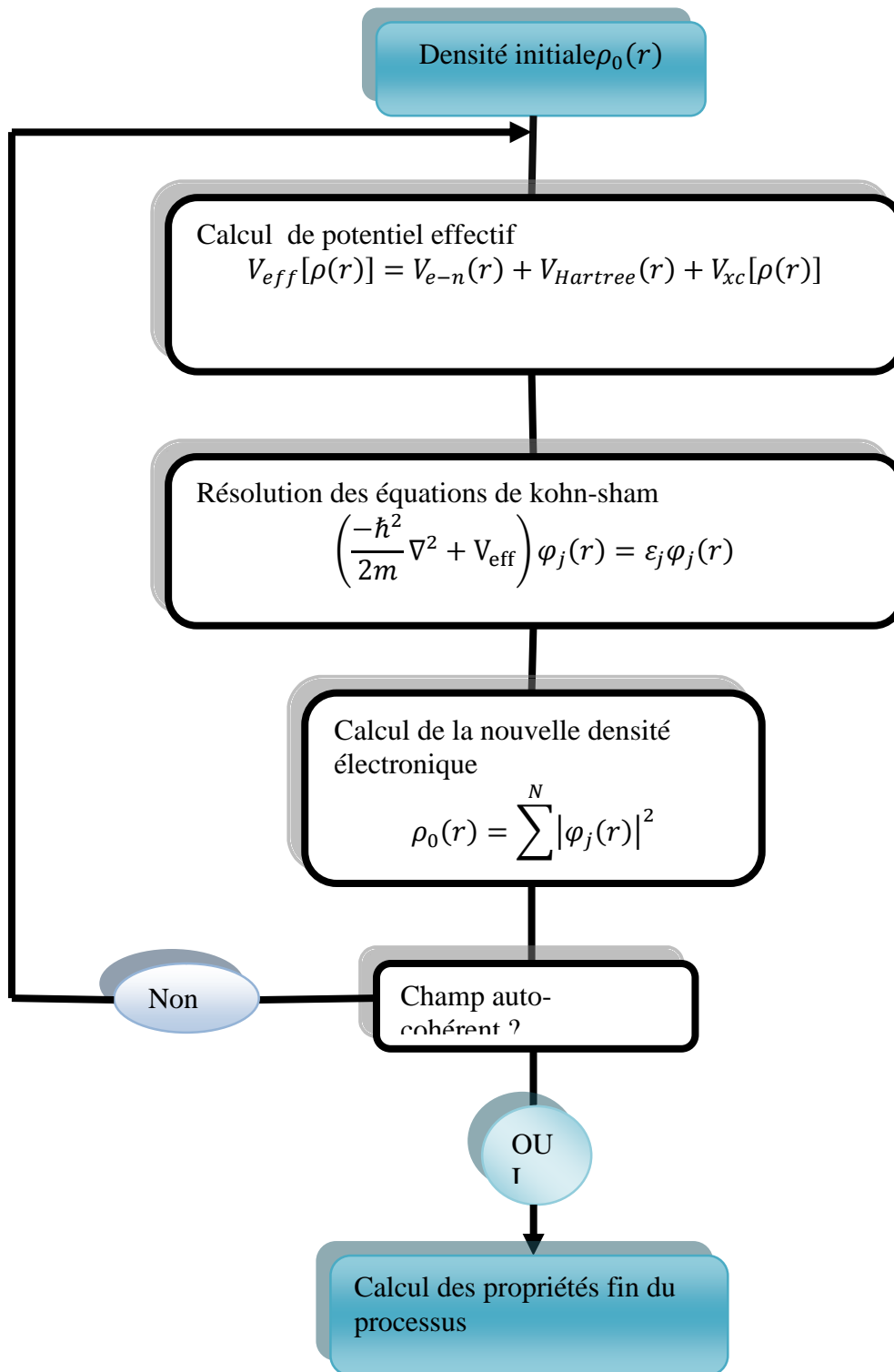


Figure II-1 :Schéma décrivant le processus itératif pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

II.5.Conclusion :

On peut dire à la fin de ce chapitre que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater. L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N .

