

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA  
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : Sciences

Département : Physique

Domaine : Science de la matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique de la Matière Condensée :

Physique des Surfaces, Interfaces et

Couches Minces.

**Mémoire**

**Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master**

**Thème:**

**Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs de type IV-IV.**

**Présenté par :** *SELLAMI Imene*

**Encadrant :** *KADRI Med Tahar* MC-A *Université Badji Mokhtar-Annaba*

**Jury de Soutenance :**

DRABLIA Samia	MC-A	U. Annaba	Présidente
KADRI Med Tahar	MC-A	U. Annaba	Encadrant
LAMOUDI Noura	MC-A	U. Annaba	Examinatrice

**Année Universitaire : 2022/2023**

## Remerciements

Tous d'abord, je tiens à remercies « ALLAH » tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce travail.

Je tiens en premier lieu à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur Pr : KADRI Mohamed Tahar pour sa disponibilité, sa précieuse collaboration, son attention, sa générosité scientifique et pour ses conseils très importants durant toute la période de cette recherche, et je suis très honorée que Dr DRABLIA samia d'avoir accepté de présider cette soutenance, sans oublier d'éprouver toute ma gratitude à Dr LAMOUDI Noura qui fait partie du jury.

Les mêmes expressions de reconnaissance vont également au président et aux membres jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie sincèrement tous les professeurs de physique pour les informations riches et pertinentes qu'ils nous ont donné tout au long de notre carrière universitaire et pour ses grands efforts afin d'instaurer un climat d'étude dynamique, sympathique et chaleureux.

Toute personne qui a participé de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail, merci.

Je remercie mes collègues et mes amis pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble.

## Dédicace

Je dédie ce mémoire qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de mes chers parents qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui. Qui dieux vous protège et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.

Je dédie aussi ce travail à ...

Mes frères : Djihad, Salah el dine, haithem.

Mes chers amis : chaima, nesrine, ghozlan, chaima

Tous mes amis et collègues.

Toute ma famille.

Tous ceux que j'aime.



## Sommaire

Introduction générale .....	1
Références de l'introduction .....	3
Chapitre I : Présentation des matériaux étudiés	
I-1 Introduction.....	5
I-2 Les semi-conducteur IV-IV.....	6
I-3 Définition des matériaux.....	6
I-4 Structure cristalline.....	9
I-4-1 Structure Zinc-Blende.....	9
I-4-2 Structure Rock-Salt : Chlorure de sodium (NaCl).....	11
I-5 Première zone de Brillouin.....	12
Références de chapitre I .....	15
Chapitre II : Notions théorique	
II-1 Introduction.....	16
II-2 L'équation de Schrödinger.....	16
II-3 Approximation de Bon Oppenheimer.....	19
II-4 Approximation de Hartree et Hartree Fock.....	19
II-4-1 Approximation de Hartree.....	20
II-4-2 Approximation de Hartree-Fock.....	21
II-5 Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT).....	22
II-5-1 Théorie de Hohenberg-Kohn.....	22
II-5-1-1 Première théorie.....	22
II-5-1-2 Deuxième théorie.....	23
II-5-2 Approche de Kohn-Sham.....	24
II-5-3 Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	26
II-5-3-1 Approximation de la densité locale (LDA).....	26
II-5-3-2 Approximation du Gradient Généralise (GGA) .....	27
II-5-3-2-1 Approximation GGA-PBE.....	27
II-5-3-3 Approche correctif : potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	28

Références de chapitre II.....	29
Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	
III-1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisés (FP-LAPW)...	31
III-1-1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	31
III-1-2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW).....	33
III-1-3 La méthode (APW-LO) .....	34
III-1-4 Principe de la méthode (FP-LAPW) .....	35
III-2 Code de calcul.....	36
Références de chapitre III.....	39
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV-1 Introduction.....	40
IV-2 Teste de convergence.....	41
IV-3 Détails de calcul.....	43
IV-4 Propriétés structurales.....	44
IV-5 Propriétés électronique.....	49
IV-5-1 Structure de bandes.....	49
IV-5-2 Densité d'états (DOS).....	54
IV-5-3 Densité de charge.....	58
Références de chapitre IV.....	63
Conclusion générale et perspectives .....	65

