

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي الأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

### MEMOIRE DE MASTER

**Domaine:** Sciences de la Matière  
**Filière :** Physique  
**Option :** Physique des Matériaux (couche mince)

Présenté par  
Mlle. LASGAA Fatna

### THEME

---

**Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques  
et optiques du composé ternaire  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  par la méthode FP-LMTO**

---

*Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:*

Mr. LAGOUN Brahim	MCB	Président
Mr. MAABED Said	MAA	Examineur
Mr .MEBARKI Hanifi	MAB	Encadreur

*Promotion 2015/2016*

## Remerciements

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Je remercie mon encadreur Monsieur MEBARKI Hanifi Maitre, Assistant "B" à l'université de Laghouat, pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur, LAGOUN Brahim Maitre de Conférence "B" à l'université de Laghouat, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire.

Mes remerciements les plus élogieux à Monsieur MAABED Said, Maître Assistant "A" à l'université de Laghouat, a qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je remercie également tous mes amis avec qui j'ai divisé tant de moments de la vie, contente et difficile, et qui m'ont aidé à croiser certains essais au cours de cette période.

## Dédicace

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère ...

A mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger

Que dieu les garde et les protège.

A mes frères (Hamza ,Abelkader )

A mes sœurs (Razika ,Kariam,Chikha)

A mon cher fiançais Mohamed Lamine

A mes amies (Mona,Warda ,Fatna, Safia ,  
Lamia, Amina, Hayat ,Ahlem)

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

Fatna

# Liste des Figures

Figure (I .1) : Structure rock salt (NaCl).....	07
Figure (I .2): Structure CsCl.....	08
Figure (I .3): Structure zinc blende(ZnS).....	09
Figure (I .4): Structure wurtzite.....	09
Figure (I-5) :L'évolution de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristalline des alliages de composés III-V .....	11
Figure(I-6) :les transition optiques direct et indirect.....	12
Figure (II.1) : Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.....	22
Figure (II.2) : Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la DFT.....	25
Figure (III -1) représentation qualitative des fonctions de base LMTO.....	31
Figure (III.2) : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse.....	35
Figure (III.3) : la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel.....	38
Figure (III.4): comparaison des ondes planes LAPW et sphérique LMTO augmentées.....	44
Figure (IV-1) : la variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaP pour les structures B1, B2, B3 et B4.....	55
Figure (IV-2) : la variation de l'énergie totale en fonction du volume de structures B1, B2, B3 et B4.....	55
Figure (IV-3) : Les premières zones de Brillouin dans le cas des structures de type(a) wurtzite et (b) zinc blende.....	56
Figure (IV-4) : les structures de bandes électronique de GaP, (a) dans la phase zinc blende , (b) dans la phase wurzite, calculé par l'approximation LDA.....	57
Figure (IV-5) : les structures de bandes électronique de GaN,(a) dans la phase zinc blende ,(b)la phase wurtzite calculé par l'approximation LDA.....	59

Figure (IV-6) : la densité totale (DOS) de GaP dans la phase zinc blend calculé par l'approximation LDA .....	61
Figure (IV-7) : (a) et (b) :la densité d'états partielle de GaP dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA.....	61
Figure (IV-8) : la densité totale (DOS) de GaP dans la phase wurzite calculé par calculé par l'approximation LDA.....	62
Figure (IV-9) : (a) et (b) :la densité d'états partielle de GaP dans la phase wurzite calculé par l'approximation LDA.....	63
Figure (IV-10) : (a)la densité d'états totale et(b) partielle de GaN dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA.....	64
Figure (IV-11) : (a)la densité d'états totale et (b) partielle de GaN dans la phase wurzite calculé par l'approximation LDA.....	65
Figure (IV-12) : la partie imaginaire $\epsilon_2$ de la fonction diélectrique du GaP Dans structures (a) : zinc blende et (b) : wurzite.....	68
Figure (IV-13) : la partie réel $\epsilon_2$ de la fonction diélectrique du GaP dans les structures (a) : zinc blende et (b) : wurzite.....	68
Figure (IV-14) : La partie imaginaire $\epsilon_2$ da la fonction diélectrique de GaN dans la structure (a): Zinc blende et (b): wurzite.....	69
Figure (IV-15) : La partie réelle $\epsilon_1$ da la fonction diélectrique de GaN dans la structure (a): Zinc blende et (b): wurzite.....	69
Figure (IV-16) : variation de l'énergie totale du GaP1-X Nx pour x=0.25, 0.5 et 0.75 en fonction du volume dans la structure zinc blende par l'approximation LDA.....	74
Figure (IV-17) : la variation du paramètre de maille à l'équilibre «a» de l'alliage <b>GaP1-x Nx</b> en fonction de la concentration «x» comparé avec celle l'approximation du cristal virtuel (VCA).....	75

Figure ((IV-18) : la variation du module de compressibilité «B» de l'alliage $GaP_{1-x}N_x$ en fonction de la concentration «x» comparé avec celle de l'approximation du cristal virtuel (VCA).....	76
Figure (IV-19) : structure de bande de $GaP_{0.75}N_{0.25}$ dans la phase zinc blende (a)au paramètre du réseau moyen $a=a(x)$ , (b) à l'équilibre.....	78
Figure (IV-20) : structure de bande de $GaP_{0.5}N_{0.5}$ dans la phase zinc blende (a)au paramètre du réseau moyen $a=a(x)$ , (b) à l'équilibre.....	79
Figure (IV-21) : structure de bande de $GaP_{0.25}N_{0.75}$ dans la phase zinc blende (a)au paramètre du réseau moyen $a=a(x)$ , (b) à l'équilibre.....	80
Figure (IV-22) : :la densité d'états(DOS) totale de $GaP_{0.75}N_{0.25}$ dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA.....	81
Figure (IV-23) : La densité d'états partielle de $GaP_{0.75}N_{0.25}$ dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA.....	82
Figure (IV-24) : la densité d'états totale (DOS) de $GaP_{0.5}N_{0.5}$ dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA.....	83
Figure (IV-25) : La densité d'états partielle de $GaP_{0.5}N_{0.5}$ dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA.....	83
Figure (IV-26) : La densité d'états totale (DOS) de $GaP_{0.25}N_{0.75}$ dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA.....	84
Figure (IV-27) : la densité d'états partielle de $GaP_{0.25}N_{0.75}$ dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA.....	85
Figure (IV-28) : ): la partie réel (a)et imaginaire(b) de la fonction diélectrique du $GaP_{0.75}N_{0.25}$ dans la structure zinc blende .....	86
Figure (IV-29): la partie réel (a)et imaginaire (b) de la fonction diélectrique du $GaP_{0.5}N_{0.5}$ dans la structure zinc blende .....	87
Figure (V-30) : la partie réel (a)et imaginaire (b) de la fonction diélectrique du $GaP_{0.25}N_{0.75}$ dans la structure zinc blende.....	87

# Liste des Tableaux

Tableau [IV-1]: Paramètres constitutifs du GaP utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.....	50
Tableau [IV-2] : paramètre du réseau $a$ , $c/a$ , paramètre interne $u$ , module de compressibilité $B$ et sa dérivée $B'$ du GaP calculé par LDA pour les structure B1, B2, B3et B4.....	51
Tableau [IV-3]: Paramètres constitutifs du GaN utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.....	52
Tableau [IV-4] : paramètre du réseau « $a$ »,« $c/a$ », paramètre interne « $u$ », module de compressibilité « $B$ » et sa dérivée« $B'$ » du GaN calculé par LDA pour les structure B1, B2, B3et B4.....	54
Tableau [IV-5] : Les énergies de gap de GaP dans les deux structures B3et B4, calculé par l'approximation LDA.....	57
Tableau [IV-6] : Les énergies de gap de GaN dans les deux structures B3et B4, calculé par l'approximation LDA.....	58
Tableau [IV-7] : La constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ , et l'indice de réfraction $\eta(0)$ des composés GaP et GaN dans les deux phases zinc blende et wurtzite.....	70
Tableau [IV-8] : les paramètres constitutifs de l'alliage $GaP_{1-x}N_x$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.....	72
Tableau [IV -9]: propriétés statiques du $GaP_{1-x}N_x$ ; paramètre de réseau « $a_0$ », module de compressibilité « $B$ » et sa dérivée première « $B'$ » pour les trois concentrations...	73
Tableau [IV-10] : l'énergie de gap de l'alliage $GaP_{1-x}N_x$ à l'équilibre en fonction de la concentration $x$ dans la phase zinc blende.....	77
Tableau [IV- 11] : La constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ , et l'indice de réfraction $\eta(0)$ de l'alliage $GaP_{1-x}N_x$ pour $x=0.5$ et $x=0.75$ dans la structure zinc blende.....	86



# *Sommaire*

# SOUMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	01

## Chapitre I : Généralité

I-1 Introduction.....	04
I-2 Les semi-conducteurs GaetGaN.....	05
I-3 les structure cristallographiques.....	07
I-3-1 Structure de Chlorure de sodium NaCl (B1) .....	07
I-3-2 Structure de Chlorure de Césium(B2).....	08
I-3-3 Structure de Zinc blende ZnS(B3).....	08
I-3-4 Structure wurtzite (hexagonal).....	09
I-4 Propriétés optiques et électroniques.....	10
I-5 Enjeux économique et application industrielle.....	12

## Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)

II -1 Introduction.....	14
II -2 Equation de Schrödinger indépendante du temps d'un cristal.....	14
II -3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	16
II -4 L'approximation de Hartree.....	17
II -5 Approximation de Hartree-Fock.....	18
II -6 théorème de Hohenberg et Kohn.....	19
II -7 Les équations de Kohn et Sham.....	20
II -8 L'Approximation de la densité locale (LDA).....	21
II -9 L'Approximation du gradient généralisé (GGA).....	21
II -10 Solution de l'équation de Kohn et Sham.....	22
II -11 Le cycle auto-cohérent.....	23

## Chapitre III : La méthodeFP- LMTO (Ful Potential Linear Muffin - Tin Orbital)

III -1 Introduction.....	28
III -2 Instruction de base.....	
III -3 Fonctions de base.....	29
III -3-1 Sphères Muffin-tin.....	31
III -3-2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs.....	33
III -4 Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions).....	35
III -4-1 Propriétés de base.....	36
III -4-2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	36
III -4-3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....	38
III -5 Augmentation dans la méthode.....	40
III -6 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT).....	41
III -7 La contribution d'échange et de corrélation.....	41
III -8 Les fonctions d'onde.....	42
III -9 Calcul de la densité de charge.....	42
III -10 Harmoniques sphériques.....	43
III -11 Augmentation dans les méthodes LAPW et LMTO.....	43
III -12 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	45

## Chapitre IV : Résultats et discussions

IV-1 Introduction.....	48
IV-2 Structure cristallographique.....	49

IV-2-1 Les Propriétés structurales des matériaux binaire (GaP,GaN).....	49
IV-2-1-1 Les propriétés structurales de GaP.....	50
IV-2-1-2 Les propriétés structurales de GaN.....	52
IV-3 Propriétés électroniques.....	55
IV-3- 1 Structures de bande.....	55
IV-3-1-1 Etude de binaire GaP.....	56
IV-3-1-2 Etude de binaire GaN.....	59
IV-3-2 Densité d'états.....	59
IV -3-2-1 Densité d'états (DOS) de GaP.....	60
IV -3-2-2 densité d'états (DOS) de GaN.....	63
IV-4 Propriétés optiques.....	66
IV-4-1 La fonction diélectrique.....	66
IV-4-2 L'indice de réfraction.....	70
IV-5 Etudes structurale, électronique et optique de l'alliage $GaP_{1-x}N_x$ .....	71
IV-5-1 La Méthode de calcul.....	71
IV-5-2 Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $GaP_{1-x}N_x$ .....	72
IV-5-2-1 Etudes structurale de l'alliage $GaP_{1-x}N_x$ .....	72
IV-5-2-2 Propriétés électroniques de $GaP_{1-x}N_x$ .....	77
IV -5-2-2-1 structures de bande électronique.....	77
IV-5-2-2-2 Densité d'état totale et partielle de l'alliage $GaP_{1-x}N_x$ .....	83
IV-5-3 Propriétés optiques de $GaP_{1-x}N_x$ .....	85
Conclusion générale.....	89
Référence. ....	90

# *Introduction*

# Introduction Générale

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'application considérés (microélectronique, énergie, etc...). La conception et la fabrication des matériaux nouveaux, aux propriétés souvent étonnantes (semi-conducteurs, alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, etc.....) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne.

Les semi-conducteurs sont aujourd'hui largement utilisés dans les dispositifs d'illumination. Leur emploi comme source de production de la lumière n'est apparu que dans la seconde moitié du vingtième siècle. Parmi les matériaux semi-conducteurs, les semi-conducteurs III-V a permis une nouvelle alternative pour l'électronique moderne. C'est en fait la nature directe du gap d'énergie de la plupart de ces matériaux qui leur confère une place privilégiée dans le domaine de l'optoélectronique de pointe. De plus, la possibilité de réaliser des alliages binaires, ternaires ou encore quaternaires à partir des composés III-V a permis l'essor d'une multitude de choix pour réaliser de nouveaux dispositifs optoélectroniques pouvant couvrir une gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet avec des paramètres de maille assez variés.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits semi-empiriques, De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. Il existe d'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites ab-initio.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), la DFT ayant été élaborée par Hohenberg et Kohn[1] puis Kohn et Sham dans les années 60[2], a connu un essor impressionnant par la mise au point de nouvelles techniques de calcul plus rapides, plus précises, permettant ainsi d'obtenir les propriétés physiques et chimiques de nombreux solides. Partant de la bonne compréhension de la structure des atomes et leurs propriétés électroniques, la DFT permet aussi de prédire des nouvelles propriétés et de nouveaux matériaux utilisés actuellement dans l'industrie et dans les nouvelles technologies. La mise en pratique de la DFT à travers des codes de calculs, tel que FP-LMTO et l'ABINIT et le développement des capacités informatique des calculs permettent d'obtenir les propriétés physiques plus rapide que jamais et de se rapprocher le

plus que possible à l'expérience. Ainsi on peut traiter les alliages soit en utilisant la super cellule ou on fait recours à des approches théoriques des milieux effectifs telle que le VCA (Virtual Crystal Approximation)[3].

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-LMTO (full potential – Linear Muffin-Tin Orbital) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[4].

Le travail présenté porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés semi-conducteurs III-V le GaP (le phosphore de gallium) et GaN (Nitride de gallium), et leur alliage ternaire  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  par une des méthodes ab initio, la méthode Full Potential Linéaire Muffin Tin Orbitale qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA).

Ce travail comprend deux parties :

\* La première partie est consacrée aux fondements théoriques, elle est composée de trois chapitres.

-Le premier est consacré aux définitions des alliages binaires que nous allons étudier sur et leurs applications.

-Le deuxième est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn et Sham, et montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation. L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

-Le troisième présente la méthode FP-LMTO avec détail.

\* La deuxième partie résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature. Cette partie est composée d'un seul chapitre.

-Ce chapitre est destiné à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires GaP et GaN et à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages ternaires  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  dans la structure zinc blende.

\* Finalement on achèvera notre travail de Master par une conclusion générale.

[1]- P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964) B864

[2]- W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133 (1965)140

[3]- Mycielsky and A. M. Witowski, Phys. Stat. Sol. (b) 134, 675 (1986).

[4]- M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).

# *Chapitre I*

## *Généralité*

## I-1 Introduction

L'importante croissance des semi-conducteurs au niveau mondial est liée au fait que ces matériaux forment la base de la révolution technologique de ces quarante dernières années dans le domaine de l'électronique qui, au sens large représente le marché mondial le plus important à l'heure actuelle en même temps que celui qui bénéficie de la croissance la plus rapide.

Le monde des semi-conducteurs est dominé, en terme de marché, par le silicium. Ce dernier a un gap indirect de 1,11 eV. Le germanium, moins utilisé, a également un gap indirect, de 0,66 eV. Ces matériaux étant utilisés depuis longtemps, ils ont défini une valeur de référence pour le gap, de l'ordre de 1 eV. On distingue alors les semi-conducteurs petits gaps qui ont une bande interdite très inférieure à 1 eV et les semi-conducteurs grands gaps qui ont une bande interdite très supérieure. Dans les années 1960, une nouvelle famille est apparue, celle des matériaux III-V (GaAs, InP, GaN, GaP etc.).

Les semi-conducteurs III-V se sont des semi-conducteurs formés à partir d'un élément de la colonne III et d'un élément de la colonne V de la classification périodique de Mendeleïev, ils constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité des éléments et des composés semi-conducteurs[1], L'étude de leurs propriétés, et en particulier la structure de bande montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants, et à structure de bande indirecte. Les composés incluant du bore, de l'aluminium, ou l'azote, et le phosphore de gallium GaP entrent dans cette catégorie ; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs, ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces à l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth donnent des composés à caractère métallique.

Parmi cette famille des alliages semi-conducteurs III-V les plus étudiés, notre choix s'est porté sur deux composés semi-conducteurs le GaP et le GaN et ils peuvent former un alliage, le  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ .

## I-2 Les semi-conducteurs GaP et GaN :

Les alliages binaires et ternaires des composés semi-conducteurs III-V, sont considérés comme une classe importante des matériaux et cela grâce à l'ajustement de leur paramètre du réseau, gap énergétique, indice de réfraction, constantes optiques et d'autres paramètres physiques qui peuvent être ajustés et contrôlés pour l'obtention d'un composant optoélectronique bien désiré [2].

Le phosphore de gallium est un semi-conducteur du type III-V, avec le même type de structure cristalline du silicium [3] la structure de zinc blende [4], en raison de sa structure de bande détaillée est un composé avec une large bande interdite indirecte [3, 4, 5], Il est l'un des matériaux les plus prometteurs optiques [5]. En conséquence, il est possible pour l'émission de lumière résultant de transitions électroniques au sein du matériau. Ce fait, associé à la capacité de faire jonctions p-n, a fait le phosphore de gallium l'objet de nombreuses recherches depuis Wolff, d'abord rapporté électroluminescence en 1954, dans un dispositif de point de contact en matériau poly cristallin [3]. Ainsi, il peut être utilisé pour la fabrication de bas et le niveau de luminosité, à savoir le rouge, l'orange et les diodes électroluminescentes vertes (LED) [4]. En commerce c'est un matériau plus important dans les matériaux semi-conducteur III-V car il est faible coût avec d'excellentes propriétés optiques. Ainsi, il peut se révéler être le meilleur matériau pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques en mode économique [5].

Le Nitrure de gallium c'est un semi-conducteur de type III-V aux propriétés remarquables [6], donner un nouveau souffle aux performances électriques des composants de puissance [7].

Leurs atouts par rapport au Silicium sont essentiellement, un champ électrique de claquage élevé impliquant une plus grande vitesse de saturation et une concentration intrinsèque très faible conduisant à de plus faibles courants de fuite à haute température [8]. Ce matériau doivent permettre de répondre à des exigences de plus en plus fortes en termes d'accroissement des niveaux de tension et de température de fonctionnement. Le nitrure de gallium n'est pas un semi-conducteur nouveau puisque les recherches sur ce matériau ont débuté au milieu des années 60, et la première LED bleu métal-isolant-semi-conducteurs à base de GaN a été élaborée en 1971 par Pankove, puis brièvement commercialisée.

Cependant, le développement des nitrures a longtemps été limité par la mauvaise qualité du matériau obtenu, et par les échecs dans les tentatives de dopage p.

Les recherches récentes ont, depuis, montré la voie pour l'obtention de nitrure de gallium de bonne qualité, Cette étape, ainsi que la mise au point du dopage p ont été déterminantes pour le développement des LED et lasers à base de nitrures de gallium. Les premières LED de forte luminosité ont été réalisées en 1994 par Nakamura, du groupe NICHIA (Japon), suivi entre autres, par CREE. Ces réalisations ont fait du nitrure de gallium l'axe de recherche principal pour l'obtention des émetteurs bleus. Les progrès alors réalisés ont abouti, en 1998, à la réalisation par NICHIA des premières diodes laser commercialisables à base de GaN [9].

le Nitrure de Gallium dont la largeur de bande interdite dépasse 3 eV, Leur énergie de bande interdite couvre une gamme spectrale très large allant du proche-infrarouge à l'ultraviolet profond[5], présente des potentialités attrayantes alliant des propriétés physicochimiques, mécaniques et thermiques globalement intéressantes[10].

### I-3 les structures cristallographiques :

La majorité des composés III-V cristallisent dans la structure zinc blende (celle du cristal de ZnS) tel que les borures (BP, BAs, BSb,.....) et phosphore de gallium GaP, mais il existe des exceptions tel que le nitrure de gallium GaN qui cristallise dans la structure hexagonale (wurtzite). L'étude des alliages phosphore de gallium GaP et le nitrure de gallium GaN (III-V) nécessite une bonne connaissance des composés binaires puis ternaires  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ . Les différents paramètres connus pour les quatre phases cubiques et hexagonale seront donnés en détail dans le chapitre quatre (IV).

#### I-3-1-Structure de Chlorure de sodium NaCl (B1) :

La structure du chlorure de sodium NaCl est illustrée par la figure (I-1). Le réseau de Bravais est cubique à face centrée ; la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi-diagonale de cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions.

$\text{Cl}^-$  : 0 0 0 ;  $1/2$   $1/2$  0 ;  $1/2$  0  $1/2$  ; 0  $1/2$   $1/2$

$\text{Na}^+$  :  $1/2$   $1/2$   $1/2$  ; 0 0  $1/2$  ; 0  $1/2$  0 ;  $1/2$  0 0

Chaque atome entouré de six atomes de l'autre espèce.

Nous pouvons construire la structure du cristal de chlorure de sodium en plaçant les ions de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  alternativement sur les nœuds d'un réseau cubique simple. Dans ce cristal, chaque ion est entouré de six ions de signe opposé. Le réseau spatial de CfC et la base comprend un ion  $\text{Cl}^-$  en 0 0 0 et un  $\text{Na}^+$  en  $1/2$   $1/2$   $1/2$  [11]. Le groupe d'espace de cette forme cristalline est Fm3m.

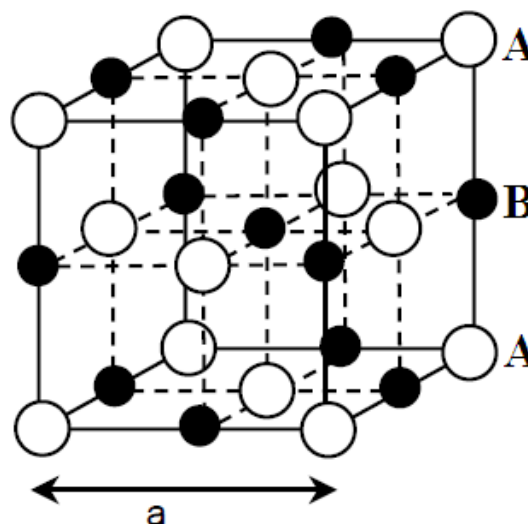


Figure (I -1): Structure NaCl (B1)

### I-3-2-Structure de Chlorure de Césium CsCl (B2) :

La structure de chlorure de césium représente dans la figure (I-2). La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions  $0\ 0\ 0$  et  $1/2\ 1/2\ 1/2$  du réseau cubique simple.

Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée et le nombre de coordination est donc huit [11].

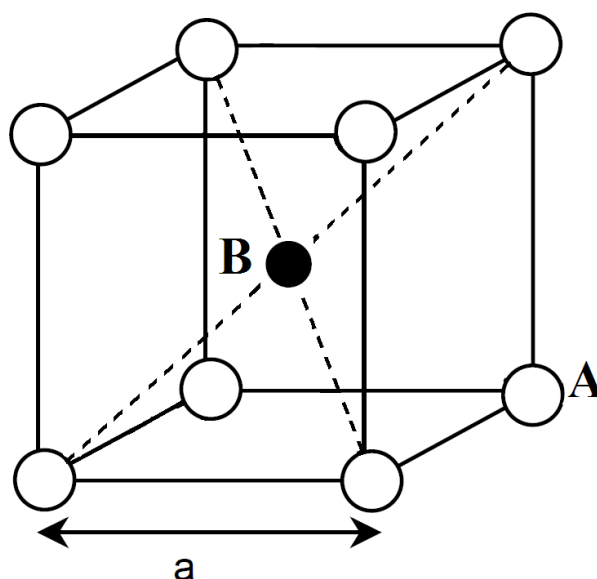


Figure (I-2): Structure de Chlorure de Césium (CsCl)

### I-3-3- Structure de Zinc Blende ZnS (B3) :

La structure du diamant peut être vue comme deux structures de cfc décalées par rapport à l'autre d'un quart de diagonale de cube. La structure de sulfure de zinc cubique (blende) est obtenue en plaçant les atomes de Zn sur l'un des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre, comme montre la figure (I-3), La maille conventionnelle est cubique.

Les atomes ayant les positions.

Zn :  $0\ 0\ 0$  ;  $0\ 1/2\ 1/2$  ;  $1/2\ 0\ 1/2$  ;  $1/2\ 1/2\ 0$

S :  $1/4\ 1/4\ 1/4$  ;  $1/4\ 3/4\ 3/4$  ;  $3/4\ 1/4\ 3/4$  ;  $3/4\ 3/4\ 1/4$

Le réseau est cfc avec quatre atomes de ZnS par maille conventionnelle.

Autour de chaque atome, on trouve quatre atomes équidistance de l'espèce opposée disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier [11]; Le groupe d'espace de cette forme cristalline est F43m.

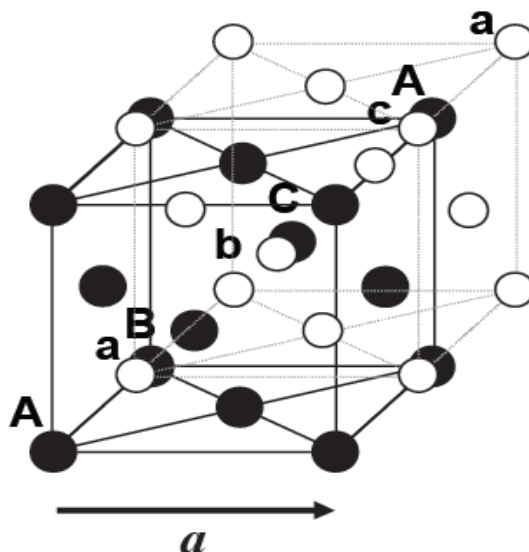


Figure (I-3): Structure du Zinc Blende (B3)

#### I-3-4-structure wurtzite (hexagonal) B4 :

La structure wurtzite est constituée de deux réseaux hexagonaux compacts. Ces sous-réseaux forment un empilement de type ABAB figure (I-4). Le groupe d'espace de cette forme cristalline est P63mc. Cette structure est caractérisée par les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , mais aussi par le paramètre  $u = L/c$ , où  $L$  est la longueur de liaison A-B suivant  $c$  [11].

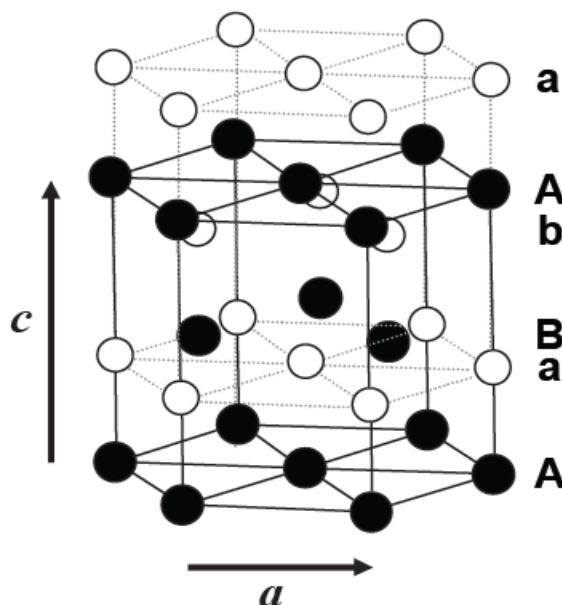


Figure (I-4): Structure Wurtzite

## I-4 Les propriétés électroniques et optiques

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence la plus basse, bandes de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur [12].

Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence.

Les semi-conducteurs à gap indirect, comme le phosphore de gallium, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des  $k$  et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des  $k$  (au centre de la zone de Brillouin, en  $k=0$ ).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, comme le nitrure de gallium le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, comme le phosphore de gallium leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité.

Le diagramme de la figure (I-5) représente les variations du gap en fonction du paramètre cristallin des alliages de composés III-V. Il permet de connaître la composition de tout alliage susceptible d'être déposé en couche mince.

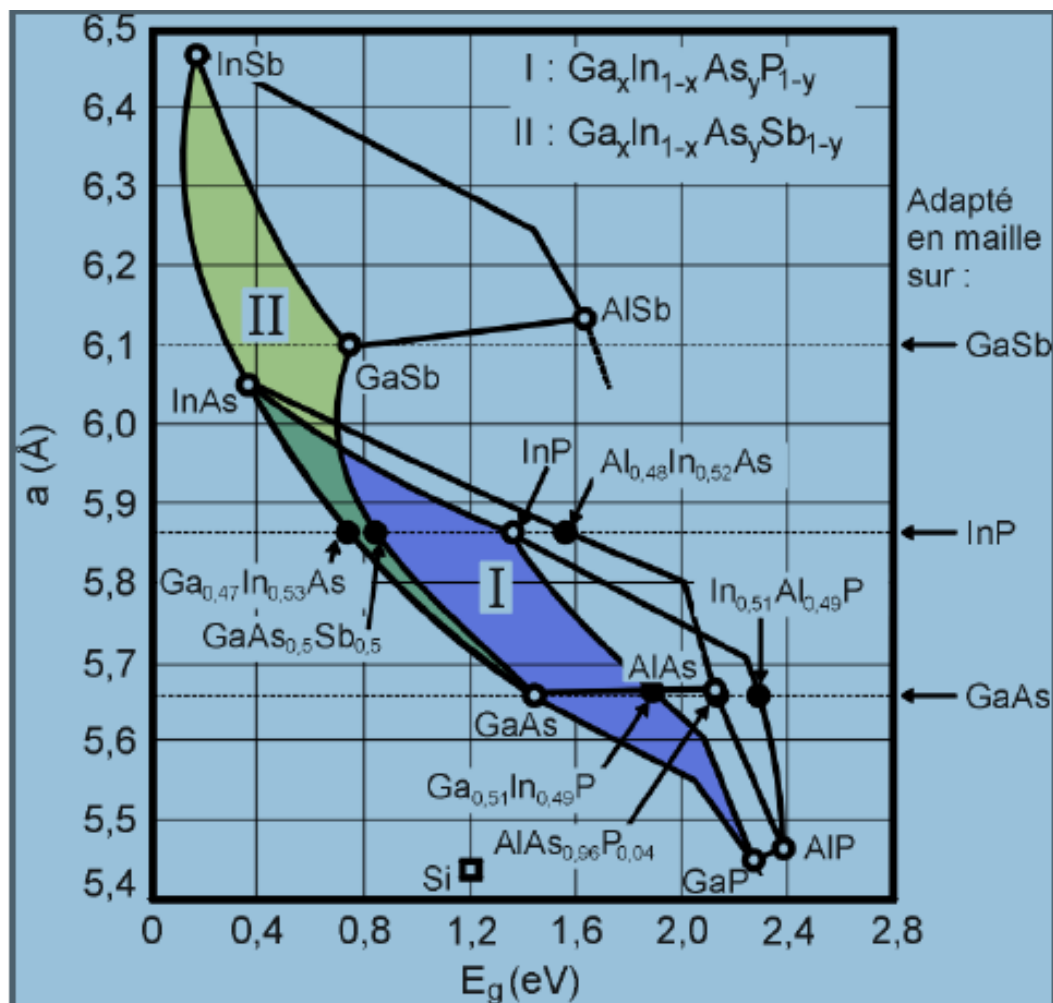
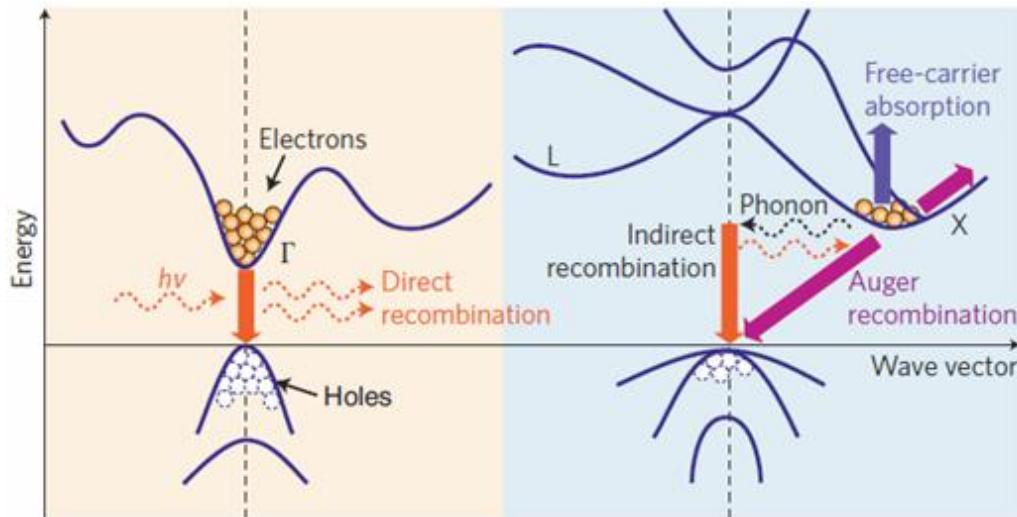


Figure (I.5) : Evolution de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V.

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Les transitions optiques directes entre les extrêmes des bandes de valence et de conduction apparaissent verticales radiatives dans le diagramme de bande des électrons. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire par exemple celle phonon figure (I-6).



**Figure (I-6): Les transitions optiques directes et indirectes**

Enfin, un atout supplémentaire est la possibilité de réaliser des alliages ternaires et quaternaires à partir des éléments Ga, P, N, en remplaçant l'un des éléments par un élément de la même colonne. Les matériaux III-V offrent ainsi une grande variété de compositions permettant de modifier leurs propriétés physiques.

### I-5 Enjeux économique et application industrielle :

Les propriétés singulières des semi-conducteur III-V 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 et les LEDs électroluminescence [13]. On trouve des LEDs à usage générale dans les teintes bleu, verte, jaune, orange, rouge et proche infrarouge ; on construit actuellement des LEDs à émission ultraviolette et à spectre blanc elle s'allume de dix à cent fois plus rapidement que des sources de lumière à incandescence ( $\sim 0,01$  sec) , dégage de faible chaleur, résistante aux chocs et vibrations, a une longue vie (10 ans) et mort «progressive». En revanche, elle est plus chère que les technologies traditionnelles, dépend de la température et des conditions d'utilisation, a besoin d'un dispositif d'évacuation de la chaleur en cas de fonctionnement à température élevée [14].

Le phosphore de gallium qui est utilisées pour la fabrication des composants optoélectroniques et des circuits intègres et la fabrication des LEDs vertes.

Le nitrure de gallium qui est principalement pour la fabrication des LEDs bleue et LED en lumière visible (écrans plats, Ultras-bright pour phares des voitures, Feux de signalisation tricolore), LED infrarouge, diodes laser (DVD, CD), photo détecteur (interrupteurs de communication optique) [15].

# *Chapitre II*

## *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)*

## II -1-Introduction

Les développements de la physique théorique et les avancées technologiques dans le domaine de la micro-informatique ont permis aux calculs de structures électroniques, dits *ab initio*, de connaître un grand essor ces quarante dernières années. Parmi de nombreuses autres méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de son acronyme anglais (*Density Functional Theory*), est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour comprendre les propriétés Physico-chimiques des matériaux, molécules, à l'échelle atomique, complétant ainsi les connaissances expérimentales par des simulations numériques basées sur la mécanique quantique. L'utilisation des multiples codes de calcul disponibles n'est plus réservée aux physiciens et chimistes théoriciens, mais intéresse un public très large, caractérisé par des sensibilités et des parcours scientifiques assez variés.

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue.

Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

## II -2- Equation de Schrödinger indépendante du temps d'un cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Tel que  $E$  est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde  $\Psi$  du cristal.

$H$  est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

Avec  $H$  est :

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{II.2})$$

Dans laquelle les termes  $T_e, T_N, V_{e-e}, V_{N-N}$  et  $V_{e-N}$  correspondent respectivement

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{II.3})$$

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{II.4})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.5})$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{II.6})$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.7})$$

avec

$T_e$  : L'énergie cinétique des électrons

$T_N$  : L'énergie cinétique d'un noyau

$V_{e-e}$  : L'énergie potentielle interaction répulsive (électron –électron)

$V_{N-N}$  : L'énergie potentielle interaction répulsive (noyaux – noyaux)

$V_{e-N}$  : L'énergie potentielle interaction attractive (noyaux – électron)

$e$  : la charge de l'électron.

$m$ : la masse de l'électron.

$M$  : la masse de noyau.

$\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

$\mathbf{R}_k, \mathbf{R}_l$  : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

$Z_k, Z_l$  : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

L'équation de Schrödinger (II.1) contient  $3(Z+1)N$  variables ;  $N$  étant le nombre d'atomes du cristal. Il est plus évident qu'on ne va pas obtenir une solution générale à cette équation.

Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de le faire, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule, ce qui conduit à l'utilisation d'un certain nombre d'approximations.

### II -3- Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation qui va être introduite est celle de Born-Oppenheimer [16]. Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons ( $M_{noy} \gg m_{el}$ ), d'après cette approximation, on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux, l'énergie potentielle noyaux – noyaux  $V_{N-N}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{tot} = H_e + V_{N-N} \quad (\text{II.8})$$

Tel que :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (\text{II.9})$$

$H_e$  est l'hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (\text{II.10})$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\Psi_{sys}(r, R) = \chi(R) \Phi(r, R) \quad (\text{II.11})$$

Où  $\chi(R)$  est la fonction d'onde des noyaux et  $\Phi(r, R)$  est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position  $R$ . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux.

L'énergie du système sera :

$$E_{sys} = E_{el} + V_{N-N} \quad (\text{II.12})$$

La nouvelle équation (II.10) obtenue représente un problème à  $N$  corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree.

## II-4- L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [17]. Cela permet de remplacer le potentiel du type  $\frac{1}{r_{ij}}$  qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.13})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.14})$$

Tel que  $U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|}$  est l'énergie potentielle de l'électron ( $i$ ) dans le champ de tous les noyaux ( $k$ ).

$R_k^0$  : est la position fixe des noyaux ( $k$ ).

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{est le champ effectif de Hartree.}$$

L'équation (1-14) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (\text{II.15})$$

Où  $V(r)$  est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

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

$$\varphi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \dots \varphi_n(r_n) \quad (\text{II.16})$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (\text{II.17})$$

Avec :

$$H_i \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (\text{II.18})$$

$$H_e \varphi_e = E_e \varphi_e \quad (\text{II.19})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.20})$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [18], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, en utilisant une autre approximation dite Hartree-Fock.

## II -5- Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [18] a été introduite pour tenir compte du spin des électrons, et donc du «principe d'exclusion de Pauli» pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation Fock a exprimé la fonction d'onde multiélectronique  $\varphi$  comme un déterminant de Slater construit à partir de  $N$  fonction d'onde mono-électronique.

$$\varphi_e = \varphi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_2(r_n) \\ \varphi_3(r_1) & \varphi_3(r_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_3(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.21})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation.

Le système d'équations (II.20) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides restes difficiles.

## II -6- théorème de Hohenberg et Kohn

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [19,20]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [21].

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [21]. Ces derniers montrent que l'énergie totale  $E$  d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons  $\rho(r)$ .

$$E = E(\rho) \quad (\text{II.22})$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle.$$

$$= \langle \Psi | T_e + V_{ee} + V_{ext} | \Psi \rangle.$$

$$= \langle \Psi | T_e + V_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle.$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{II.23})$$

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \text{MIN} E(\rho) \quad (\text{II.24})$$

Reste à déterminer  $F_{HK}[\rho]$ . Formellement :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II.25})$$

Où :  $T[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(r)]$  est le terme d'interactions électrons – électrons. Comme les expressions de  $T$  et de  $V_{ee}$  n'étaient pas connues, Kohn et Sham [22] ont proposé les séparations suivantes :

$$T[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)]) = T_S[\rho(r)] + V_C[\rho(r)]. \quad (\text{II.26})$$

$T_S[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

$V_C[\rho(r)]$  est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock.

$$V_{ee} [\rho (r)] = V_H [\rho (r)] + (V_{ee} [\rho (r)] - V_H [\rho (r)]) = V_H [\rho (r)] + V_X [\rho (r)] \quad (\text{II.27})$$

$V_H [\rho (r)]$  est la composante de Hartree de l'énergie.

$V_X [\rho (r)]$  est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree.

$$\begin{aligned} \text{Donc } F_{HK} [\rho (r)] &= T_S [\rho(r)] + V_C [\rho(r)] + V_H [\rho (r)] + V_X [\rho(r)] \\ &= T_S [\rho(r)] + E_H [\rho(r)] + E_{xc} [\rho(r)] \quad (\text{II.28}) \end{aligned}$$

$$\text{Tel que : } E_{xc}[\rho(r)] = V_C [\rho(r)] + V_X [\rho (r)] \quad (\text{II.29})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{XC} [\rho(r)] = \{V_{ee} [\rho (r)] - E_H [\rho(r)]\} + \{T [\rho(r)] - T_S [\rho(r)]\} \quad (\text{II.30})$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte dans  $T_S$  et  $E_H$ .

On en déduit les équations de Kohn et Sham [22] qui permettent de résoudre le problème.

## II -7- Les équations de Kohn et Sham

D'après Kohn et Sham [22], la résolution de l'équation de Schrödinger pour une seule particule s'écrit comme suit :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.31})$$

$$\text{Tel que : } V_{eff}(r_i) = V_H [\rho (r)] + V_{xc} [\rho (r)] + V_{ext} [\rho (r)] \quad (\text{II.32})$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho (r) = \sum_{occup} \varphi_i^* (r) \varphi_i(r) \quad (\text{II.33}).$$

Où :

Les  $\varphi_i$  sont les états d'une seule particule.

$$V_H [\rho (r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho (r')}{4\pi \varepsilon_0 |r-r'|} d(r'). \quad (\text{est le potentiel de Hartree des électrons}) \quad (\text{II.34}).$$

$$V_{xc} [\rho (r)] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}. \quad (\text{est le potentiel d'échange et de corrélation}) \quad (\text{II.35}).$$

L'équation (II.31) peut être vue comme une équation de Schrödinger d'une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (II.32). Les fonctions

d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de  $N$  équations de ce type.

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

## II -8- L'Approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité  $E_{xc}[\rho(r)]$ , Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [23], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.36})$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité  $\rho$  que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.37})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho\downarrow, \rho\uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)] dr^3 \quad (\text{II.38})$$

## II -9- L'Approximation du gradient généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie  $E_{xc}$  est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.39})$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ces collaborateurs [24,25].

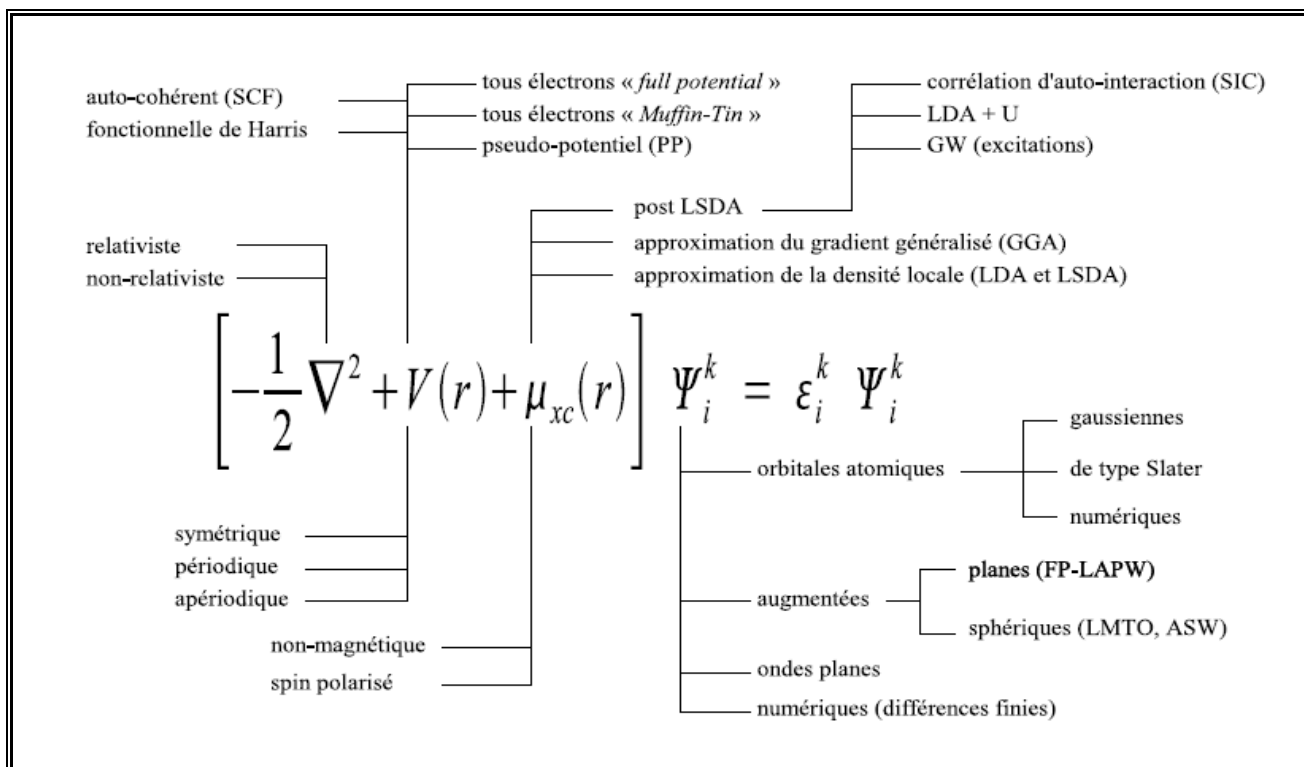


Figure II.1 Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT

## II -10- Solution de l'équation de Kohn et Sham

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équations de la forme suivante :

$$H_{sp}\varphi_m(r) = \varepsilon_m\varphi_m(r) \quad (\text{II.40}).$$

Tel que  $H_{sp} = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ex} \right]$  est l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seul particule.

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ex} \right] \varphi_m(r) = \varepsilon_m\varphi_m(r) \quad (\text{II.41})$$

Les différentes méthodes ab initio de calcul de la structure électronique sont fondées sur la DFT et peuvent être classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de Kohn-Sham. Ces dernières sont décrites par :

$$\varphi_m(r) = \sum_p C_p^m \varphi_p^b(r) \quad (\text{II.42}).$$

Où  $\varphi_p^b(r)$  sont les fonctions formant la base et  $C_p^m$  les coefficients du développement.

La résolution de l'équation de Kohn-Sham consiste alors à déterminer les coefficients  $C_p^m$ .

Ayant choisi une base et, une valeur finie de  $p$ , l'équation (II -41) se transforme sous la forme séculaire :

$$[\langle \varphi_p^b | H | \varphi_p^b \rangle] \begin{bmatrix} C_1^m \\ C_2^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.43}).$$

Dans laquelle apparaissent les éléments de matrice de l'Hamiltonien  $H$  mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement  $S$ , c'est à dire :

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (\text{II.44}).$$

Ou :

$$H_{ij} = [\langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle] \quad (\text{II.45}).$$

Et

$$S_{ij} = [\langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle] \quad (\text{II.46}).$$

Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point  $k$  dans la zone de Brillouin irréductible.

La fonction propre est approchée de façon d'autant plus précise que la valeur de  $P$  est importante mais le temps de diagonalisation de la matrice est également d'autant plus élevé.

La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution de ces équations se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent.

## II -11 Le cycle auto-cohérent

1\* On commence d'abord par injecter une densité d'essai de charge initiale  $\rho_{in}$  pour la premier itération, construite à partir d'une superposition de densités atomiques :

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at} \quad (\text{II.47})$$

2\* faire un maillage 3D pour le calcul point par point de la densité et du potentiel d'échange-corrélation

3\*calculer les éléments de la matrice  $H$  et de recouvrement  $S$ , les valeurs propres et les vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation du système suivant:

$$(H - \varepsilon_m S) C_p^m = 0 \quad (\text{II.48})$$

4\* résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS

5\*Ensuite, les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée comme suit :

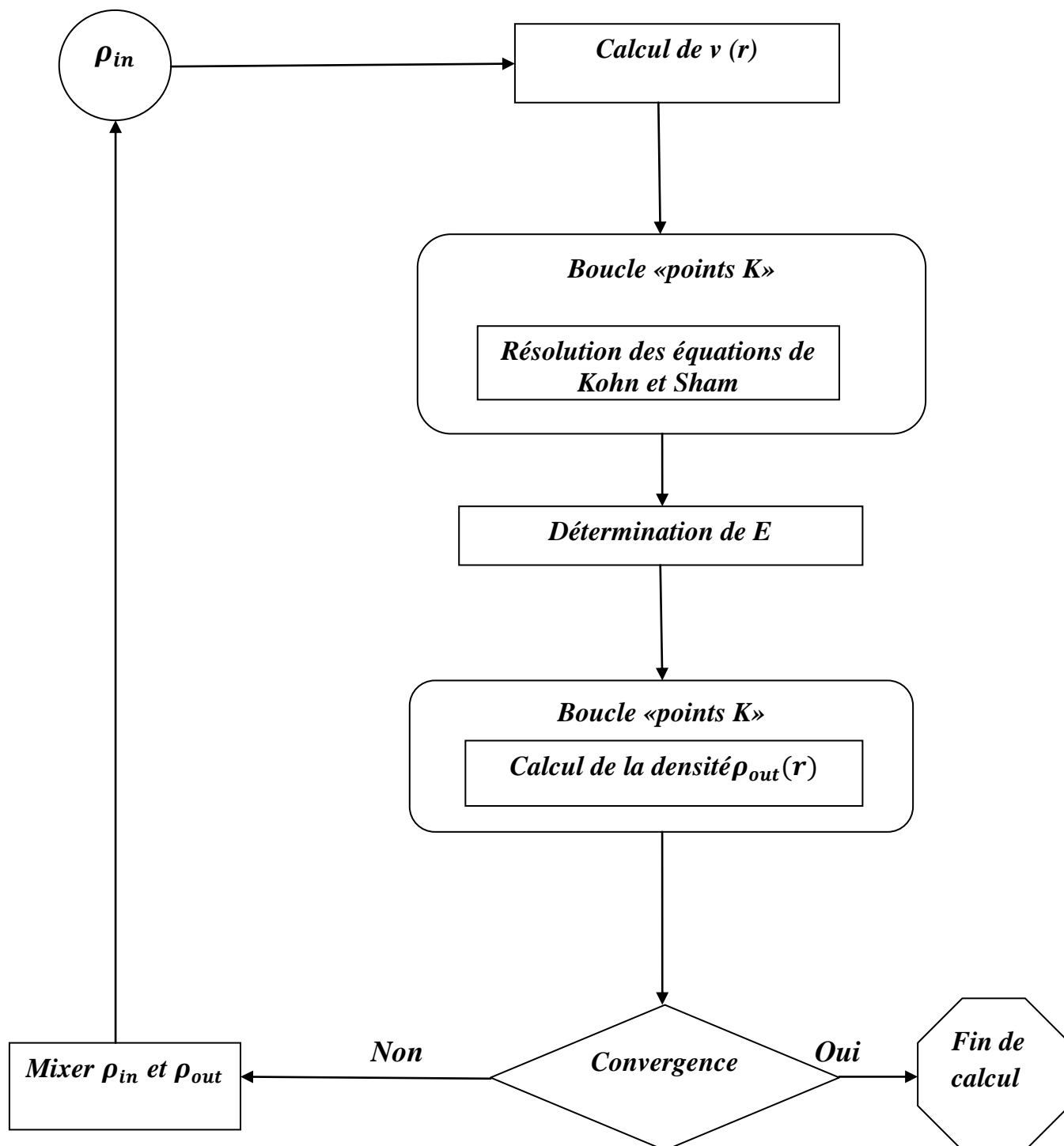
$$\rho_{out}(r) = \sum_{occ} |\varphi_m(r)|^2 \quad (\text{II.49})$$

6\* Cette dernière étape termine le premier cycle et un procédé d'accélération de la convergence est utilisé pour construire une nouvelle densité en mélangeant cette densité de sortie  $\rho_{out}$  et la densité d'entrée de ce cycle  $\rho_{in}$ . En notant par  $i$  l'index de l'itération et par  $\alpha$  un paramètre de mixage (bien sur,  $0 < \alpha \leq 1$ ), en termes mathématiques ceci se traduit par :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.50}).$$

La nouvelle densité d'entrée ainsi créée  $\rho_{in}^{i+1}$ , est alors introduite dans un cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à la convergence, déterminée par un critère fixé au préalable (la différence entre  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  par exemple). La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence ( $\rho_{out} - \rho_{in}$ ) est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

On peut présenter ce cycle par le schéma (figure II.2)



**Figure (II.2) : Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la DFT**

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes sont utilisées comme la méthode du pseudo-potentiel, la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), et la méthode linéaire de l'orbital muffin-Tin (LMTO) qui fait l'objet de notre étude.

# *Chapitre III*

*La méthode FP-LMTO*

*(Full potential Linear Muffin*

*- Tin Orbital)*

### III -1 Introduction

La méthode linéaire de l'orbitale muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [26] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

1. L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
2. L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début.

Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [27] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO).

Par contre, Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

### III -2 Instruction de base

On suppose que l'espace cristallin est divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{III.1})$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{III.2})$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnelle :

$$(-\nabla^2 + V - E_{K\lambda})\Psi_{K\lambda} = 0 \quad (\text{III.3})$$

$$\Psi_{K\lambda}(r) = \sum_{LK\tau} A_{LK\tau}^{K\lambda} \chi_{LK\tau}^K Y_L(r) \quad (\text{III.4})$$

Et le problème de la valeur propre est:

$$\sum_{LK\tau} \langle \chi_{L'K'\tau'}^K | -\nabla^2 + V | \chi_{LK\tau}^K \rangle - E_{K\lambda} \langle \chi_{L'K'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle = 0 \quad (\text{III.5})$$

### III -3 Fonctions de base

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées)  $\mathcal{S}_R$  entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle  $\Omega_L$ . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multiplié par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie  $\varepsilon_v$ . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz :

$(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$  avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne  $\varepsilon_v = K_v^2$ .