II.6. Bibliographie II

- [1] Berrezoug H I. Etude ab-initio de la stabilité structurale des carbures de métaux de transition M_7C_3 (M=Fe, Mn et Cr). Mémoire de Magister, Université ABOU BAKR BELKAID-Tlemcen, 2010. Disponible sur : [http://dspace.univ_tlemcen.dz/bitstream/112/229/1/ Etude ab-initio de la stabilité structurale des carbures de métaux de transition \$M_7C_3\$ \(M=Fe, Mn et Cr\).pdf](http://dspace.univ_tlemcen.dz/bitstream/112/229/1/Etude%20ab-initio%20de%20la%20stabilité%20structurale%20des%20carbures%20de%20métaux%20de%20transition%20M7C3%20(M=Fe,%20Mn%20et%20Cr).pdf) (consulté le 5-04-2015).
- [2] Aouadi S. Calcul ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques de semi-conducteurs III-V à base de phosphore. Thèse de Doctorat, Université BADJI MOKHTAR-Annaba, 2009. http://biblio.univannaba.dz/wp_content/uploads/2014/06/these_dedoctorat_Sassi_Aouadi.pdf (consulté le 22-02-2015).
- [3] Mathieu H. Physique des semiconducteurs et des composants électroniques. 5^e Édition. Nouvelle présentation Dunod, Paris, 2004, ISBN 2100486330.
- [4] Mathieu H. Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques. 6^e Édition. Nouvelle présentation Dunod, Paris, 2009, ISBN 978-2-10-054134-8.
- [5] Lebga N. Propriétés structurales, élastiques et optiques des semi-conducteurs à grand gap : les composés B-V, les alliages Zn_xCd_{1-x} et $ZnS_{1-x}Te_x$ le β -SiC. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, 12-2011.
- [6] Perron H. Simulation par la théorie de la fonctionnelle de densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO_2 et de $NiFe_2O_2$. Thèse de Doctorat. Université Paris 11 ORSAY, 11-07-2007. Disponible sur : http://tel.archives_ouvertes.fr/tel-00719312/document.
- [7] Boufala Kh. Calcul par la méthode de la dynamique moléculaire des structures électroniques des nanostructures d'alliage. Thèse de Doctorat. Université Farhat Abbas de Sétif, 29-06-2011.
- [8] Bendaher A, Benmerioul W. Calcul ab-initio des propriétés structurales de β -SiC. Mémoire de Master, Université de Bordj Bou Arreridj, 2012.
- [9] Hacini Kh. Etude des propriétés structurales, électroniques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Be_xS_ySe_{1-y}$ par la méthode FP-LAPW. Thèse de Doctorat. Université BADJI MOKHTAR-Annaba, 2012. http://biblio.univannaba.dz/wp_content/uploads/2014/02/MD.2013.pdf (consulté le 19-04-2015).
- [10] Seidl A, Gorling A, Vogl P and Majewski J A. Generalized Khon-Sham schemes and the band-gap problem. Physical Review B, 1996, vol 53, n° 7, p 3764- 3774.

A decorative border resembling a scroll, with a purple outline and grey shaded scroll ends at the top-left, top-right, and bottom-left corners.

Chapitre III : Méthode du pseudo-potentiel.

III.1. Introduction

Les équations de Khon et Sham, Utilisent la fonctionnelle de la densité, font intervenir pour les systèmes quantiques (molécules, agrégats,...), tous les électrons de chaque atome. Ceci est coûteux en temps des calculs à mesure qu'augmente la taille du système à étudier[1]. Si pour sa les chercheurs introduisent la méthode pseudo-potentiel (P.P) pour simplifier les calculs. Cette méthode est consisté à réduire le système {noyaux, tous les électrons} à celle d'un système d'électrons de valence dans le potentiel composé du potentiel du noyau et des électrons de cœur[2].

La méthode pseudo-potentiel est basée sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W) pour représenter l'interaction entre les électrons de valence et les noyaux atomiques écrantés par les électrons de cœur[3].

L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence seront pris en compte. Les électrons du cœur seront supposés « gelés » et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique.

III.2. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'onde électronique au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal.

La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(i\vec{K}, \vec{r})$ et d'une fonction $u_i(\vec{r})$ de même périodicité que le cristal[4] :

$$\psi_i(\vec{K}, \vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{K}, \vec{r}) \dots \dots \dots (III-1)$$

Où :

$u_i(\vec{r}, \vec{K}) = u_i(\vec{r})$ est la fonction périodicité et peut exprimer comme une somme discrète d'onde plane dont les vecteurs \vec{G} du réseau réciproque du cristal :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i\vec{G}} \exp(i\vec{G}, \vec{r}) \dots \dots \dots (III-2)$$

D'où :

$$\psi_i(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_G C_{i\vec{K}+\vec{G}} \exp(i(\vec{K} + \vec{G}), \vec{r}) \dots \dots \dots (III-3)$$

Où : \vec{K} est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation, Il caractérisé la fonction d'onde à un électron ψ_i et les valeurs propres correspondantes s_i . le vecteur \vec{K} est un vecteur de réseau réciproque permettent de reconstruire totalement le système par symétrie.

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, C'est-à-dire au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimension presque libre), Il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), Mais en un nombre infini de points \vec{K} .