## Listes de figures

<b>Figure I-1</b> Représentation Schismatique de la structure Zinc Blende.	10
<b>Figure I-2</b> Structure cristalline du chlorure de sodium NaCl.	11
<b>Figure I-3</b> Première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points et les lignes de haute symétrie.	13
<b>Figure II-1</b> Schéma itératif de la procédure auto-cohérente densité à résoudre les équation de Kohn-Sham.	25
<b>Figure III-1</b> Répartition des cellules atomiques unitaires en sphère Muffin-Tin $s$ de rayon $R_{mt}(I)$ en une région interstitielle ( $II$ ).	32
<b>Figure III-2</b> Le $C - SHELL SCRIPT$ du code Wien2k.	38
<b>Figure IV-1</b> Variation de l'énergie totale en fonction des $K$ points $a$ ( $SiC$ ), $b$ ( $SnC$ ) et $C$ ( $GeC$ ), variation de l'énergie totale en fonction $RMT * KMAX$ pour $d$ ( $SiC$ ), $e$ ( $SnC$ ) et $f$ ( $GeC$ ).	42
<b>Figure IV-2</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $SiC$ , $GeC$ , et $SnC$ dans la structure Zinc Blende.	47
<b>Figure IV-3</b> Le module de compressibilité en fonction des composés binaires : $SiC$ , $GeC$ , et $SnC$ , en utilisant les deux approximation : GGA, LDA.	48
<b>Figure IV-4 (a)</b> La structure de bandes du composés binaire : $SiC$ le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, avec l'approximation GGA.	49
<b>Figure IV-4 (b)</b> La structure de bandes du composés binaire : $GeC$ le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, avec l'approximation GGA.	50
<b>Figure IV-4 (c)</b> La structure de bandes du composés binaire : $SnC$ le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, avec l'approximation GGA.	50
<b>Figure IV-5</b> Densité d'états totales ( $TDOS$ ) et partielle ( $PDOS$ ) du composés $SiC$ en utilisant l'approximation GGA.	55
<b>Figure IV-6</b> Densité d'états totales ( $TDOS$ ) et partielle ( $PDOS$ ) du composés $GeC$ en utilisant l'approximation GGA.	56
<b>Figure IV-7</b> Densité d'états totales ( $TDOS$ ) et partielle ( $PDOS$ ) du composés $SnC$ en utilisant l'approximation GGA.	57
<b>Figure IV-8</b> La densité de charge de valence selon le plan (111) des composés : $SiC$ , $GeC$ , et $SnC$ .	60
<b>Figure IV-9</b> Le profil de la densité de charge des composés $SiC$ , $GeC$ , et $SnC$ ainsi que le profil des lignes des liaisons $Si - Si$ , $Ge - Ge$ et $Sn - Sn$ .	61

### Liste des tableaux

<b>Tableau I-1</b> Les éléments formant les composés binaires.	6
<b>Tableau I-2</b> Quelques composés possédant la structure Zinc Blende.	10
<b>Tableau I-3</b> Quelques composés possédant la structure du NaCl.	12
<b>Tableau IV-1</b> paramètres utilisés dans nos calculs.	44
<b>Tableau IV-2</b> Paramètre du réseau $a$ en (Å), le module de compressibilité $B$ en (Mbar) et sa dérivé $B'$ pour les composés SiC, GeC et SnC comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux..	46
<b>Tableau IV-3</b> Valeurs théoriques des différents gaps d'énergie en (eV), ainsi que la largeur de bande de valence (LBV) pour les composés SiC, GeC, SnC.	52
<b>Tableau IV-4</b> : Paramètres atomiques et électronégativité de : C, Si, Ge, et Sn, ainsi que le facteur d'ionicté des composés : SiC, GeC, et SnC.	59

Ces dernières années, les composés IV-IV tels que le SiC, le SiGe, le GeC, le SnC et le GeSn ont suscité un vif intérêt scientifique et technologique en raison de leurs propriétés remarquables. Dotés d'une excellente stabilité chimique, d'une large bande interdite, d'une grande dureté, d'une grande rigidité, d'un point de fusion élevé et d'une conductivité thermique élevée, ils sont considérés comme des matériaux prometteurs pour les dispositifs électroniques et optiques. Il est donc primordial d'étudier leurs propriétés fondamentales, telles que les constantes de réseau, le module de compressibilité, la dérivée d'énergie, la stabilité structurale, la structure électronique, les constantes élastiques  $C_{ij}$ , le module de Young, le coefficient de Poisson et le facteur d'anisotropie de Zener.

Récemment, plusieurs études théoriques sur le SiSn ont été réalisées en utilisant l'approximation de la densité locale dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode des pseudopotentiels (Amrane et al. 1995 [1], Zaoui et al. 1996 [2], Corkill & Cohen 1993 [3], Hatchard & Dahn, 2004 [4], Jensen et al. 2011 [5]). Des travaux similaires ont également été menés sur le GeC, le SnC et le GeSn (Benzair et al. 2001 [6], Rûcker & Methfessel 1995 [7], Sankey et al. 1993 [8], Pandey et al. [9, 10], Khenata et al. 2003 [11], Sahnoun et al. 2005 [12], Okoye 2004 [13]). Parallèlement, des études expérimentales ont été consacrées à ces composés (Soref 1991 [14], Krishnamurthy 1995 [15], Hôchst et al. 1989 [16]). Cependant, les études théoriques sur les propriétés électroniques et structurales de ces matériaux restent relativement limitées par rapport au SiC et au SiGe. Les résultats de ces études indiquent que le GeC, tout comme le SiC, est un semi-conducteur à large bande interdite avec une bande interdite indirecte, tandis que le SnC et le GeSn sont des semi-conducteurs à bande interdite étroite. De plus, le GeC et le SnC se révèlent instables et ont tendance à se décomposer en leurs constituants séparés sous forme volumique.

L'émergence des alliages SiGe, SiSn et GeSn en tant que matériaux importants dans le développement de dispositifs à hétérostructures contraintes a suscité un intérêt croissant pour la compréhension et l'exploitation de leurs propriétés physiques (Paul et al. 2004 [17], Zhang et al. 2012 [18]). Les hétérostructures

permettent l'ingénierie de la structure de bande et de contrainte, ouvrant ainsi de nouvelles voies pour améliorer les performances des dispositifs microélectroniques classiques et explorer de nouveaux concepts. Ces nouveaux matériaux présentent un éventail de propriétés remarquables

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques des composés binaires à base de carbone XC (X=Si, Sn, et Ge), en raison de la grande diversité de leurs propriétés physiques. Le mémoire est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à la présentation des matériaux étudiés en faisant apparaître leurs structures cristallographiques et leurs configurations électroniques.

