

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université LARBI TEBESSI - Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique de la matière condensée

Thème :

Les propriétés structurales et électroniques du BX (N, P et As)

Présenté Par :

Guenez Wafa

Boumagouda Nadjwa

Devant le jury

BECHIRI Abderrachid	Prof	Université de Tébessa	Président
EL-HASSASNA Amira	M.A.B	Université de Tébessa	Rapporteur
BOUKHALFA Radhia	M.C.B	Université de Tébessa	Examinatrice

Date de soutenance 24/05/2017

..République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université LARBI TEBESSI - Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique de la matière condensée

Thème :

Les propriétés structurales et électroniques du BX (N, P et As)

Présenté Par :

Guenez Wafa

Boumagouda Nadjwa

Devant le jury

BECHIRI Abderrachid	Prof	Université de Tébessa	Président
EL-HASSASNA Amira	M.A.B	Université de Tébessa	Rapporteur
BOUKHALFA Radhia	M.C.B	Université de Tébessa	Examinatrice

Date de soutenance 24/05/2017

Note 18,00 Mention Excellent

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : *Guenez Wafa* *Boumagueda Nadja*
Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : *Sciences de la matière*
N° de carte d'étudiant : *402.1659* / *402.1654*
Année universitaire : *2016* / *2017*
Domaine: *Sciences de la matière*
Filière: *physique*
Spécialité: *physique de la matière condensée*
Intitulé du mémoire : *Les propriétés structurales et électronique*
..... *du BX (x = N, P et As)*

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : *06/06/2017*

Signature de l'étudiant(e) :

Remerciements

Avant tout, nous remercions **ALLAH** tout puissant qui nous a aidées à réaliser ce travail.

Nous remercions notre directrice de mémoire Madame **El-Hassasna Amira** Maître assistante «B» à l'université de Tébessa, pour nous avoir suivi durant notre travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement

Il nous est aussi très agréable de remercier Docteur **Bechiri Abderrachid**, Professeur à l'université de Tébessa, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de notre mémoire.

Mes remerciements les plus élogieux à Madame **Boukhalfa Radhia** Maître conférence «B» à l'université de Tébessa, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.

Nous remercions également tous mes amis avec qui nous avons divisé tant des moments de la vie, contente et difficile, et qui nous ont aidés à croiser certains essais au cours de cette période.

Nadjwa et Wafa

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs binaires à base de bore BN, BP et BAs, en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation est déterminé par deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), implémentées dans le code wien2k.

Les propriétés structurales sont déterminées à partir du paramètre du réseau, du module de compressibilité et sa dérivée qui sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Les structure de bandes et les densités d'états DOS montrent que les composés binaires BN, BP et BAs ont un gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$), les valeurs obtenus sont en parfait accord avec la théorie.

Abstract

In this work, we studied the structural and electronic properties of Bore-based binary semiconductors BN, BP and BAs, using the FP-LAPW linear method based on the functional theory of the density (DFT). The exchange-correlation potential is determined by two approximations: the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA), implemented in the wien2k code.

The structural properties are determined from the lattice parameter, the bulk modulus and pressure derivative of the modulus, which are in good agreement with the theoretical and experimental results available.

The band structure and the DOS state densities show that the binary compounds BN, BP and BAs have an indirect gap ($\Gamma \rightarrow X$), the values obtained are in perfect agreement with the theory.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية لأشباه النواقل BN BP وBAS وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا في كيون كلي (FP-LAPW) على أساس نظرية دالة الكثافة (DFT) المدمجة في برنامج wien2k. لأجل حساب كيون التبادل و الارتباط تم استعمال تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) .

تم تحديد الخصائص البنيوية من ثابت الشبكة و معامل الانضغاطية و مشتقته. النتائج المحصل عليها متوافقة مع النتائج النظرية والتجريبية المتوفرة.

من خلال تحديد بنية عصابات الطاقة و كثافة الحالات (DOS)، استطعنا معرفة طبيعة المركب، تبين أن المركبات الثنائية BN ، BP و BAS لديها فجوة غير مباشرة ($\Gamma \rightarrow X$)، النتائج المحصل عليها في توافق مع النتائج النظرية.

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre III		
Tableau III-1	Les configurations électroniques des atomes BN , BP et BAs.	27
Tableau III-2	Le parametre réseau a_0 et le module de compressibilité B et sa dérivée pour les trois composés BN ,BP et BAs .	33
Tableau III-3	Largeur de la bande interdite calculée des composés comparée BN, BP et BAs.	37

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I-1	Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	09
Chapitre II		
Figure II-1	Le potentiel muffin-tin.	11
Figure II-2	Les programmes du calcul auto-cohérent du code WIEN2k.	25
Chapitre III		
Figure III-1	La variation de l'énergie totale en fonction de nkpt pour les matériaux BN, BP et BAs.	29
Figure III-2	La variation de l'énergie totale en fonction de Rmt*Kmax pour les matériaux BN, BP et BAs.	30
Figure III-3	La variation de l'énergie totale de composé BN en fonction du volume.	32
Figure III-4	La variation de l'énergie totale de composé BP en fonction du volume.	32
Figure III-5	La variation de l'énergie totale de composé BAs en fonction du volume.	32
Figure III-6	Structure de bande de composé BN.	34
Figure III-7	Structure de bande de composé BP.	35
Figure III-8	Structure de bande de composé BAs.	36
Figure III-9	La densité d'états totale de BN par LDA et GGA.	37
Figure III-10	La densité d'états partielle de BN par LDA et GGA.	38
Figure III-11	La densité d'états totale de BP par LDA et GGA.	39
Figure III-12	La densité d'états partielle de BP par LDA et GGA.	39
Figure III-13	La densité d'états totale de BAs par LDA et GGA.	40
Figure III-14	La densité d'états partielle de BAs par LDA et GGA.	41

Liste des symboles

<p>\hbar : Constante de Planck réduite (appelée aussi constante de Dirac).</p> <p>H : l'Hamiltonien du système.</p> <p>ψ : la fonction d'onde du système.</p> <p>E_{tot} : l'énergie totale du système.</p> <p>m_k : la masse de noyau k</p> <p>Z_k : la charge de noyau k.</p> <p>m_i : la masse de électron i.</p> <p>r_i : le vecteur de position de l'électrons.</p> <p>r_k : le vecteur de position de noyau.</p> <p>H_i : l'Hamiltonien de chaque électron.</p> <p>$U_i(r)$: potentiel produit par les noyaux.</p> <p>$V_i(r_i)$: le potentiel moyen produit par les autre électrons.</p> <p>ψ_{el} : Fonction d'onde électronique.</p> <p>$V_{ext}(r)$: Potentiel externe unique.</p> <p>T: est la somme des énergies cinétique de tous les électrons effectifs.</p> <p>$V_{eff}(r)$: Potentiel effectif.</p> <p>$V_c(r)$: Le potentiel coulombien.</p> <p>$V_{xc}(r)$: Le potentiel d'échange et corrélation.</p> <p>$\rho(r)$: la densité électronique.</p> <p>ϵ_{xc} : la densité d'énergie d'échange-corrélation.</p> <p>$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$: Energie de XC, LDA du système.</p>	<p>E_{xc}^{GGA} : Energie de XC, GGA du système.</p> <p>R_{MT} : Représente le rayon de la sphère MT.</p> <p>Ω : Le volume de la cellule élémentaire.</p> <p>C_G, A_{lm} : Les coefficients du développement.</p> <p>Y_{lm} : Représentent les harmoniques sphériques</p> <p>E_l : est l'énergie linéarisation.</p> <p>$V(r)$: est le potentiel Muffin-Tin.</p> <p>c : est la vitesse de la lumière.</p> <p>p : est l'impulsion.</p> <p>m : La masse des électrons.</p> <p>σ : est la matrice de Pauli.</p> <p>k : est le numéro quantique relativiste donné par l et j.</p> <p>$\chi_{k\mu}$: l'opérateur de spin</p> <p>χ_s : est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).</p> <p>k : est le vecteur d'onde.</p> <p>K_n : est un vecteur du réseau réciproque.</p> <p>v_0 : est le volume d'équilibre.</p> <p>B : le module de compressibilité.</p> <p>B' : la dérivé du module de compressibilité.</p>
---	--

Table des matières

Liste des Tableaux	<i>i</i>
Liste des figures	<i>ii</i>
Liste des symboles	<i>iii</i>
Introduction générale	01
Références Bibliographique	02

Chapitre I: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I.1. Introduction	03
I.2.L'approximation de Born-Oppenheimer.....	03
I.3.Approximation Hartree	04
I.4.Approximation de Hartree-Fock :	05
I.5.La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	05
I.5.1.Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	06
I.5.1.1.Le premier théorème de Hohenberg et Kohn	06
I.5.1.2.Le second théorème de Hohenberg et Kohn	06
I.5.2.Les équations de Kohn et Sham	07
I.5.2.1.L'Approximation de la densité locale (LDA).....	08
I.5.2.2.L'Approximation du gradient généralisé (GGA).....	08
I.5.3.La résolution des équations de Kohn et Sham.....	09
Références Bibliographique	10

Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1.Introduction	11
II.2.Le potentiel Muffin-Tin (MT).....	11
II.3.La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	11
II.4.La méthode linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW)	13
II.4.1.Le principe	13

II.4.2.Rôles les énergies de linéarisation (E_l)	13
II.4.3.La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW	14
II.4.3.1.Les fonctions radiales non relativistes	14
II.4.3.2.Les fonctions radiales relativistes	16
II.4.4.Les coefficients A_{ml} et B_{ml}	20
II.5.Représentation de la densité de charge et du potentiel.....	22
II.5.1.Potentiel d'échange et de corrélation	22
II.5.2.Le potentiel coulombien	23
II.6.Le code Wien2k.....	23
II.6.1.Initialisation	23
II.6.2.Calcul SCF	24
II.6.3.Calcul des propriétés	24
Référence Bibliographique	26

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.Introduction	27
III.2.Détails de calcul	27
III.3.Les propriétés structurales des composés BN, BP et BAs	31
III.4.Les propriétés électroniques des composés BN, BP et BAs	34
III.4.1. Les structures de bandes.....	34
III.4.2. La densité d'états totale et partielle de chaque matériau	37
❖ Pour le composé BN	37
❖ Pour le composé BP	39
❖ Pour le composé BAs	40
Référence Bibliographique	42
Conclusion générale	43

Introduction générale

De nombreux dispositifs optiques et optoélectroniques tels que les lasers et les diodes électroluminescentes sont entrés dans notre vie courante, ces dispositifs sont fabriqués à base des matériaux intéressants qui sont les semi-conducteurs [1, 2].

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui possèdent une conductivité électronique intermédiaire entre les métaux et les isolants. Il existe plusieurs familles des semi-conducteurs classées suivant leurs natures chimiques et leurs propriétés physiques.

De nombreuses méthodes ab-initio sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes, parmi ces méthodes, la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui est l'une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans ce travail nous avons déterminé les propriétés structurales et électroniques des éléments binaires à base de bore BN, BP et BAs de la famille des semi-conducteurs III-V qui se cristallisent dans la structure zinc blende. On a utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), par les deux approximations, l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA), implantée dans le code Wien2K [3-5].

Le travail présenté dans ce mémoire comprend trois chapitres :

Dans le Premier chapitre nous décrivons les concepts de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans le second nous donnons le formalisme de la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentielle totale (FP-LAPW) utilisée dans cette étude, ainsi qu'une description du code de calcul wien2k.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus et leurs interprétations.

A la fin de ce mémoire nous résumons l'essentiel de cette étude dans une conclusion générale.

Références Bibliographique :

- [1] F. Lozes Dupuy, S. Bonnefont, H. Martinot J. Phy. III France 4 2379 (1994).
- [2] M. de Labachellerie, C. Latrasse, P. Kemssu et P. Cerz J. Phy. III France 2 1557 (1992).
- [3] O.K Andersen, solide state commun. 13,133 (1973), Phy. Rev.B 12, 306 (1975).
- [4] P. Henbeurg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 864 (1964).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun.59 399 (1990).

Chapitre I

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I.1. Introduction :

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé de plusieurs particules en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires [1] :

$$H\psi = E_{\text{tot}} \psi \quad (\text{I-1})$$

Où:

H : l'hamiltonien du système.

ψ : la fonction d'onde du système.

E_{tot} : l'énergie totale du système.