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de  $K_v^2 = 0$ . Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnelle. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

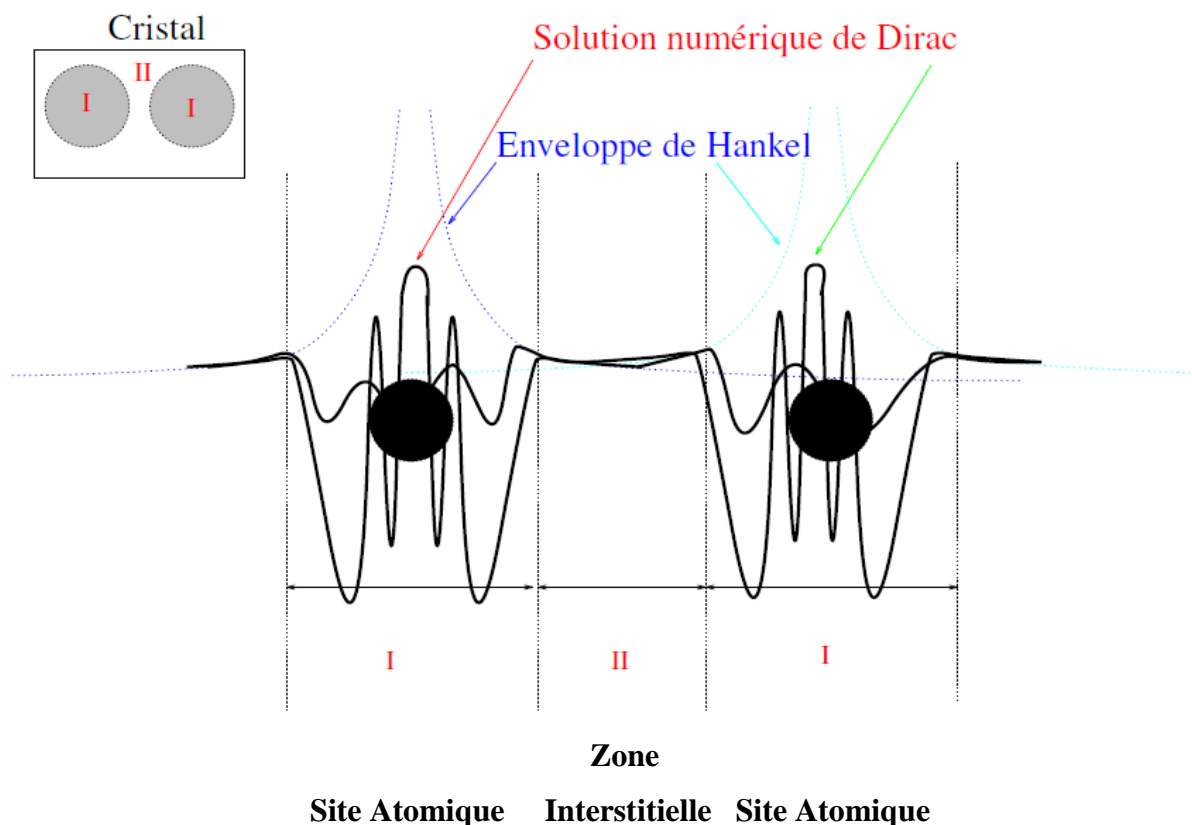
Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{LK\tau}(r_\tau) = \Phi_{LK\tau}^H(r_\tau) \quad (r_\tau < S_\tau) \text{ (III.6)}$$

Et

$$\chi_{LK\tau}(r_\tau) = H_{LK\tau}(r_\tau) \quad (r_\tau > S_\tau) \text{ (III.7)}$$

Ou  $\Phi_{LK\tau}^H(r_\tau)$  est construite à partir de la combinaison linéaire  $\Phi_v$  et  $\dot{\Phi}_v$  avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.



*Figure (III.1) : représentation qualitative des fonctions de base LMTO.les fonctions de base dans la partie interstitielle sont de type de Hankel (trait pointillé) et sont centrées sur un noyau. A l'intérieur des sphères atomiques, la fonction de Hankel est remplacée par la solution numérique de l'équation de Schrödinger (trait plein).c'est fonctions sont continues et dérivables sur le contour de sphère.*

### III -3-1 Sphères Muffin-tin

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}^k(r - R - \tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}^k(r - R - \tau) \quad (\text{III.8})$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}^k(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{III.9})$$

Pour que les constantes de la structure  $S_{L'\tau'L\tau}^k(k)$  se stabilisent et la valeur de

$$\gamma_{l'\tau'} = \frac{1}{S_\tau (2l+1)} \quad (\text{III.10})$$

Alors la relation (III.8) devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{III.11}).$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que

$$J_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau}), \text{ ou } \Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau}) \text{ est une combinaison linéaire de } \Phi_{\nu} \text{ et } \dot{\Phi}_{\nu}.$$

Avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{III.12}).$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = H_{Lk\tau}(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{III.13}).$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \Phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{lk\tau}^H \dot{\Phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad (\text{III.14}).$$

Ou :

$$a_{lk\tau}^H = +W\{\Phi_{\nu Lk\tau} \dot{H}_{Lk\tau}\}.$$

$$b_{lk\tau}^H = -W\{\Phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau}\}.$$

$$a_{lk\tau}^J = +W\{\Phi_{\nu Lk\tau} J_{Lk\tau}\}.$$

$$b_{lk\tau}^J = -W\{\Phi_{Lk\tau} J_{Lk\tau}\}.$$

Avec

$W_{f,g} = S^2(f'g - g'f)$  et les coefficients  $a_{lk\tau}$  et  $b_{lk\tau}$  fournissent un lissage similaire avec

$\Phi_{Lk\tau}$ . Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_{\tau}} \Phi_{\nu lk\tau}^2(r_{\tau}) r_{\tau}^2 dr_{\tau} = W\{\Phi_{\nu Lk\tau} \dot{\Phi}_{\nu Lk\tau}\} = 1 \quad .$$

$$\int_0^{S_\tau} \Phi_{vLk\tau}(r_\tau) \Phi_{vLk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0.$$

### III -3-2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieure des régions interstitielles  $\Omega_{im}$ . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour  $r_R < S_R$ . Cette fonction régulière sera notée comme  $\tilde{H}_{k\tau L}$ . La représentation du pseudo LMTO  $|\tilde{\chi}_{KRL}^K\rangle$  sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{KRL}^K = -\sum_R e^{ikR} H_{LK\tau}(r_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k + G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{III.15})$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est  $H_{kL}(r) = H_{lk}(r) i^l Y^{lm}(r)$  d'énergie  $k^2$  qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier cette fonction  $H_{kL}(r)$  est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme  $k^{-2}$  pour des grandes valeurs de  $k$ . La partie divergente de  $H_{kL}(r)$  doit être remplacé à l'intérieure de certaine sphère  $s$  par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement.

Dans la méthode FP-LMTO de Weyrich [28], la fonction croissante est la fonction de Bessel  $J_{kl}$  est la dérivée de son énergie  $J'_{kl}$  ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge à  $K^{-4}$ , les dérivées de l'énergie  $J_{kl}^{(n)}$  sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre  $n$ .

Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de poisson [29]. La transformée de Fourier converge à la valeur  $K^{-(3+n)}$  mais il y'a une augmentation de la valeur  $(2l+2n+3)!$  Et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de  $n$ . La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [30]. Par contre S. Savrasov [31], à utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. Methfessel et Mark Schilfgaard [32].

Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour  $r < s$ , ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - K^2)\tilde{H}_{LK\tau}(r) = a_l \left(\frac{r}{s}\right)' e^{-r^2\eta^2 + k^2/\eta^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (\text{III .16})$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre  $A_l$  est une constante de normalisation telle que  $a_l = \sqrt{\frac{\pi}{2}} (2\eta^2)^{l + \frac{3}{2s}} / (2l - 1)!!$  le paramètre le plus important est  $\eta$ . Il est choisi de telle sorte qu'à  $r > s$ , la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et  $\eta$  dépend de  $l$  ainsi que du rayon de la sphère  $s$ . la solution est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de  $r$ , c'est une fonction régulière pour une valeur de  $r$  et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit  $r$ . la fonction  $\tilde{H}_{LK\tau}(r)$  peut être calculé suivant l'erreur comme d'intégrale :

$$\tilde{H}_{LK\tau}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2\xi^2 + k^2/4\xi^2} d\xi \quad (\text{III .17})$$

Quand  $\eta \rightarrow \infty$  l'intégrale est comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier  $\tilde{H}_{LK\tau}(r)$  qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{LK\tau}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\pi(2l-1)!!} \int_0^{\infty} k^2 dk J_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2 - k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (\text{III .18})$$

Les pseudos LMTO  $\tilde{\chi}_{lk\tau}(r)$  sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde  $k$ , les coefficients de Fourier  $\tilde{\chi}_{lk\tau}(k + G)$  sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{lk\tau}(k + G) = \frac{4\pi s_R^{l+1} |k+G|^l}{\Omega_c (2l-1)!! |k+G|^2 - K^2} e^{(k^2 - |k+G|^2)/4\eta_R l} Y_L(K+G) \quad (\text{III.19})$$

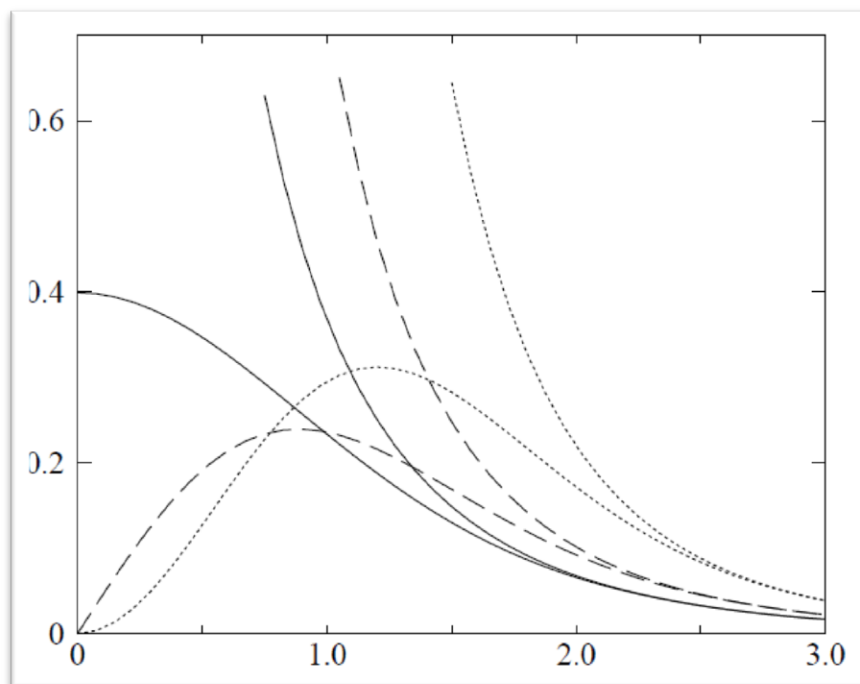
Où  $\Omega_c$  est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre  $\eta_{RI}$  peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire  $\tilde{H}_{kl}(S_R)/\tilde{H}_{kl}(S_R) = 1 + \delta$ . L'erreur  $|\delta|$  est prise pour ne pas dépasser la valeur (0.03) qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand  $l=2$ , nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p, ce nombre est de deux à trois fois plus petit.

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

### III -4 Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions)

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

1. La base peut être plus petite
2. L'intégrale numérique peut être faite en utilisant une maille brute.



*Figure (III.2) : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour  $l=0$  (lignes continues),  $l=1$  (tiret) et  $l=2$  (lignes pointillées). L'énergie  $\varepsilon = -1$  et le rayon lisse  $R_{sm}=1.0$ . Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Prés de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme  $r^l$  tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à  $1/r^l+1$ .*

### III -4-1 Propriétés de base

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [33,34] peut être prise de la figure 3.1. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à  $\exp(-ikr) \{e^{-ikr}\}$ , spécifiée par le paramètre d'énergie négatif  $\varepsilon = -K^2$ .

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement  $r^l$  près de  $r=0$ .

Une fois multiplier par l'harmonique sphérique  $Y_L(\hat{r})$ , le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est  $R_{sm}$ , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien  $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$  est négligeable, c'est à dire pour  $r > 3R_{sm}$ , quand  $R_{sm}$  est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de  $r$  et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de  $r=0$  deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction.

L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de  $r$ , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

### III -4-2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante :

La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est  $h_0(r) = e^{-kr}/r$

Où  $k$  définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de  $r=|r|$  dans l'espace tridimensionnel,  $h_0$  satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon) h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{III.20})$$

Où  $\varepsilon = -K^2$  est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur  $\Delta + \varepsilon$  appliquée à  $h_0$  est partout nulle excepté à  $r=0$ , où la fonction delta résulte une singularité  $1/r$  de  $h_0$ . Exprimée différemment,  $h_0(r)$  est la réponse de l'opérateur  $\Delta + \varepsilon$  pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

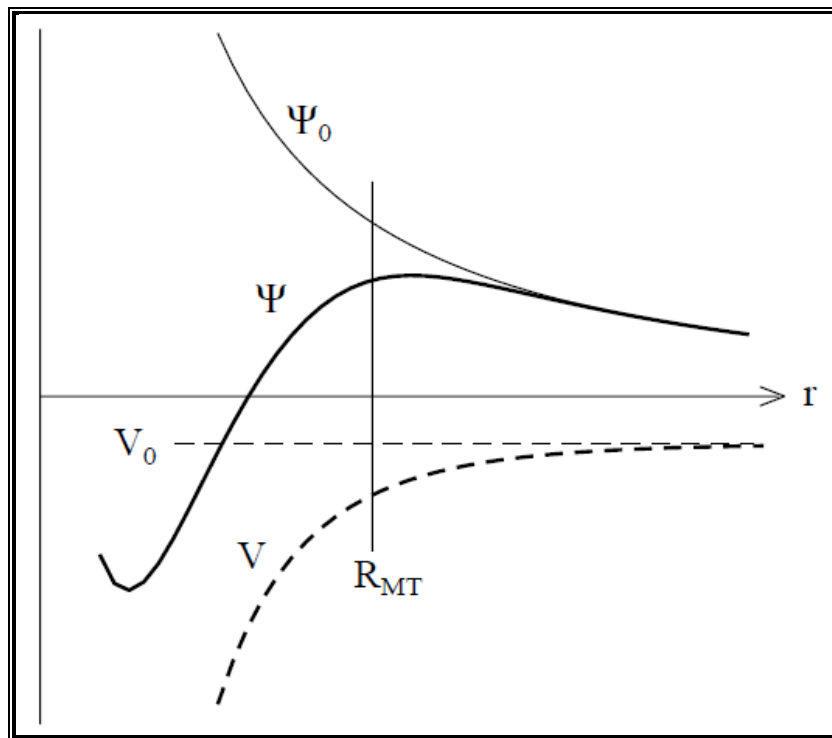
$$(\Delta + \varepsilon) h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (\text{III.21}).$$

Une normalisation convenable est donnée par  $g_0(r) = C \exp(r^2/R_{sm}^2)$ , la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de  $r$ . Pour  $r$  plus petit et atteint la rangée où  $g_0(r)$  est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante  $r^l$  pour  $r \rightarrow 0$ . Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s, p, d, ... etc.

Ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel  $Y_L(-\nabla)$ , défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique  $Y(r) = r^l Y_L$  est un polynôme en  $x$ ,  $y$ , et  $z$ , par exemple  $C(x^2 - y^2)$ . En substituant les dérivées partielles  $-\partial_x$ ,  $\partial_y$  et  $\partial_z$  pour  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à  $g_0(r)$  donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre  $L$  sont  $H_L(r) = Y_L(r) (-\nabla) h_0(r)$  et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon) H_L(r) = -4\pi G_L(r) = -4\pi Y_L(r) (-\nabla) g_0(r) \quad (\text{III.22}).$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [34].



*Figure (III.3) : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant  $V_0$ , la solution de l'équation de Schrödinger radiale  $\Psi_0$  est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel  $V$  commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte  $\Psi$  se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon Muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.*

### **III -4-3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel**

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (III.3), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les

fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états  $d$  dans un atome  $sp$  peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre ( $N^3$ ), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (\text{III.23}).$$

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon Muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr.

En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut

mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

### ***III -5 Augmentation dans la méthode***

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode.

D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissées « **fonctions enveloppes** » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [35], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinés pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudopotentiel [31] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudopotentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

### III -6 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT)

Les matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (III.24).$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (III.25).$$

Où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffintin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie MT des matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{Lk\tau}^K \rangle_{\Omega_{MT}} \quad (III.26).$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K || \chi_{Lk\tau}^K \rangle_{\Omega_{MT}} \quad (III.27).$$

### III -7 La contribution d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est à dire.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{l=0}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{l \neq 0} \rho_{l\tau}(r_{\psi})i^l Y_l(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (III.28).$$

Alors

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \frac{dV^{xc}}{d\rho} |\delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} | [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (III.29).$$

Ou

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_l \delta^2\rho_{l\tau}(r_{\tau})i^l Y_l(\hat{r}_{\tau}) \quad (III.30).$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_l V_{l\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^l Y_l(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{III.31}).$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}, \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}, \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad (\text{III.32}).$$

### III -8 Les fonctions d'onde

La fonction d'onde décrite par l'équation (III.29) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{k\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{lk} A_{lk\tau}^{k\lambda} \Phi_{lk\tau}^H(r_{\tau}) - \sum_{lk} S_{lk\tau}^{k\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{lk\tau}^J(r_{\tau}) \quad (\text{III.33}).$$

et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{k\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{lk} A_{lk\tau}^{k\lambda} H_{lk\tau}(r_{\tau}) - \sum_{lk} S_{lk\tau}^{k\lambda} \gamma_{l\tau} J_{lk\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{III.34}).$$

Où  $A_{lk\tau}^{k\lambda}$  sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et  $S_{lk\tau}^{k\lambda}$  sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est à dire

$$S_{lk\tau}^{k\lambda} = \sum_{l'\tau'} S_{l'\tau'}^k(k) A_{l'k\tau'}^{k\lambda} \quad (\text{III.35}).$$

### III -9 Calcul de la densité de charge

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_{l''} \rho_{l''\tau}(r_{\tau}) i^{l''} Y_{l''}(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{III.36}).$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin  $T_{L'K'LK}^{\tau(i)}$ , en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'K'LK}^{\tau(i)} = \sum_{k\lambda} 2f_{k\lambda} A_{l'k'\tau}^{k\lambda*} B_{lk\tau}^{k\lambda} \quad (\text{III.37}).$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{l'k'l k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m' m_1}^{l' *}(\gamma) \tilde{T}_{l' m_1 k' l m_2 k}^{\tilde{g}^{-l(i)}} U_{m_1 m_2}^l(\gamma) \quad (\text{III.38})$$

### III -10 Harmoniques sphériques

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (\text{III.39}).$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{III.40}).$$

Et  $P_l^m$  sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que  $\alpha_{lm}$  sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{l'}^*(\hat{r}) Y_l(\hat{r}) = \int_S C_{l'l}^{l''} Y_{l''}(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{III.41}).$$

Ou

$$C_{l'l}^{l''} = \int_S Y_{l'}(\hat{r}) Y_{l''}(\hat{r}) Y_l^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{III.42}).$$

Sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que  $m-m'$

Et  $l'' = |l - l'|, |l - l'| + 2, \dots, l + l'$ .

### III -11 Augmentation dans les méthodes LAPW et LMTO

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphériques sont inclus plus tard. Les méthodes de tout électron ((all-électron)) utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités

demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie ((out put)). D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire ((LAPW)) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires.

L'approche de l'orbital Muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont ((des fonctions de Hankel solide))  $H_L(r) = h_i(kr)Y_l(\hat{r})$ , se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini  $L=(l,m)$  et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (III.4).

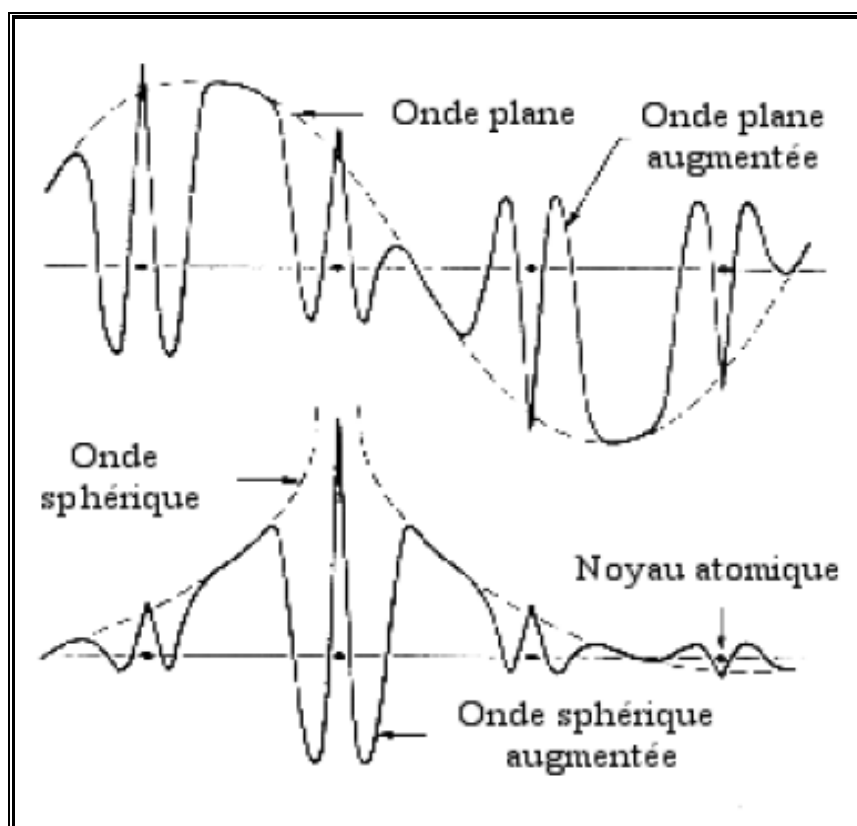


Figure (III.4) : comparaison des ondes planes LAPW et sphérique LMTO augmentées.

D'après le travail originale de A.R Williams, j.kubler et C.D Gelatt [36].

### III -12 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

\*les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

\*Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devrait être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.

\*Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

\*En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

\*le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.

\*L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudopotentiel approprié.

\*Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudopotentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

\*En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode

LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

\*il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient  $\nabla_i$  entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes ; mais dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

# *Chapitre IV*

*Résultats et discussions*

## IV-1 Introduction

Dans ce chapitre les calculs sont effectués en utilisant la méthode linéaire muffin tin orbitale (LMTO) avec le logiciel (M Studio Mindlab 7.0), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dite sphères muffin tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin- tin, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électrons » et à « potentiel complet », c'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Le code permet de calculer la structure de bandes électroniques, la densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de bravais ainsi que le groupe de symétrie spatiale, pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optique des alliages  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ , pour  $x = (0.25, 0.5, 0.75)$  ainsi que leurs composés binaires GaP et GaN.

Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA), paramétrisée par VOSKO [37]. A l'intérieur des sphères muffin tin non chevauchées entourant des sites atomiques.

Dans ces calculs, nous avons traité les états Ga ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ), P ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ), N ( $1s^2$ ) comme étant des états du cœur, et le reste, c'est-à-dire, les états Ga ( $4s^2 3d^{10} 4p^1$ ), P ( $3s^2 3p^3$ ), N ( $2s^2 2p^3$ ) comme étant des états de valence.

La densité de charge est représentée à l'intérieur des sphères muffin tin (MTS) par des harmoniques sphériques jusqu'à  $l_{\text{max}} = 10$ , les rayons (MTS) sont données pour chaque position atomique dans la région interstitielle, les fonctions de base s, p et d sont développées dans un nombre d'ondes planes (NPLW) déterminé automatiquement par les énergies de coupures. L'intégration des points k sur la zone de Brillouin est effectuée sur la grille (6,6,6) par la méthode améliorée de tétraèdre.

## IV-2 Structure cristallographique

Le phosphore de gallium (GaP) cristallise dans la phase zinc blende [11] et le nitrure de gallium (GaN) se présente sous trois formes cristallines : les structures de type wurtzite, zinc blende, et NaCl. Celle de type wurtzite est la plus stable thermodynamiquement (pression et température). Il est possible de les développer dans la phase zinc blende. Cette dernière, thermodynamiquement instable est obtenue en choisissant des conditions de croissance adaptées (les techniques d'épitaxie modernes). Celle de type NaCl est la variété haute pression de GaN [38].

Pour comprendre les effets de l'incorporation du N dans le GaP, nous avons étudié en premier les propriétés structurales des binaires (GaP, GaN), la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le GaP et GaN dans les phases rock salt (NaCl), CsCl, Zinc blende et le Wurtzite.

L'énergie de l'état fondamental et le paramètre du réseau d'équilibre sont obtenus par la minimisation de l'énergie totale en fonction le volume. Nous obtenons ceci en faisant un fittage sur l'énergie totale par rapport au volume à l'aide de l'équation d'état non linéaire de Murnaghan [39].

### IV-2-1 Les propriétés structurales des composés binaires (GaP, GaN) :

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

Nous avons présenté une optimisation structurale détaillée en minimisant l'énergie totale. L'optimisation structurale pour les deux binaires GaP et GaN s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume « $V$ ». Car on a que le paramètre du réseau « $a$ » pour les trois structures zinc blende (B3), rock salt NaCl (B1) et CsCl (B2).

Pour la structure wurtzite (hexagonale), l'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables « $u$ », « $c/a$ » et « $V$ » et en procédant de la manière suivante :

\*En premier lieu, on a déterminé le paramètre interne « $u$ » d'équilibre pour un volume ( $v$ ), et un rapport ( $c/a$ ) bien spécifique (paramètre idéal  $c/a=1.633$ ).

\* En deuxième lieu, on a utilisé le paramètre interne « $u$ » d'équilibre et on a optimisé le rapport ( $c/a$ ) pour obtenir le  $(c/a)_{\text{éq}}$  à  $(V, u_{\text{éq}})$ , en ajustant les valeurs calculées dans les deux cas par l'équation polynomiale.

\* En utilisant ensuite les paramètres  $(c/a)_{\text{éq}}$  et  $u_{\text{éq}}$  on a optimisé le volume d'équilibre  $V_0$ .

Notre calcul est effectué pour plusieurs paramètres de réseaux au voisinage Du paramètre expérimental pour déterminer les propriétés d'équilibre statique ; Le paramètre de réseau «a» , le module de compressibilité «B» et sa dérivée «B'».

La première étape de ce travail consiste à déterminer l'énergie de cutoff  $E_c$  pour assurer la convergence de l'énergie totale  $E_T$  et les paramètres constitutifs de la méthode.

La seconde est d'obtenir les propriétés ont été déterminées en ajustant lacourbe de l'énergie totale fonction du volume par l'équation de Murnaghan [39].

$$E_{\text{tot}}(v) = E_0(v) + \frac{BV}{B'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] - \frac{B V_0}{B'-1} \quad (\text{IV-1})$$

Où  $E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume à l'équilibre. B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée respectivement.

Le module de compression «B» est déterminé au minimum de la courbe E(V) par la relation :

$$B = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-2})$$

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux des composés GaP et GaN pour les quatre structure (rock salt, CsCl, zinc blende et wurtzite) est rassemblé dans les Tableaux [IV-2] et [IV-4] respectivement.

#### IV-2-1-1 Les propriétés structurales de composée binaire GaP :

Le calcul de l'énergie structurale totale a été fait d'une façon auto-cohérente, les rayons muffin-tin (RMT) et le nombre des ondes planes utilisées (PW) sont donnés dans le tableau [IV -1].

	NaCl(B1)	CsCl(B2)	ZnS(B3)	Wurtzite (B4)
<b>Nombre des ondes plans</b>	3942	4168	5064	12972
<b>RMT Ga (u.a)</b>	2.396	2.583	2.177	1.984
<b>RMT P (u.a)</b>	2.396	2.583	2.266	1.69
<b>Energie de cottuf (Ry)</b>	104.43	110.88	107.96	183.80

**Tableau [IV-1]: Paramètres constitutifs du GaP utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO. (1u. a = 0.529177Å, 1Ry = 13.605814 ev).**

Nos valeurs, des paramètres de réseaux ( $a$ ,  $c/a$  et  $u$ ), des modules de compressibilités ( $B$ ) et leurs dérivées premières ( $B'$ ) pour le GaP sont montrées dans le tableau [IV-2].

Nous remarquons que nos résultats de calculs sont plus proche des valeurs expérimentale est les autre calculs ab-intion trouvé dans littérature, dans la structure zinc blende.