Le deuxième chapitre contient les notions de base de la théorie des bandes et le calcul de la structure électronique en présentant principalement la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory (DFT)*).

Le troisième chapitre comporte la description détaillée de la méthode FP-LAPW+lo avec la présentation de l'algorithme du code Wien2K et la fonction de chacun de ses sous programmes.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats et leurs interprétations en les confrontant avec les études théoriques et expérimentaux antérieures.

Nous terminerons le mémoire par une conclusion générale où on résume les résultats essentiels obtenus dans cette étude avec certaines perspectives qui peuvent être une suite à cette investigation.

## Références

- [1] Amrane, Na. Abderrahmane, S. Ait & Aourag, H., "Band structure calculation of GeSn and SiSn" *Infrared Phys. Technol.* 36 (1995) 843-848.
- [2] Zaoui, A., Ferhat, M., Certier, M., Khelifa, B. & Aourag, H., "Optical properties of SiSn and GeSn" *Infrared Phys. Technol.* 37 (1996) 483-488.
- [3] Corkill, J. L. & M. L. Cohen, " Band gaps in some group-IV materials: A theoretical analysis", *Phys. Rev. B* 47 (1993) 10304-10309.
- [4] Hatchard, T.D. & Dahn, J.R., "Study of the Electrochemical Performance of Sputtered  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  Films", *J. Electrochem. Soc.* 2004 151(10): A1628-A1635
- [5] Rasmus V S Jensen, Thomas G Pedersen & Arne N Larsen, "Quasiparticle electronic and optical properties of the Si–Sn system", *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011) 345501- 345502
- [6] Benzair, A., Bouhafs, B., Khelifa, B., Mathieu, C. & Aourag, H, "The ground state and the bonding properties of the hypothetical cubic zinc-blende like GeC and SnC Compounds" *Phys. Lett. A*, 282(4-5) (2001) 299-308.
- [7] Rûcker, H. & Methfessel, M., "Anharmonic Keating model for group-IV semiconductors with application to the lattice dynamics in alloys of Si, Ge, and C", *Phys. Rev. B* 52 (1995) 11059–11072
- [8] Sankey, O. F., Demkov, A. A., Petuskey, W. T. & McMillan, P. F., "Energetics and electronic structure of the hypothetical cubic zincblende form of GeC Modelling". *Simul. Mater. Sci. Eng.* 1 (1993) 741- 755
- [9] Pandey, R.; Rérat, M., Darrigan, C. & Causà, M., "A theoretical study of stability, electronic, and optical properties of GeC and SnC", *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 6462- 6466

- [10] Pandey, R.; Rérat, M.; Causa, M, "First-principles study of stability, band structure, and optical properties of the ordered Ge<sub>0.50</sub>Sn<sub>0.50</sub> alloy", J. Appl. Phys. 75 (1999) 4127-4129
- [11] Khenata, R., Baltache, H., Sahnoun, M., Driz, M., Rérat, M. & Abbar, B. "Full potential linearized augmented plane wave calculations of structural and electronic properties of GeC, SnC and GeSn", Physica B 336 (2003) 321-328.
- [12] Sahnoun, M., Khenata, R., Baltache, H., Rérat, M., Driz, M., Bouhafs, B. & Abbar, B, "First-principles calculations of optical properties of GeC, SnC and GeSn under hydrostatic pressure " Physica B 355 (2005) 392-400.
- [13] Okoye, C.M.I., "Ab initio study of structural, electronic and optical properties of ordered group-IV binary alloy Ge<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>", Comput. Mater. Sci. 29 (2004) 131–137.
- [14] Soref, R. A., "Optical band gap of the ternary semiconductor Si<sub>1-x-y</sub>Ge<sub>x</sub>C<sub>y</sub>", J. Appl. Phys. 70 (1991) 2470–2472.
- [15] Krishnamurthy, M., Druker, J. S. & Challa, A., "Epitaxial-Growth And Characterization Of Ge<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> Alloys On Si (100) ", J. Appl. Phys., 78(1995)7070-7073.
- [16] Hartmut Höchst, Michael A. Engelhardt, & Isaac Hernández-Calderón, "Angle-resolved photoemission study of thin molecular-beam-epitaxy-grown  $\alpha$ -Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> films with  $x \sim 0.5$ ", Phys. Rev. B 40 (1989) 9703–9708.
- [17] Paul, D. J., "Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits", Semicond. Sci. Technol. 19(10) (2004) R75-R108.
- [18] Zhang Xudong, Ying Caihong, Li Zhijie & Guimei Shi, "First-principles calculations of structural stability, elastic, dynamical and thermodynamic properties of SiGe, SiSn, GeS", Superlattices and Microstructures 52 (2012) 459-469.