L'Hamiltonien doit inclure toutes les interactions entre les particules constituant le système est donné par l'équation :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\nabla_k^2}{m_k} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|r_i - r_k|} + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{Z_k Z_l e^2}{|r_k - r_l|} \quad (\text{I-2})$$

Où:

i et j : coordonnées des électrons.

k et l : coordonnées des noyaux.

m_k : la masse de noyau k .

Z_k : la charge de noyau k .

m_i : la masse de électron i .

r_i : le vecteur de position de l'électrons.

r_k : le vecteur de position de noyau.

La résolution de l'équation de schrodinger n'est possible que dans certains systèmes simples, donc pour traiter ce problème il faut faire des approximations.

I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer:

Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) [2] ont proposé une approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger. Cette approximation considère la position des noyaux atomiques comme fixes (les électrons sont très légers que les noyaux donc les électrons sont de plus grande mobilité). De ce fait, On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Alors nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_{el} donné par l'équation :

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|r_i - r_k|} \quad (I-3)$$

Alors l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|r_i - r_k|} \right] \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (I-4)$$

Malgré ces simplifications, la résolution de l'équation de schrodinger reste impossible à cause de la dépendance des mouvements des électrons (présence des interaction électron-électron).

I.3. Approximation Hartree:

Cette approximation est définie pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger, en 1927 Hartree [3] propose un modèle de l'électron libre qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons. Chaque électron se déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons, donc la fonction d'onde totale s'écrit sous la forme de produits des fonctions d'ondes monoélectroniques :

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \Psi_N(r_N) \quad (I-5)$$

Où Hamiltonien de système :

$$H = \sum_i H_i \quad (I-6)$$

L'Hamiltonien de chaque électron est :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (I-7)$$

$U_i(r)$: potentiel produit par les noyaux.

$V_i(r)$: le potentiel moyen produit par les autre électrons .

A partir de cette aproche l'équation de schrodinger s'appelée l'équation de Hartree :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|r_i - r_k|} + e^2 \sum_{i \neq j} \int \frac{|\psi_j(r)|^2}{|r_i - r|} dr \right] \psi_i(r) = \varepsilon \psi_i(r) \quad (I-8)$$

L'équation de Hartree obtenue sera simple à résoudre, mais ne respect pas le principe d'exclusion de Pauli [4].

I.4. Approximation de Hartree-Fock :

Dans cette approximation Hartree et Fock ont montré que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [5] de N fonction ψ_i .

$$\Psi_{el}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-9})$$

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

Alors les équations de Hartree-Fock s'écrivent comme suit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + e^2 \sum_{i \neq j} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \right] \psi_i(\mathbf{r}) - e^2 \sum_{\alpha} \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_i) \psi_{\alpha}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i = \epsilon \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-10})$$

Le dernier terme est appelé le terme d'échange, est le résultat direct de la fonction d'onde antisymétrique et aussi de l'interaction coulombienne dans l'hamiltonien.

Malgré le terme d'échange cette approximation ignore la corrélation qui existe entre les électrons, l'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.5. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, Elles sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] en 1927.

Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [8] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

I.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

I.5.1.1. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Le théorème Hohenberg et Kohn [9] montre que pour tout système de particules en interaction avec un potentiel externe unique $V_{ext}(r)$. L'Hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur.

L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que:

$$E = E[\rho(r)] \quad (I-11)$$

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

$$E[\rho(r)] = T + e^2 \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' - e^2 \sum_k \int \frac{Z_k \rho(r)}{|R_k - r|} dr + E_{xc}[\rho(r)] \quad (I-12)$$

T: est la somme des énergies cinétique de tous les électrons effectifs qui se déplacent indépendamment dans un potentiel effectif.

$$T = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i n_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i(r) dr \quad (I-13)$$

Le second terme de l'équation (I-12) décrit la répulsion coulombienne entre les électrons.

I.5.1.2. Le second théorème de Hohenberg et Kohn :

Ce deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I-14)$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$ et que toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité.

I.5.2. Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et sham [10] ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ramènent le système réel composé de N électrons interagissant à un système fictif de N électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. Où le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est remplacé par un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ s'écrit alors :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_c(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I-15})$$

Ou :

$V_c(\mathbf{r})$: est le potentiel coulombien.

$$V_c(\mathbf{r}) = -e \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + e^2 \sum_k \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} \quad (\text{I-16})$$

$V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$: est le potentiel d'échange et corrélation des électrons :

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I-17})$$

L'hamiltonien du système s'écrit alors comme suit:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^N V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) \quad (\text{I-18})$$

H: ne contient pas le terme d'interaction électron-électron.

La fonction d'onde de l'état fondamental se décrit exactement par une fonction d'onde ψ antisymétrique par rapport à l'échange, donnée par un déterminant de Slater des spinorbitales monoélectronique $\varphi_i(\mathbf{r})$ appelées orbitales de Kohn-Sham, Donc l'équation de Schrödinger résultante à une particule s'écrit alors sous la forme de Kohn et Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - e \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + e^2 \sum_k \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})[\rho(\mathbf{r})] \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-19})$$

Ou : $i = 1, \dots, N$

On peut donc exprimer celle-ci par une somme sur les N orbitales de Kohn-Sham $\varphi_i(\mathbf{r})$ (N fonctions d'onde) la densité électronique [11]:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I-20})$$

Les équations (I-15),(I-19) et (I-20) sont connus sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec l'énergie totale E_{KS} résultante. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ [4], donc il n'est pas possible de déterminer exactement l'énergie d'échange et de corrélation. Alors il est nécessaire de faire des approximations en donnant des formes simples à E_{xc} [12].

I.5.2.1. L'Approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation), ou LDA [13]. L'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, c'est-à-dire elle dépend seulement de la densité en r .

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{I-21})$$

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique: c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas [14]:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LSDA}}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (\text{I-22})$$

Où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

I.5.2.2. L'Approximation du gradient généralisé (GGA):

La plupart des corrections qui ont été introduites à la (LDA) reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est fonction de la densité électronique et son gradient [15]:

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r} \quad (\text{I-23})$$

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) dr^3 \quad (I-24)$$

I.6. La résolution des équations de Kohn et Sham:

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait d'une manière itérative (self consistante) en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I-1). En introduisant une densité de départ.

Calculer le potentiel, résoudre les équations de Kohn et Sham. mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge départ. le cycle de calcul se répète jusqu'à la vérification d'un certain critère de convergence.

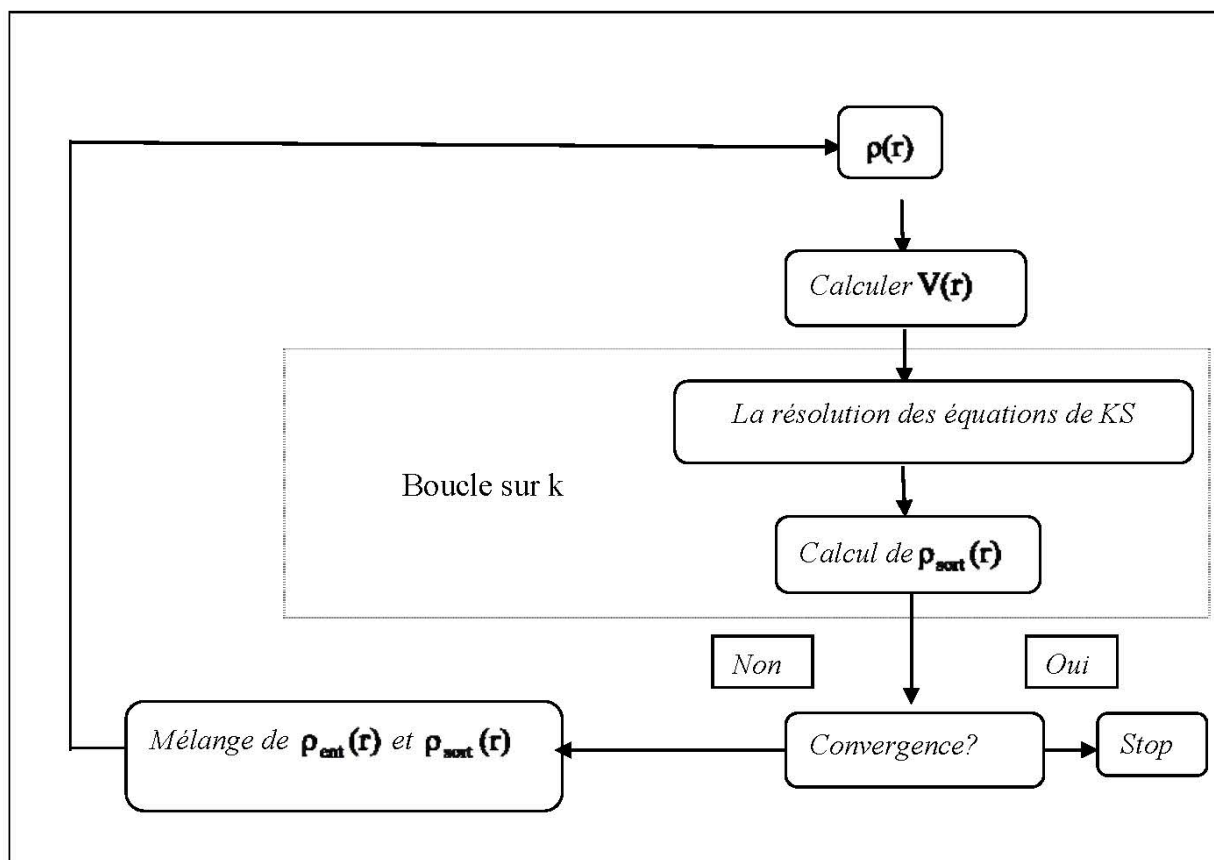


Figure (I-1) : Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn et Sham.

Références Bibliographique

- [1] A. Meziani, thèse de doctorat, Univ. Annaba, Algérie, (2012).
- [2] M. Born. J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [4] HUGÉ .T. Diep, « physique de la matière condensée », ed. DUNOD (2003).
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev* **81**, 385 (1951).
- [6] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [7] E.Z. Fermi, *Phys.* **48**,73 (1928).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* **136**. 864 (1969).
- [9] Iker Del Rosal, thèse de doctorat, Univ. Toulouse, France, (2009).
- [10] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev. B* **140**, 1133 (1965).
- [11] S. Pesant, thèse de doctorat, Univ. Montréal, (2009).
- [12] D. Ammi, thèse de doctorat, Univ. Tiziouzou, Algérie, (2013).
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [14] N. Boukhris, thèse de doctorat, Univ. Annaba, Algérie, (2011).
- [15] A. Boumaza, thèse de doctorat, Univ. Annaba, Algérie, (2014).

Chapitre II

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW)

II.1. Introduction:

L'étude quantitative des solides, comme la détermination des structures de bandes, la densité de charge...etc. est l'un des problèmes les plus ardues ce pendant plusieurs méthodes ont été formulées dans le but de calculer toutes ces propriétés, on peut citer quelques une ci-dessous.

II.2. Le potentiel Muffin-Tin (MT):

L'approximation Muffin-Tin consiste que le cristal est divisé en deux régions, figure (II-1) une région sphérique et une autre interstitielle.

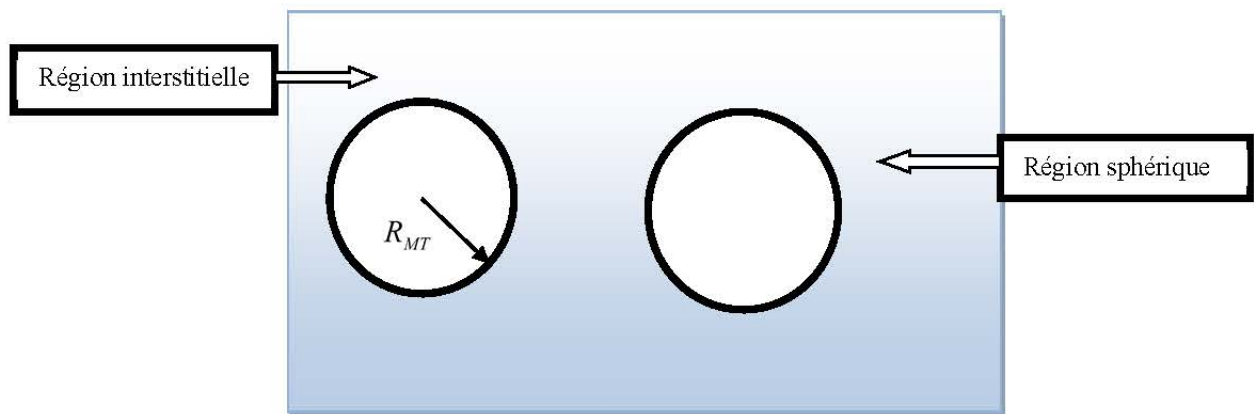


Figure (II-1):le potentiel muffin-tin.