En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, on voit bien que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques (S Wang and Ye , S. Kalvoda ; B. Paulus and P. Fulde ; C. O. Rodríguez, R. A .Casali, E. L. Peltzer) [40, 41 ,42]. Cependant comparativement aux résultats expérimentaux ( M. Levinstein, S. Rumyantsev and M. Shur) [43], nous rencontrons le comportement bien connu de l'approximation LDA qui sou estime les constantes du réseau par rapport à celles trouvées expérimentalement, cette estimation est de l'ordre de 0.39% .Pour le module de compression ( $B$ ), nous remarquons que les résultats sont surestimé par rapport à l'expérimentale lorsqu'on utilise la LDA et l'erreur relative est égale à 5.95%.

Globalement nous pouvons dire que cette approximation choisie nous a donné des résultats concordant bien avec les mesures expérimentales [43] et les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant différentes méthodes DFT.

structure	Résultats	$a$ (Å°)	$c/a$	$u$	$B(\text{GaP})$	$B'$	Réf
<b>NaCl (B1)</b>	Nos calculs	<b>5.07</b>	1	-	<b>97.0248</b>	<b>3.9356</b>	
<b>CsCl (B2)</b>	Nos calculs	<b>3.1564</b>	1	-	<b>63.788</b>	<b>4.64601</b>	
<b>ZnS (B3)</b>	Expt	5.451	1	-	88		[43]
	Nos calculs	<b>5.4278</b>	1	-	<b>93.24</b>	<b>3.345</b>	
	Autre calculs	5.322	1	-	92.1	4.339	[40]
		5.358	1	-	97.83		[41]
	5.45	1	-	112.7		[42]	
<b>Wurtzite (B4)</b>	Nos calculs	<b>3.853</b>	<b>1.6227</b>	<b>0.3784</b>	<b>77.552</b>	<b>4.21191</b>	

**Tableau [IV-2] : paramètre du réseau «a», « c/a », paramètre interne « u », module de compressibilité «B» et sa dérivée« B'» du GaP calculé par L'approximation LDA pour les structures B1, B2, B3et B4.**

Pour mieux suivre l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille, nous avons regroupé toutes les courbes dans figure (IV-1) pour le composé GaP. On peut affirmer que le GaP est stable dans la structure zinc blende (B3).

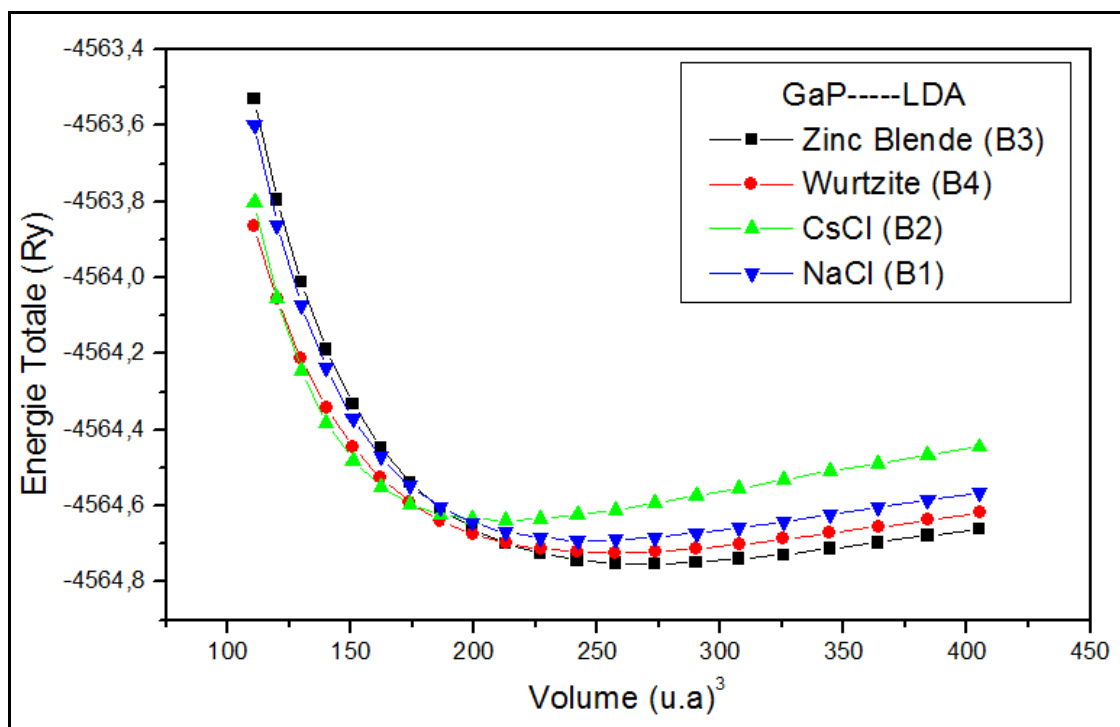


Figure (IV -1) : la variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaP pour les structures B1, B2, B3 et B4 par l'approximation LDA

### IV-2-1-2 Les propriétés structurales de composée binaire GaN :

Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente. Les paramètres utilisés (PW et RMT) sont donnés dans le tableau [IV-3].

	NaCl (B1)	CsCl (B2)	Zns (B3)	Wurtzite (B4)
Nombre des ondes planes	2794	3070	560	12972
RMT Ga (u.a)	2.140	2.4800	1.980	1.984
RMT N (u.a)	1.823	1.970	1.687	1.690
Energie de cottuf (Ry)	125.59	124.03	158.41	183.80

Tableau [IV-3] : Paramètres constitutifs du GaN utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.

Nous résultats de calcul de propriétés structurales de GaN résumés dans la figure (IV-2), nous avons regroupé toutes les courbes des structures (NaCl, CsCl, zinc blende et wurtzite) dans la même figure.

Nous remarquons que le composé GaN est stable dans structure wurzite (B4), à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [39], nous avons calculé le paramètre du réseau «a» à l'équilibre, le module de compressibilité «B» et sa dérivée première «B'», le rapport «c/a» et le paramètre interne «u». Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau [IV-4]. Ils sont comparés avec des résultats expérimentaux et des calculs ab-initio.

En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, on voit bien que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques (K. Kim, W. R. Lambrecht, B. Segall, I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Rama-Mohan J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Muñoz, A. Mujica) [44, 45, 46].

Par comparaison, nous obtenons que l'approximation LDA sous-estime légèrement les constantes de réseau «a», d'environ 0.32 % par rapport à l'expérimentale, et le paramètre interne «u» est surestimé d'environ de 0.76% à 1.306% par rapport à celle trouvées expérimentalement (J. H. Edgar, P. Perlin, M. Ueno), [47, 48, 49, 50].

Pour le module de compressibilité il est estimé d'environ 4.93% à 10.07%.

structure	résultats	a(A°)	c/a	u	B(GaP)	B'	Réf	
NaCl (B1)	Expt	4.20	-	-	248		<b>[51]</b>	
	Nos calculs	4.1943	-	-	224.812	4.1772		
	Autre calculs	4.185-4.24	-	-	235-251	3-4.71	<b>[52]</b>	
CsCl (B2)	Nos calculs	<b>2.6861</b>	-	-	<b>167.98</b>	<b>4.0777</b>		
ZnS (B3)	Expt	4.50			185		<b>[53]</b>	
	Nos calculs	<b>4.4816</b>	-	-	<b>182.632</b>	<b>3.9626</b>		
	Autre calculs	4.460	-	-	201	3.9	<b>[54]</b>	
		4.466	-	-	198	-	<b>[55]</b>	
		4.461			202	4.32	<b>[56]</b>	
	4.518			191	4.14	<b>[57]</b>		
Wurtzite (B4)	Expt	3.18 <sup>(a)</sup>	1.624 <sup>(a)</sup>	0.375 <sup>(a)</sup>	188 <sup>(a,b)</sup> , 220 <sup>(d)</sup>	3.2 <sup>(a,b)</sup> 4.3 <sup>(d)</sup>	<b>a:[47]</b> <b>b:[48]</b> <b>c:[49]</b> <b>d:[50]</b>	
		3.192 <sup>(c)</sup>	1.627 <sup>(c)</sup>	0.377 <sup>(c)</sup>				
	Nos calculs	<b>3.1903</b>	<b>1.6252</b>	<b>0.3799</b>	<b>197.284</b>	<b>3.5025</b>		
	Autre calculs	3.17	1.62	0.379	207	4.5		<b>[54]</b>
		3.16	1.626	0.377	199	-		<b>[58]</b>
		3.15	1.628	0.372	-	-		<b>[59]</b>
		3.193	1.634	0.376	-	-		<b>[57]</b>
		3.162	1.626	0.377	202	-		<b>[60]</b>
3.196	1.634	0.375	213	4.5	<b>[61]</b>			

**Tableau [IV-4]: paramètre du réseau «a», «c/a», paramètre interne «u», module de compressibilité «B» et sa dérivée «B'» du GaN calculé par LDA pour les structure B1, B2, B3 et B4 .**

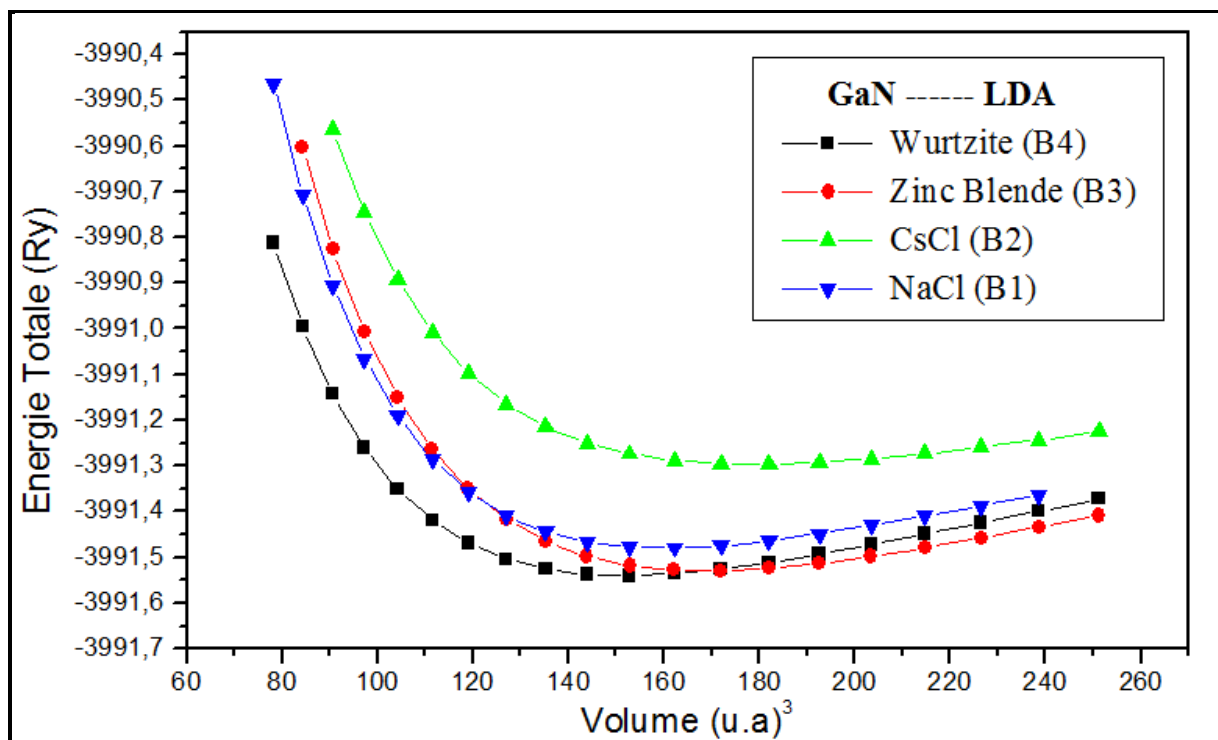


Figure (IV-2) : la variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaN pour les structures B1, B2, B3 et B4 par l'approximation LDA.

### IV-3 Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge.

Nous avons étudié les propriétés électroniques du GaP et de GaN dans la structure zinc blende (B3) et wurtzite (B4).

#### IV -3-1 Structure de bande :

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Dans ce paragraphe nous présentons les structures de bandes de nos matériaux calculés dans les structures zinc blende et wurtzite, par l'approximation LDA.

Ces calculs sont effectués selon les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Ces bandes révèlent les énergies possibles que peut occuper un électron, leurs énergies sont

calculées en fonction du vecteur d'onde. Leurs représentation est illustrées dans l'espace réciproque ou l'espace des  $\vec{k}$ . Figure (IV-3) représente la première zone de Brillouin dans la structure wurtzite type (a) et zinc blende type (b).

Dans le cas des semi-conducteurs, il existe une zone interdite caractérisée par un gap qui sépare la bande de conduction la plus haute et la bande de valence la plus basse.

Cette bande interdite déterminée principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.

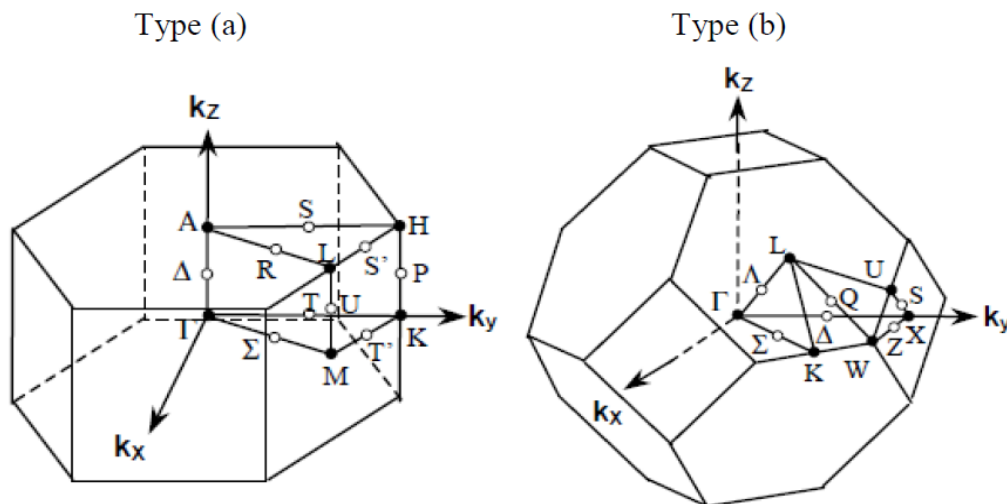


Figure (IV-3): La première zone de Brillouin dans le cas des structures de type (a) wurtzite (b) zinc blende

#### IV-3-1-1 Etude de binaire GaP :

Les calculs sont réalisés pour le phosphore de gallium (GaP) dans deux structures, sa structure d'équilibre zinc blende (B3) et wurtzite (B4) à l'aide de l'approximation LDA. La figures (IV-4) montrent les structures de bandes dans les deux phases, (a) zinc blende (B3) et (b) wurtzite (B4) respectivement.

La figure (IV- 4) (a) : montre que le maximum de bande de valence se trouve au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction apparait au point X, il indique que le gap de GaP dans la phase zinc blende est indirect  $E_g(\Gamma^v \rightarrow X^c)$  de valeur 1.52 (eV). nos calculs est on accord avec des valeurs trouvés par d'autre calculs ab-intio (R. Ahmed, Fazal-e-Aleem, S.J. Hashemifar, and H. Ak-barzadeh ; P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz) [62,63] on remarque aussi qu'il y a une sous-estimation de l'ordre 7.23 % par rapport la valeur expérimentale [64].

La figure (IV-4) (b) : montre que suivant le point de haute symétrie  $\Gamma$ , on note que notre matériau présente un gap directe  $E_g(\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$  de valeur 1.0594 (eV).

Les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie dans les deux structures zinc blende (B3) et wurtzite (B4) sont données dans le Tableau [IV-5].

Structure		Zinc blende (B3)	Wurtzite (B4)	Réf
$E_g(\Gamma^V-X^C)(eV)$	Nos calculs	1.52		
	Expt	2.35		[64]
	Autres calculs	1.59 1.62		[62] [63]
$E_g(\Gamma^V-\Gamma^C)(eV)$	Nos calculs	1.753	1.0594	
	Expt	2.78		[43]

Tableau [IV-5]: Les énergies de gap de GaP dans les deux structures B3 et B4, calculé par l'approximation LDA.

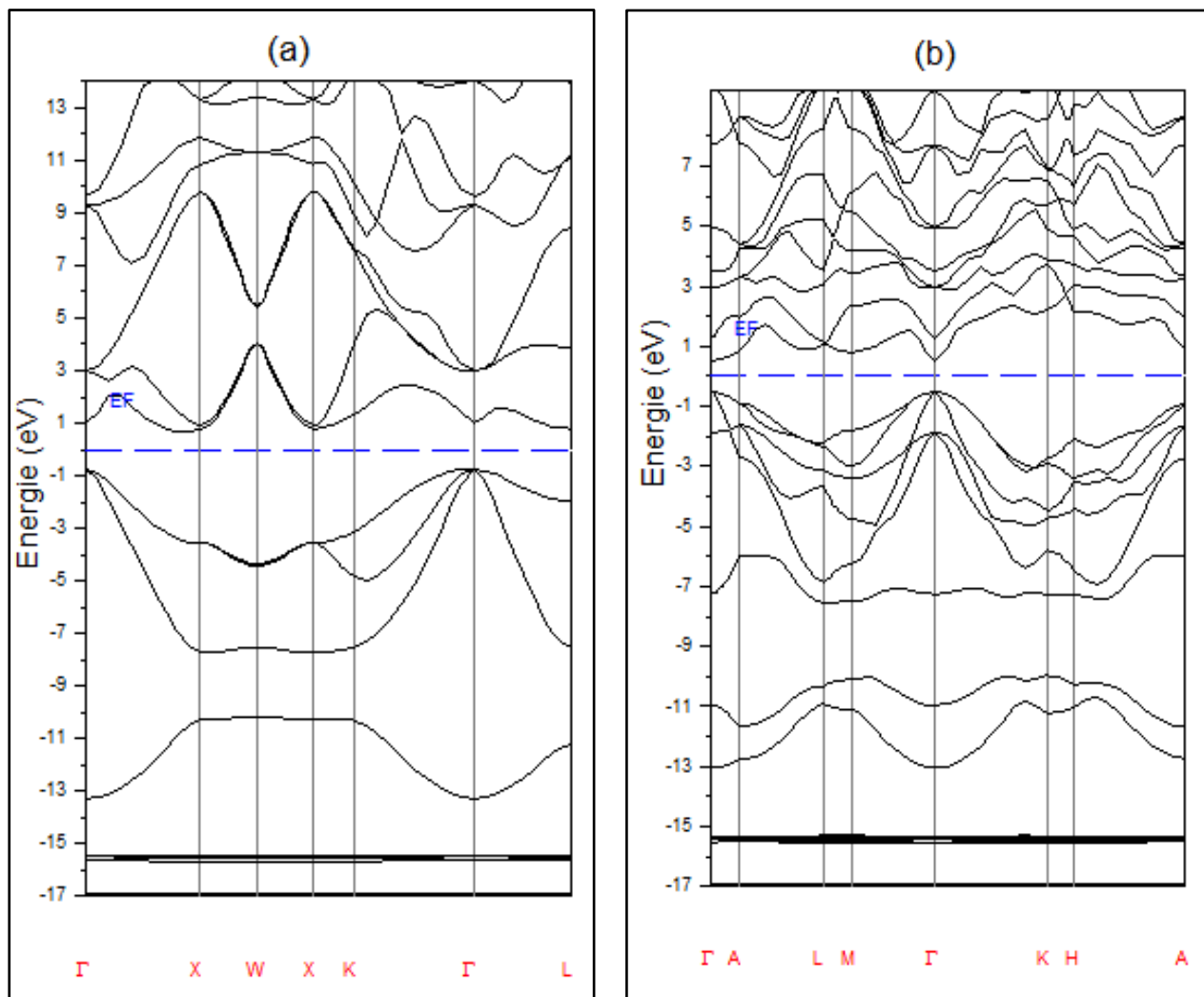


Figure (IV-4) : les structures de bandes électronique de GaP, (a) : dans la phase zinc blende, (b) : dans la phase wurtzite, calculé par l'approximation LDA

### IV-3-1-2 Etude de binaire GaN :

La structure de bande du matériau semi-conducteur GaN est représentée sur la figure (IV-5) dans les deux phases zinc blende (B3) et wurtzite (B4) respectivement.

Suivant le point de haute symétrie  $\Gamma$ , on note que notre matériau présente un gap direct

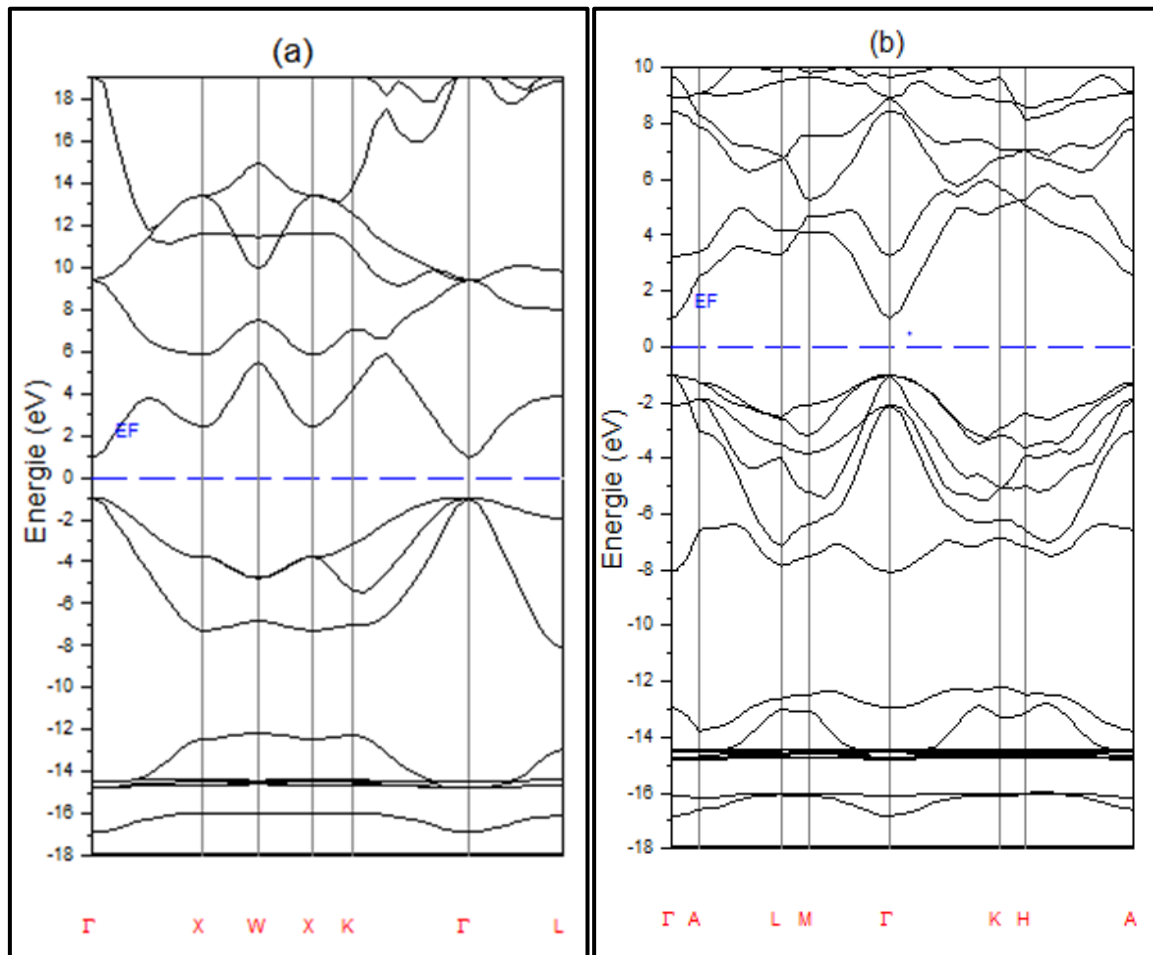
$E_g(\Gamma^V \rightarrow \Gamma^C)$  de valeur 1.89 (eV) et 2.02 (eV) calculé dans les structures zinc blende et wurtzite respectivement.

Dans le binaire GaN il a une importante hybridation des orbitales (p) N avec les orbitales (3d) Ga ce qui réduit la valeur du gap d'énergie. L'interaction entre les orbitales (p) N et les états occupés (3d) Ga provoque une répulsion des niveaux d'énergie, en déplaçant le maximum de la bande de valence vers le haut. Ce couplage p-d tend à réduire le gap comme il est connu pour les composés de nitrure [65,66,67]. Nos valeurs de gap sont sous estimées à environ 40.63% dans la phase zinc blende et de 41.14% dans la phase wurtzite. Par rapport à l'expérimental [68, 54,53, 48].

Les résultats de calcul des énergies de gap pour les deux phases sont regroupés dans le tableau [IV-6], ces valeurs trouvées sont en accord avec les autres résultats théoriques [45, 69, 70, 71].

Structure		Zinc blende (B3)	Wurtzite (B4)	Réf
$E_g(\Gamma^V - \Gamma^C)(eV)$	Nos calculs	<b>1.8998</b>	<b>2.0245</b>	
	Expt	3.2 <sup>(e)</sup>	3.65 <sup>(f)</sup> , 3.44 <sup>(g)</sup> , 3.41 <sup>(h)</sup>	<b>e:[68]</b> <b>f:[54]</b> <b>g:[53]</b> <b>h:[48]</b>
	Autres calculs	1.72 <sup>(i)</sup> 2.1 <sup>(j)</sup> 1.6 <sup>(l)</sup>	3.47-3.50 <sup>(h)</sup> 2.3 <sup>(k)</sup> 1.9 <sup>(l)</sup>	<b>i:[70]</b> <b>j:[71]</b> <b>k:[72]</b> <b>l:[59]</b>
$E_g(\Gamma^V - X^C)(eV)$	Nos calculs	<b>3.3732</b>	-	

**Tableau [IV-6] : Les énergies de gap de GaN dans les deux structures B3 et B4, calculé par l'approximation LDA**



**Figure (IV-5): les structures de bandes électronique de GaN, (a): dans la phase zinc blende, (b): la phase wurtzite calculé par l'approximation LDA.**

On remarque que nos valeurs pour les deux binaires (GaP et GaN) sont clairement sous-estimées par rapport à celles trouvées expérimentalement. Ceci ne doit pas être une surprise, la DFT étant une théorie exacte de l'état fondamental, ne peut pas en principe prévoir une grandeur telle que le gap qui fait intervenir des états excités. Cette sous-estimation est d'ailleurs connue dans la littérature et est connue sous le nom de « Problème du gap ». Elle a été adressée correctement par Sham, Schlüter, et Godby [73, 74].

### IV-3-2 Densité d'états :

Il est bien connu que dans la physique statistique et de la matière condensée, la densité d'états (DOS) d'un système décrit le nombre d'états à chaque niveau d'énergie qui est disponible à occuper. Une densité d'état élevée à un niveau d'énergie signifie qu'il existe de nombreux états d'occupation disponibles. Une densité d'état égale à zéro signifie qu'aucun des états ne peut être occupé à ce niveau d'énergie. Pour ressortir de plus amples informations des états électroniques qui constituent les structures de bandes, nous avons tracé les densités d'états (DOS).

Afin de confirmer les résultats obtenus pour les calculs de structure de bande, nous avons présenté les densités d'état totales et partielles de GaP et GaN dans les structures zinc blende et wurtzite { figures (IV-6, IV-7, IV-8, IV-9, IV-10, IV-11, IV-12, IV-13) }.

### IV-3-2-1 Densité d'états (DOS) de GaP :

Les densités d'états (DOS) totales et partielles de GaP à l'équilibre dans la phase zinc blende projetées entre [-6.63 eV et 6.70 eV], calculées par l'approximation (LDA) est représenté dans les figures suivantes (IV-6 et IV-7) Sur ces figures, le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

Nous pouvons distinguer que la densité d'état totale dans phase zinc blende présente trois régions importantes, deux dans la bande de valence et une région dans la bande conduction au-dessus de niveau de fermi.