**I-1 Introduction :**

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a effectivement débuté au début du 19<sup>ème</sup> siècle. Au fil du temps, de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés, mais parmi les plus célèbres figurent le silicium (Si), l'étain (Sn) et le germanium (Ge), qui appartiennent tous à la colonne IV du tableau périodique. Ces éléments sont particulièrement intéressants en raison de leurs propriétés semi-conductrices et de leur capacité à être utilisés dans diverses applications technologiques. Le silicium, en particulier, s'est imposé comme le matériau dominant en raison de sa disponibilité, de son coût relativement faible et de ses performances adaptées à de nombreuses applications électroniques.

Le germanium, découvert par le savant allemand Clemens Winkler le 6 février 1886, était autrefois le semi-conducteur le plus utilisé. Cependant, il présente des limitations telles qu'une consommation de courant élevée et une sensibilité aux hautes températures. Dans les années 1970, le silicium a progressivement remplacé le germanium en tant que substrat semi-conducteur principal. Le silicium, découvert en 1824 par J.J. Berzelius à Stockholm, en Suède, est aujourd'hui le matériau dominant dans le domaine des semi-conducteurs. Il est préféré en raison de son coût plus bas et de sa capacité à être utilisé dans des applications à faible consommation, ce qui a conduit à une utilisation répandue à partir des années 1960.

L'étain est l'un des grands métaux non ferreux qui a été largement utilisé dès la Préhistoire et l'Antiquité, et qui a continué à jouer un rôle majeur dès le début de la révolution industrielle. Ce métal blanc est connu pour sa résistance à la corrosion lorsqu'il est exposé à l'air. Sa découverte remonte à une période située entre 2 000 et 1 500 avant Jésus-Christ. Depuis lors, l'étain a été utilisé dans une variété d'applications, notamment pour la fabrication d'objets, de revêtements et d'alliages métalliques, grâce à ses propriétés physiques et chimiques avantageuses.

1		2		11		12		13		14		15		16	
IA	IIA	IB		IIB		IIIA		IV		VA		VIA		VIIA	
3 6.9 <b>Li</b> Lithium	4 9.0 <b>Be</b> Béryllium					5 10.81 <b>B</b> Bore		6 15.99 <b>C</b> Carbone		7 14.00 <b>N</b> AZOTE		8 15.99 <b>O</b> Oxygène			
11 23.0 <b>Na</b> Sodium	12 24.3 <b>Mg</b> Magnésium					13 26.98 <b>Al</b> Aluminium		14 28.08 <b>Si</b> Silicium		15 30.97 <b>P</b> Phosphore		16 32.06 <b>S</b> Souffre			
19 39.1 <b>K</b> Potassium	20 40.1 <b>Ca</b> Calcium	29 63.54 <b>Cu</b> Cuivre	30 65.39 <b>Zn</b> Zinc	31 69.72 <b>Ga</b> Gallium	32 72.61 <b>Ge</b> Germanium	33 74.922 <b>As</b> Arsenic	34 78.96 <b>Se</b> Sélénium								
37 85.5 <b>Rb</b> Rubidium	38 45.0 <b>Sr</b> Strontium	47 107.87 <b>Ag</b> Argent	48 112.41 <b>Cd</b> Cadmium	49 114.82 <b>In</b> Indium	50 118.71 <b>Sn</b> Etain	51 121.76 <b>Sb</b> Antimoine	52 127.60 <b>Te</b> Tellure								

Tableau I-1 : les éléments formant les composés binaires

### I-2 Les semi-conducteur IV- IV :

Les matériaux semi-conducteurs IV-IV sont des composés formés à partir d'un élément de la 4e colonne et d'un autre élément de la 4e colonne de la classification périodique des éléments. Le tableau I-1 fournit un extrait de cette classification et nous donne un aperçu des composés binaires qui peuvent être formés à partir de cette colonne. Les chiffres dans le tableau représentent le numéro atomique des éléments constitutifs. Ces composés binaires, tels que SiC, SiSn, SiPb, GeC, GeSn et GePb, sont des exemples de matériaux semi-conducteurs IV-IV qui présentent des propriétés spécifiques et peuvent être utilisés dans diverses applications technologiques.

### I-3 Définition des matériaux :

**Le carbone** : symbolisé par C avec un numéro atomique de 6, appartient au groupe IV du tableau périodique de Mendeleïev. Sa configuration électronique est  $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ . C'est l'élément essentiel à la base de toutes les formes de vie connues et il est classé comme un non-métal. Il existe deux formes cristallines principales du carbone :

1. Le graphite : C'est la forme stable à température et pression ambiantes. Il se compose d'un empilement de structures cristallines hexagonales en couches (graphène) et est de couleur grise.
2. Le diamant : C'est la forme stable à haute température et haute pression. Il a une structure tétraédrique de type diamant et est transparent. À température et pression ambiantes, le diamant est métastable.

Ces deux formes cristallines du carbone présentent des propriétés distinctes et sont utilisées dans différentes applications en raison de leur structure et de leurs caractéristiques uniques.

**Le germanium** : symbolisé par Ge avec un numéro atomique de 32, appartient au groupe IV du tableau périodique de Mendeleïev. Sa configuration électronique est  $[Ar] 4S^2 3d^{10} 4P^2$ . Le germanium est un semi-conducteur et cristallise avec la même structure que le diamant, tout comme le silicium.