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

Slater a développé en 1937 [1] la méthode APW (Augmented Plane Wave), on considère que l'espace est divisé en deux régions, région de cœur (près de noyau) et région interstitielle. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT).

Dans cette dernière le potentiel est prend la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & r < R_{MT} \\ C^{cte} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (II-1)$$

Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes, selon la région considérée. Les Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle:

Donc la fonction d'onde est la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \phi^{(1)} = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r \leq R_{MT} \\ \phi^{(2)} = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-2})$$

Où :

R_{MT} : Représente le rayon de la sphère MT.

Ω : Le volume de la cellule élémentaire.

$C_{\mathbf{G}}$ Et A_{lm} les coefficients du développement.

Y_{lm} : Représentent les harmoniques sphériques.

$\{lm\}$: Est l'index du moment angulaire.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-3})$$

E_l : est l'énergie linéarisation.

$V(r)$: est le potentiel Muffin-Tin.

Les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients $C_{\mathbf{G}}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_a)} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{g}| R_a) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (\text{II-4})$$

Où: j_l est la fonction de Bessel à l'ordre l .

Donc les solutions sont de la forme :

$$\phi_{\mathbf{g}}^{(2)}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\Omega_0^{\frac{1}{2}}} \sum_{l,m} i^l \frac{j_l(|\vec{K} + \vec{g}|\vec{r})}{U_l(\varepsilon\varepsilon r)} U_l(\varepsilon, r) Y_{lm} Y_{lm}^*(\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}}) \quad (\text{II-5})$$

A l'intérieur des sphères $\phi^{(2)}(r)$ représente des solutions de l'équation de Schrödinger, mais dans la région interstitielle $\phi^{(1)}(r)$ ne satisfait pas cette dernière, par conséquent la fonction

$\phi_{\varepsilon}(\vec{r})$ ne représente pas une solution de cette équation pour le cristal entier pour résoudre ce problème la solution de l'équation de Schrödinger va être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire des ondes plane augmentées.

II.4. La méthode linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW):

II.4.1. Le principe :

En 1975, Anderson [2] est proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base (les solutions radiales de l'équation de Khon et Sham [3]) à l'intérieur de la sphère muffin-tin et leurs dérivées par rapport à l'énergie sont continués à la surface de la sphère atomique (pour l'énergie E_l fixée). Cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW):

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1+(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{II-6}$$

Où les fonctions de base sont alors données par :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{g}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & r \langle R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \langle R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II-7}$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} , la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) r \dot{U}_l(r) + 0((\varepsilon - E_l)^2) \quad \text{II-8}$$

Le dernier terme définit l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie de bande, sont de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2$, $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement.

II.4.2. Rôles les énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec

les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l , la solution idéale dans ce cas est d'utiliser un développement en orbitales locales.

Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a la même l .

II.4.3. La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW :

Les fonctions de base, ondes planes linéairement augmentées, sont des ondes planes dans la région interstitielle et sont égales aux fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées premières soient continuées à la limite. Donc, la synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW revient à déterminer [4]:

- les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$.
- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

II.4.3.1. Les fonctions radiales non relativistes:

Les fonctions radiales $U_l(r)$ dans ce cas sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II-9})$$

Avec :

$V(r)$: est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l=0$.

La condition aux limites $rU_l(r)=0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-10})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{II-11})$$

U_l : est une solution homogène de l'équation inhomogène (II-10), de la forme :

$$h \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (\text{II-12})$$

En utilisant la condition de normalisation (II-12), il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) \dot{U}_l(r) dr = 1 \quad (\text{II-13})$$

La fonction $U_l'(r)$ est normalisée :

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} \left[r \dot{U}_l(r) \right]^2 dr = 1 \quad (\text{II-14})$$

La fonction de normalisation peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 \left[U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha) \right] = 1 \quad (\text{II-15})$$

Où :

$$U_l'(E, r) = \left\{ \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right\} \quad (\text{II-16})$$

$$\dot{U}_l(E, r) = \left\{ \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right\} \quad (\text{II-17})$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme :

$$U_l(E, \delta) = U_l(r) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II-18})$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_1(\mathbf{r})$, soit $\left\| \dot{U}_1(\mathbf{r}) \right\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_i .
 E_n particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen quand:

$$\left\| \dot{U}_1(\mathbf{r}) \right\| |E_i - E| \leq 1 \quad (\text{II-19})$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_i appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme du dérivé de $U_1(\mathbf{r})$.

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite [5].

II.4.3.2. Les fonctions radiales relativistes:

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k [6].

Donc les modifications sont introduites seulement dans les sphères muffin-tin, et par conséquent les fonctions radiales sont les composantes de l'Hamiltonien correspondant :

$$H_D = c\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(\mathbf{r}) \quad (\text{II-20})$$

Où :

c : est la vitesse de la lumière.

p : est l'impulsion, m la masse des électrons.

α et β : sont deux matrices.

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} ; \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{II-21})$$

σ : est la matrice de Pauli.

Si ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions ϕ est appelé la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite:

$$\psi = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix}$$

Avec l'équation de Schrödinger conduit a :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (\text{II-22})$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{II-23})$$

A partir de ces deux équations, il vient :

$$\frac{1}{2m}(\sigma p) \left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mV^2}\right)^{-1} (\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II-24})$$

En utilisant l'approximation :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mV^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{II-25})$$

Où :

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{II-26})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par ϕ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right) \frac{p^2}{2m} - V \right] \phi - \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} (\nabla V \nabla \phi) + \frac{\hbar^2}{4m^4c^2} (\sigma [\nabla V, p] \phi) = \varepsilon\phi \quad (\text{II-27})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (II-27) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \cdot \vec{s}) \right] \phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II-28})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, les deux derniers proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\Psi_{nk} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{nk} \\ -f_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II-29})$$

Et les fonctions f_k et g_k vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} = f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k+1}{r}\right)f_k \quad (\text{II-30})$$

$$\frac{dg_k}{dr} = g'_k = -\left(\frac{k+1}{r}\right)g_k + 2Mc f_k \quad (\text{II-31})$$

Où

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{II-32})$$

k : est le numéro quantique relativiste donné par l et j .

$\chi_{k\mu}$: l'opérateur de spin, m et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (II-30) et (II-31) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g''_k + \frac{2}{r}g'_k - \frac{l(l+1)}{r}g_k \right] - \frac{V'g'_k}{4M^4c^2} + Vg_k - \frac{k+1}{r} \frac{V'g'_k}{4M^4c^2} = Eg_k \quad (\text{II-33})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de $k(k=1)$ ou $(k=-(1+1))$ est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite.

Ainsi, Koelling et Harmon [7] ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II-34})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (II-30) :

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mc} (k+1)g'_k \quad (\text{II-35})$$

A partir de l'équation (II-33), on négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_k par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_l = \frac{-2}{r} \phi'_r + \left[\frac{l(l+1)}{2Mc^2 r^2} + \frac{1}{c} (V - E) \right] g_1 \quad (\text{II-36})$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice k par l . Les équations (II.34) et (II.35) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (II-29) devient :

$$\Psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} \tilde{\phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_1 \chi_{\mu k} \\ -i \left(-\phi_1 + \frac{k+1}{2Mc^2} g_1 \right) \sigma_r \chi_{\mu k} \end{bmatrix} \quad (\text{II-37})$$

Et l'équation (II.27) écrite avec les nombres quantiques :

$$\Psi_{lms} = \begin{bmatrix} g_1 Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2mc} \left(-g_1 + \frac{1}{r} g_1 \sigma_L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{II-38})$$

χ_s : est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (II-35) et (II-36) Louks [8] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} P_1 = r g_1 \\ Q_1 = r c \phi_1 \end{cases} \quad (\text{II-39})$$

Alors:

$$P'_1 = 2MQ - \frac{1}{r} P_1 \quad (\text{II-40})$$

$$Q'_1 = \frac{1}{r} Q_1 \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_1 \quad (\text{II-41})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1}{\left(\frac{2Z}{c} \right)} \quad (\text{II-42})$$

Le terme de spin-orbite $\left(\frac{V'}{4M^2 c^2} \right) (k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (II-41). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{p}_1 = 2 \left[\dot{M} Q_1 + M \dot{Q}_1 \right] + \frac{1}{r} \dot{p}_1 \quad (\text{II-43})$$

$$\dot{Q}_1 = \frac{-1}{r} \dot{Q}_1 + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_1) \right] \dot{p}_1 - \left[\frac{l(l+1)M}{2M^2 r^2} + 1 \right] p_1 \quad (\text{II-44})$$

On détermine les composantes g_1 et f_1 à partir des solutions de p_1 et Q_1 . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (II-12) par $g_1^2 + f_1^2$ cependant, à la surface de la sphère, la composante f_1 disparaît et il ne reste plus que la composante g_1 et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle lms | H | l'm's' \rangle = \varepsilon_{lms} \langle lms | l'm's' \rangle + \delta_{\mu'} \int d^3r \frac{g_1^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (\text{II-45})$$

$$N_1 = \int dr r^2 \left\{ g_1^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_1' + \frac{l(l+1)}{r^2} g_1^2 \right] \right\} \quad (\text{II-46})$$

Où :

$$s_1 = \int dr r^2 \frac{1}{(2Mc)^2} \left[2g_1 g_1' + \frac{1}{r^2} g_1^2 \right] \quad (\text{II-47})$$

A la fin, le deuxième terme dans les équations (II.42) et (II.44) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

II.4.4. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle :

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r})} \quad (\text{II-48})$$

Où : $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

\mathbf{k} : est le vecteur d'onde.

\mathbf{K}_n : est un vecteur du réseau réciproque.

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT :

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum_{lm} \left[A_{lm} U_{lm}(E_1) + B_{lm} \dot{U}_{lm}(E_1) \right] Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-49})$$

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh:

$$\phi(\mathbf{k}_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\Omega^{1/2}} \sum_{lm} i^l j_l(k_n R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K}_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II-50})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\Omega^{1/2}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) a_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{II-51})$$

Où:

$$a_l = \frac{U_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - \left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (\text{II-52})$$

Et :

$$B_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\Omega^{1/2}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) b_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{II-53})$$

Où :

$$b_l = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - U_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (\text{II-54})$$

Et compte pris de l'équation (II-15), les équations (II-51), (II-52), (II-53) et (II-54) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\Omega^{1/2}} R_{\alpha}^{2i^1} Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{II-55})$$

$$a_l(k_n) = \left[\dot{U}_l j_l(n) - U_l j_l(n) \right] \quad (\text{II-56})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\Omega^{1/2}} R_{\alpha}^{2i^1} Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II-57})$$

$$b_l(k_n) = \left[\dot{U}_l j_l(n) - U_l j_l(n) \right] \quad (\text{II-58})$$

II.5. Représentation de la densité de charge et du potentiel:

La solution des équations de Kohn-Sham obtenue par la méthode LAPW se basé sur l'utilisation de la double représentation des fonctions d'ondes de la charge et du Potentiel. Pour simplifier la construction de la charge et réduire la matrice Hamiltonienne, La symétrie du réseau et nécessaire.

Les symétries utilisées sont :

- A l'intérieur des sphères, la densité possède la symétrie du site.
- La densité de charge à la symétrie du groupe d'espace dans la région interstitielle.

Les densités sont identiques à l'intérieur des atomes.

II.5.1. Potentiel d'échange et de corrélation:

Dans l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est diagonal.

Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque point de la maille. En utilisant la transformation de Fourier rapide (FFT) [9] pour obtenir la représentation de l'espace réel de la charge interstitielle et par la suite pour transformer V_{xc} de l'espace réel à la représentation d'onde plane.

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

II.5.2. Le potentiel coulombien :

La somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire, le terme coulombien $V_c(r)$ est déterminée par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge.

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II-59})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de pseudo charge [10], basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue, elle varie rapidement dans la région sphérique et lentement dans la région interstitielle.
- Dans la région interstitielle, le potentiel coulombien dépend à la fois de la charge interstitielle et des multiples de la charge.

II.6. Le code Wien2k:

Le code de simulation Wien2k a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P et al. [11]. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées.