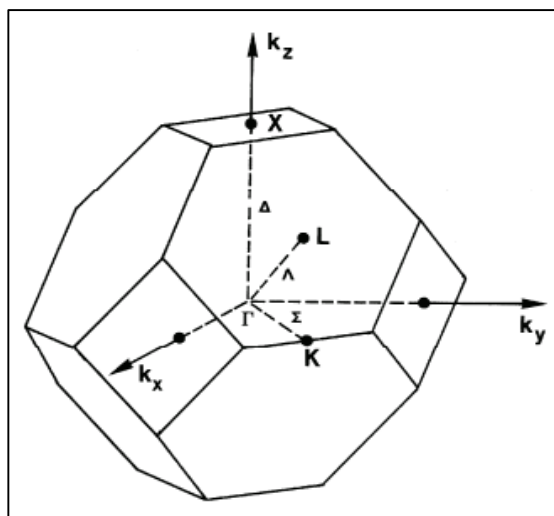


Figure III-1 :Exemple de la première zone de Brillouin [8].

III.3. Une Base d'onde plane [5]

Suit au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point K peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour représenter la fonction d'onde on a besoin un très grand nombre d'onde plane. Cependant, les coefficients $C_{\vec{k}, \vec{K} + \vec{G}}$ Pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off energy" E_{cut} . la limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale, l'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusque ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente.

Deuxièmement, le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elles induisent une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisées avec beaucoup d'efficacité, tandis que

d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode de pseudopotentiel.

III.4. Approximation du cœur gelé

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé.

Avec cette approximation, le problème de traiter les électrons de cœur est considéré comme résolu, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités sur un pied d'égalité, Quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence [6].

III.5. Pseudisation des fonctions d'ondes des électrons de valence et du potentiel

L'emploi du pseudo-potentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé un succès considérable ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide [7].

L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudopotentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'ondes $\psi^{ps}(\mathbf{r})$ (figure IV-2). L'égalité $\psi(\mathbf{r}) = \psi^{ps}(\mathbf{r})$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, La forme de $\psi^{ps}(\mathbf{r})$: est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'ondes.

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et ce là réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'ondes et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo potentiel le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudopotentiel seront lisses.

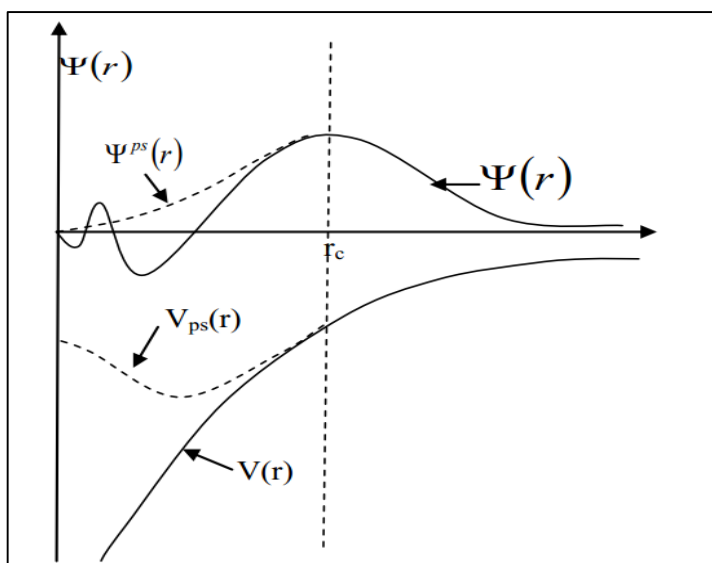


Figure III-2 : Pseudisation des fonctions d'ondes des électrons de valence et du potentiel [5].

III.6. Conclusion

Les pseudo-potentiels sont des éléments essentiels dans les calculs en physique du solide, pour étudier les états atomiques de la couche mince et pour obtenir les niveaux énergétique des atomes des métaux alcalins, et cette méthode basés sur des ondes planes orthogonalités(O.P.W) et basse principalement sur des donnés telle que l'analyse des paramètres cristallins au rayon X, la réflexion et l'absorption des cristaux.

Et cette méthode a permis donc de simplifier le problème suivant :

- Premièrement, en remplaçant l'atome par un pseudo-atome, le nombre d'orbitales qui doit être calculé est réduit.
- La taille de la base est réduite (la pseudo-fonction est plus simple que celle faisant intervenir tous les électrons).
- En plus les effets relativistes qui sont importants pour l'élément lourds peuvent être inclus dans la construction du pseudopotentiel.

Et cette théorie qui montre que le cœur n'a aucun effet sur les électrons de valence. Il déduit ensuite que l'énergie totale de l'électron dans le cœur était presque nulle d'une part. Et d'autre part, la taille du cœur avait peu d'influence sur l'énergie des électrons de valence.