Dans la première région [-6.63 eV, -5 eV], on distingue deux participant, l'orbitale p de «P» et p de «Ga», tandis que pour la deuxième région [-5 eV, -0.64 eV] on remarque deux participant les orbitales p de «P» et p «Ga» et la troisième région [0.71 eV, 6.70 eV] provient, une forte participation de l'orbitale p de «P» avec l'orbitale p de «Ga», avec une faible participation des orbitales s de «p» et d de «Ga» dans les trois régions.

On note la présence d'une bande interdite (gap) situé dans la fenêtre énergétique [-0.64 eV, 0.71 eV].

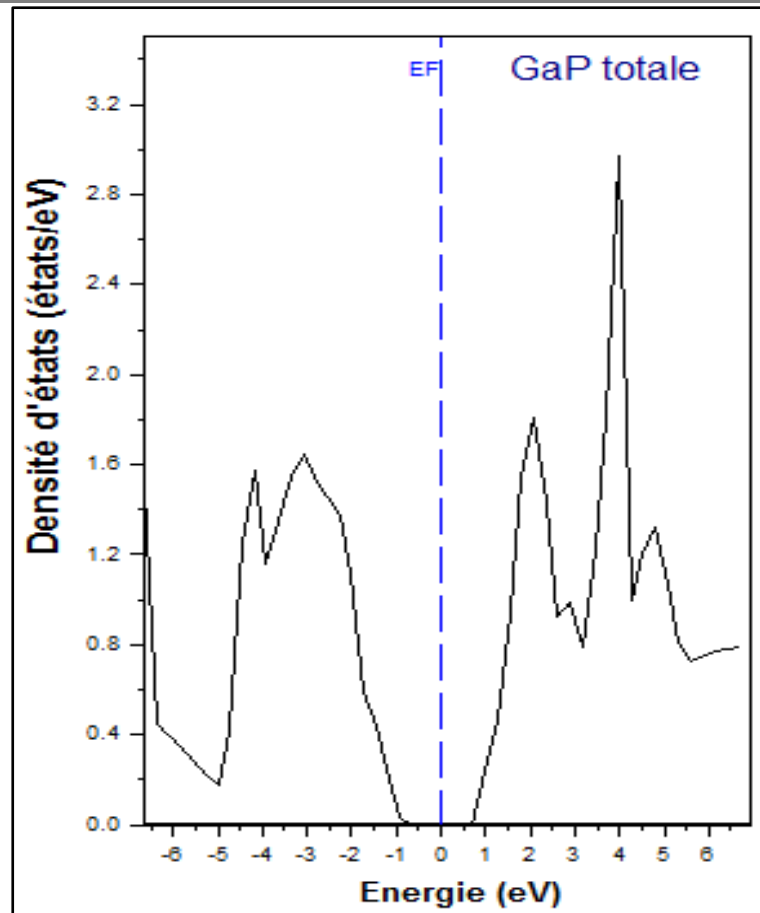


Figure (IV-6): la densité totale (DOS) de GaP dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA

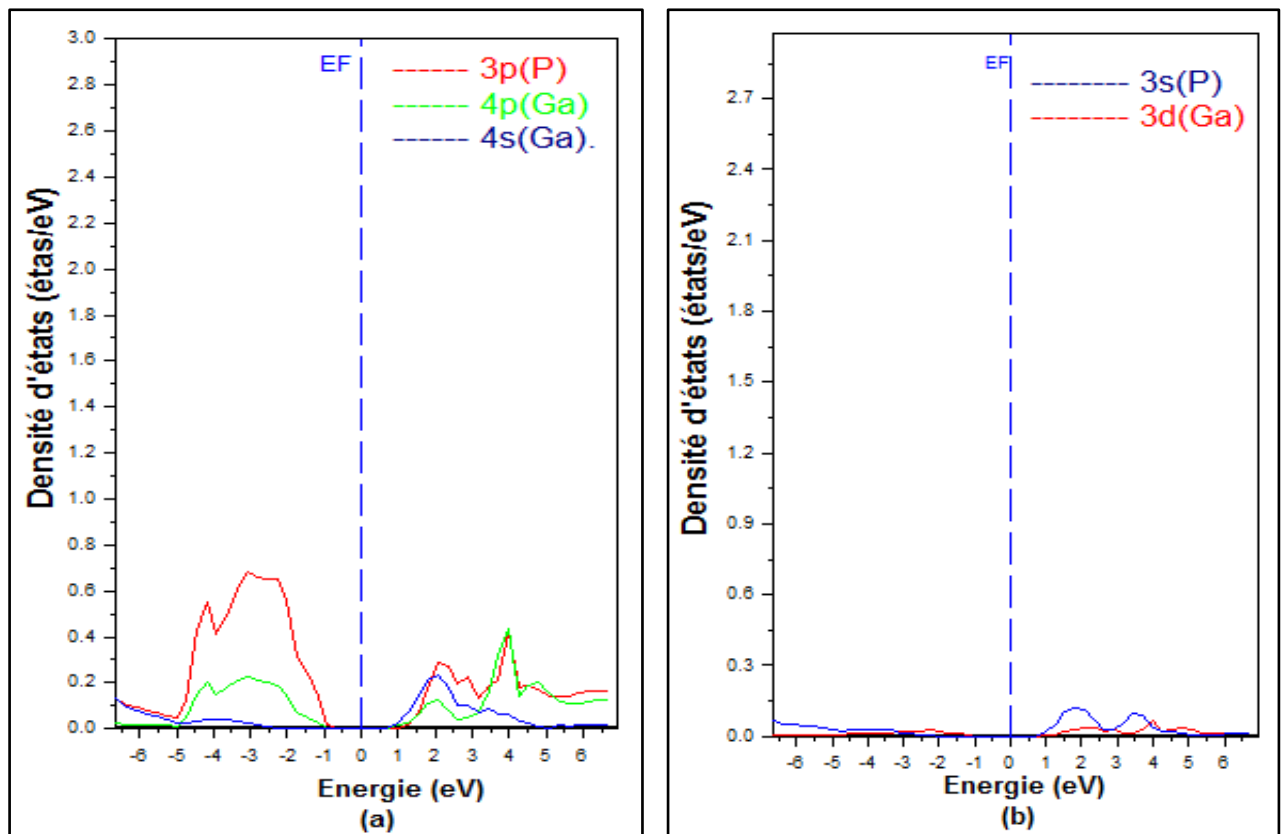
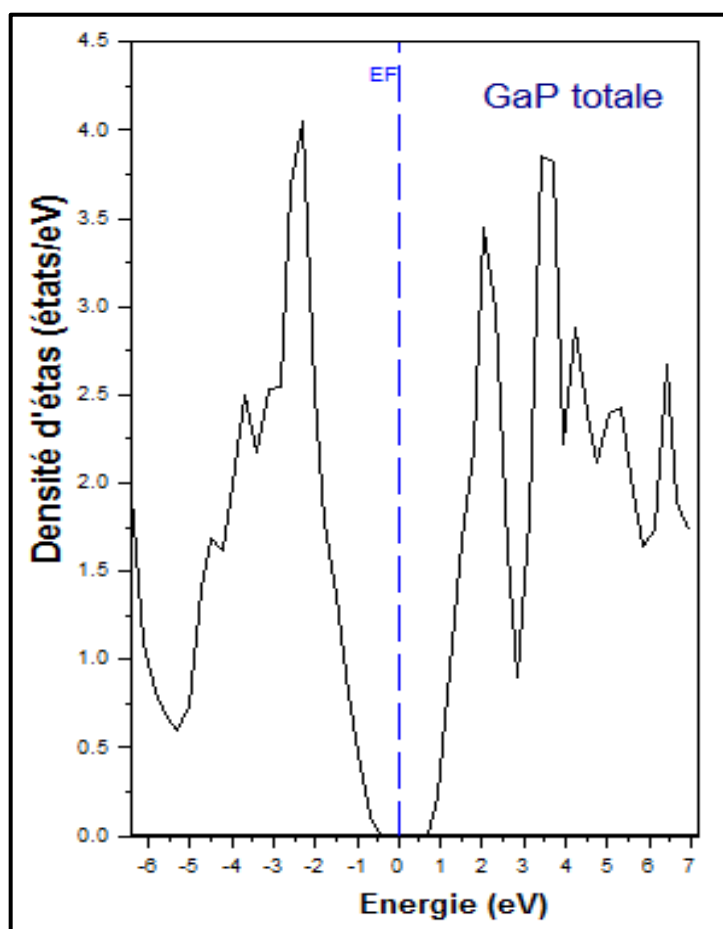


Figure (IV-7) :(a) et (b) : la densité d'états partielle de GaP dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA.

Les densités d'états (DOS) totales et partielles de GaP à l'équilibre dans phase wurtzite projetées entre  $[-6.63\text{eV}, 7\text{ eV}]$ , calculées par l'approximation (LDA) est représenté dans les figures suivantes (IV-8 et IV-9), sur ces figures, le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

Dans la phase wurtzite la densité d'état totale est divisée en trois régions deux dans la bande de valence et une dans la bande de conduction séparée par une zone interdite située dans la fenêtre énergétique  $(-0.39\text{ et }0.41)\text{ eV}$ .

Dans la première région  $[-6.63\text{ eV}, -5\text{ eV}]$  on distingue deux participant, la première est de l'orbitale p de «P» et la deuxième est celle de orbitale s de «Ga», tandis que pour la deuxième région  $[-5\text{eV}, -0.39.\text{eV}]$  on remarque la participation des orbitales p «Ga» et p «P» et la troisième région  $[0.41\text{eV}, 7\text{ eV}]$  constituée essentiellement par la participation de l'orbitale s et p de «Ga» avec l'orbitale p de «P» et avec une faible participation des orbitales d de «Ga» et s de «P».



**Figure (IV-8): la densité totale (DOS) de GaP dans la phase wurtzite calculé par l'approximation LDA.**

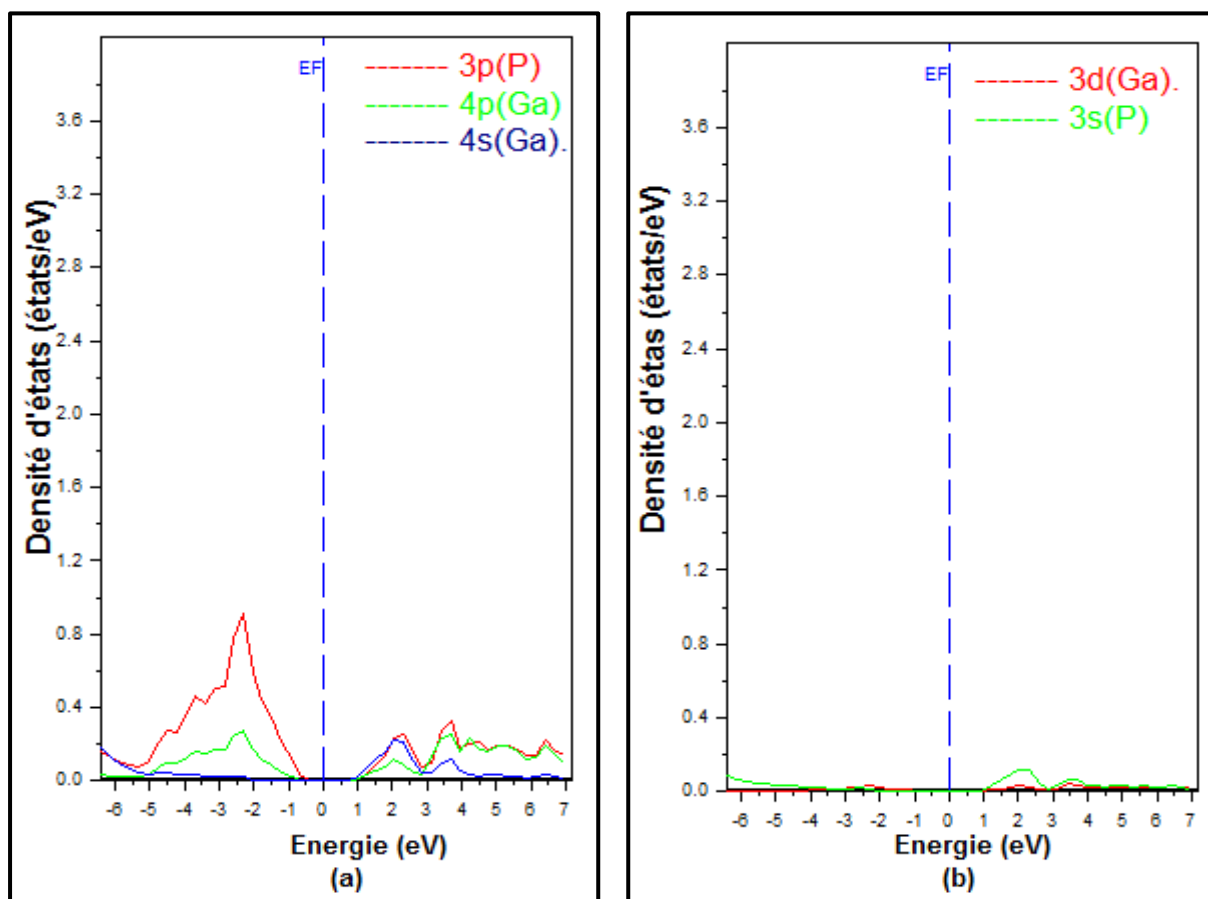


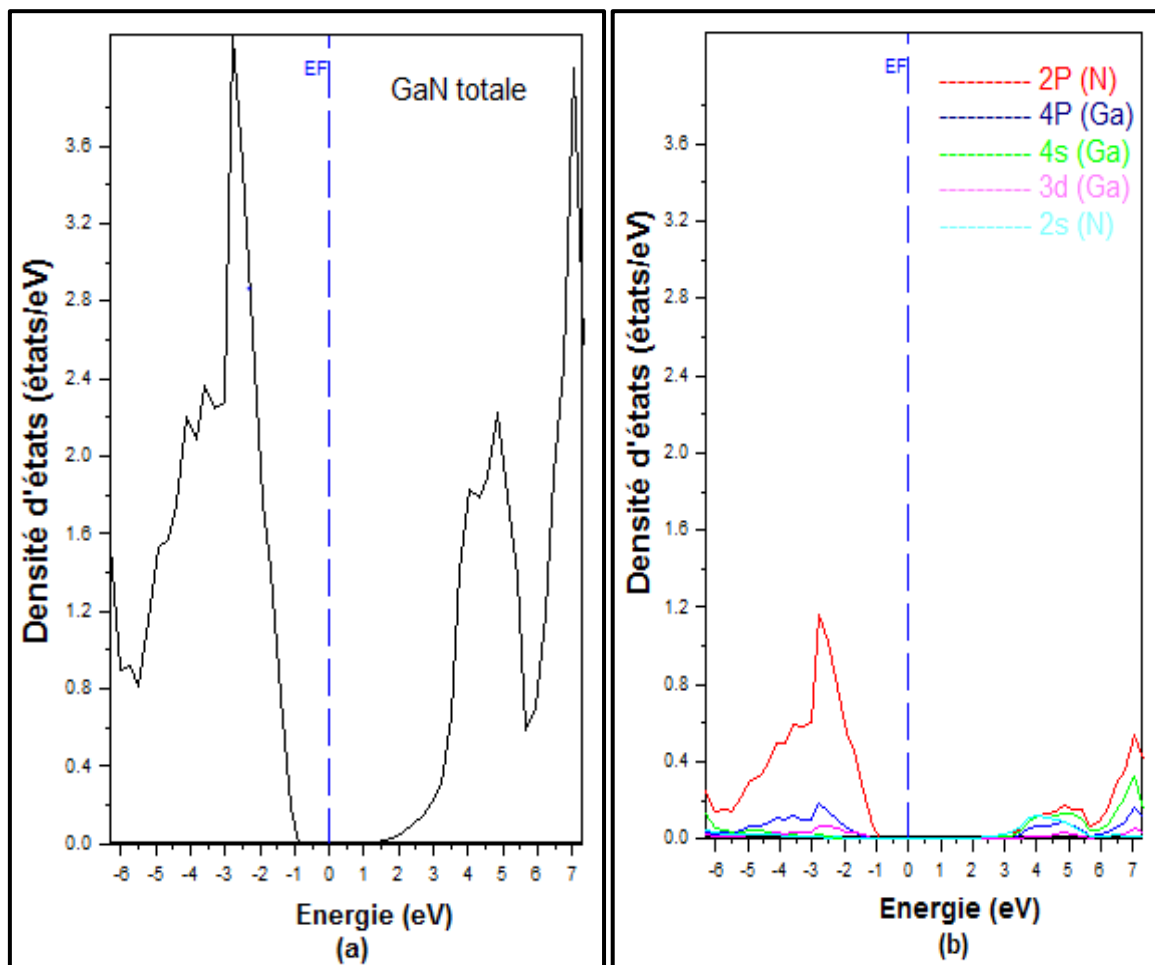
Figure (IV-9) (a) et (b) : la densité d'états partielle de GaP dans la phase wurtzite calculé par l'approximation LDA.

#### IV-3-2-2 Densité d'états (DOS) de GaN :

Les densités d'états totale et partielle à l'équilibre du composé GaN dans la phase zinc blende représentées par la figure (IV-10).

Pour la phase zinc blende la densité d'états est projetée entre  $-6.3\text{eV}$  et  $7.2\text{ eV}$ . Nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, trois régions une située dans la bande de valence et deux dans la bande de conduction, la première est localisée dans l'intervalle  $[-6.3\text{eV}, -0.70\text{eV}]$  (bande de valence). Cette région est composée entièrement des états p de «N» et avec une petite contribution des états p de «Ga». La première région de la bande de conduction  $[0.92\text{ eV}, 5.8\text{ eV}]$  est formée principalement par la participation des orbitales s et p de «N» et s de «Ga», et la région supérieure de bande de conduction  $[5.8\text{eV}, 7.2\text{eV}]$  est dominée par les orbitales p de «N» et s de «Ga».

On note la présence d'une bande interdite (gap) située dans la fenêtre énergétique  $[-0.70\text{eV}$  a  $0.92\text{ eV}]$ .



**Figure (IV-10) : (a): la densité d'états totale et (b): partielle de GaN dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA.**

Les densités d'états totale et partielle à l'équilibre du composé GaN dans la phase wurtzite représentées par la figure (IV-11).

Dans la phase wurtzite, la densité d'états est projetée entre  $[-6.1$  et  $7.1]$  (eV). Nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions une située dans la bande de valence localisés dans l'intervalle  $[-6.1\text{eV}, -0.85\text{ eV}]$  est dominée par les orbitales p de «N» avec une faible participation de orbitale p de «Ga».

La deuxième dans la bande de conduction  $[0.77\text{ eV}, 7.1\text{ eV}]$  est constituée essentiellement des orbitales p de «N» et s de «Ga» avec une faible contribution de orbitale p de «Ga».

On note aussi la présence d'une bande interdite située dans l'intervalle  $[-0.85\text{eV}, 0.77\text{eV}]$ .

L'important écart de bandes directes dans les deux phases wurtzite et zinc blende de GaN est dû essentiellement aux interactions des orbitales 4s de l'atome «Ga» avec les orbitales 2s de l'atome «N» qui forme la plus faible énergie de liaison.

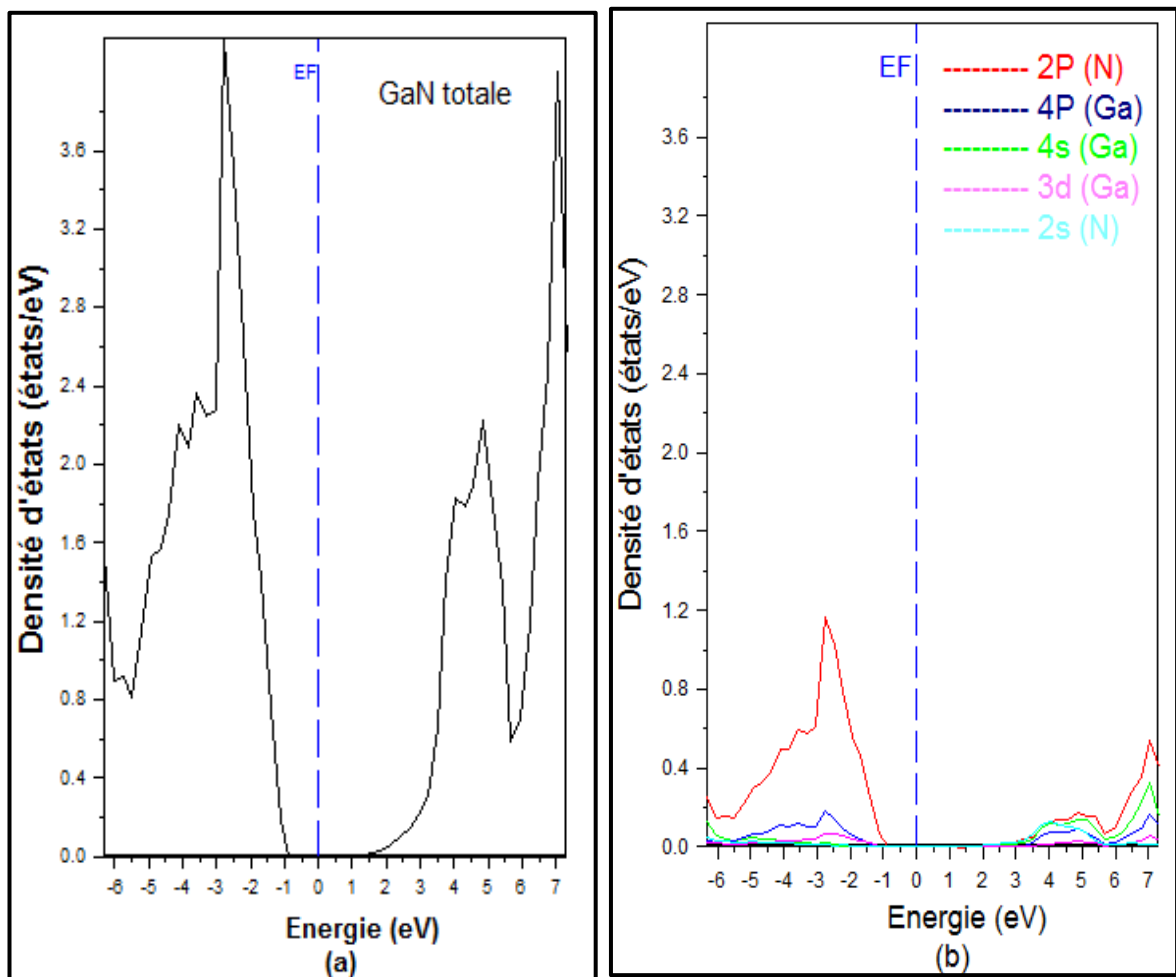


Figure (IV-11) : (a) la densité d'états totale et (b) partielle de GaN dans la phase wurtzite calculé par l'approximation LDA.

## IV-4 Propriétés optique :

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, telles que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés des matériaux.

Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition du matériau.

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons.

La connaissance de son indice de réfraction est importante pour l'élaboration des structures des dispositifs d'optoélectroniques.

Les semi-conducteurs (III-V) sont des matériaux qui ont un grand intérêt pour les applications optoélectroniques pour cela on a calculé les propriétés optiques.

### IV-4-1 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l'impulsion. Elle met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire, donnée par [74].

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV-3}).$$

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  est donnée par la relation suivante [75] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{\varphi_i, \varphi_f} \int \frac{2d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{f\mathbf{k}} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \varphi_{i\mathbf{k}} \rangle|^2 f_{i\mathbf{k}}(1 - f_{f\mathbf{k}}) \delta[\mathbf{E}_f(\omega) - \mathbf{E}_i(\omega) - \hbar\omega] \quad (\text{IV-4}).$$

Avec :  $e$  la charge de l'électron et  $m$  sa masse,  $\varphi_{i\mathbf{k}}$  est l'état initial rempli d'énergie  $\mathbf{E}_i$  et  $\varphi_{f\mathbf{k}}$  est l'état final vide d'énergie  $\mathbf{E}_f$ . La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  du constant diélectrique dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption.

On peut tirer les transitions inter-bandes directs à partir de l'identification avec la structure de bandes d'énergie.

La partie réelle est déterminée à partir de  $\epsilon_2(\omega)$ , elles sont liées par la relation de Kramers-Kramers [76] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{IV-5})$$

En utilisant la structure de bandes, il sera intéressant d'identifier les transitions inter-bandes qui sont responsables de la structure de fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ . Comme la LDA sous-estime la largeur du gap, les positions des structures observées sur nos courbes de variation des propriétés optiques devraient être inférieures à celles déduites des spectres expérimentaux.

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique sont représentées sur les figures (IV-12 et IV-13) pour le GaP dans la phase zinc blende et wurtzite respectivement et figures (IV-14 et IV-15) pour le GaN dans la phase zinc blende et wurtzite respectivement.

Notre analyse du spectre d'absorption montre que, l'énergie de seuil (les premiers points critiques) de la fonction diélectrique au point 1.9048 eV et 1.0884 eV pour le GaP dans la phase zinc blende et wurtzite respectivement. Ces points sont les énergies ( $\Gamma^V-X^C$ ) et ( $\Gamma^V-\Gamma^C$ ) qui donnent le seuil des transitions optiques indirectes et direct entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction.

Dans la phase zinc blende, au-delà de point 1.9048 eV, la courbe croît rapidement, Ceci est dû au fait que le nombre des points qui contribue à la partie imaginaire de la fonction diélectrique croît brusquement jusqu'à 4.35 eV et au delà de ce point, la courbe décroît rapidement jusqu'à atteindre une valeur minimal (presque nul) environ 13.6 eV. Dans la phase wurtzite la partie imaginaire de la fonction diélectrique presque nul dans l'intervalle [1.0884 eV, 1.9048 eV], au-delà de point 1.9048 eV, la courbe croît rapidement jusqu'à 4.08 eV et au delà de ce point, la courbe décroît jusqu'à atteindre une valeur minimal (presque nul) environ 13.6 eV.

Pour le GaN, la partie imaginaire de la fonction diélectrique nous montre qu'il existe une énergie de seuil au point 2.17 eV qui donne le seuil des transitions optiques directes ( $\Gamma^V-\Gamma^C$ ) dans les deux phases zinc blende et wurtzite. Au-delà de ce point, les courbes croissent rapidement. Ceci est dû au fait que le nombre des points qui contribue à la partie imaginaire de la fonction diélectrique croît brusquement.

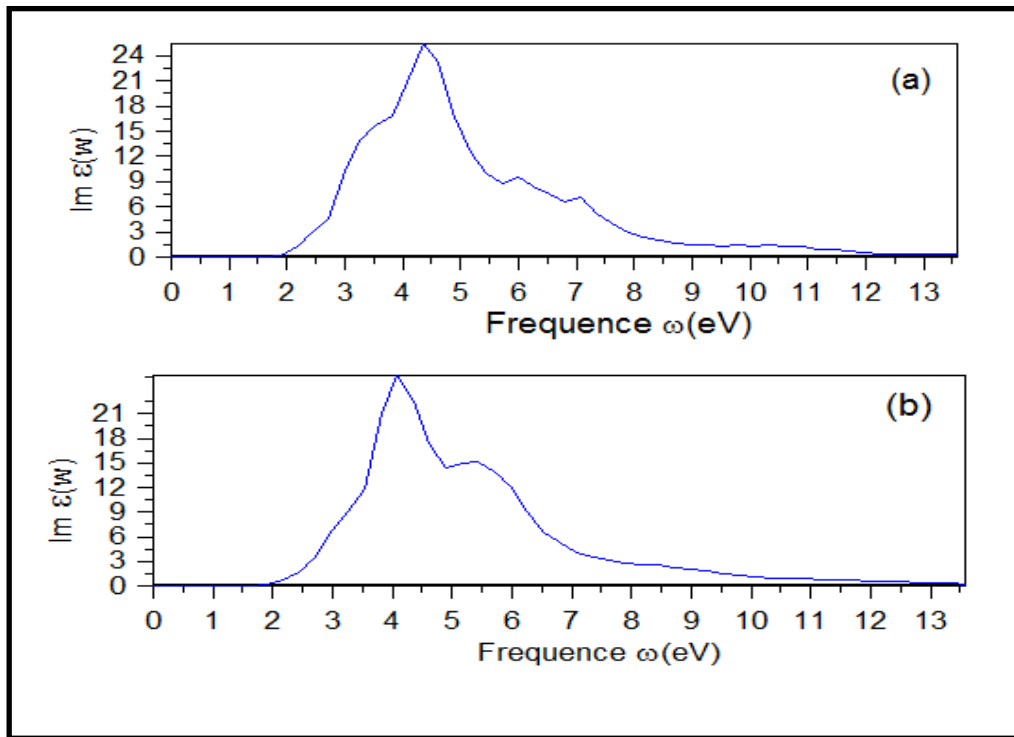


Figure (IV-12): la partie imaginaire  $\epsilon_2$  de la fonction diélectrique du GaP dans les structures (a) : zinc blende et (b) : wurtzite.