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Les différentes étapes de ce programme sont montrées dans la figure (II-1) le calcul se fait en trois étapes :

II.6.1. Initialisation :

Le code WIEN2k est consisté à exécuter une série de petits programmes auxiliaires :

- La création du fichier case.struct qui contient la paramètre de réseau, les rayons Muffin-tin et la structure cristalline.
- NN : est un sous-programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à trouver le rayon atomique de la sphère MT.
- LASTART : est un sous-programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial.

- KGEN: Il génère des points spéciaux dans la zone de Brillouin.
- DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques.

II.6.2. Calcul SCF :

Le cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes

- LAPW0: Calcul le potentiel à partir de la densité calculée par LSTART.
- LAPW1: Calcule les valeurs propres et les vecteurs propres.
- LAPW2: Calcule les densités de valence.
- LCORE: Calcule les états du cœur.
- MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

II.6.3. Calcul des propriétés :

- OPTIMISE : Ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- TETRA : Ce programme calcule la densité d'état totale et partielle
- SPAGHETTI : Ce programme calcule la structure de bandes.
- OPTIC : calcule les propriétés optiques.

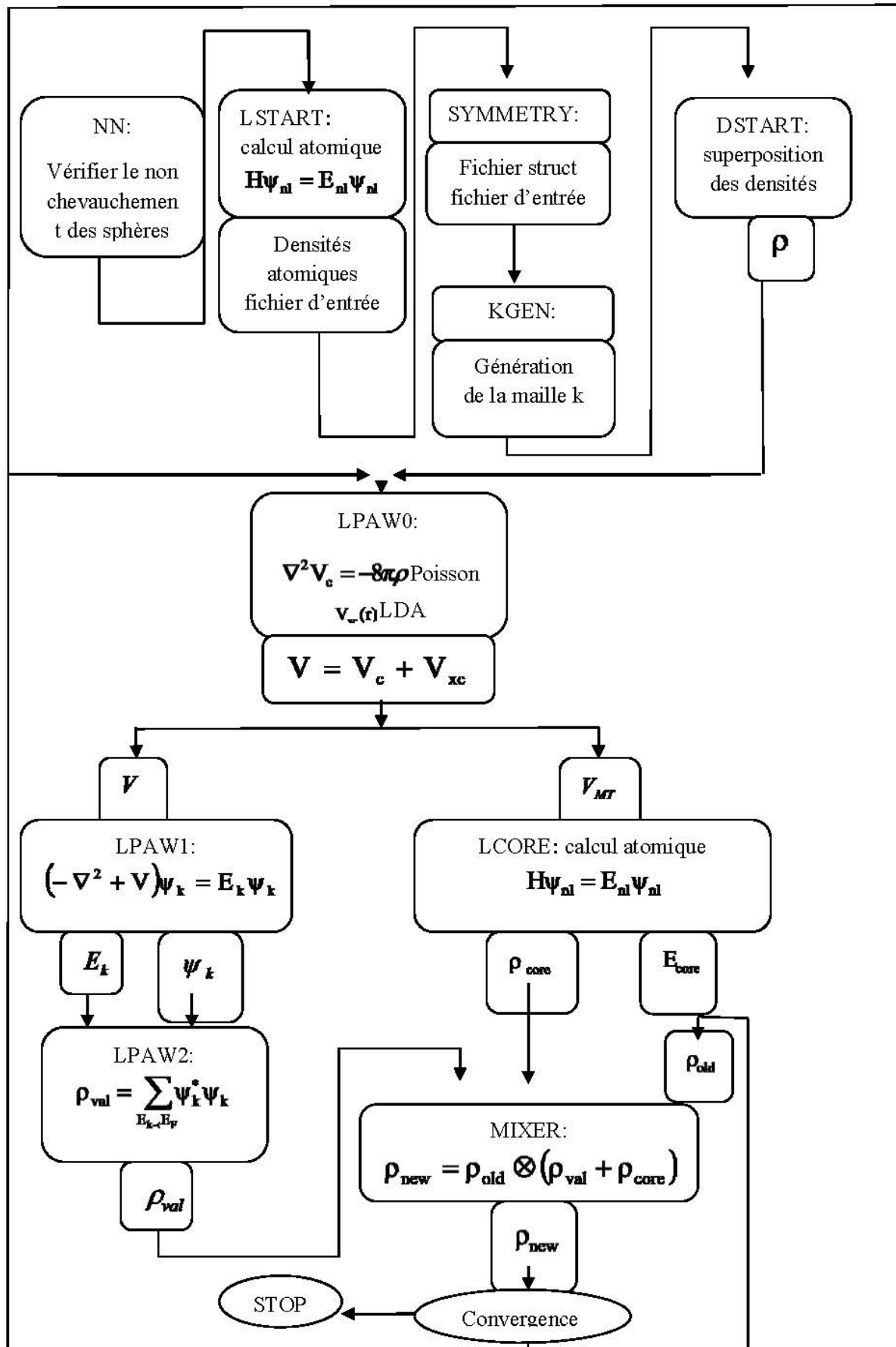


Figure (II-2): Les programmes du calcul auto-cohérent du code WIEN2k.

Référence Bibliographique

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [2] O.K.Anderson, phys, rev, B**12**, 3060 (1975).
- [3] W. Kohn, and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965)
- [4] B.Abdelkader, thèse de doctorat, Univ.Oran, algérie, (2010).
- [5] A. Maizia, mémoire de magister, Univ.Oran, Algérie, (2013).
- [6] S.Ouendadji, thèse de doctorat, Univ. Annaba, Algérie, (2010).
- [7] D. Koelling and B. Harmon, J. Phys. C **10**, 3 107 (1977).
- [8] T. L. Loucks, «The augmented Plane Wave Method» Benjamin, New York (1967).
- [9] R.C. Singleton, IEEE Trans, Audio Electroacoust. AU. 17, (1969).
- [10] F.El haj Hassan, thèse de doctorat, Univ. Metz, France, (2000).
- [11] P.Blaho, K.Schwarz, P.Sorantin, and S.B.Trickey,in Comput.Phys.Commun.**59** 399 (1990).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction:

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques des matériaux BX (X : N, P et As). En utilisant la méthode (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation LDA et GGA.

II.2. Détails de calcul :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [1], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2] implémentée dans le code WIEN2k [3], Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé par l'approximation de la densité locale (LDA) [4] et l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) [5], Les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin jusqu'à $l_{\max}=10$ et en de série de Fourier dans la région interstitielle.

Les composés BN , BP et BAs se cristallisent dans la structure zinc-blende, les configurations électronique des atomes sont montré dans le tableau (III-1).

Tableau (III-1) : les configurations électroniques des atomes B ,N, P et As.

Les configurations Electroniques des atomes	
5B	$1s^2 2s^2 2p^1$
7N	$1s^2 2s^2 2p^3$
${}^{15}P$	$[Ne] 3s^2 3p^3$
${}^{33}As$	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$

Les rayons Muffin-tin sont choisis de telle sorte que les sphères ne chevauchent pas, ils sont : 1.2, 1.5 *bohr* pour B et N respectivement du composé BN et 1.5, 1.8, 2 *bohr* pour B , P et As respectivement des composés BP et BAs .

Pour obtenir de bons résultats, nous avons calculer la variation de L'énergie totale de chaque composé en fonction de nombre de points k (Nkpt), figure (III-1), on a trouvé que la variation de l'énergie est presque négligeable lorsque $Nkpt \geq 47$ dans la zone réduite de Brillouin qui correspond à $(10 \times 10 \times 10)$ dans la zone de brillouins. On a aussi calculer la variation de L'énergie totale de chaque composé en fonction de paramètre $R_{mt} * K_{max}$ (R_{MT} est le plus petit des rayons MT et K_{max} le vecteur d'onde plane qui contrôle la taille des bases), figure (III-2). On trouve que la valeur $R_{mt} * K_{max} = 8$ donne une bonne convergence pour les composés BP, *BAs* et $R_{mt} * K_{max} = 7$ pour BN.

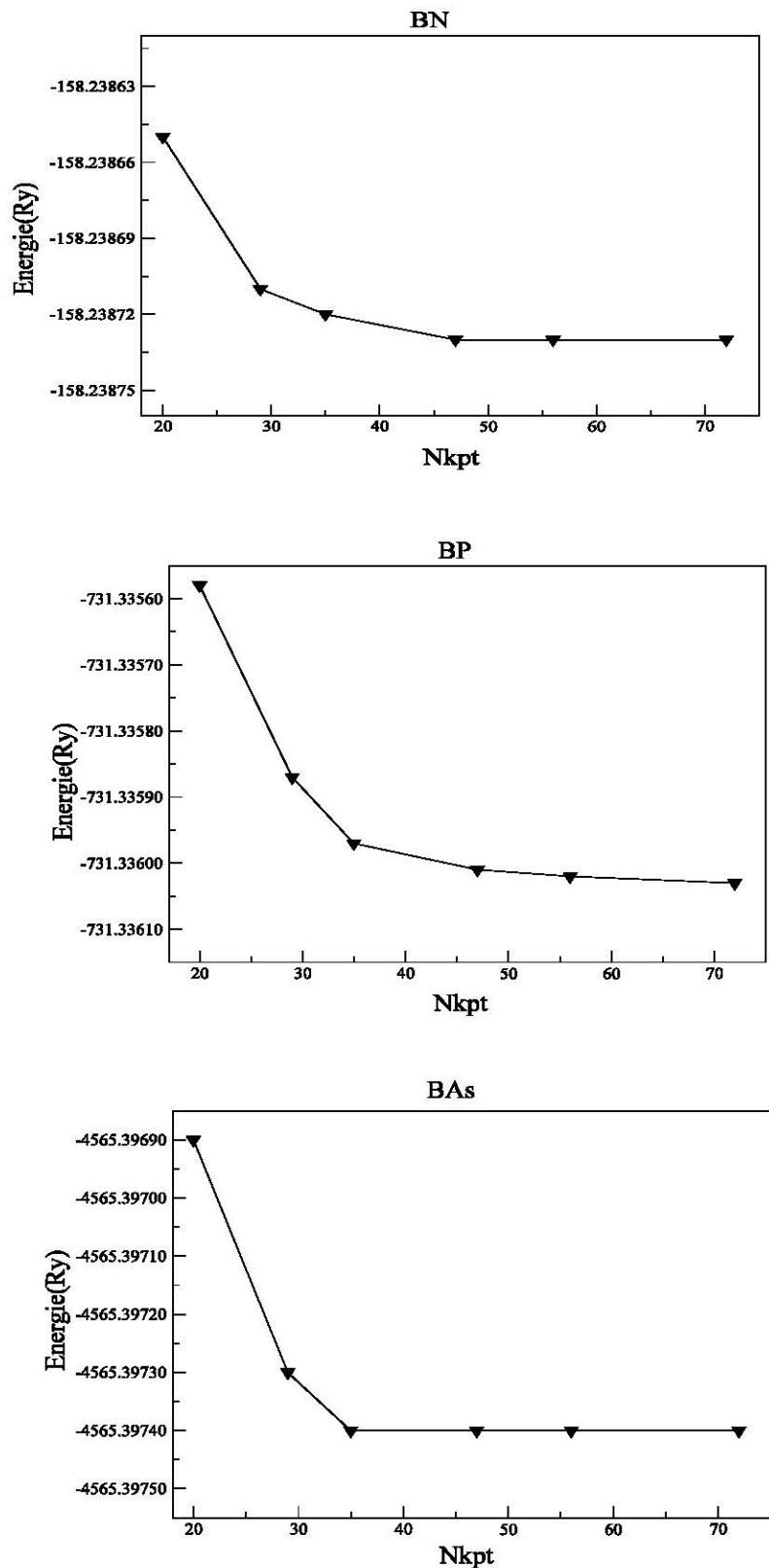


Figure (III-1): la variation de l'énergie totale en fonction de Nkpt pour les matériaux BN , BP et BAs.