IV.7. Bibliographie III

- [11] Tazibt S. Propriétés structurales, électroniques et magnétiques de matériaux de basse dimensionnalité : agrégats libres $Fe_n S_m^{-/0/+}$, $n=1-4$, $m=n$ et $m=n \pm 1$. Thèse de Doctorat, Université MOULOUD MAMMARI-Tizi-Ouzou, 10-04-2013.
- [12] Boufala Kh. Calcul par la méthode de la dynamique moléculaire des structures électroniques des nanostructures d'alliage. Thèse de Doctorat. Université Farhat Abbas de Sétif, 29-06-2011.
- [13] Berrezoug H I. Etude ab-initio de la stabilité structurale des carbures de métaux de transition M_7C_3 ($M=Fe, Mn$ et Cr). Mémoire de Magister. Université ABOU BAKR BELKAID-Tlemcen, 2010. Disponible sur : [http://dSPACE.univ_tlemcen.dz/bitstream/112/229/1/ Etude ab-initio de la stabilité structurale des carbures de métaux de transition \$M_7C_3\$ \(\$M=Fe, Mn\$ et \$Cr\$ \).pdf](http://dSPACE.univ_tlemcen.dz/bitstream/112/229/1/Etude%20ab-initio%20de%20la%20stabilité%20structurale%20des%20carbures%20de%20métaux%20de%20transition%20M7C3%20(M=Fe,%20Mn%20et%20Cr).pdf) (consulté le 5-04-2015).
- [14] P.Kriev. La physique des semi-conducteurs. 2^{ème} édition Mir, Moscou, (1975).
- [15] Lebga N. Propriétés structurales, élastiques et optiques des semi-conducteurs à grand gap : les composés B-V, les alliages $Zn_x Cd_{1-x}$ et $ZnS_{1-x} Te_x$ le β -SiC. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, 12-2011.
- [16] Benaniba S et Benmekideche N. Calcul du premier principe des propriétés structurales du semi-conducteurs Phosphure de Bore (BP). Mémoire de licence, Université de Bordj Bou Arreridj, JUIN 2009.
- [17] Bertrand Baurens. Générations de pseudo-potential atomique pour des matériaux semi-conducteur. Thèse de Master. Université Claude Bernard Lyon 1, 2010. Disponible sur : <http://www.tddf.org/bmg/files/papers/33014.pdf> (consulté le 15-05-2015).
- [18] Les semi-conducteurs, [http:// ins-2.epfl.ch/ lecteurs /solide/cours/chapitre-7](http://ins-2.epfl.ch/lecteurs/solide/cours/chapitre-7) . pdf (consulté le 25-03-2015).

A decorative border resembling a scroll, with a purple outline and grey shaded scroll ends at the top and left.

Chapitre IV : Résultats et Discussion.

IV.1. Introduction

Dans cette partie, nous présentons nos résultats concernant les propriétés structurales (le paramètre de maille, le module de compression B et sa dérivée B'). Ces propriétés constituent un pas important pour comprendre les propriétés des matériaux de point de vue microscopique. Et nous avons effectué des calculs de premier principe dites : ab-initio basés sur la DFT pour but d'étudier les propriétés structurales d'un semiconducteur qui est le phosphure de gallium (GaP).

IV .2. Le code ABINIT

L'ABINIT [1] est un logiciel de chimie quantique fondé sur la méthode DFT. Il est élaboré par les savants Xavier Gonze et Jean-Michel Beuken de l'unité de Physico-Chimie et de Physique des Matériaux de l'Université Catholique de Louvain, en Belgique. Deux versions exécutables de l'ABINIT sont disponibles. La première est dite séquentielle s'appelle "**Abinis**", et la seconde est dite parallèle, elle s'appelle "**Abinip**".

Le programme ABINIT utilise les méthodes de pseudopotentiel. Les calculs réalisés à l'échelle atomique permettent de déterminer l'état fondamental d'un système réel.

L'ABINIT permet d'effectuer des calculs ab-initio de structure électronique, de structure des phonons, de forces de contrainte, de relaxation structurale, de tenseurs diélectriques... Il s'agit réellement d'un package complet, doté de fonctions simples et de variables claires.

IV. 3. Utilisation du code ABINIT

IV.3.1. Démarche générale pour le calcul

La première étape de modélisation consiste à définir un ensemble de positions atomiques. Le calcul de l'état fondamental d'un système électronique est effectué pour un ensemble de positions atomiques fixes, l'utilisateur doit donc disposer d'un certain nombre d'informations concernant la géométrie de la structure cristalline considérée. En pratique on distingue deux cas :

- On modélise une phase cristalline simple. La définition de la maille cristalline peut être abordée du point de vue de la maille primitive ou du point de vue d'une maille conventionnelle. On fixe l'ensemble des paramètres de maille à leur valeur expérimentale puis on définit la position des différents atomes dans la maille. Le logiciel Abinit est alors en mesure de déterminer le groupe d'espace et donc l'ensemble des opérations de symétrie caractéristiques de la structure cristalline.
- On modélise un groupement d'atomes. C'est le cas le plus général pour lequel l'utilisateur doit imposer une périodicité dans toutes les directions pour qu'un logiciel comme Abinit soit en mesure de calculer l'énergie de son état fondamental.