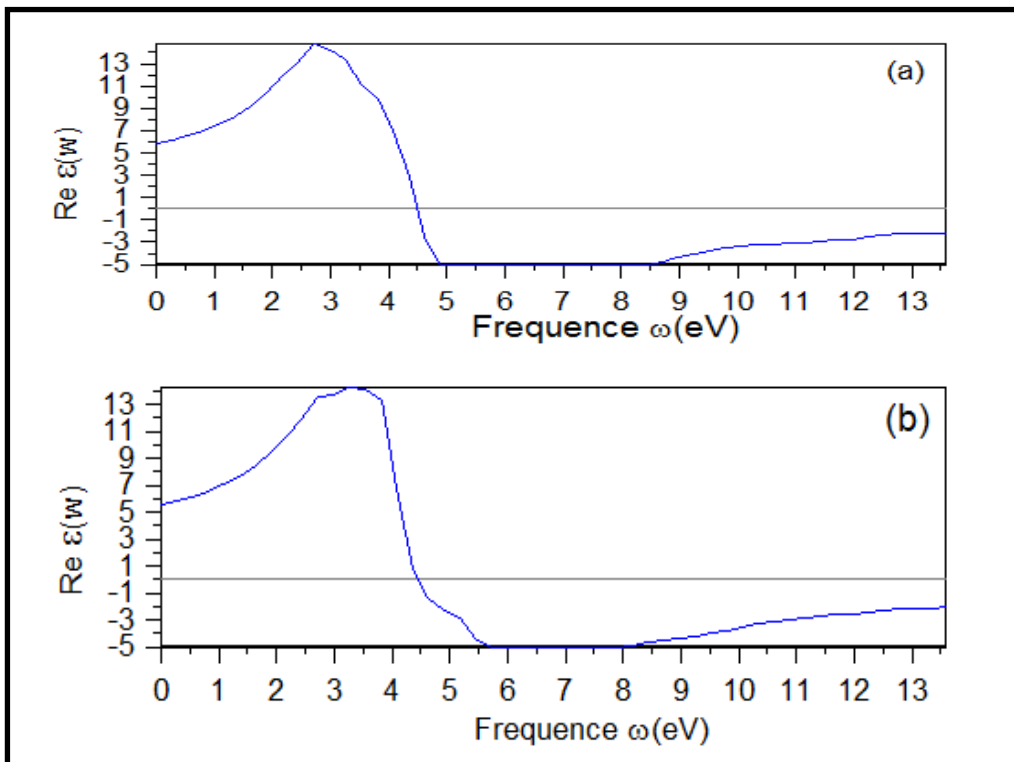


Figure (IV-13) : la partie réel  $\epsilon_1$  de la fonction diélectrique du GaP dans les structures (a) : zinc blende et (b) : wurtzite.

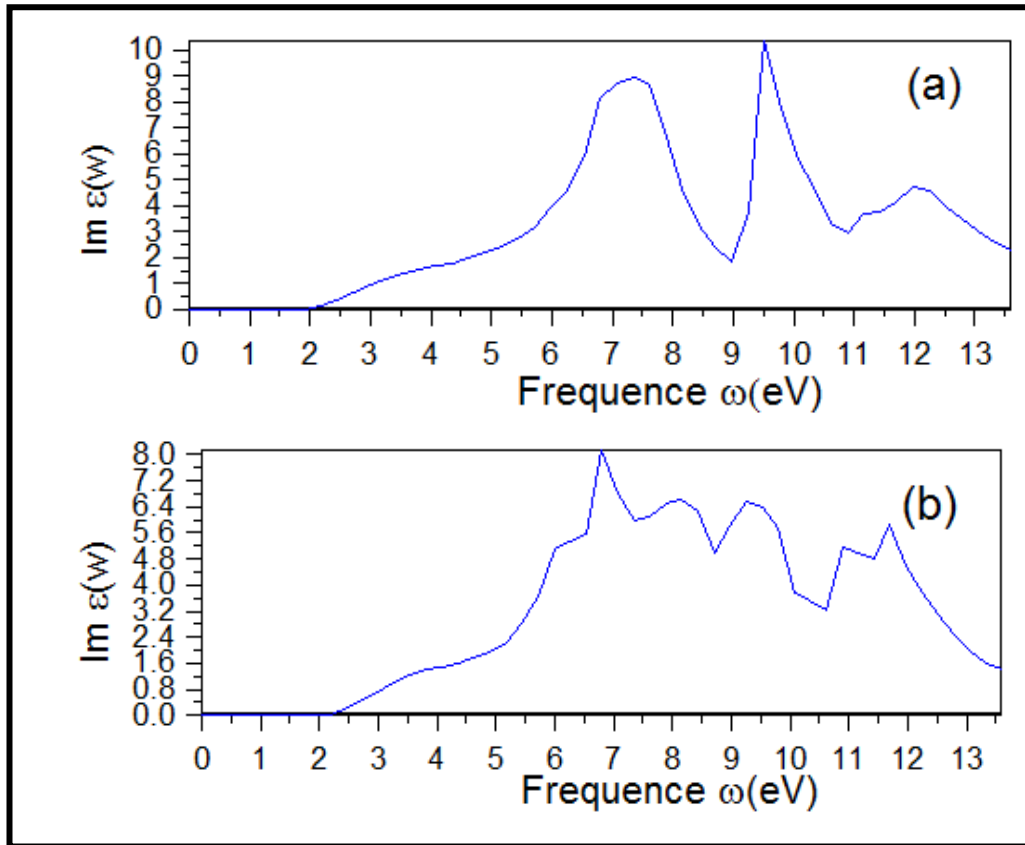


Figure (IV-14) : La partie imaginaire  $\epsilon_2$  da la fonction diélectrique de GaN dans la structure (a): Zinc blende et (b): wurtzite

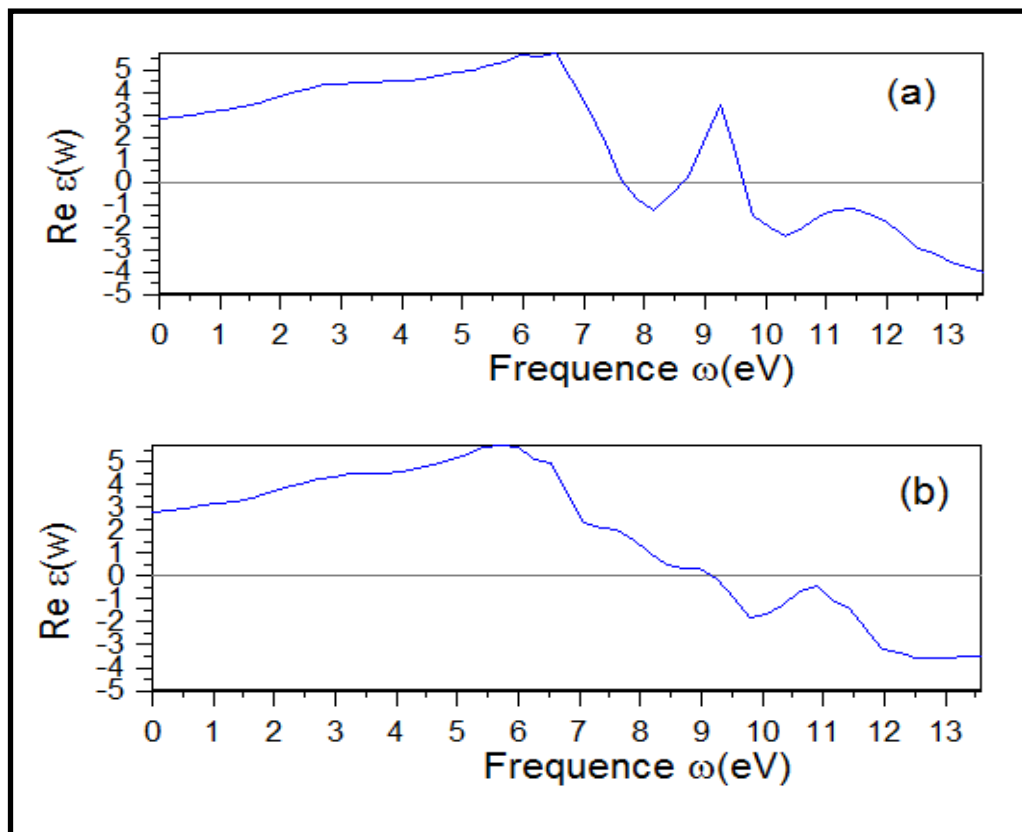


Figure (IV-15)-: La partie réelle  $\epsilon_1$  da la fonction diélectrique de GaN dans la structure (a): Zinc blende et (b): wurtzite.

## IV-2 L'indice de réfraction :

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe. Cette quantité  $n^*(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$  peut être obtenue facilement car on connaît la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

Où l'indice de réfraction réel  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction que l'on appelle également l'indice d'atténuation  $K(\omega)$  peuvent être donnés par les deux équations suivantes [77]:

$$n(\omega) = \left[ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV -6})$$

Les valeurs de la constante diélectrique statique  $\epsilon(0)$ , et de l'indice de réfraction  $\eta(0)$  pour les deux semi-conducteurs GaP et GaN dans les deux phases zinc blende et wurtzite sont données dans le tableau [IV-7].

On note que Plus la largeur de la bande interdite est faible, plus La valeur de la constante diélectrique statique  $\epsilon(0)$  est grande.

Composé	Structure		$\epsilon(0)$	$\eta(0)$	Réf
GaP	Zinc blende	Nos calculs	5.79	2.40	
		Expt	11.00		[78]
		Autres calculs	-	2.338	[79]
				2.639	[80]
				2.597	[81]
	Wurtzite	Nos calculs	5.5107	2.34	
GaN	Zinc blende	Nos calculs	2.8451	1.68	
	Wurtzite	Nos calculs	2.8068	1.67	
		Autres calculs	5.29- 5.452	2.3 – 2.335	[82]

**Tableau [IV -7]: La constante diélectrique statique  $\epsilon(0)$ , et l'indice de réfraction  $\eta(0)$  des composés GaP et GaN dans les deux phases zinc blende et wurtzite.**

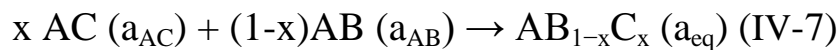
## IV-5 Etudes structurales, électroniques et optiques de l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$

### IV-5-1 La Méthode de calcul

L'approche historique la plus simple pour étudier les alliages est l'approximation du cristal virtuel (VCA), dans lequel l'alliage réel désordonné est représenté par un solide cristallin d'atomes virtuels qui sont donnés par un moyen d'atomes réels [84], avec des propriétés qui sont intermédiaires entre celles des constituants purs. Cette théorie n'est pas "structural" dans le sens qu'elle considère seulement l'occupation moyenne des sites du réseau, conserve la topologie, mais ignore toutes les informations associées avec l'arrangement géométrique des atomes autour de chaque site et l'environnement local des atomes.

Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes.

Dans le cas général,



Où, à l'équilibre,  $a_{\text{AB}}$  et  $a_{\text{AC}}$  sont les pas des réseaux des matériaux parents AC et BC,  $a_{\text{eq}}$  le pas du réseau de l'alliage. Le réseau du composé AC est ensuite dilaté et celui de AB comprimé.

Le pas du réseau «a» de l'alliage devient en fonction de x

$$a = a(x) = a (\text{AB}_{1-x} \text{C}_x) = x a_{\text{AC}} + (1-x) a_{\text{AB}} \text{ (IV -8)}$$

## IV-5-2 Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$

### IV -5-2-1 Etudes structurale de l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$

Nous avons employé la méthode FP- LMTO pour étudier l'alliage  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ . Ces calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA), avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le tableau [IV-9] contient les paramètres de calcul de l'alliage  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  pour trois concentrations  $X=0.25, 0.5, 0.75$  : L'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (énergie de Cutoff), le nombre des ondes planes utilisées (PW) et le rayon de la sphère MT (RMT) pour chaque atome.

**Tableau [IV-8] : les paramètres constitutifs de l'alliage  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  utilisés dans nos**

	$\text{GaP}_{0.75}\text{N}_{0.25}$	$\text{GaP}_{0.5}\text{N}_{0.5}$	$\text{GaP}_{0.25}\text{N}_{0.75}$
Nombre des ondes plans(PW)	33400	33400	33400
RMT Ga (u.a)	2.109000	2.02400	1.921000
RMT P (u.a)	2.109500	2.1060	2.000000
RMT N (u.a)	2.109500	2.1060	2.000000
Energie de cutoff (Ry)	159.7455	173.4876	192.4920

**calculs par la méthode FP-LMTO.**

Pour étudier le comportement de l'alliage  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ , nous avons pris une super cellule de huit (08) atomes.

La figure (IV-16) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  et pour les trois concentrations :  $x=0.25, x=0.5$  et  $x=0.75$ . Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [85] afin de calculer le paramètre de maille « $a_0$ », le module de compressibilité « $B$ » et sa dérivée première « $B'$ ». Les résultats sont donnés dans le tableau [IV-8].

	GaP <sub>0.75</sub> N <sub>0.25</sub>	GaP <sub>0.5</sub> N <sub>0.5</sub>	GaP <sub>0.25</sub> N <sub>0.75</sub>
a <sub>0</sub> (Å)	5.2595	5.0470	4.7913
B(GPa)	97.263	109.076	134.088
B'	3.6173	3.7931	3.7398

**Tableau [IV-9] : propriétés statiques du GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> ; paramètre de réseau «a<sub>0</sub>», module de compressibilité «B» et sa dérivée première «B'» pour les trois concentrations**

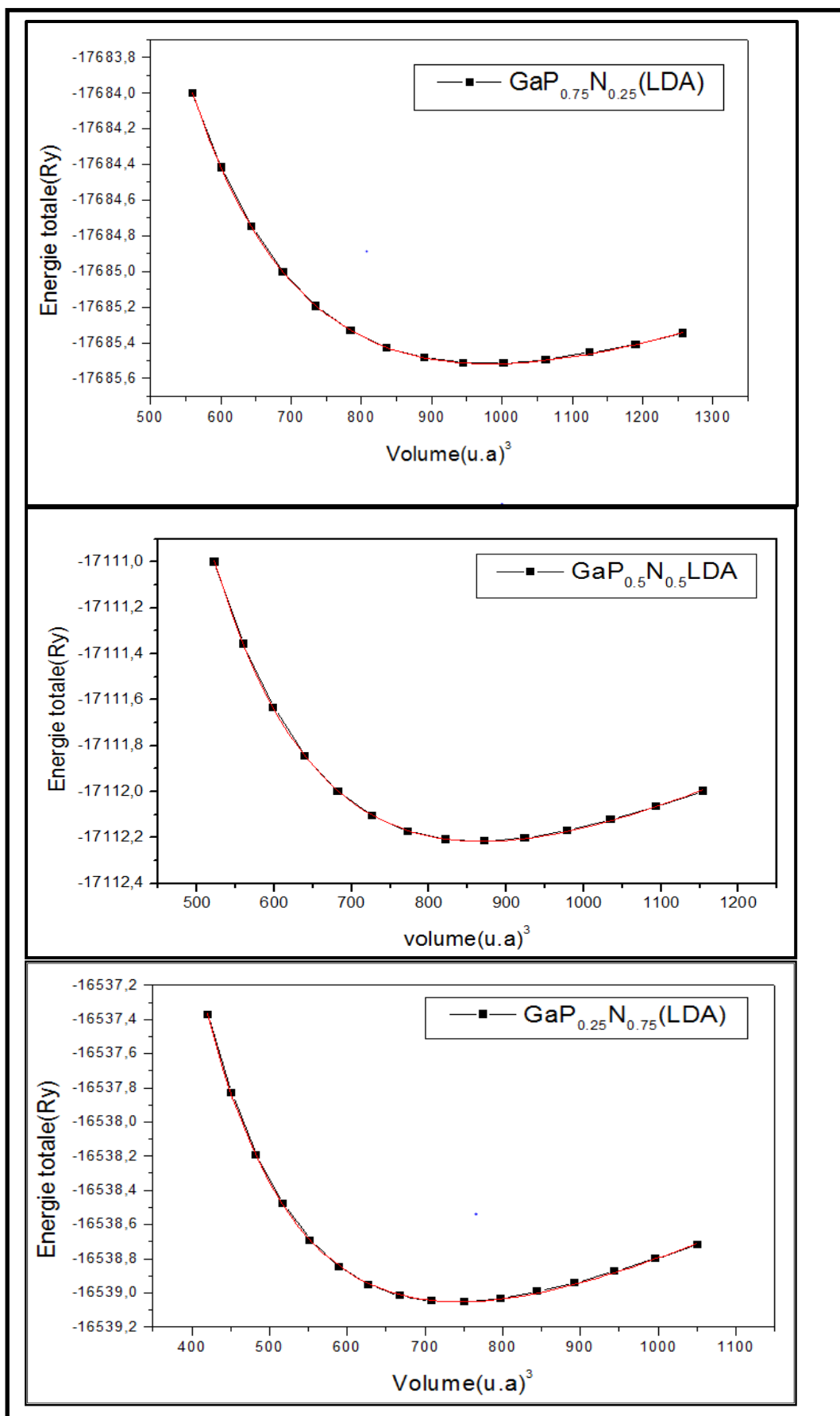
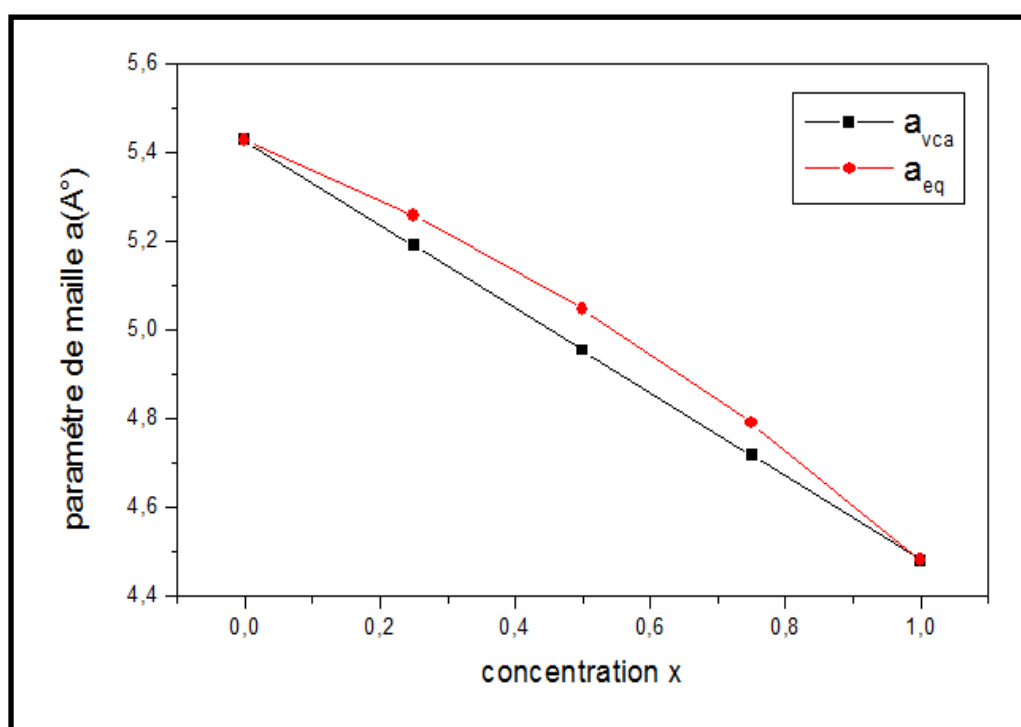


Figure (IV-16) : variation de l'énergie totale du GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> pour x=0.25, 0.5 et 0.75 en fonction du volume dans la structure zinc blende par l'approximation LDA.

La figure (IV-17) représente la diminution de la courbe du paramètre du réseau en fonction de la concentration, on peut noter que cette variation du paramètre de réseau suit une loi presque linéaire.

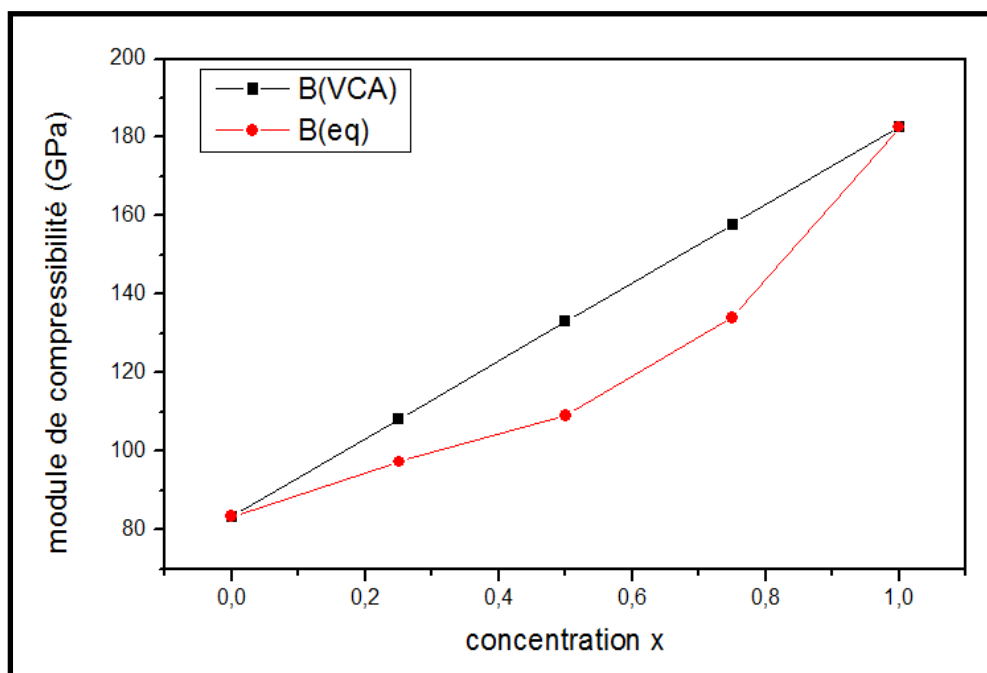
Cette variation présente une déviation positive par rapport à la loi de Vegard est clairement observée, cela devrait être principalement dû au désaccord de maille entre les composés binaire GaP et GaN. (Plus la quantité de GaN augmente plus le paramètre de réseau diminue).



**Figure (IV-17) : la variation du paramètre de maille à l'équilibre «a» de l'alliage  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ , en fonction de la concentration «x» comparé avec celle l'approximation du cristal virtuel (VCA).**

D'après la figure (IV-18) il est très clair que la courbe du module de compressibilité est ascendante c'est à dire la valeur du module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la concentration  $x$ .

On peut remarquer que la variation du module de compressibilité suit une loi presque quadratique est ceci peut être expliqué par le fait que la différence entre les deux module de compressibilité des deux binaire GaP et GaN. Cette variation présente une grande déviation négative par rapport à la loi de Vegard.



**Figure (IV-18) : la variation du module de compressibilité «B» de l'alliage GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> en fonction de la concentration «x» comparé avec celle de l'approximation du cristal virtuel (VCA).**

## IV-5-2-2 Propriétés électroniques de $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$

### IV-5-2-2-1 La structure de bande électronique

Nous avons tracé la structure de bandes de l'alliage  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  à l'équilibre et à un paramètre du réseau moyen  $a(x)$ . {Figures (IV-19), (IV-20) et (IV-21)},

Pour le paramétré d'équilibre les résultats montrent que l'alliage possède un gap direct avec un maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point  $\Gamma$  ( $\Gamma^V - \Gamma^C$ ) de 0.7692 et 1.3158 eV pour les concentrations  $x=0.5$  et 0.75 respectivement {Tableau [IV -9]}.

Pour la concentration  $x= 0.25$  les résultats montrent que l'alliage possède un gap indirecte ( $\Gamma^V - X^C$ ) de 0.2430eV.

Pour le paramétré du réseau moyenne les résultats montrent qu'il a un décalage de bande de valence vers la bande de conduction au-dessus de niveau de fermi pour les trois concentration { $x=0.25, x=0.5, x=0.75$ } .

On peut dire que cette désaccord peut être attribue à l'approximation VCA qui néglige le désordre compositionnel En effet, le désordre et les distorsions locales dans les alliages influent sur les structures électroniques observées . Les distorsions locales de structure sortent du cadre de la VCA et sont donc négligées. Le désordre peut être introduit avec l'ajout d'un paramètre [le paramètre de courbure C (bowing)][86] .

Les 'énergie de gap de l'alliage  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  à l'équilibre en fonction de la concentration  $x$  dans la phase zinc blende représenté dans le tableau [IV-9]

Energie de gap	$\text{GaP}_{0.75}\text{N}_{0.25}$	$\text{GaP}_{0.5}\text{N}_{0.5}$	$\text{GaP}_{0.25}\text{N}_{0.75}$
	<b>Nos calculs</b>	<b>Nos calculs</b>	<b>Nos calculs</b>
$E^{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.3753	0.7692	1.3158
$E^{\Gamma \rightarrow E^R}$	0.2430	1.0548	2.4201

Tableau [IV -10] : les énergies de gap de l'alliage  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  à l'équilibre en fonction de la concentration  $x$  dans la phase zinc blende.