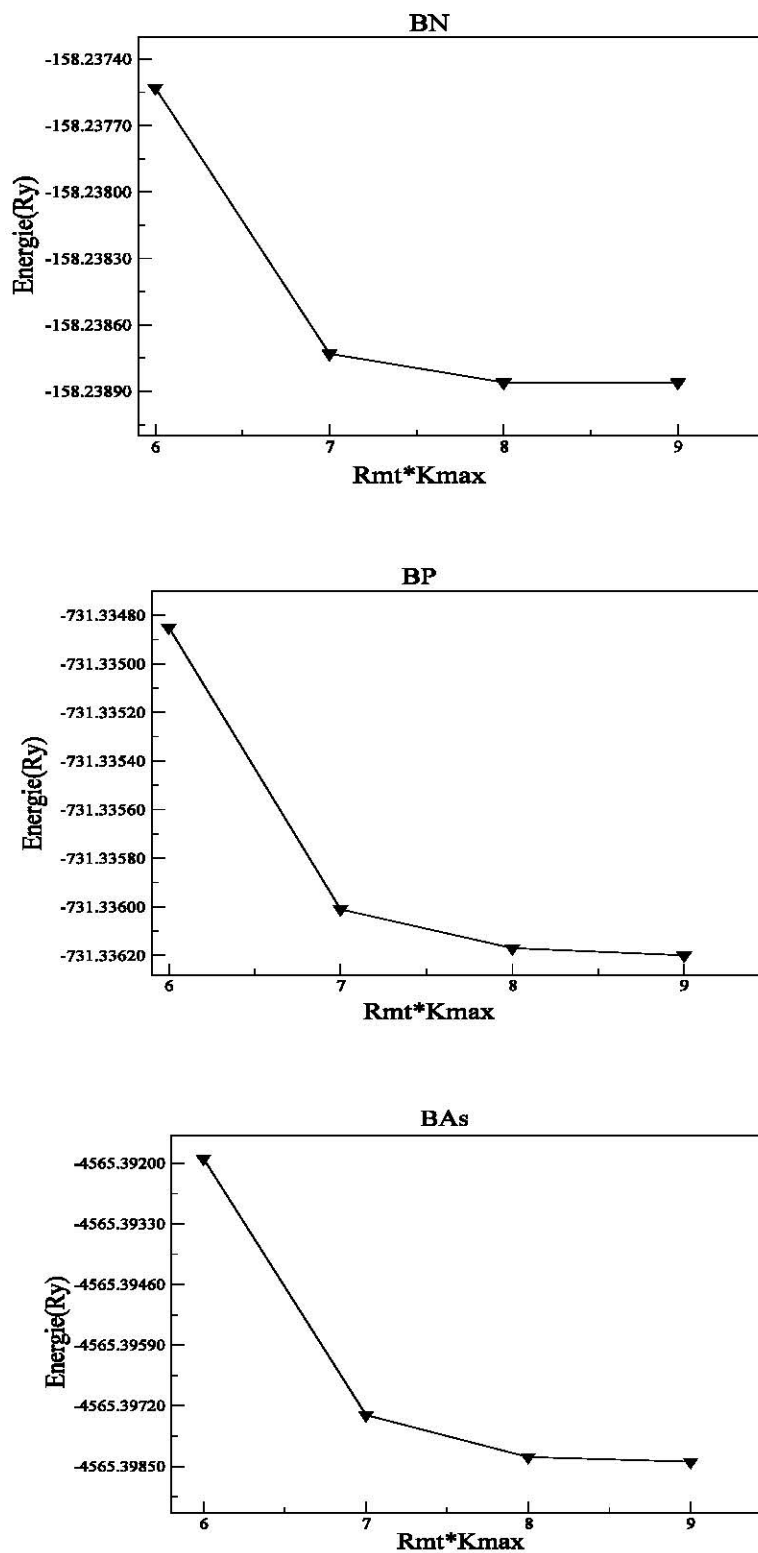


Figure (III-2) : la variation de l'énergie totale en fonction de $R_{mt} \cdot K_{max}$ pour les matériaux BN, BP et BAs.

III.3. Les propriétés structurales des composés BN, BP et BAs:

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique il faut savoir le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' . ces quantités sont obtenus par l'ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnagan [6] :

$$E_T(v) = \frac{Bv}{B'} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{B'} - 1 \right] + \text{cst} \quad (\text{III-1})$$

le module de rigidité donne par la relation suivante :

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

v_0 est le volume d'équilibre.

v la volume donne par la relation suivante :

$$v = v_0 \left(1 + \frac{BP}{B'} \right)^{\frac{1}{B'}} \quad (\text{III-3})$$

B' la dérivé du module de rigidité.

Nous avons étudié la variation de l'énergie totale en fonction de volume pour les composés binaire BN , BP et BAs utilisant l'approximation *LDA* et *GGA* , les résultats sont donnée dans les figures (III-3), (III-4) et (III-5), dans le tableau (III-2) nous résumons nos résultats calculés et les comparés avec ceux obtenus avec d'autres calculs. nous avons comparé nos résultats avec les valeurs expérimentale et avec autres calculs théoriques, on remarque que le parametre de réseau obtenue par *LDA* est sous-estimée de 0.8%, 0.9% et 0.8% par rapport les valeurs expérimentales pour les composés BN , BP et BAs respectivement, à autre façon les résultats par *GGA* est sur estimée de 0.3% , 0.2% et 0.7% par rapport ou résultats expérimentales pour les trois composés BN , BP et BAs respectivement.

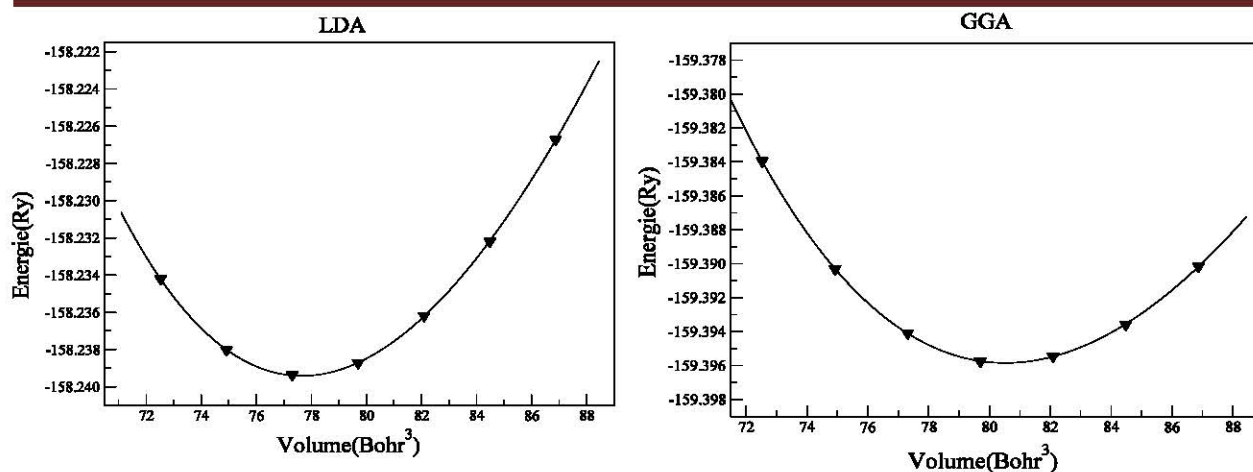


Figure (III-3): la variation de l'énergie totale de composé BN en fonction du volume.

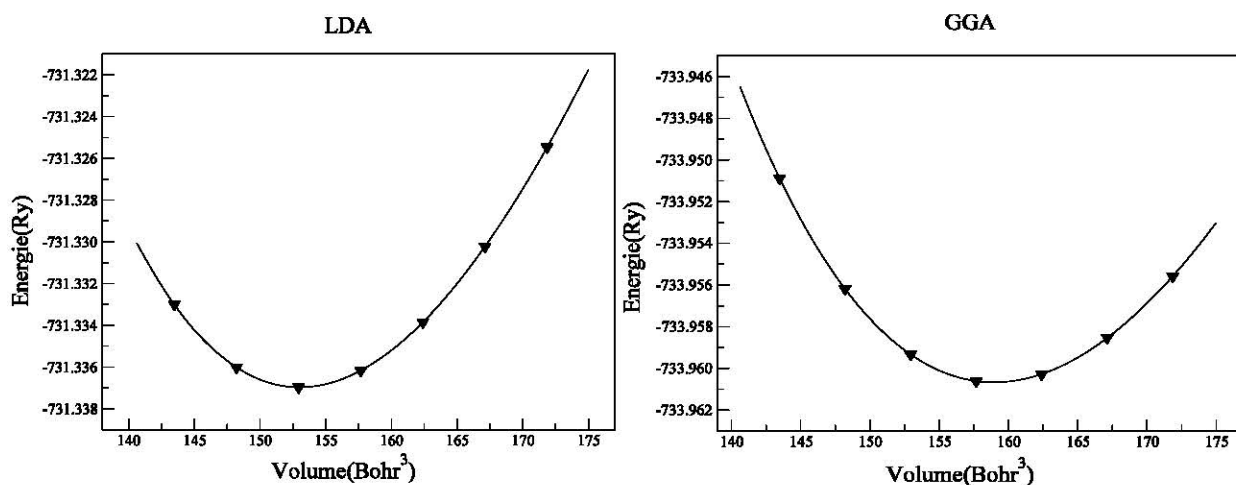


Figure (III-4): la variation de l'énergie totale de composé BP en fonction du volume.

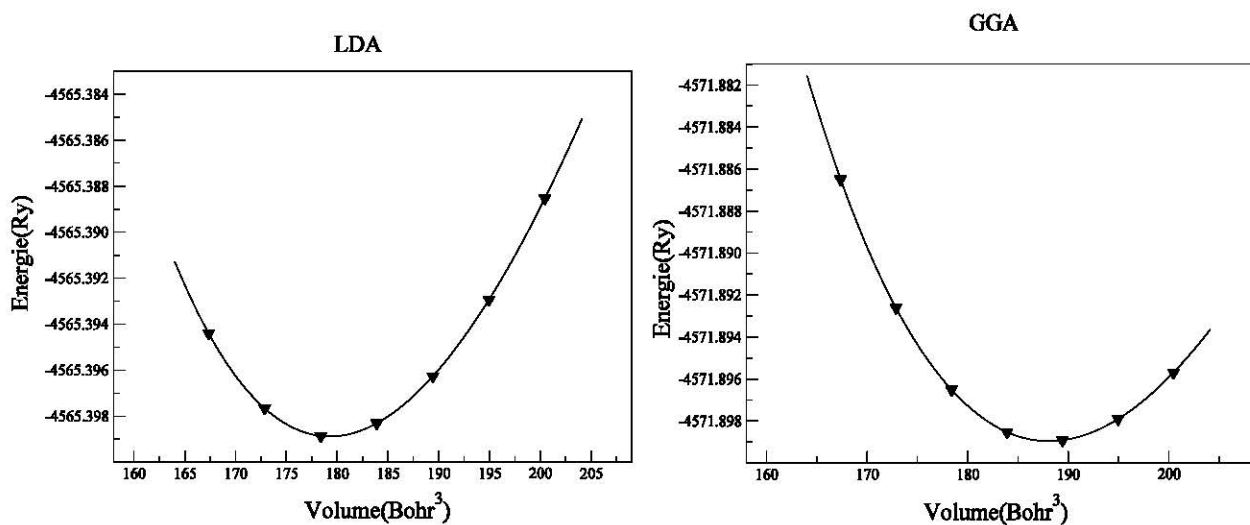


Figure (III-5): la variation de l'énergie totale de composé BA en fonction du volume.

Tableau (III-2) : le paramètre de réseau a_0 et le module compressibilité B et sa dérivée pour les trois composés BN , BP et BAs.