III.3. 2. Grandeurs liées à la convergence

La méthode de calcul de l'Abinit est autoconsistante, c'est-à-dire que la résolution des équations s'effectue de manière itérative jusqu'à ce que les résultats atteignent un résultat qui n'évoluera plus, qui sera considéré comme le résultat final. Les valeurs choisies de certaines grandeurs affectent fortement sur la convergence du calcul, on peut citer :

➤ l'énergie de Cut-off, qui est l'énergie maximale des ondes planes à prendre en compte pour modéliser la fonction d'onde, un nombre trop petit d'ondes planes peut se révéler insuffisant à modéliser celle-ci, et un nombre trop grand augmentera considérablement les temps de calcul.

➤ la division en points k de l'espace réciproque ; les calculs seront effectués en chacun de ces points k , et un échantillonnage insuffisant de la zone de Brillouin mènera à des résultats mal convergés, à l'inverse un trop grand nombre de points k conduirait à des temps de calculs démesurés.

➤ dans le cadre de la LDA, le type de paramétrisation utilisée pour modéliser la fonctionnelle d'échange-corrélation.

➤ dans le cadre des méthodes pseudopotentiel, le choix du pseudopotentiel joue également un grand rôle.

La vérification de la convergence des calculs est une étape importante en modélisation numérique. Selon la complexité et la taille du système, la convergence peut être plus ou moins longue à atteindre.

L'idée centrale de la théorie du pseudopotentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physique, chaque fonction d'onde représentant un état réel de valence est remplacé par une pseudo-fonction d'onde qui :

- Coïncide avec la fonction d'onde réelle au -delà du cœur.

-Se prolonge à l'intérieur du cœur sans oscillation et du manière la plus « douce » possible.

Ces pseudo fonctions d'onde offrent l'avantage d'être représentées, dans l'espace de Fourier, par un nombre très réduit d'onde planes et cela réduirait considérablement les calculs numériques (taille des matrices, diagonalisation) quand on calculera la structure électronique des cristaux.

IV.3. 3. Fichiers de données

Pour exécuter le code ABINIT nous aurons besoin de 4 types de fichier : fichier d'entrée (in), fichier de type (files), fichier exécutable tel que (abinis.exe) et les fichiers des pseudopotentiels des atomes du matériau à étudier.

Il est à noter que le code Abinit contient dans son répertoire « Tutorial » des fichiers typiques

de type (in) et de type (files). En effet, nous nous sommes basés dans le présent travail sur les deux fichiers: "t31.in" et "t3x.files" qui sont conçus spécialement pour le cristal du silicium. Par conséquent, nous avons fait tous les changements nécessaires pour les adoptés à notre matériau en question GaP dans sa phase (B3).

Le fichier d'entrée à utiliser dans cette étape, représente la partie axiale de notre étude.

	Si	GaP
acell	3*10.18 unité(Bohr)	3*10.22
ntypat	1	2
znucl	14	31 15
natom	2	2
typat	1 1	1 2

Tableau IV.1 : Fichier "t31.in" adopté pour le matériau (GaP) et celui initial conçu pour Si.

Si	GaP
../t31.in	t31.in
t3x.out	t3x.out
t3xi	t3xi
t3xo	t3xo
t3x	t3x
14si.pspnc	31ga.pspnc
	15p.pspnc

Tableau IV.2 : le fichier "t3x.files" adopté pour le matériau (GaP) et celui initial conçu pour Si.

IV.3. 3.1. Etude de convergence

- **L'énergie de coupure**

- ❖ 1^{ère} étape : on a besoins de 4 fichiers : fichier d'entrée "cut.in", fichier de "cut.files" les fichiers du pseudopotentiel des atomes (31ga.pspnc, 15p.pspnc), le fichier exécutable (Abinis).
- ❖ 2^{ème} étape : Pour effectuer la convergence par rapport à E_{cut} , il suffit d'ajouter certaines instructions (voir Tableau IV.3).

Ces instructions montrent que le calcul sera effectué 9fois avec un pas de 10 en allant de $E_{cut} = 130$ jusqu'à la valeur finale obtenu après les neuf étapes.

- ❖ 3^{ème} étape : exécuté le code, par l'instruction abinis<cut.files>log

Les résultats des calculs seront notés dans un fichier de type out.

```

ndtset 9
acell 3* 10.22
ntypat 2
znucl31 15
natom 2
typat 1 2
xred 0.0 0.0 0.0
      0.25 0.25 0.25
ecut: 40 ecut+ 10
ngkpt 8 8 8

```

Tableau IV.3 : Le fichier "cut.in" de (GaP) pour le teste de convergence de E_{cut} .

- **Le nombre de points k**

- ❖ 1^{ère} étape : on a besoins de 4 fichiers : fichier d'entrée "nkpt.in", fichier de "nkpt.files", les fichiers du pseudopotentiel des atomes (31ga.pspnc, 15p.pspnc) et le fichier exécutable (Abinis).
- ❖ 2^{ème} étape : on fait les changements suivants sur le fichier "nkpt.in".

```

ndtset 4
acell 3*10.22
ntypat 2
znucl 31 15
natom 2
typat 1 2
xred 0.0 0.0 0.0
      0.25 0.25 0.25
ecut 90
ngkpt1 4 4 4
ngkpt2 6 6 6
ngkpt3 8 8 8
ngkpt4 10 10 10

```

Tableau IV.4 : Le fichier "nkpt.in" de (GaP) pour le teste de convergence de nkpt.