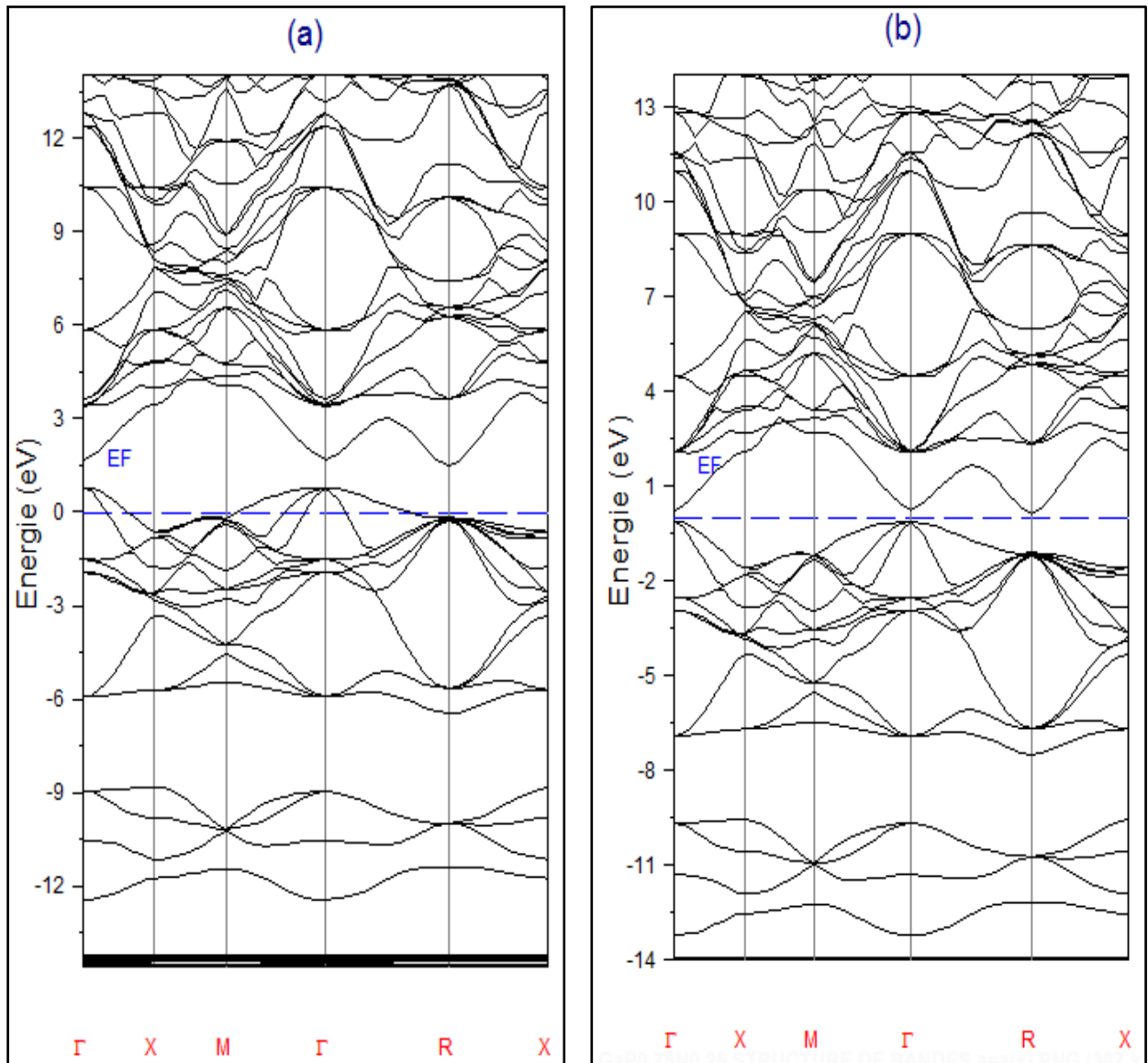


Figure (IV-19):structure de bande de GaP<sub>0.75</sub>N<sub>0.25</sub> dans la phase zinc blende (a)au paramètre du réseau moyen  $a=a(x)$ , (b) à l'équilibre.

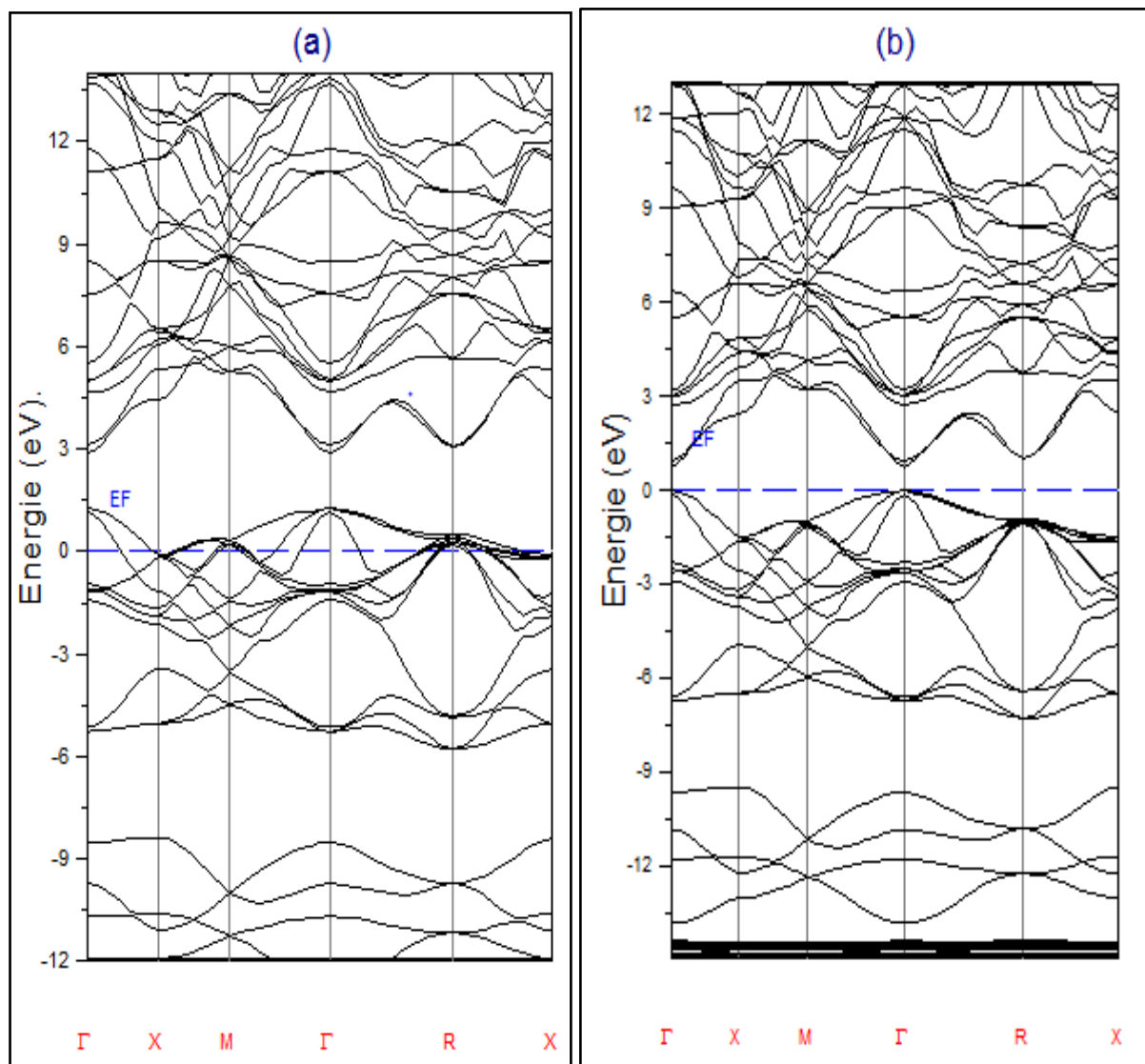


Figure (IV-20) : structure de bande de  $\text{GaP}_{0.5}\text{N}_{0.5}$  dans la phase zinc blende (a) au paramètre du réseau moyen  $a=a(x)$ , (b) à l'équilibre

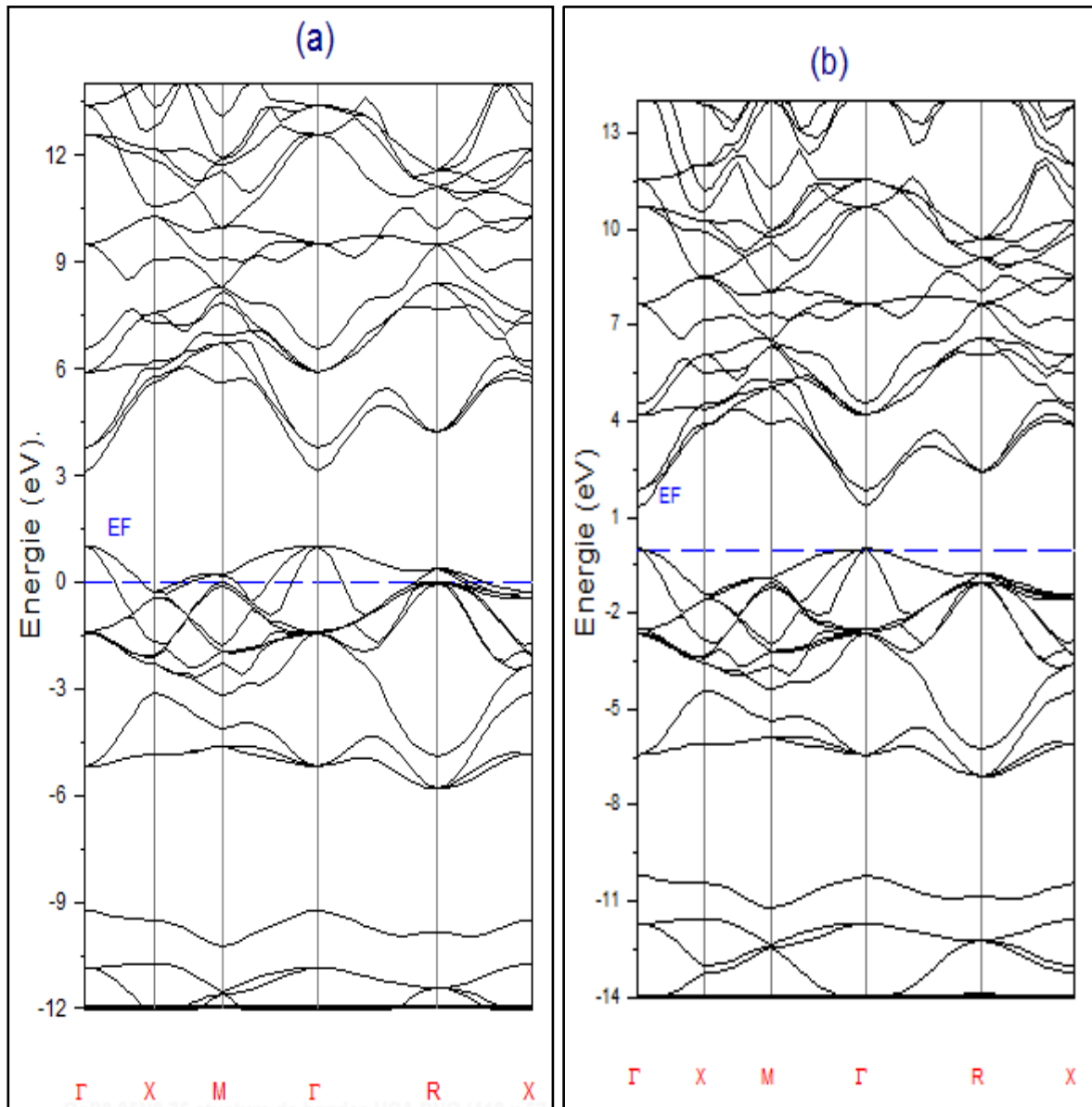
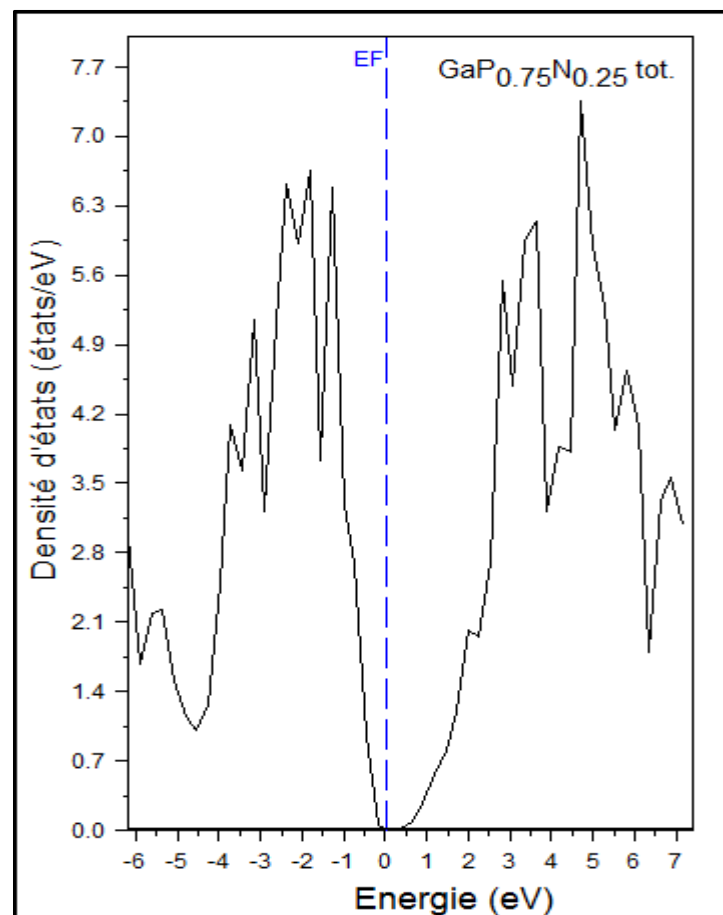


Figure (IV-21) : structure de bande de GaP<sub>0.25</sub>N<sub>0.75</sub> dans la phase zinc blende (a) au paramètre du réseau moyen  $a=a(x)$ , (b) à l'équilibre.

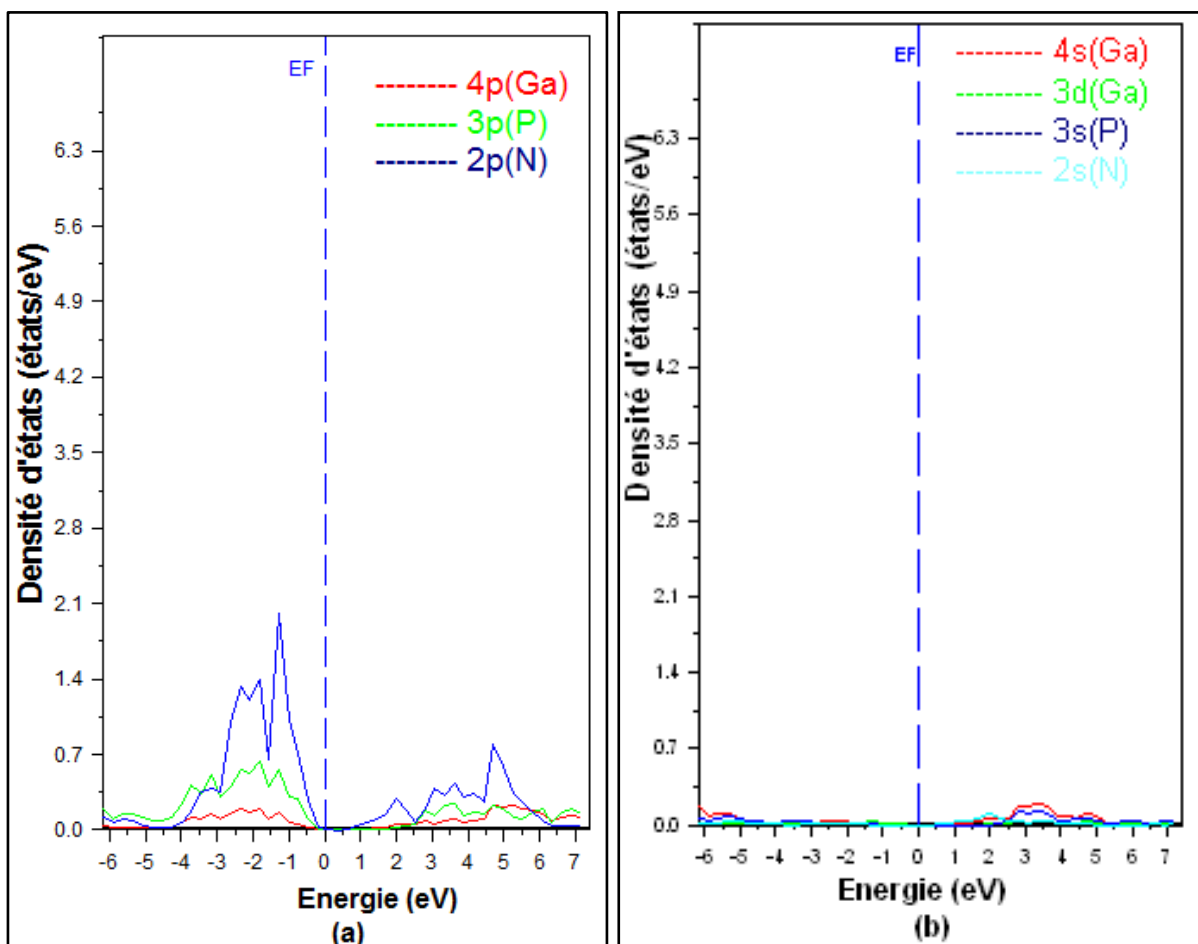
#### IV-5-2-2-2 La Densité d'état totale et partielle de l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$

Les densités d'états (DOS) totales et partielles de  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  à l'équilibre pour les trois concentrations  $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$  dans la phase zinc blende sont calculées par l'approximation LDA est exposée dans les figures suivantes (IV-22), (IV-23), (IV-24), (IV-25), (IV-26) et (IV-27).

Les figure (IV-22) et (IV-23) représente respectivement la densité d'états totale et partielle de  $\text{GaP}_{0.75}\text{N}_{0.25}$  est calculé sur une fenêtre d'énergie  $[-6.16 \text{ eV}, 7.16 \text{ eV}]$  nous remarquons qu'il deux régions énergétique la première situé dans la bande valence  $[-6.16 \text{ eV}, -0.18 \text{ eV}]$  et la deuxième situé dans la bande de conduction  $[0.36 \text{ eV}, 7.16 \text{ eV}]$  séparé par une zone interdit (gap indirecte) situé dans la fenêtre énergétique  $[-0.18 \text{ eV}, 0.36 \text{ eV}]$ , les deux région dominé par les orbitale p de « P » et p « N » et p de « Ga » avec un faible participation des orbitale s, d de « Ga » et s de « p », « N »



**Figure (IV-22) : la densité d'états (DOS) totale de  $\text{GaP}_{0.75}\text{N}_{0.25}$  dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA**



**Figure (IV-23) : La densité d'états partielle de  $\text{GaP}_{0.75}\text{N}_{0.25}$  dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA**

les figure (IV-24) et (IV-25) représente la densité d'états totale et partielle respectivement de  $\text{GaP}_{0.5}\text{N}_{0.5}$  est calculé sur une fenêtre d'énergie [-6.64 eV-6.68eV] nous remarquons qu'il deux régions énergétique la première situé dans la bande valence [-6.64eV-0.15eV] dans cette région la contribution des orbitales, p de « N » et p« P » dominant, et la deuxième situé dans la bande de conduction [0.70eV,6.68eV] elles provient trois participant, l'orbitale p de « N » et p de ,l'orbitale d de « P »,avec une faible contribution des orbitales p, d et s de « Ga » et s de « N »

Les régions précédente séparés par une zone interdit (gap directe) situé dans la fenêtre énergétique [0.15eV, 0.70eV].

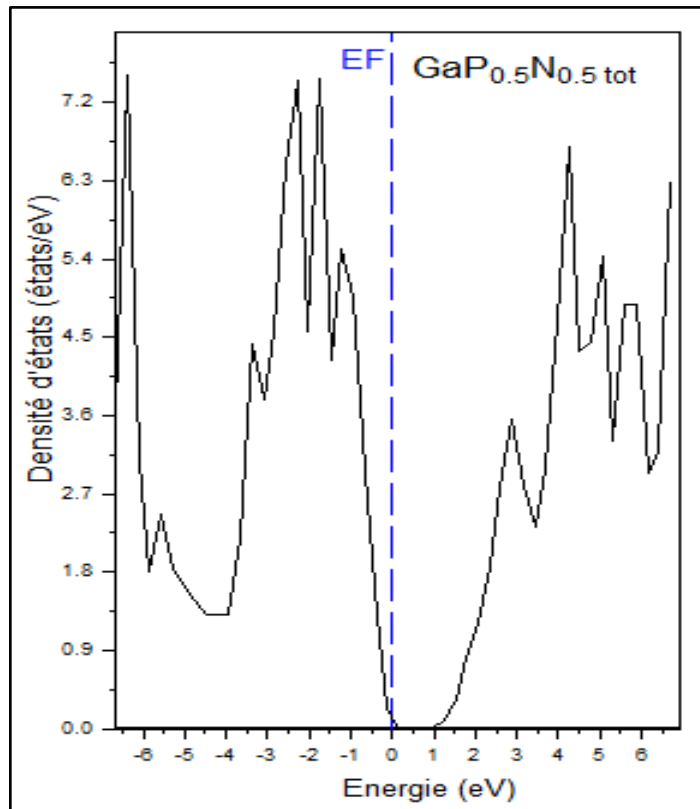


Figure (IV-24): la densité d'états totale (DOS) de GaP<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA

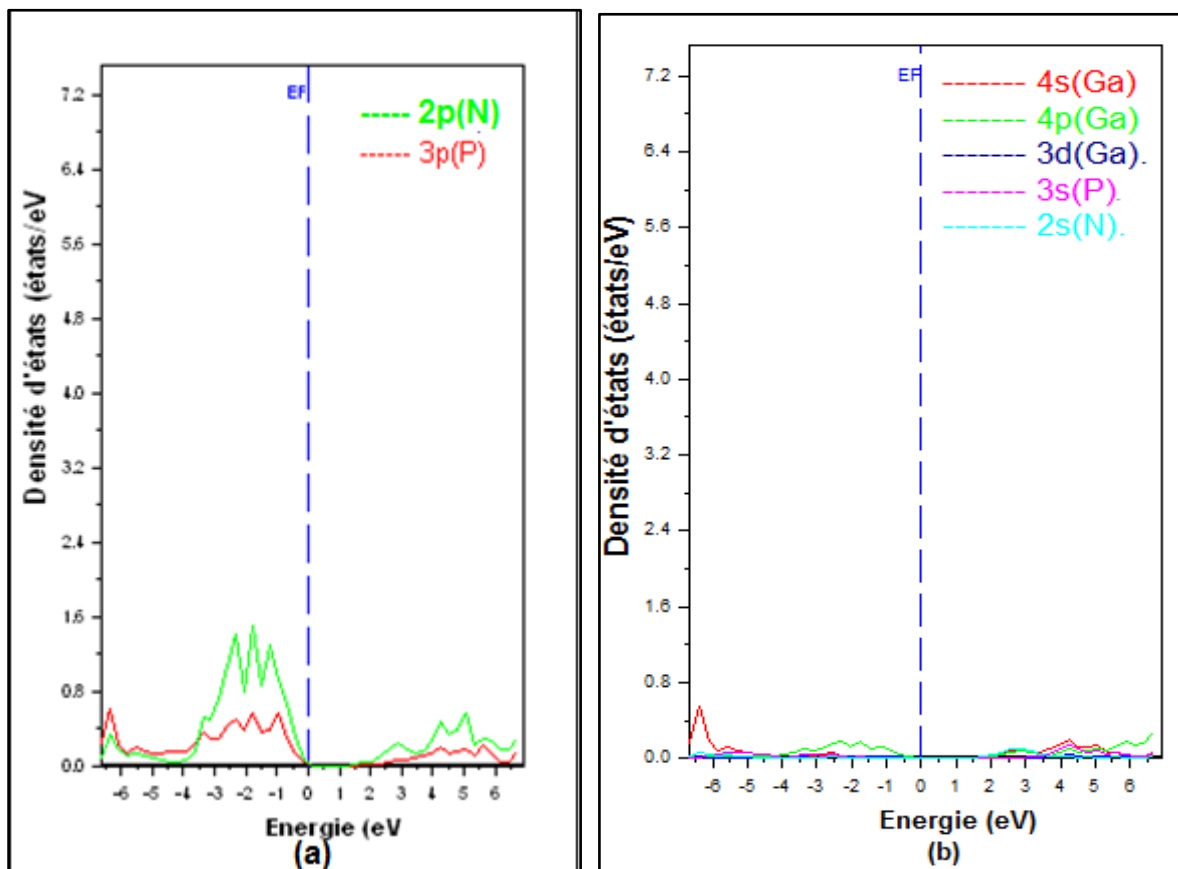
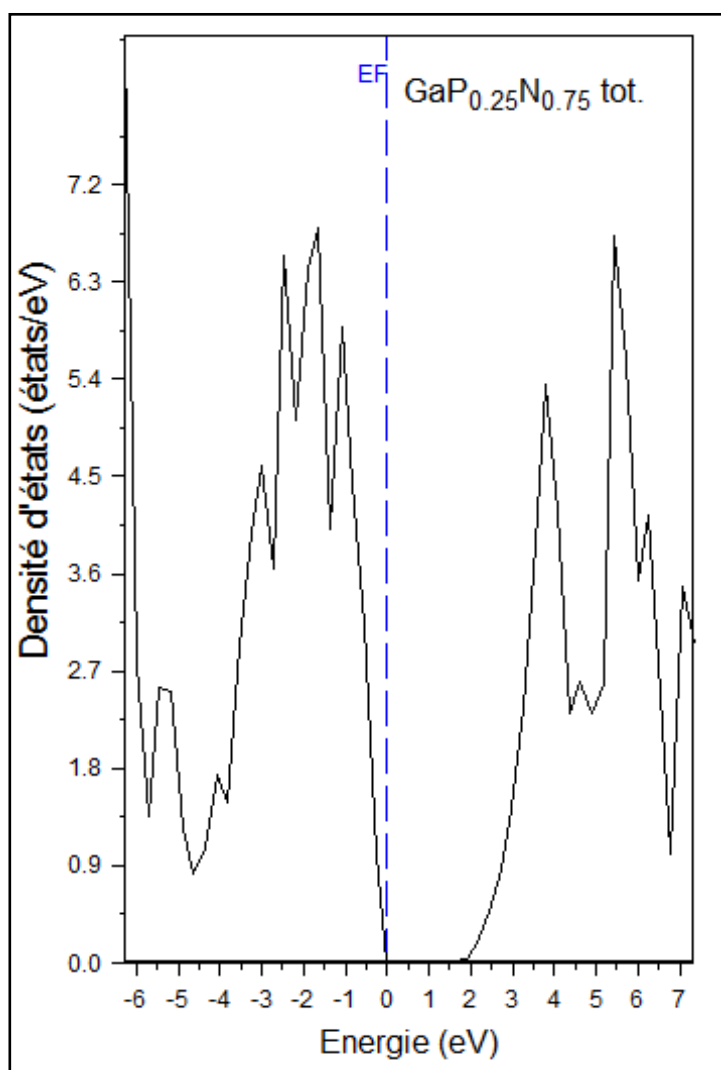


Figure (IV-25): La densité d'états partielle de GaP<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA.

les figures (IV-26) et (IV-27) représente la densité d'états totale et partielle respectivement de  $\text{GaP}_{0.25}\text{N}_{0.75}$  est calculé sur une fenêtre d'énergie  $[-6.25\text{ eV}, 7.43\text{ eV}]$  nous remarquons qu'il deux régions énergétique la première situé dans la bande valence  $[-6.35\text{ eV}, -0.0021\text{ eV}]$  et la deuxième situé dans la bande de conduction  $[1.09\text{ eV}, 7.43\text{ eV}]$  séparé par une zone interdit (gap directe) situé dans la fenêtre énergétique  $[-0.26\text{ eV}, 1.36\text{ eV}]$ , les deux région dominé par les orbitale p de « P » et p « N » avec un faible participation des orbitale s, p, d de « Ga » et s de « N » et de « P ».