Matériaux		$a_0(A^\circ)$		$B (GPa)$		B'	
<i>BN</i>	Expérimentale	3.615 ^a		400 ^o		4 ^o	
		LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
	Nos calculs	3.584	3.627	404.411	374.202	3.656	3.583
	Autres calculs	3.530 ^a	3.593 ^e	417.44 ^a	376 ^e	3.780 ^a	3.86 ^e
		3.606 ^b	3.623 ^f	367 ^b	368 ^f	3.100 ^b	3.32 ^f
		3.560 ^c	3.649 ^g	353 ^c	366 ^g	3.661 ^d	2.91 ^g
3.584 ^d		3.576 ^h	401.7 ^d	397 ^h		3.61 ^h	
<i>BP</i>	Expérimentale	3.358 ^a		170 ^o		3.51 ^o	
		LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
	Nos calculs	4.493	4.550	175.824	161.820	3.914	3.775
	Autres calculs	4.558 ^b	4.546 ^f	165 ^b	170 ^f	3.320 ^b	3.07 ^f
		4.425 ^a	4.530 ^j	166 ⁱ	152 ^j	3.770 ^a	4.3 ^j
		4.475 ⁱ	4.499 ^e	182.81 ^a	165.8 ^e	3.760 ⁱ	3.774 ^e
		4.51 ^k	172 ⁱ	172 ^k		3.7 ^k	
<i>BAs</i>	Expérimentale	4.777 ^a		173 ^o		3.49 ^o	
		LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
	Nos calculs	4.736	4.812	147.221	131.405	4.222	4.039
	Autres calculs	4.668 ^a	4.784 ^f	145.3 ^a	137 ^f	3.870 ^a	3.49 ^f
		4.777 ^l	4.596 ^m	145 ^l	149.387	4 ^d	3.8 ^e
		4.728 ^d	4.722 ^e	144 ^a	141 ^e		3.12 ⁿ
		4.680 ⁿ		165 ⁿ			
^a référence [8]	^f référence [7]	^k référence [18]					
^b référence [10]	^g référence [13]	^l référence [11]					
^c référence [12]	^h référence [14]	^m référence [19]					
^d référence [15]	ⁱ référence [16]	ⁿ référence [20]					
^e référence [9]	^j référence [17]	^o référence [21]					

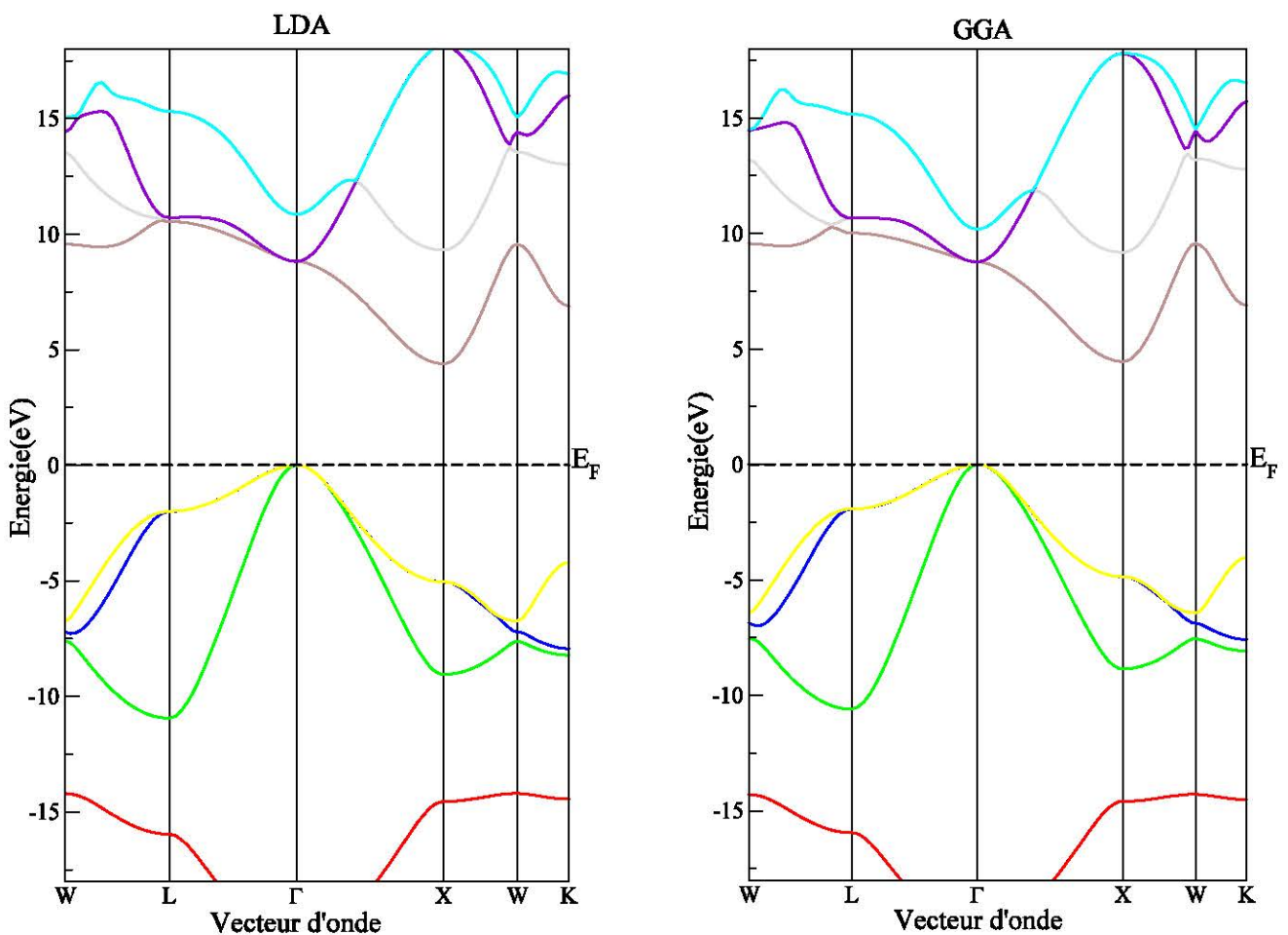
En général, on constate que nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques disponibles.

III.4. Les propriétés électroniques des composés BN, BP et BAs:

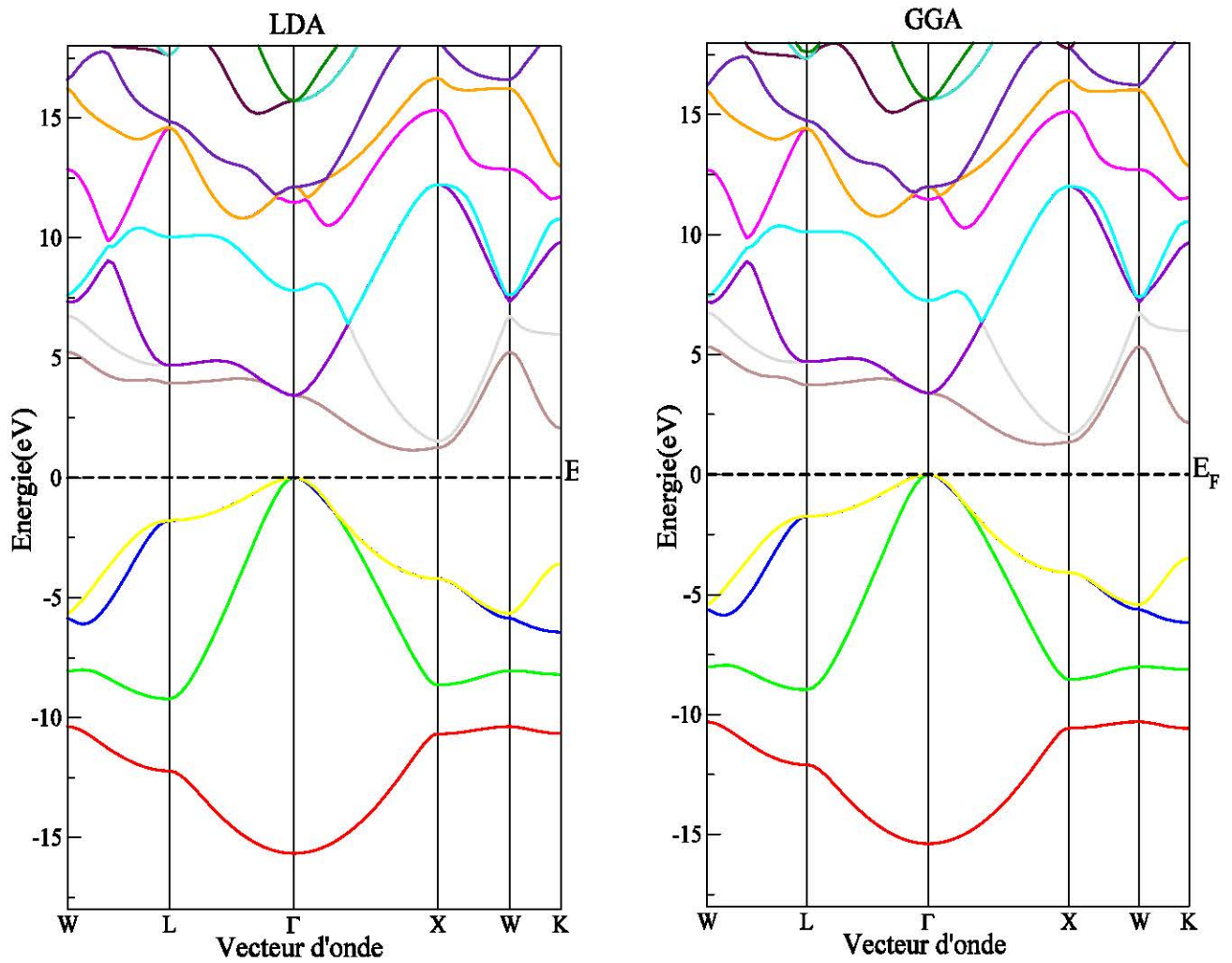
III.4.1. Les structures de bandes:

Les composés BN, BP et BAs appartiennent au groupe III-V qui se cristallisent dans la structure zinc-blende, les calculs des structures de bandes de ces matériaux selon cinq lignes de haute symétrie incluant les points (W, L, Γ, X et K) dans la première zone de Brillouin ont été effectués en utilisant le paramètre de réseau d'équilibre.

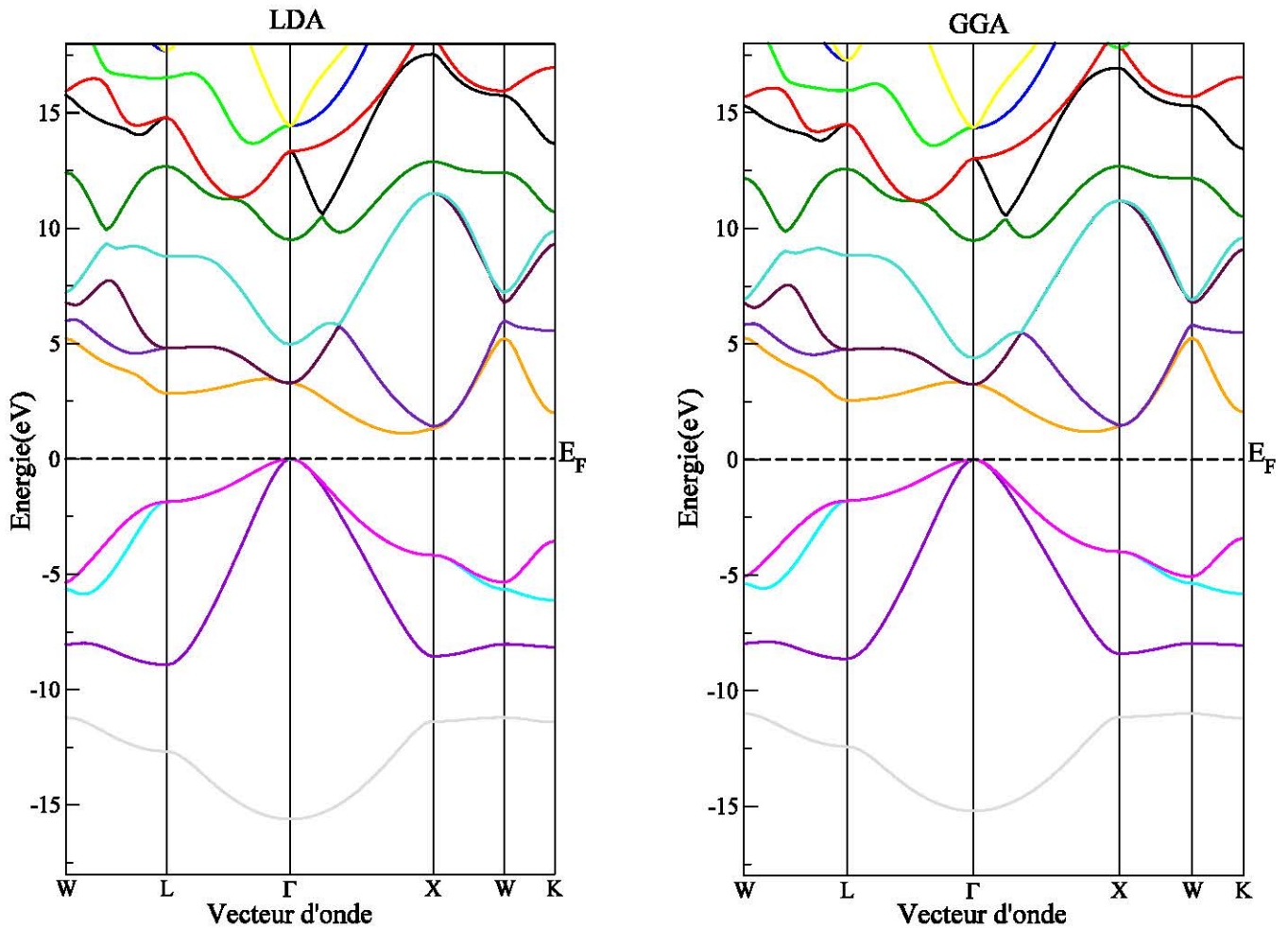
Les figures (III-6), (III-7) et (III-8) représentent les structures de bandes électroniques par les deux approximations LDA et GGA, pour les composés BN, BP et BAs respectivement :



Figures (III-6) : structure de bande de composé BN



Figures (III-7) : structure de bande de composé BP .