Le germanium est largement utilisé dans l'industrie électronique en raison de ses propriétés semi-conductrices. Il a été utilisé comme substrat semi-conducteur avant d'être progressivement remplacé par le silicium. Cependant, il est toujours utilisé dans certaines applications spécifiques, telles que les cellules solaires, les diodes électroluminescentes (DEL) et les transistors à haute fréquence.

**L'étain** : symbolisé par Sn avec un numéro atomique de 50, appartient au groupe IV du tableau périodique de Mendeleïev. Sa configuration électronique est  $[Kr] 5S^2 4d^{10} 5P^2$ . Il s'agit d'un métal gris argenté qui est moyennement ductile à température ambiante.

L'étain existe sous deux formes cristallines principales :

1. L'étain blanc : Il possède une structure cubique à faces centrées (structure de diamant) et est stable au-dessus de 13 °C. Il est plus dense que l'étain gris [1].

2. L'étain gris : Il possède une structure cubique simple et est moins dense que l'étain blanc. Il est la forme stable à température ambiante et est souvent utilisé dans des alliages, tels que le bronze et le pewter [2].

L'étain est utilisé dans de nombreuses applications, notamment dans la fabrication de soudures, de revêtements métalliques et d'alliages. Son point de fusion relativement bas et sa résistance à la corrosion en font un matériau précieux dans diverses industries.

**Le silicium :** est l'élément chimique de symbole Si numéro atomique 14 de groupe IV de table périodique de Mendeleïev. Sa configuration électronique :  $[Ne] 3S^2 3P^2$ . C'est élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène.

Le silicium est un semi-conducteur largement utilisé dans l'industrie électronique. Il est essentiel dans la fabrication des puces et des composants électroniques, tels que les transistors, les diodes et les cellules solaires. Son abondance et ses propriétés semi-conductrices en font un matériau clé pour l'industrie des semi-conducteurs et des technologies de l'information.

En outre, le silicium est également utilisé dans la construction de matériaux réfractaires, de verres spéciaux et de composites. Il joue un rôle important dans de nombreux domaines tels que l'énergie solaire, l'électronique, les télécommunications et l'industrie chimique.

Sa présence abondante dans la nature et ses propriétés physiques et chimiques polyvalentes en font un élément fondamental dans de nombreuses applications technologiques et industrielles.

#### **I-4 Structure cristalline :**

Les semi-conducteurs binaires se présentent sous différentes compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines. Les semi-conducteurs binaires sont des composés formés par la combinaison de deux éléments différents. Ces éléments peuvent être choisis parmi ceux appartenant à différentes colonnes du tableau périodique.

Les compositions chimiques des semi-conducteurs binaires peuvent varier considérablement, et chaque composition présente des propriétés uniques. Chaque composition chimique peut avoir une structure cristalline spécifique. Par exemple, le nitrure de gallium a une structure cristalline hexagonale, tandis que le phosphore d'indium a une structure cristalline cubique à faces centrées. Les différentes structures cristallines peuvent influencer les propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs binaires, ce qui les rend adaptés à différentes applications.

La diversité des compositions chimiques et des structures cristallines des semi-conducteurs binaires offre une large gamme de possibilités pour le développement de dispositifs électroniques et optoélectroniques performants dans de nombreux domaines, tels que l'électronique de puissance, les télécommunications, l'éclairage LED et les cellules solaires.

##### **I-4-1 Structure Zinc-blende :**

La structure de type Zinc-blende est une structure cristalline présente dans certains semi-conducteurs binaires tels que le nitrure de gallium (GaN) et le carbure de silicium (SiC), ainsi que dans certains composés ternaires. Cette structure tire son nom de la structure du minéral zinc-blende, qui présente une disposition similaire des atomes.

Dans la structure Zinc-blende, les ions de zinc (ou d'un autre élément) et les ions sulfure (ou d'un autre élément) sont distribués de manière alternée sur un réseau cristallin de type diamant. Chaque ion de zinc est entouré de quatre ions sulfure, et chaque ion sulfure est entouré de quatre ions zinc. Cela crée une coordination

**Tableau I-2** : Quelques composés possédant la structure zinc blende [3, 4].

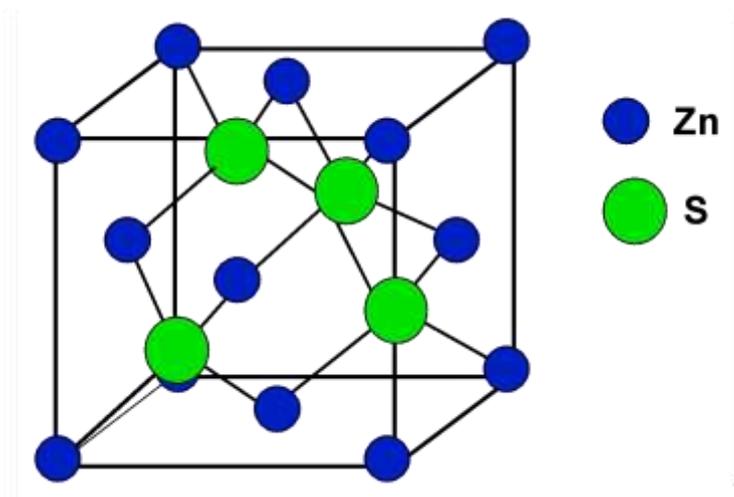
Structure	$a(\text{Å})$	Structure	$a(\text{Å})$
CuF	4.26	GaAs	5.65
SiC	4.35	AlAs	5.66
CuCl	5.41	CdS	5.82
ZnS	5.41	InSb	6.46
AlP	5.45	AgI	6.47

Tétraédrique, où chaque atome a quatre atomes de l'espèce opposée comme voisins les plus proches.