Après avoir exécuté le code, par l'instruction abinis <nkpt.files >log
 Les résultats des calculs seront note dans un fichier de type out.

IV.3. 3.2. Optimisation du paramètre de maille

Après avoir déterminé l'énergie de coupure (critique), ainsi que le nombre de points spéciaux qui donnent la meilleure convergence possible de l'énergie totale, nous pouvons maintenant passer à la détermination du paramètre de maille.

- ❖ 1^{ère} étape : on a besoins de 4 fichiers : fichier d'entrée "opt.in", fichier de "opt.files", les fichiers du pseudopotentiel des atomes (31ga.pspnc, 15p.pspnc) le fichier exécutable (Abinis).
- ❖ 2^{ème} étape : on fait les changements suivants sur le fichier "opt.in".
Après avoir exécuté le code, par l'instruction abinis <opt.files > log
Les résultats des calculs seront note dans un fichier de type out.

```
ndtset 11
acell: 3*9.2 acell+ 0.2 0.2 0.2
rprim 0.0 0.5 0.5
      0.5 0.0 0.5
      0.5 0.5 0.0
xred 0.0 0.0 0.0
     0.25 0.25 0.25
ntypat 2
znucl 31 15
natom 2
typat 1 2
ecut 90
ngkpt 8 8 8
```

Tableau IV.5 : Le fichier "opt.in" du composé GaP pour l'optimisation de a_0 .

IV. 4. Résultats obtenus

Les calculs sont effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité combinée avec la méthode du pseudopotentiel implantés dans le code ABINIT. La forme proposée par Trouiller-Martins[2] est utilisée pour le pseudopotentiel. Pour le traitement du terme d'échange-corrélation, l'approximation de la densité locale [3] est utilisée. Les intégrations dans le réseau réciproque ont été faites en utilisant la méthode de génération des points \mathbf{k} de Monkhorst et Pack [4].

Avant le calcul des différentes propriétés citées précédemment, en faisant des tests de convergence sur deux paramètres essentiels, le premier c'est l'énergie critique "Cut-off Energy"

E_{cut} qui joue un rôle très important pour l'obtention de la bonne convergence de l'énergie totale. Ce paramètre (E_{cut}) fixe la taille de la base d'onde plane utilisée dans le calcul, de ce fait, il est important de faire un bon choix de ce paramètre. La figure IV.1 à gauche montre qu'une valeur de 90Ha (1Ha=27.121396 eV) est largement suffisante pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale.

Le deuxième test se fait sur le nombre de points k présent en compte dans l'intégration à travers la zone de Brillouin. La figure IV.1 à droite montre qu'un nombre de 90points k (8x8x8) est suffisant pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale.

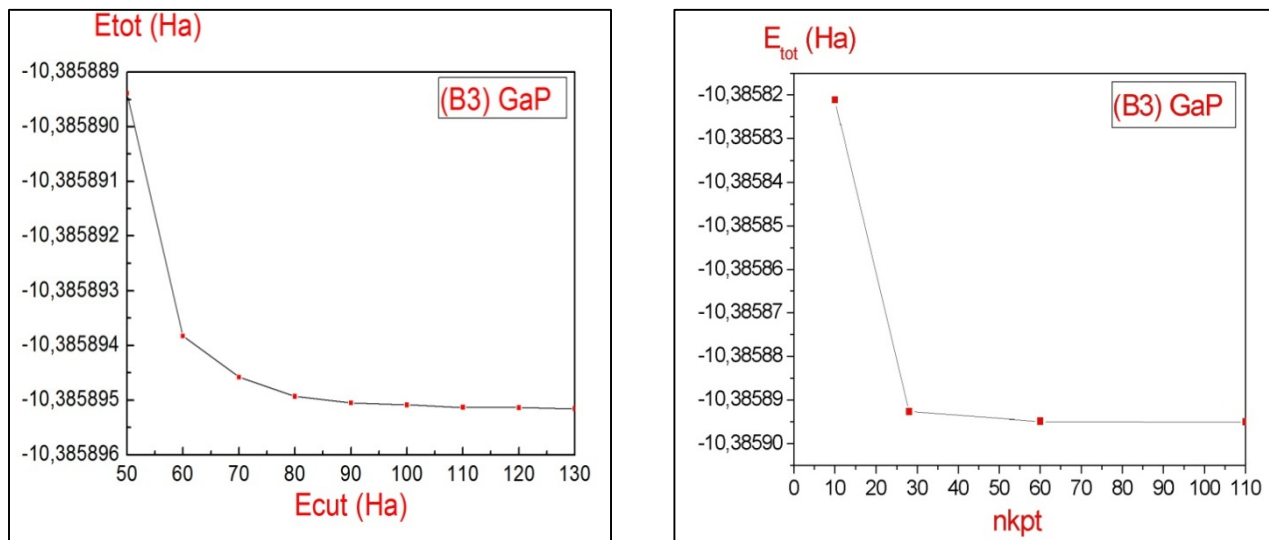


Figure IV. 1: Evolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie critique et du nombre de points k du GaP (B3).