Figures (III-8) : structure de bande de composé *BAs*.

A partir des figures au-dessus nous remarquons que la structure de bandes des composés BN, BP et BAs possèdent un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$, le maximum de la bande de valence se situe au point Γ et le minimum de la bande de conduction se situe au point X. Les résultats obtenus des largeurs des bandes interdites E_g pour les trois composés sont donnés dans le tableau (III-3) et sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement et théoriquement.

Tableau (III-3) : Largeur de la bande interdite calculée BN, BP et BAs.

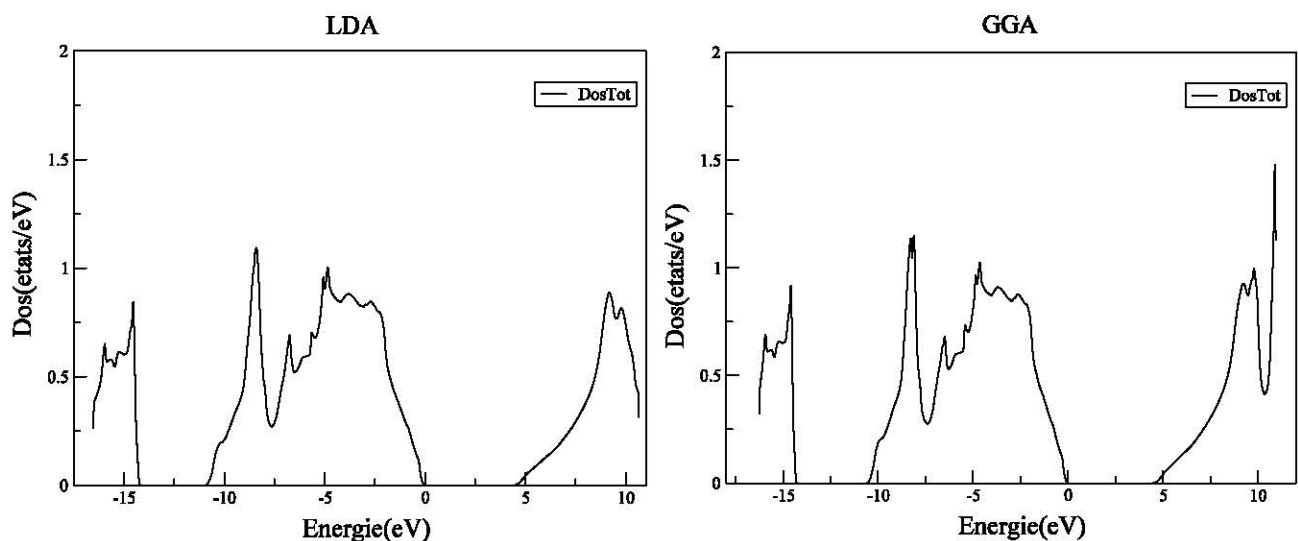
matériau	La bande interdite E_g (eV)				
	LDA		GGA		Expérimentale
BN	Nos calculs	4.385	Nos calculs	4.456	
	Autres calculs	4.2 ^a	Autres calculs	4.45 ^d	
BP	Nos calculs	1.154	Nos calculs	1.256	2 ^g
	Autres calculs	1.2 ^b	Autres calculs	1.302 ^e	
BAs	Nos calculs	1.108	Nos calculs	1.199	0.67 ^h
	Autres calculs	1,25 ^c	Autres calculs	1.23 ^d	

^a référence[11]^b référence[10]^c référence[24]^d Référence[7]^e référence [13]^f référence[22]^g référence[23]^h référence[25]

III.4.2. La densité d'états totale et partielle de chaque matériau :

❖ Pour le composé BN:

La densité d'états totale (Dos) et partielle de l'élément l'équilibre sont montrées la figure III-9 et III-10 par les deux approximations LDA et GGA:

**Figure (III-9) :** la densité d'états totale de BN par LDA et GGA.

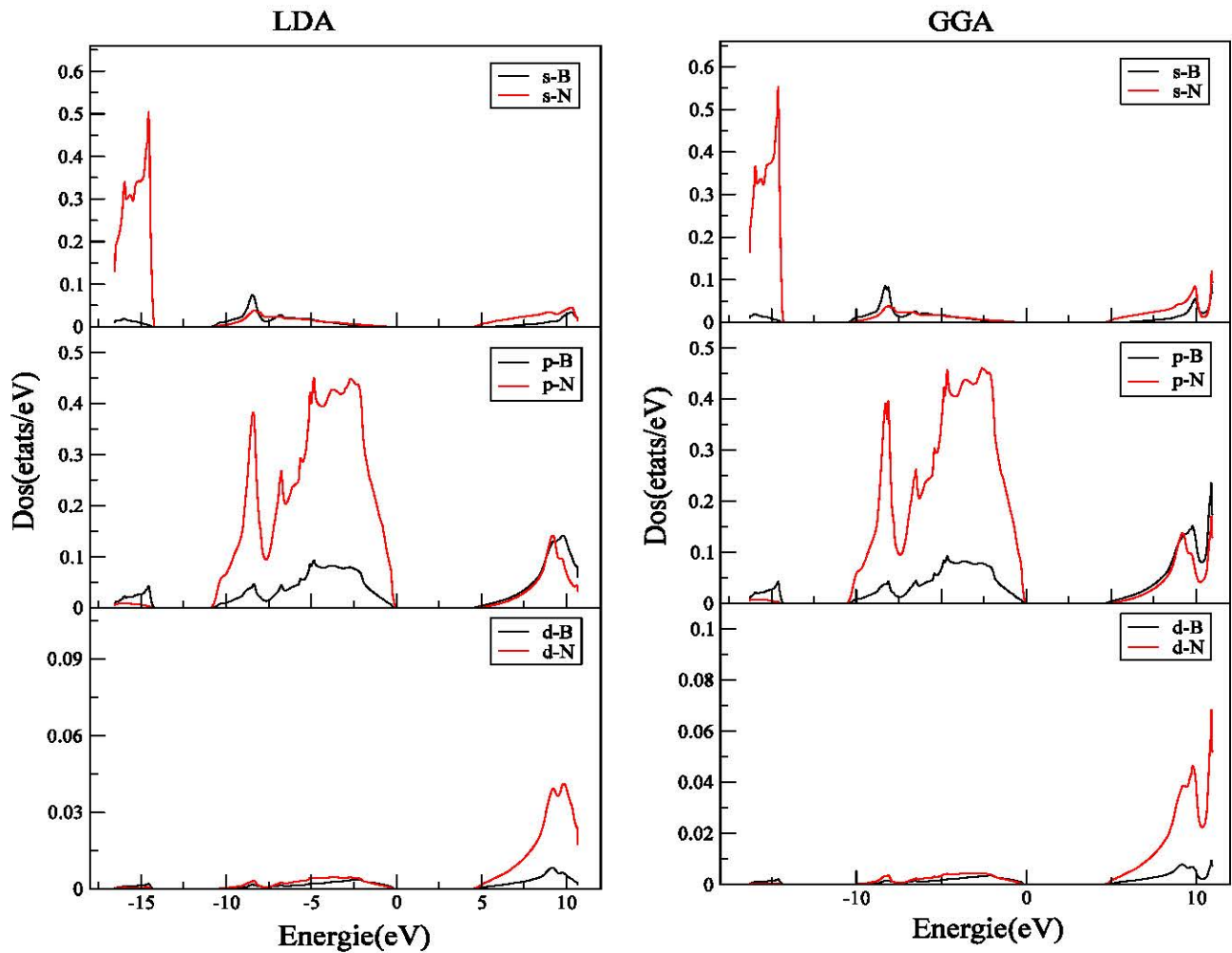


Figure (III-10) : la densité d'états partielle de BN par LDA et GGA.

A partir des figures ci-dessus nous pouvons distinguer à partir de l'origine des énergies E_F , deux régions de valence.

- La première région de valence (la partie basses des bandes de valence) est dérivée des états s d'atome (N) et une faible contribution des p de même atome.
- La deuxième région de valence correspond aux états p de l'azote (N) avec une faible contribution des états p et s de l'atome de bore.
- La troisième région au-dessus de correspond aux états p des atomes (B) et (N)

❖ Pour le composé BP :

Dans les figures au-dessous sont représentées la densité d'états totale (Dos) et partielle de l'élément l'équilibre sont montrées la figure (III-11) et (III-12) par les deux approximations LDA et GGA:

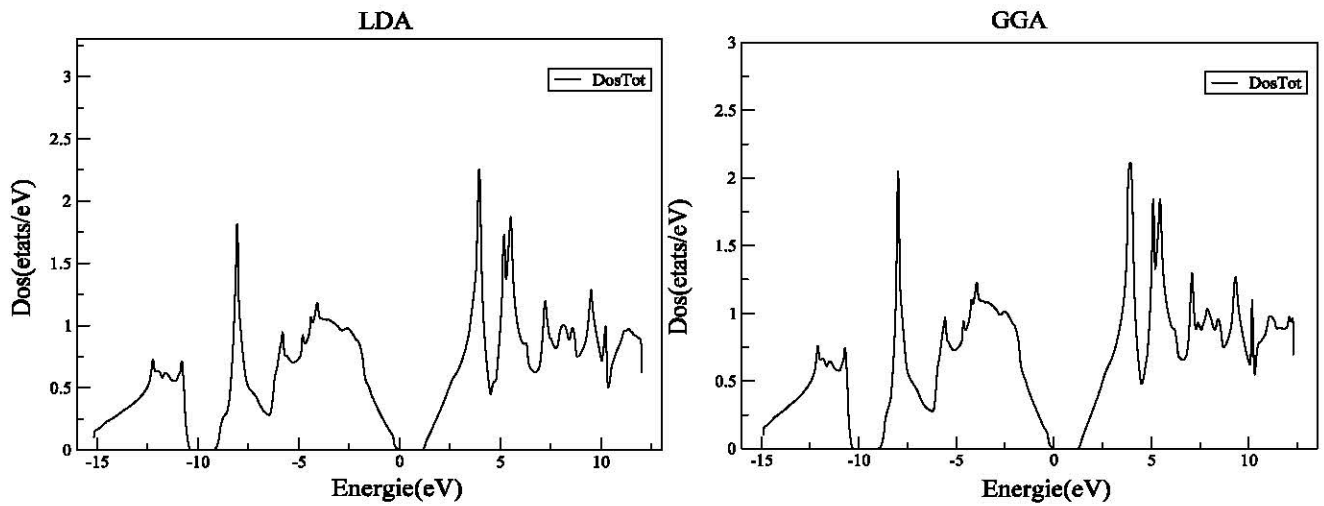


figure (III-11) : la densité d'états totale de BP par LDA et GGA.