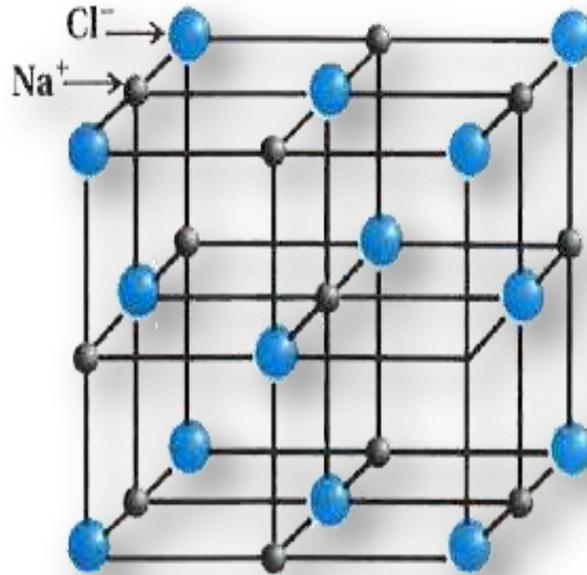
Les coordonnées des atomes de silicium (ou d'autres éléments tels que l'étain, le germanium) dans cette structure sont données par les vecteurs de coordonnées  $(000)$ ;  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ ;  $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ ;  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ . Les coordonnées des atomes de carbone sont données par les vecteurs de coordonnées  $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ ;  $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$ ;  $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$ .

La structure de type Zinc-blende est une structure cubique à faces centrées (CFC) avec quatre molécules de SiC (SnC, GeC) par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve quatre atomes équidistants de l'espèce opposée aux sommets d'un tétraèdre régulier.

Le groupe d'espace **216-F43m**, la maille élémentaire est de volume  $V = a^3/4$ .



**Figure I-1** : Représentation schématique de la structure Zinc Blende.



**Figure I-2 :** structure cristalline du chlorure de sodium.

#### I-4-2 Structure Rock Salt : Chlorure de sodium (NaCl) :

La structure Rock Salt, également connue sous le nom de structure NaCl, est présente dans le chlorure de sodium (NaCl). Dans cette structure, un nombre égal d'ions sodium et d'ions chlorure sont disposés de manière alternée sur les sommets d'un réseau cubique simple. Chaque ion est entouré de six ions de l'autre espèce en tant que voisins les plus proches.

Le réseau de Bravais de cette structure est cubique à faces centrées (CFC). La base unitaire de cette structure comprend un atome de sodium et un atome de chlore séparés par une demi-diagonale du cube. Dans chaque cube élémentaire, on retrouve quatre fois cette base, avec des positions spécifiques pour les atomes de sodium et de chlore.

Les coordonnées des atomes de sodium et du chlore sont respectivement [3, 4] :

$$\text{Na} : \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right); \left(0 \ 0 \ \frac{1}{2}\right); \left(0 \ \frac{1}{2} \ 0\right); \left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0\right)$$

$$\text{Cl} : \left(0 \ 0 \ 0\right); \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0\right); \left(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}\right); \left(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right)$$

La structure Rock Salt est très courante et présente dans de nombreux autres composés ioniques. Elle est caractérisée par une symétrie élevée et un arrangement régulier des ions. Cette structure est également utilisée comme référence dans l'étude des structures cristallines.

Le tableau suivant donne des exemples de cristaux ayant la structure de chlorure de sodium NaCl :

**Tableau I-3 :** Quelques composés possédant la structure du NaCl [3, 4].

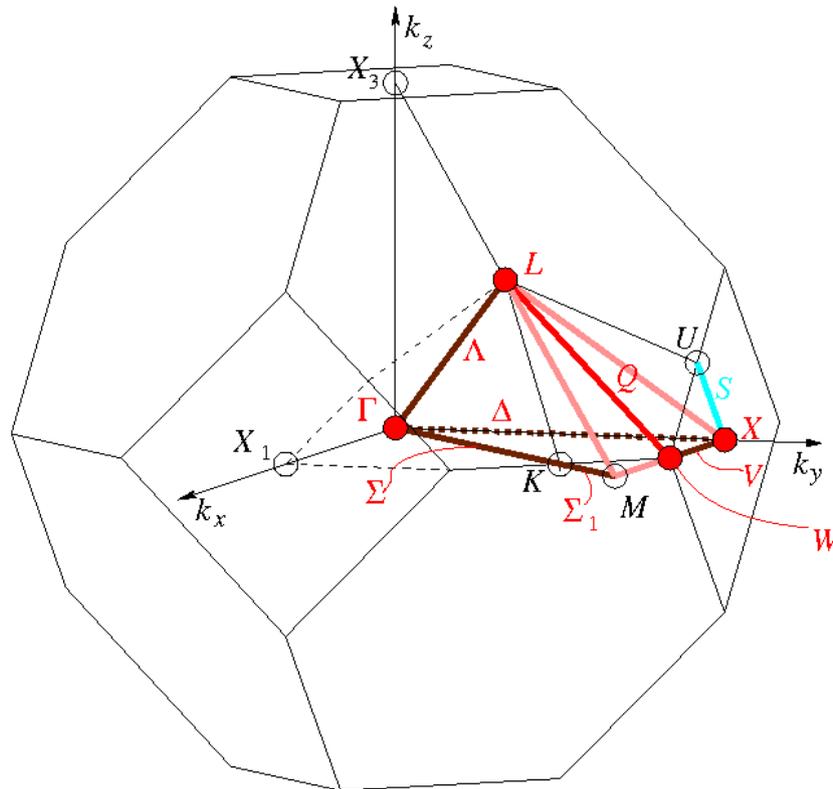
Structure	$a(\text{Å})$	Structure	$a(\text{Å})$
LiF	4.02	AgCl	5.55
LiCl	5.13	CsF	6.01
NaF	4.62	RbBr	6.85
NaCl	5.64	CaTe	6.34
AgF	4.92	BaO	5.52