Après avoir déterminé l'énergie de coupure critique, ainsi que le nombre de points spéciaux qui donnent la meilleure convergence possible de l'énergie totale, on les utilise pour la détermination du paramètre de maille.

Les énergies étaient calculées pour différentes valeurs du paramètre de réseau, les valeurs obtenues sont ensuite tracées en fonction du volume de la maille (figure. IV.2).

De la courbe d'énergie totale E_{tot} présentée en fonction du volume de la maille, on peut déduire les propriétés structurales statiques telles que : la constante de réseau d'équilibre à partir du volume qui donne le minimum d'énergie.

La procédure consiste à faire un fit sur les valeurs de E_{tot} en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [5]:

$$E(V) = \frac{E_0 V}{B_0' (E_0' - 1)} \left[B_0' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{E_0'} + 1 \right] + E_0 \dots \dots \dots (IV.1)$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \text{ et } B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P} \dots \dots \dots (IV.2)$$

Où : B_0 est le module de rigidité donné par la relation (IV.2) à $P = 0$ V_0 :est le volume d'équilibre $E(V_0)$: est l'énergie au volume d'équilibre, B'_0 ($B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P}$ à $P = 0$) : est la dérivé du module de rigidité par rapport à la pression P.

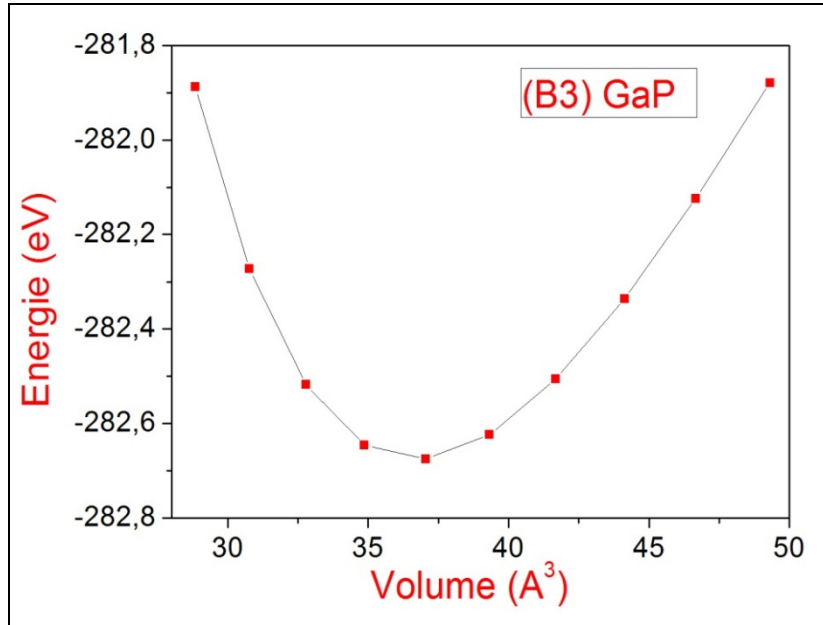


Figure IV. 2: Evolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille (volume d'une seule molécule).

La figure (IV.1), montre l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille du composé (B3) GaP. La valeur du paramètre de maille à l'équilibre a_0 obtenue par le fit de l'équation (IV.1) de Murnaghan est égale 5.2735 Å. Ce résultat obtenu, ainsi que les résultats obtenus par d'autres chercheurs [6-10] de la constante de réseau, sont portés dans le tableau IV.6.

Références	a_0 (Å)	Module de rigidité B_0 (GPa)	B'_0
Notre calcul	5.2735	96.68	4.363
Exp. [6]	5.451	88	
Réf[7]	5.322	92.1	4.339
Réf[8]	5.358	97.83	
Réf[9]	5.274	99.94	4.145
Réf[10]	5.45	112.7	

Tableau IV.6 : Constante de réseau, module de rigidité B_0 (GPa) et son dérivé B'_0 du (B3) GaP en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales [6] et théoriques [7-10].

A partir de ce tableau, on remarque que notre résultat de la constante de réseau du (B3) GaPest en bon accord avec la valeur expérimentale 5.451Å de la Référence [6] et les valeurs théoriques [7-10], la différence entre notre valeur et celle de la Référence [6] ne dépasse pas 0.60 %.

Nos valeurs du module de rigidité B_0 et son dérivé B'_0 sont aussi en bon accord avec les autres valeurs [7-10] de la littérature.