**Figure (IV-26) : La densité d'états totale (DOS) de  $\text{GaP}_{0.25}\text{N}_{0.75}$  dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA.**

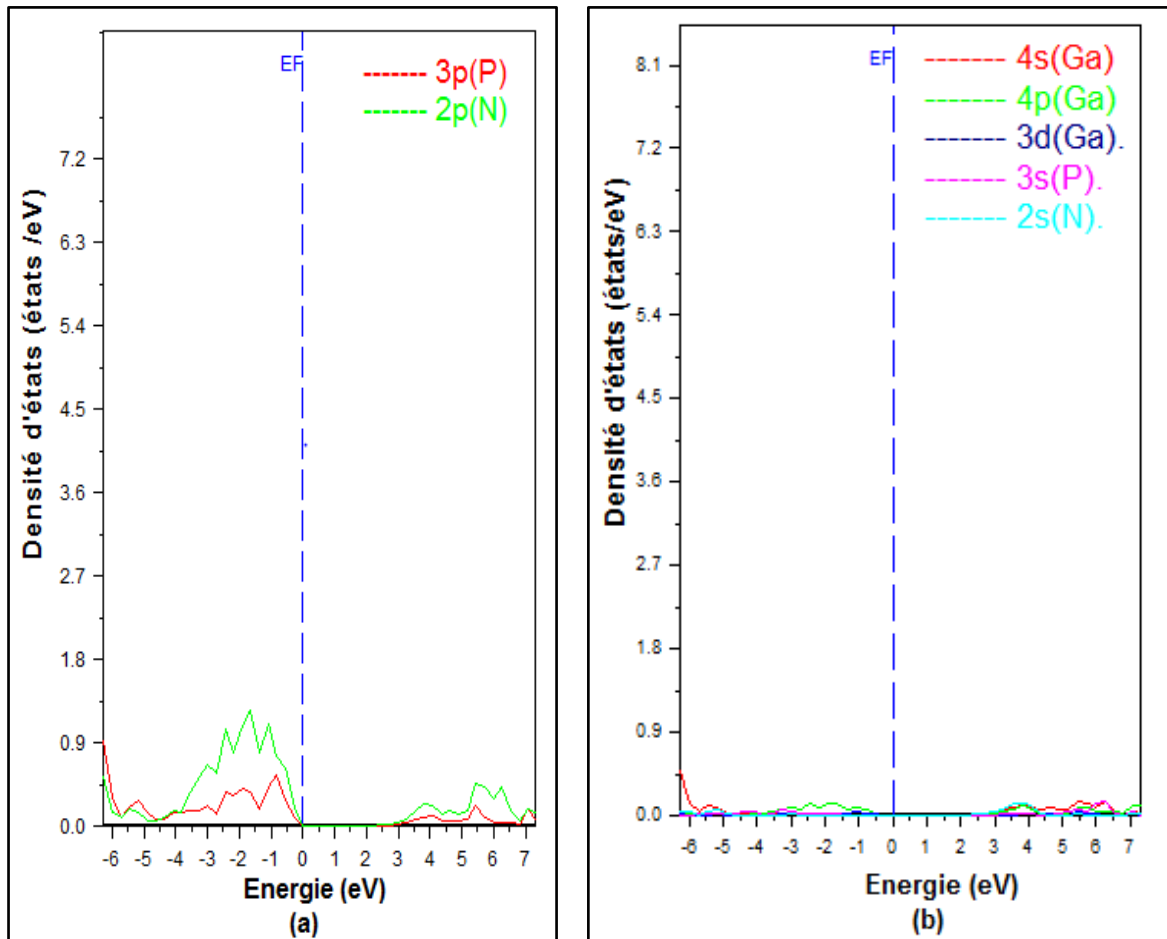


Figure (IV-27) : la densité d'états partielle de  $\text{GaP}_{0.25}\text{N}_{0.75}$  dans la phase zinc blende calculé par l'approximation LDA

### IV-5-3 Propriétés optiques de $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ :

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique de l'alliage ternaire  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  sont représentés sur les figures [(IV-28),(IV-29),(IV-30)].

Pour les trois concentrations  $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$  .l'analyse de spectre d'absorption montre l'existence de énergie de seuil au point  $0.24 \text{ eV}, 1.36 \text{ eV}$  et  $1.63 \text{ eV}$  pour les trois concentration  $0.25, 0.5$  et  $0.75$  respectivement .Cette énergie qui donne le seuil de transition optique indirect  $\Gamma^v - X^c$  entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction pour la concentration  $x=0.25$  et direct entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de la conduction au point  $\Gamma$  pour les concentration  $0.5$  et  $0.75$  respectivement. Au –delà de c'est points ( $4.08, 4.35$  et  $4.89 \text{ eV}$ ), les courbes croissent rapidement jusqu'à  $4.62, 5.44$  et  $5.17 \text{ eV}$  ,

Les valeurs de la constante diélectrique statique  $\epsilon(0)$ , et de l'indice de réfraction  $\eta(0)$  de l'alliage  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  pour les trois concentrations  $x=0.25$   $x=0.5$  et  $0.75$  sont données dans le tableau [IV-10]

Alliage	$\epsilon(0)$	$\eta(0)$
$\text{GaP}_{0.75}\text{N}_{0.25}$	5.6441	2.3548
$\text{GaP}_{0.5}\text{N}_{0.5}$	4.9823	2.2321
$\text{GaP}_{0.25}\text{N}_{0.75}$	3.9453	1.9862

Tableau (IV-11) : La constante diélectrique statique  $\epsilon(0)$ , et l'indice de réfraction  $\eta(0)$  de l'alliage  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  pour  $x=0.25$   $x=0.5$  et  $x=0.75$  dans la structure zinc blende.

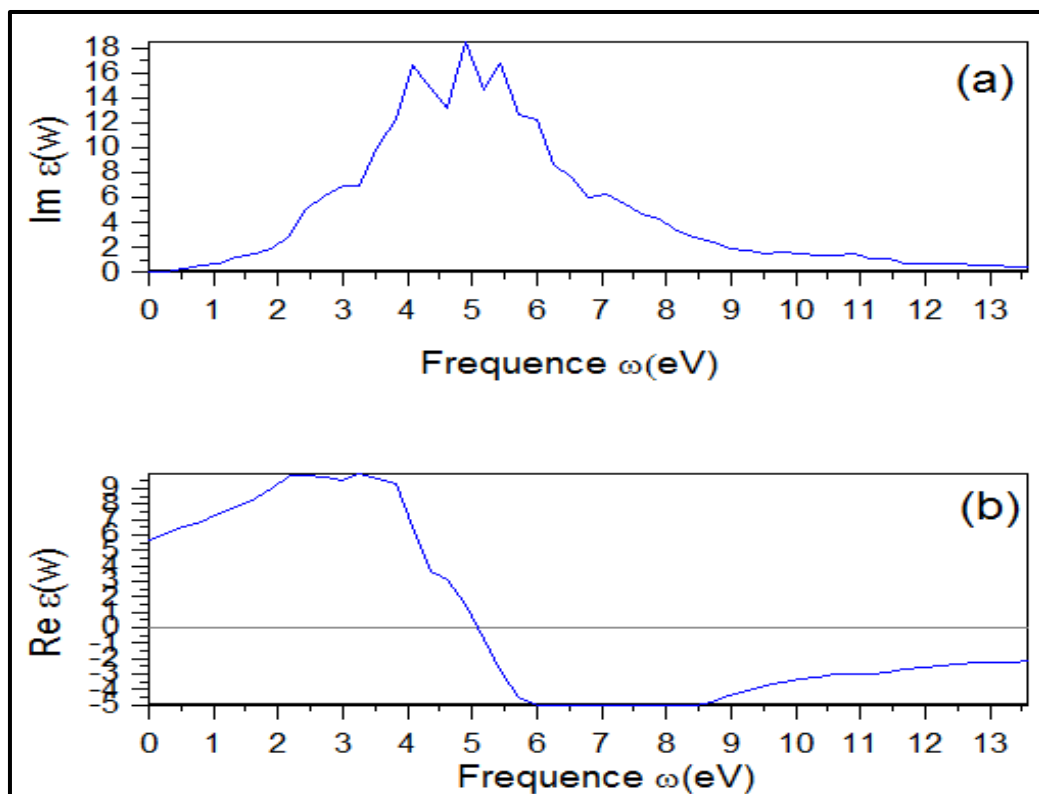


Figure (IV-28): la partie réel (a) et imaginaire (b) de la fonction diélectrique du  $\text{GaP}_{0.75}\text{N}_{0.25}$  dans la structure zinc blende

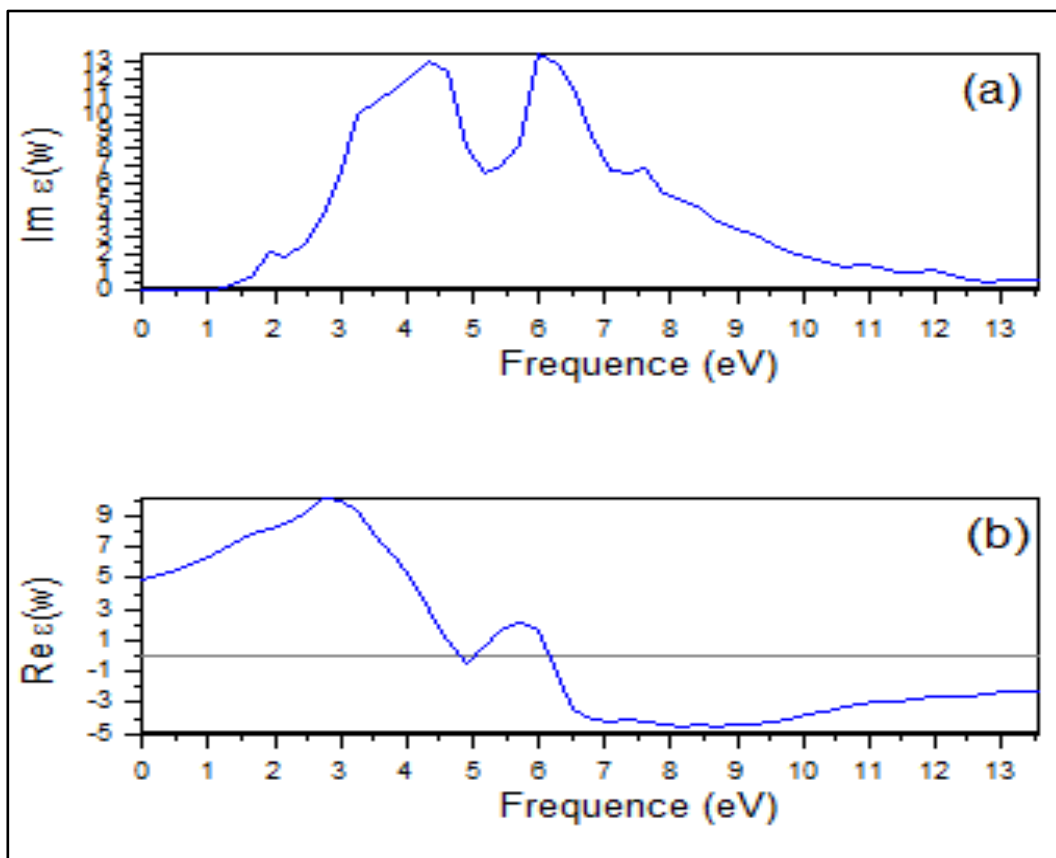


Figure (IV-29):la partie réel (a)et imaginaire (b) de la fonction diélectrique du  $GaP_{0.5}N_{0.5}$  dans la structure zinc blende

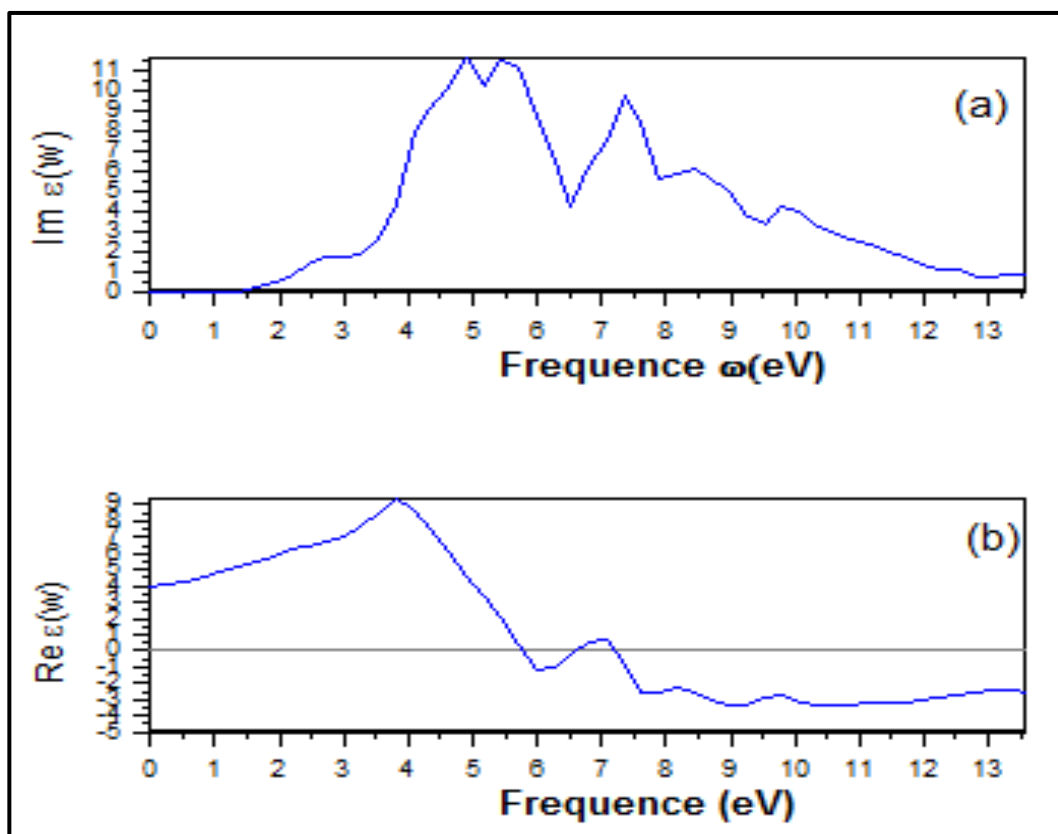


Figure (IV-30) :la partie réel (a)et imaginaire (b) de la fonction diélectrique du  $GaP_{0.25}N_{0.75}$  dans la structure zinc blende

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

L'objectif de cette mémoire a été de présenter une étude théorique basée sur la DFT en utilisant une méthode ab-initio (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital) (FP-LMTO) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires GaP et GaN et leurs alliages ternaire  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  dans la structure zinc blende, par l'approximation de la densité local (LDA).

Nous avons étudiée les propriétés structurales des composée binaires dans quatre structures (NaCl ,CsCl ,zinc blende ,wurtzite ) ou on a pu démontrer que la phase la plus stable pour le GaP est la phase zinc blende ,par contre le GaN stabilise dans la phase wurtzite , et on a calculé les paramètres du réseau à l'équilibre «a», et le module de compressibilité «B» et sa dérivé «B'» pour les deux binaires ,qui sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques, et on a vu que les paramètres du réseau obtenus à l'équilibre est sous-estimé par rapport aux résultats expérimentaux, tandis que pour le module de compressibilité les valeurs obtenus son surestimés par –rapport les valeurs expérimentaux .

Les calculs de la structure de bande sont fait dans deux phase (zinc blende et wurtzite) pour les binaires elle confirme que le GaP présente un gap indirect dans la phase zinc blende, et le GaN présente un gap directe dans les deux phases mais les valeurs trouvées sont sous-estimés par rapport au données expérimentales. Ceci est expliqué par une déficience de la DFT, et les calculs des densités d'états donnent une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales.

L'étude des propriétés optiques de ces composés, a été consacrée à l'étude de la constante diélectrique « $\epsilon(0)$ » et l'indice de réfraction « $\eta(0)$ ».

Concernant l'alliage ternaire  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  on a calculé les propriétés structurales électroniques et optiques pour trois concentration  $x=0.25$ ,  $x=0.5$  et  $x=0.75$  dans la structure zinc blende suivant la loi de Végard.

Nous avons montré que le paramètre cristallin varie presque linéairement, et le module de compressibilité varie presque quadratiquement. L'étude de structure de bande à l'équilibre montre que le gap de l'alliage est indirecte pour  $x=0.25$  et directe pour  $x=0.5$  et  $x=0.75$  .L'étude de structure de bandes pour x moyennes (VCA) montre que le gap varie d'une manière non linéaire ce qui est traduit par un facteur de désordre(C). Le calcul de la densité d'état totale et partielle donne une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales, et on a calculé la constante diélectrique  $\epsilon(0)$  et l'indice de réfraction  $\eta(0)$  pour les trois concentrations.

En fin, la méthode FP-LMTO est bonne en général, outil pour la compréhension et le calcul des propriétés des matériaux.

## Références

- [1] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, et L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89, 5815 (2001).
- [2]. O. Madelung (Ed.), *Semiconductors-Basic Data*, Springer, Berlin, 1996.
- [3] P. B. Hart BScPhD in Electronics Design Materials (1971).
- [4] Optical properties of gallium phosphide (GaP) nanowires Satyendra Singh• Pankaj Srivastava, Received: 1 November 2011 / Accepted: 19 March 2012 / Published online: 3 April 2012 ; The Author(s) 2012.
- [5] Sadao Adachi in *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors* (1999)
- [6] J. Millán, « Wide band-gap power semiconductor devices », *IET Circuits, Devices & Systems*, vol 1, issue 5, pp. 372-379, 2007.
- [7] Wataru Saito, , Ichiro Omura, Tsuneo Ogura et Hiromichi Ohashi, « Theoreticallimit estimation of lateral wide band-gap semiconductor power-switching device », *Solid-State Electronics* , vol 48, issue 9, pp.
- [8] S.Nakamura, T. Mukay, and M. Senoh, « High brightness InGaN/AlGaIn double hetero structure blue green-light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol.76, n°15, pp. 8189-8191, 1994.
- [9]- Caractérisation Electronique et optique du nitrure de gallium hexagonale et cubique vue de l'obtention d'émetteurs bleus, Agnès PHILIPPE, Ingénieur INSA de Lyon, Thèse présentée devant L'institut Nationale des Sciences Appliquées de LYON.
- [10]-Le Nitrure de Gallium : un Matériau d'Avenir pour la Conception de Composants de Puissance Haute Tension et Haute Température, E. Al Alam<sup>1,2</sup>, A. Cazarré, F. Morancho, K. Isoird, Y. Cordier. Conférence sur les Matériaux du Génie Electrique, Toulouse, France, 15 et 16 Mai 2008.
- [11]-C. Kittel .*Introduction to Solid State Physics*.7ed (1996,by Wiley and sons,Inc.)
- [12]- Henry Mathieu, *physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, Dunod, ISBN 2 10 005654 9, paris, 2001.
- [13]- J.F. Geisz et D.J. Friedman, *III-N-V semiconductors for solarphotovoltaic applications*, *Semicond. Sci. and Technol.* 17, 769 (2002).
- [14]- LED –expliquée simplement.la technologie LED .EM .2013
- [15]- Christmann P ; Angel J-M ; Bailly L ; Barthélémy F ; Benhamou G ; Billa M ; Gentilhomme P ; Hocquard C ; Maldan F ; Martel-Jantin B ; Monthel J ; Panorama 2010 da marché de Gallium ;(CEIS) ;

BRGM/RP-60582 ;décembre2011.

- [16] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann .Phys*, 87 (1927) 457.
- [17] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928)
- [18].V. Fock, *Z.Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [19] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc* 23 (1928) 542.
- [20] E. Fermi. *Z. Phys* 48 (1928) 73.
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [22] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [23] L.J.Sham, W.Kohn, *Phys.Rev* 145 (1966) 561.
- [24] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S.H.Vosko,K.A.Jackson, M.A.Perderson, D. J.Singhand C. Fiolhais, *physRev. B*.46 (1992) 6671.
- [25] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.*77 (1996) 3865.
- [26]. J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [27]. M. Methfessel, *Phys. Rev. B* 38, 1537 (1988).
- [28] D. Brust and L. Liu, *Phys. Rev.* 154, 647 (1967).
- [29] G. Weisz, *Phys. Rev.* 149, 504 (1966).
- [30] M. A. Gell, D. Ninno, M. Jarros, D. J. Wolford, T. F. Keuch, and J. A. Bradley, *Phy. Rev.* 35, 1196(1987).
- [31] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982).
- [32] G. Bastard, *Phys. Rev. B* 30, 5693 (1981).
- [33]. M. Methfessel, PhDthesis, KatholiekUniversiteitNijmegen (1986)
- [34]. E. Bott, Diplomarbeit, TechnicalUniversity Darmstadt (1997); E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Smidt, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982).
- [35]. O. K. Andersen, *Phys. Rev B*12, 3060 (1975).
- [36]A.R.Williams, J.Kubler et C.D.Gelatt Jr.,*Phys.Rev. B*,191,6094(1979).
- [37] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980); S. H. Vosko and L. Wilk, *Phys. Rev. B* **22**, 3812 (1980).
- [38] :Commoncrystal structure of group III nitride, I. AKASAKI and H. AMANO, Properties of group III nitride, 1994, J. EDGAR, Publication INSPEC, Datareviewseries n°11, p3-6.

- [39] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [40] S. Q. Wang and H. Q. Ye, J. Phys.: Condens. Matter. 14, p 9579 (2002).
- [41] S. Kalvoda, B. Paulus and P. Fulde, Phys. Rev. B 55, 4027 (1997).
- [42] C. O. Rodríguez, R. A. Casali, E. L. Peltzer, O. M. Cappannini and M. Methfessel, Phys. Rev. B 40, 3975 (1989).
- [43] M. Levinstein, S. Rumyantsev and M. Shur, Handbook Series on Semiconductor Parameters vols 1, 2 (London:WorldScientific) (1999).
- [44] K. Kim, W. R. Lambrecht, B. Segall, Phys. Rev. B 50 (1994)1502.
- [45] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Rama-Mohan, J Appl. phys. 89(2001)5815.
- [46] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Muñoz, A. Mujica, Phys. Rev. B 62 (2000)16 612.
- [47] J. H. Edgard (Ed.), Properties of Group-III Nitrides, EMIS Data reviews Series, IEE, London (1994).
- [48] A. Mujica, R. J. Needs, Phys. Rev. B. 55, 9659 (1997).
- [49] Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN, M. UENO, M. YOSHIDA, A. ONODERA, O. SHIMOMURA and K. TAKEMURA, Phys. Rev. B, 49(1994), 1, p14-21.
- [50] P. Perlin, C. Jaubertie-Carillon, L. Ti, A. S. Miguel, I. Grzegory, A. Polian, Phys. rev. B 45 (1992)83.
- [51] H. Xia, Q. Xia, and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B 47, 12 925 (1993).
- [52] S. Saib, N. Bouarissa, Physica B 387(2007)377-382.
- [53] M. E. Sherwin, T. J. Drummond, J. Appl. Phys 69(1991)8423.
- [54] K. Kim, W. R. Lambrecht, B. Segall, Phys. Rev. B 53 (1996)16 310.
- [55] V. Fiorentini, M. Methfessel, M. Scheffler, Phys. Rev. B 47 (1993) 13 353.
- [56] M. B. Kanoun, A. E. Merad, G. Merad, J. Ceber, H. Aourag, Solid-State Electronics. 48 (2004)1601.
- [57] C. Stampfl, C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 59 (1999)5521.
- [58] M. Van Schilfgaarde, A. Sher, A. B. Chen, J. Cryst. Growth. 178 (1997) 8.
- [59] D. Vogle, P. Krueger, J. Pollmann, Phys. Rev. B 55 (1997)12836.
- [60] A. F. Wright, J. S. Nelson, Phys. Rev. B 51 (1995) 7866.
- [61] A. Satta, V. Fiorentini, A. Bosin, F. Meloni, in Gallium Nitride and Related Materials, edited by R.
- [62] R. Ahmed, Fazal-e-Aleem, S. J. Hashemifar, and H. Ak-barzadeh, Physica B 403 (2008) 1876 .

- [63] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, Institute of Material Chemistry, TU Vienna.
- [64] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Krieger, Malabar (1986).
- [65] H.C.Hwang and J.Henkel, *phy.Rev.B*17.4100 (51978).
- [66] D.Stocker, *Proc.R.Soc.London, Ser.A*270, 397, (1962).
- [67] A.zaoui and F.EL Haj Hassan, *J.Phys.condens.Matter*, 13,253-262(2001).
- [68] M.P.Thompson, G.W.Auner, T.S.Zheleva, K.A.Jones, S.J.Simko, J.N.Hilfiker, *J.Appl.phys.*89.3331 (2001).
- [69] R.Miotto, G.p.srivastava, *phys. rev. B*59(1999)3008.
- [70] F.Litimien, B.Bouhafs, Z.Dridi, P.Ruterana, *new journal of phys.*64,1,(2002).
- [71] W.R.L.lambrecht and B.segall, in *properties of group III nitrides*, edited by J.E.edgard, EMIS data review series, 1994, 11 chp.4 and 5 (inspec, london), pp.151-156. and W.R.L.lambrecht and B.segall, S.Strite, G.Martin, A.Agarwal, H.Morkoc and A.Rockett, *phys.rev.B*50 ,14155, (1994).
- [72] A.Rubio, J.L.Corkill, M.L.Cohen, E.L.Shirley, and S.G.Louie, *phys.rev.B* 48(1993)11810.
- [73] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. *Phys. Rev. Lett.*, 56, 2415, 1986.
- [74] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. *Phys. Rev. B*, 35, 4170, 1987.
- [75] N. V. Smith, *Phys. Rev. B* 3, 1862 (1971).
- [76] H. Ehrenreich, H. R. Philips, *Phys. Rev.* 123, 1622 (1962).
- [77] F. Wooten, *Optical properties of solids*, Academic press, New York, (1972).
- [78] T. Peng and J. Piprek, *Electronics, letters* 32, 24 (1996).
- [79] Adachi S. *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. Department of Electronic Engineering. Gumma University, Japon, (2005).
- [80] N. M. Ravindra, S. Auluck and V. K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol. (b)* 93 (1979) k155 .
- [81] P. J. L. Hervé and L.K.J. Vandamme , *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5476
- [82] D. K. Ghosh, L. K. Samanta and G. C. Bhar, *Infrared Phys.* 24 (1984) 34
- [83] R.H. Parmenter, *Phys. Rev.* 97, 587 (1955).
- [84] J. Mycielsky and A. M.W. Itowski, *Phys.Stat.Sol.(b)* 134 (1986) 134.
- [85] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [86] A. Zunger and J. E. Jaffe, *Phys. Rev. Lett.* 51, 662 (1983).

## Résumé

Les semi-conducteurs III-V et leurs alliages correspondants, occupent actuellement une position privilégiée dans plusieurs domaines d'applications tels que l'optoélectronique.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires des semi-conducteurs (GaP) et (GaN) et leur alliage ternaire. Pour ceci, nous avons utilisé la méthode LMTO (Linear muffin-tin orbital) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation de la densité locale (LDA) en employant la paramétrisation de Vosko.

Nous avons étudiés l'effet de la composition sur les propriétés structurales telles que le paramètre d'équilibre, le module de compressibilité et les énergies des structures de bande. Nous rapportons les résultats concernant la variation des structures de la bande directe et indirecte et la densité d'états des deux binaires et leur alliage ternaire, et on a calculé l'indice de réfraction et le constant diélectrique statique.

**Mots clés :** semi-conducteur III-V, GaP, GaN, DFT, FP-LMTO, LDA, VCA, Alliage.

## Abstract

The semiconductor III-V and alloys thereof, currently occupy a privileged position in many fields of applications such as optoelectronics.

The purpose of this work is to study the structural, electronic and optical properties of binary compounds of phosphor gallium (GaP) and gallium nitride (GaN), and their ternary alloy. For this, we use the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method in the framework of density-functional theory (DFT). The exchange and correlation energy is described in the local density approximation (LDA) using Vosko parameterization. We studied the effect of composition on the structural properties such as the balance parameter, the bulk modulus and the energy band structures. We report the results for the variation in the forward band structures and density of state of the two binary and ternary alloys, and was calculated refractive index and the static dielectric constant.

A reasonable agreement is found from the comparison of our results with other theoretical calculations.

**Keywords:** III-V Semiconductors, GaP, GaN, DFT, FP-LMTO, LDA, VCA, Alloy.

## ملخص

تحتل حالياً أشباه النواقل III-V وسبائكها المناظرة مكانة متميزة في العديد من المجالات من التطبيقات مثل الإلكترونيات الضوئية.

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية والبصرية للثنائين فسفور الغاليوم، نيتريد الغاليوم وخليطهما الثلاثي من أجل هذا استخدمنا طريقة FP-LMTO في أطار نظرية الكثافة الدالية. طاقة التبادل والترابط عرفت باستخدام تقريب الكثافة المحلية. لقد درسنا تأثير التركيبة على الخواص البنيوية بما فيها ثابت الشبكة عند التوازن، ثابت الضغط، بنية عصابات الطاقة كثافة الحالات وبنينا النتائج الخاصة بتغيرات بنية العصابات المباشرة وغير مباشرة، و قمنا بحساب مؤشر الانكسار و ثابت العزل الكهربائي الثنائي ومركبهما الثلاثي.

**الكلمات المفتاحية :** انصاف النواقل , فسفور الغاليوم , نيتريد الغاليوم , المزيج