### I-5 Première zone de Brillouin :

La notation de la zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés vibrationnelle ou électroniques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle essentiel [5].

La Première zone de Brillouin est définie de manière unique de la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque [6].

Cette première zone possède la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube dans la structure Rock Salt (figure I-3). Cet espace de réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes de haute symétrie [7].



**Figure I-3 :** Première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points et les lignes de haute symétrie.

Les points de haute symétrie sont les points de croisement de chacune des lignes de haute symétrie avec les frontières de la première zone de Brillouin. Ces points sont notés par :  $\Gamma, K, X, L, W$  et  $Z$  avec les significations suivantes :

$\Gamma$  : Ce point est le centre de la Première zone de Brillouin, où les coordonnées  $k_{\Gamma}(0,0,0)$ .

$K$  : C'est le milieu d'une arête joignant deux faces hexagonale, alors :  $k_K = \frac{2\pi}{a}(1,1,0)$ .

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

$$k_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1,0,0) \quad k_y = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1,0) \quad k_z = \frac{2\pi}{a}(0,0, \pm 1)$$

**L** : centre d'une face hexagonale de coordonnées :  $k_L = \frac{2\pi}{a}(1,1,1)$ .

**W** : Il se trouve sur l'un des sommets des faces carrées, de coordonnées  $k_w = \frac{2\pi}{a}(0, \frac{1}{2}, 1)$ .

**Z** : Ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées :  $k_z = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 1)$ .

Les lignes de haute symétrie sont notées par  $\Delta, \Sigma$  et  $\Lambda$ , telles que :

$\Delta$  : Cette ligne représente la direction  $\langle 100 \rangle$ , elle relie le centre  $\Gamma$  ou point **X**.

$\Sigma$  : C'est un point appartenant au plan de symétrie  $k_x = k_y$  ou  $k_y = k_z$  ou  $k_x = k_z$ .

$\Lambda$  : Cette ligne est la direction  $\langle 111 \rangle$ , elle relie le centre de la zone  $\Gamma$  au centre d'une face hexagonale qui est le point **L** de l'octaèdre.

**Références :**

[1] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Etain>.

[2] <https://www.udppc.asso.fr>

[3] C. Kittel, « Physique de l'état solide. » ed. John Wiley Sons, Inc. 7eme ed (1996).

[4] N. W. Ashcroft and N.D. Mermin, « Solid State Physics », ed Holt, Rinehart, and Winston, New York, 1976.

[5] [https://lms.epfl.ch/wp-content/uploads/2018/08/Appendice\\_A.pdf](https://lms.epfl.ch/wp-content/uploads/2018/08/Appendice_A.pdf),(2002).

[6] Ashcroft, N.W., et Mermin, N.D., Physique des solides, EDP, France, (2002).

[7] Touam, S., Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2015).

**II-1 Introduction :**

Les simulations quantiques ab-initio explorent les propriétés structurales et électroniques de la matière sans nécessiter de connaissances expérimentales préalables sur les systèmes étudiés. Elles utilisent les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour résoudre l'équation de Schrödinger, sans recourir à des variables ajustables, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le développement de cette théorie a été mis en évidence par Hohenberg, Kohn et Sham [1, 2]. Ces méthodes, issues de la physique du solide qui se concentre sur la DFT traitant la densité électronique plutôt que la fonction d'onde, ont valu à Walter Kohn le prix Nobel de chimie en 1998. Elles permettent de traiter des systèmes contenant quelques dizaines à quelques centaines d'atomes, tout en maintenant une précision similaire à celle des méthodes de type Hartree-Fock [3].

**II-2 L'équation de Schrödinger :**

Les solides sont formés par une association de particules élémentaires, à savoir les ions et les électrons. Le défi théorique fondamental de la physique des solides consiste à comprendre l'organisation interne de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés. Cependant, la mécanique classique s'avère insuffisante dans ce cas, et il est nécessaire de recourir à la mécanique quantique. La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin repose sur l'équation de Schrödinger [4]. Pour introduire ce formalisme, il est essentiel de présenter l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps), qui sera ensuite simplifiée à l'aide de diverses approximations pour en faciliter la résolution. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à chercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)}{\partial t} \quad (\text{II} - 1)$$

Où :

$\Psi$  : La fonction d'onde (fonction propre) de toutes les coordonnées nucléaires, et électroniques et du temps.