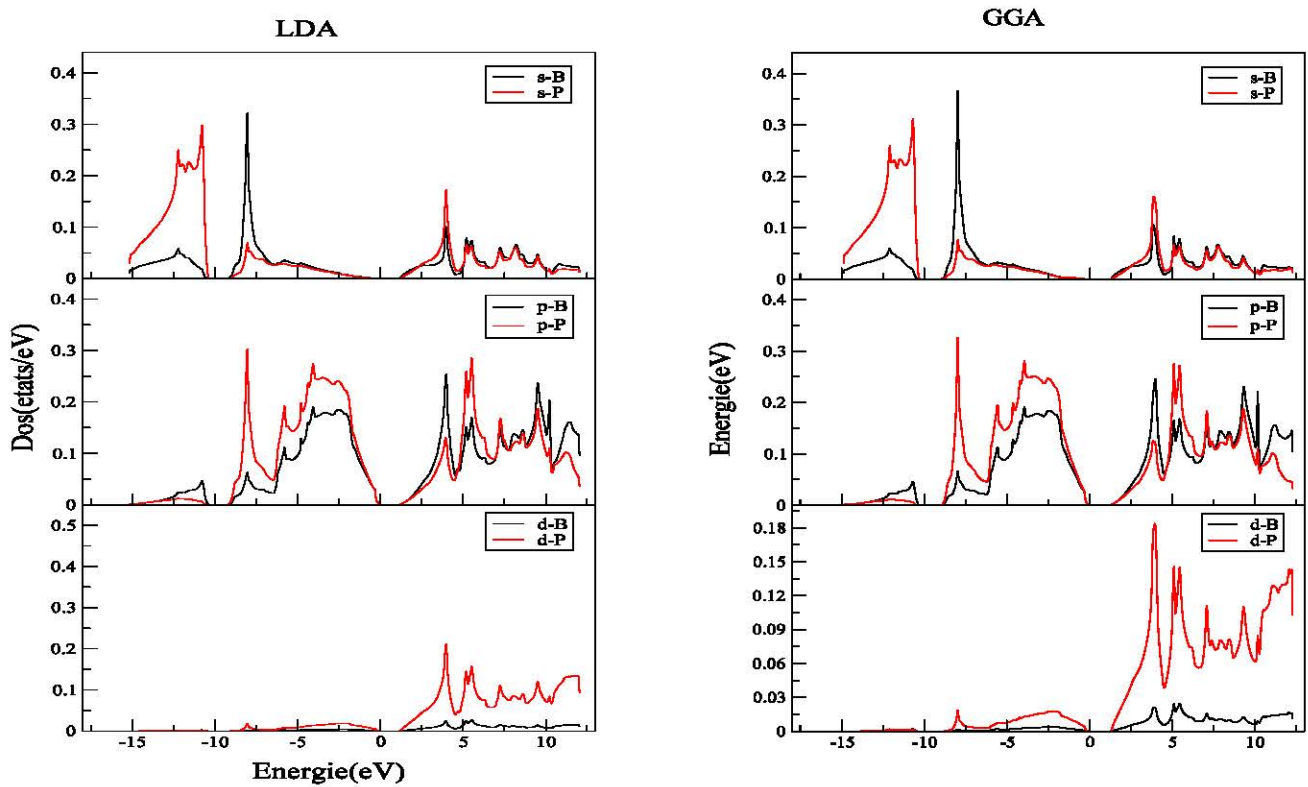


figure (III-12) : la densité d'états totale de BP par LDA et GGA.

D'après la densité d'états totale et partielle du composé BP, figure (III-11) et figure (III-12) nous pouvons remarque que :

- La première région de valence au voisinage de -15 eV correspond aux états électroniques s et p de (P) avec une faible participation des états électroniques s et p de (B).
- La deuxième région de valence au voisinage de -9 eV est formée principalement des états électroniques p de Phosphore (P) et une contribution des états s et p de l'atome de Bore.
- La dernière région de conduction, correspond aux états s et p des atomes (B) et (P).

❖ **Pour le composé BAs :**

La densité d'états totale (Dos) et partielle de l'élément l'équilibre sont montrées la figure (III-13) et (III-14) par les deux approximations LDA et GGA:

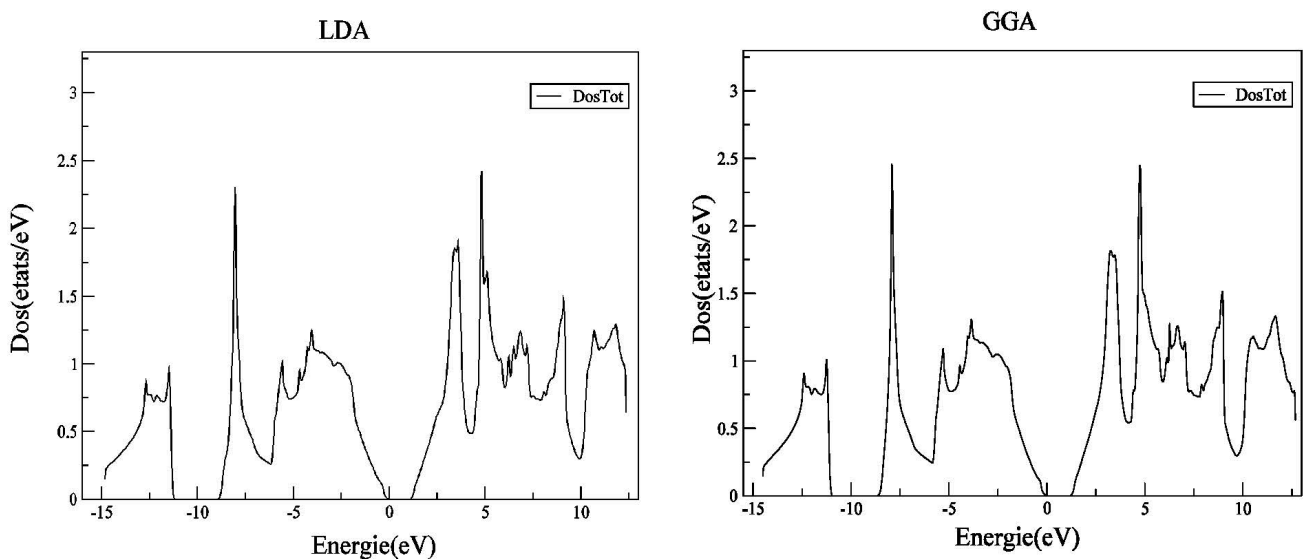


Figure III-13 : la densité d'états totale de BAs par LDA et GGA.

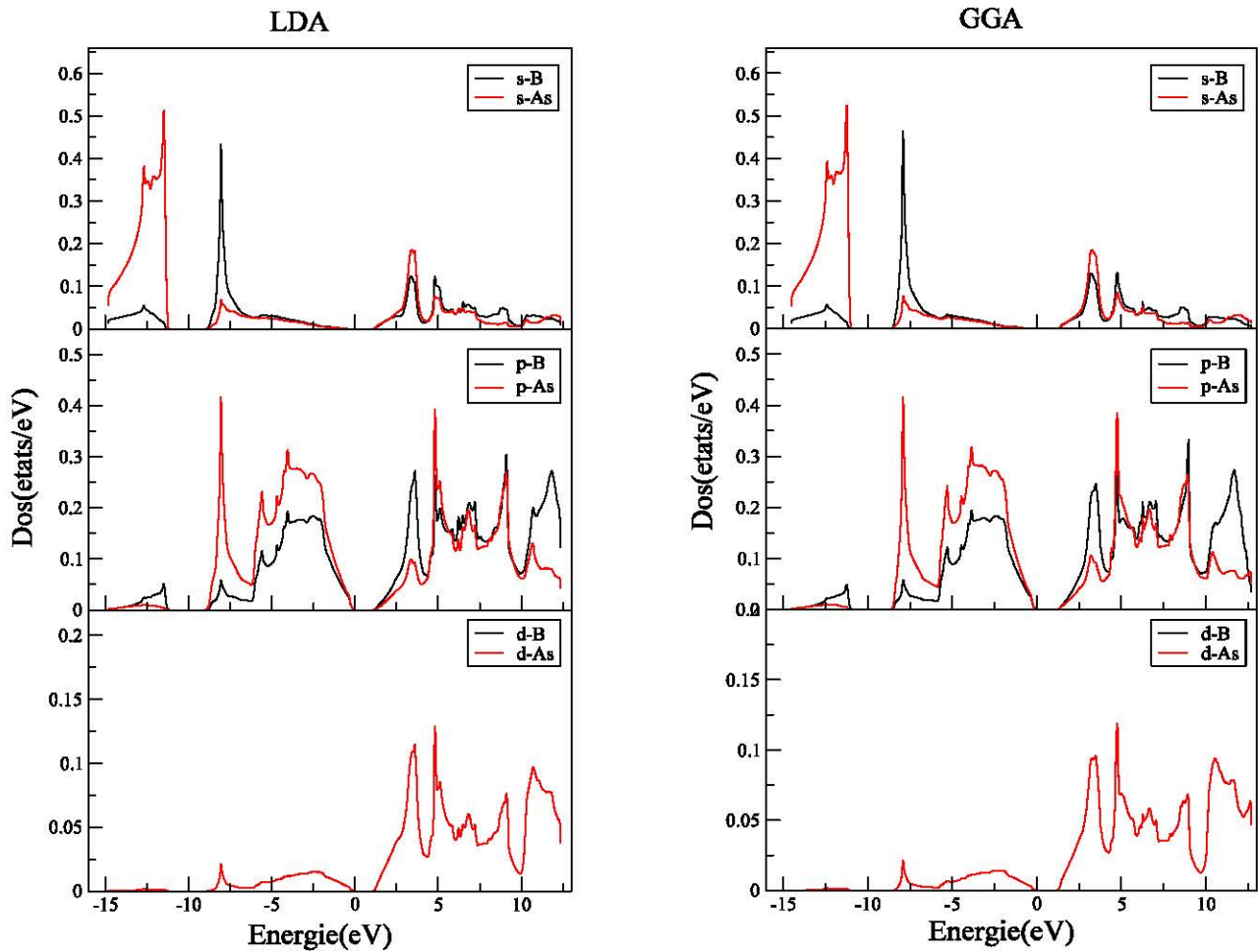


Figure III-14 : la densité d'états partielle de BAAs par LDA et GGA.

A partir des figures ci-dessus nous pouvons distinguer à partir de l'origine des énergies E_F , deux régions de valence.

- La première région de valence est dérivée des états s d'atome (As), avec une faible contribution de s et p de l'atome bore.
- La deuxième région de valence correspond aux états p d'atome (As) avec une faible contribution des états p et s de l'atome de bore (B).
- La troisième région de conduction, correspond aux états s et p des atomes (B) et (As) et une faible participation des états d de (As).

Référence Bibliographique

- [1] D. Singh, Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, London, (1994).
- [2] D. S. Sholl, and J. Steckel : Density functional theory, (John Wiley, 2009).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey Comput. Phys. Commun. **59**, 399 (1990)
- [4] J.R. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1996).
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [6] F. D. Murnaghan, proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A, **30**, 5390 (1944).
- [7] F. El haj hassan, thèse de doctorat, Univ. Metz, France (2000).
- [8] K. Bencherif, A. Yakoubi and H. Mebtouche, Acta Phys. Pol. A, **131**, 209 (2017).
- [9] S. Daoud, these de doctorat, Univ. Sétif, Algérie, (2013).
- [10] R. M. Wentzcovitch, K. J. Chang, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **34**, 1071 (1986).
- [11] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui and H. Aourag, J. Phys. Condens. Matter **10**, 7995 (1998).
- [12] N. E. Christensen, I. Gorczyca, Phys. Rev. B **50**, 4397 (1994).
- [13] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, and J. T. Devreese, Phys. Stat. Sol. (b) **146**, 573 (1988).
- [14] V. A. Pesin, Sverktverd Mater. **6**, 5 (1980).
- [15] M. B. Kanoun, A. E. Merad, G. Merad, J. Cibert and H. Aourag, Solide-state Electronics **48**, 1601 (2004).
- [16] B. Bouhafs, H. Aouarg, M. Ferhal and M. Certier, J. Phys. Condens. Matter **11** 5781 (1999).
- [17] Hui Xia, Qing Xia and A. L. Ruoff, J. Appl. Phys. **74**, 1660 (1993).
- [18] W. R. L. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev. B. **43**, 7070 (1991).
- [19] R. E. Loebner, and R. C. Lucas, phys. Rev. Lett. **12**, 58 (1964).
- [20] P. R. Hernandez, M. J. Herrera-Cabrera and A. Munozm, J. Qua. Chem. **91**, 191 (2003).
- [21] S. Adachi, Proprieties of semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, Ed. John Wiley & Sons, (2009).
- [22] H. J. Meskimin, and P. L. Andreatch, J. Appl. Phys. **43**, 2944 (1972).
- [23] B. Paulus, P. Fulde, and H. Stoll, Phys. Rev. B **54**, 2556 (1996).
- [24] M. P. Surh, S. G. Louie and M. L. Cohen Phys. Rev. B **43**, 9126 (1991).
- [25] T.L. Chu, A.E. Hyslop, J. Electrochem. Soc. **121**, 412 (1974).

Conclusion générale

Le but principal de ce travail est l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés binaires à base de Bore BN, BP et BAs qui se cristallisent dans la structure Zinc-blende.

Le calcul a été réalisé par la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de le code wien2k, en utilisant les deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Le paramètre de réseau, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée des composés binaires sont calculés et comparés avec les résultats expérimentaux et ceux obtenus par d'autres calculs.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et d'autres valeurs théoriques disponibles

Les structures de bande ainsi que les densités d'états totales et partielles calculées indiquent qu'à l'équilibre les composés BN, BP et BAs possèdent un gap indirect au point X.