IV. 5. Références IV

- [19] Gonze X, Rignanese G. M, Verstraete M, et al. A brief introduction to the ABINIT software package. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2005, vol 220, n° 5-6, p 558-562. <http://dx.doi.org/10.1524/zkri.220.5.558.65066> (consulté le 25-04-2015).
- [20] Troullier N and Martins J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 1991, vol. 43, n° 3, p 1993-2006. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993> (consulté le 27-05-2015).
- [21] Perdew J. P and Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 1992, vol 45, n° 23, p 13244-13249. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244> (consulté le 30-05-2015).
- [22] Monkhorst H and Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 1976, vol 13, n°12, p 5188-5192. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188> consulté le 3-05-2015).
- [23] Murnaghan F. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1944, vol 30, n° 9, p 244-247. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.30.9.244> (consulté le 10-05-2015).
- [24] Levinstein M, Rumyantsev S and Shur M. *Handbook Series on Semiconductor Parameters Vols 1, 2* (London: World Scientific, 1999). ISBN-13: 978-9810229351, <http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/2046>(consulté le 20-05-2015)..
- [25] **Wang S. Q and** Ye H. Q. A plane-wave pseudo-potential study on III-V zincblende and wurtzite semiconductors under pressure, *Journal of physics: condensed matter*, 2002, vol 14, p 9579-9587. Online at stacks.iop.org/JPhysCM/14/9579(consulté le 22-05-2015).
- [26] Kalvoda S, Paulus B and Fulde P. Influence of electron correlations on ground-state properties of III-V semiconductors. *Physical Review B*, 1997, vol 55, n° 7, p 4027-4030. <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.55.4027>(consulté le 20-05-2015).
- [27] Aouadi S. Calcul ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semiconducteurs III-V à base de phosphore, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Badji Mokhtar (Annaba), (2009). http://biblio.univannaba.dz/wp_content/uploads/2014/06/these_dedoctorat_Sassi_Aouadi.pdf(consulté le 22-02-2015).
- [28] Rodríguez C. O, Casali R. A, Peltzer E. L, Cappannini O. M and Methfessel M. First-principles pseudo-potential and full-potential linear muffin-tin-orbital calculation of anharmonic effects on the lattice-dynamical properties of AlP. *Physical Review B*, 1989, vol 40, n° 6, p 3975-3978. <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.40.3975> (consulté le 15-05-2015).

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales de l'un des composés III-V, c'est le phosphore de gallium dans sa phase Zinblende (B3).

Nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la méthode du pseudo potentiel (PP). Les équations de Kohn et Sham ont été résolues d'une manière self-consistante, en utilisant une base d'ondes planes (OPW) implémentée dans le code ABINIT. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA.

Notre étude a nécessité un choix de l'énergie de coupure et un suffisant point k pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Dans ce cadre, nous avons effectué une première série de calculs ab-initio afin d'avoir une bonne convergence de l'énergie totale pour ce composé dans sa structure zinblende. L'utilisation du formalisme (DFT+PP+OPW) a donné un bon résultat pour les différents paramètres étudiés.

Nos valeurs de la constante de réseau, du module de rigidité et de son dérivé sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, ainsi que les résultats des autres calculs théoriques.

Résumé :

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales d'un composé Gap, dans sa phase zinc blende (B3). Dans toute l'étude, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT combinée avec la méthode des pseudo-potentiels. Les équations de Kohn-Sham ont été résolues d'une manière self consistante en utilisant une base d'ondes planes implantée dans le code ABINIT. Dans le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques.

Mots clés: DFT, Propriétés structurales, Semi-conducteurs, Calculs ab-initio.

Abstract:

In this work, we present a first principle study on the structural properties of Gap compound in the zinc blende (B3) structure. In all the study, we have used ab-initio calculations based on the Density Functional Theory DFT combined with the pseudo-potential method. The resolution of the Kohn-Sham equations is performed self-consistently by using a plane wave basis as implemented in the ABINIT code. For the exchange and correlation potential term, we havused Local Density Approximation (LDA) scheme. The obtained values are in good agreement withthe previousexperimental and theoretical data.

Keywords: DFT, structural proprieties, Semi-conductors, ab-initio calculus.

ملخص

في هذا العمل قدمنا دراسة عامة حول الخواص البنيوية للمركب GaP الذي يتبلور على الشكل البلوري ZnS. في كل الدراسة قمنا باستعمال حساب من المبدأ الأول الذي استخدمنا فيه نظرية DFT مركبة مع طريقة الكمون الكاذب. معادلات كوهن و شام حلت بطريقة التناسق الذاتي باستعمال الأمواج المستوية المدخلة في الشفرة ABINIT. لقد استعملنا في هذه الدراسة التقريب LDA من اجل تمثيل التفاعل التبادلي و التداخلي. حصلنا على نتائج متوافقة إلى حد كبير مع النتائج التجريبية و النظرية الأخرى.

كلمات مفتاحية: DFT, الخواص البنيوية, انصاف النواقل, حساب المبدأ الأول.