$H$  : L'opérateur Hamiltonien non relativiste du système.

$\vec{r}, \vec{R}$ : Représentent les coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger devient indépendante du temps et se simplifie comme suit :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II - 2})$$

Dans cette équation,  $E$  représente l'énergie du système et  $H$  désigne l'hamiltonien non relativiste, qui englobe tous les termes d'énergie cinétique et potentielle des particules. L'hamiltonien est défini de la manière suivante en unités atomiques (u.a) :

$$(\hbar^2 = e^2 = m = 4\pi\epsilon_0 = 1) :$$

$$H_{Total} = T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} + T_e \quad (\text{II - 3})$$

Avec :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{L'énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n.$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{L'énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e.$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie d'interaction attractive électron- noyau.}$$

$$V_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie d'interaction répulsive électron- électron.}$$

$$V_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{L'énergie d'interaction répulsive noyau- noyau.}$$

$\vec{r}_{i,j} (i, j = 1, 2, \dots, N_e)$  Sont les vecteurs position des électrons,  $N_e$  est le nombre d'électrons.

$\vec{R}_{i,j} (i, j \neq 1, 2, \dots, N_n)$  Sont les vecteurs position des noyaux,  $N_n$  est le nombre des noyaux .

$\hbar = h/2\pi = 1,051034 \text{ J.S}$  : La constante de Planck.

$\varepsilon_0$  : La permittivité du vide, avec  $4\pi\varepsilon_0 = 1,11256 \times 10^{-10} \text{ J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1}$ .

$e$  : La charge de l'électron.

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II} - 4)$$

Pour résoudre l'équation de Schrödinger d'un système de particules en interaction, il est nécessaire de simplifier ce système en un ensemble de particules indépendantes. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, où chaque équation décrit le mouvement d'une seule particule. Cependant, cela nécessite l'utilisation d'approximations.

Les différentes méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide, développées au cours des dernières décennies, reposent sur un ensemble d'approximations réparties sur trois niveaux :

- *L'approximation de Born-Oppenheimer* : Cette approximation considère que les mouvements électroniques et nucléaires peuvent être séparés, permettant ainsi de traiter les électrons et les noyaux de manière indépendante.
- *L'approximation de Hartree* : Cette approximation suppose que chaque électron évolue dans un potentiel moyen créé par les autres électrons, en négligeant les interactions électron-électron de manière explicite.
- *L'approximation de Hartree-Fock* : Cette approximation prend en compte les interactions électron-électron en introduisant une fonction d'onde antisymétrique, appelée fonction d'onde de Hartree-Fock, qui décrit l'état collectif des électrons.

Ces approximations permettent de simplifier l'équation de Schrödinger et rendent possible le calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide.

### II-3 Approximation de Born Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer est la première approximation utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger dans les systèmes complexes contenant plusieurs électrons.

Selon Born et Oppenheimer [5], étant donné que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. On se concentre alors uniquement sur le mouvement des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux, et l'énergie potentielle entre les noyaux devient une constante que l'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Ainsi, l'équation (II-3) se simplifie comme suit :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II - 5})$$

La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_n(\vec{R}) \cdot \Psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II - 6})$$

Où :

$\Psi_n$ : La fonction d'onde nucléaire.

$\Psi_e$ : La fonction d'onde électronique.

À ce stade, plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.3) sont disponibles, parmi lesquelles les méthodes de Hartree [6] et de Hartree-Fock [7], qui reposent sur l'hypothèse des électrons libres.

## II-4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock :

### II-4-1 Approximation de Hartree :

L'approximation de Hartree est basée sur le concept d'électrons indépendants [8]. En appliquant cette approximation, le système à N électrons est traité comme un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélations et sans spin, se déplaçant chacun dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Ainsi, la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r})$  à N électrons devient un produit de n fonctions d'ondes  $\Psi_i(\vec{r})$  pour chaque électron individuel :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II - 7})$$

Dans ce cas chaque électron est traité individuellement et l'équation de Schrödinger devient :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II - 8})$$

Avec :

$V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R})$  représente le potentiel externe d'interaction coulombienne attractive entre l'électron  $\vec{r}_i$  et les noyaux  $\vec{R}$ .

$V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  Représente le potentiel d'Hartree, qui est responsable de déterminer les fonctions d'ondes nanoélectroniques. Ce potentiel est issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron situé à la coordonnée  $\vec{r}_i$  et le champ moyen créé par les autres électrons aux coordonnées  $\vec{r}_j$ . En d'autres termes, le potentiel d'Hartree représente l'effet moyen des interactions électrostatiques entre les électrons dans le système.

Dans cette approximation, les corrélations entre les électrons sont négligées et les électrons sont considérés comme étant sans spin. Par conséquent, les solutions de l'équation de Hartree ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas antisymétriques sous la permutation de deux électrons. Un des termes manquants dans cette approximation est l'effet d'échange entre les électrons. Cela nécessite l'utilisation d'autres approximations qui satisfont le critère d'antisymétrie, notamment l'approximation de Hartree-Fock [9].

L'approximation de Hartree-Fock prend en compte les effets d'échange et utilise une fonction d'onde antisymétrique pour décrire l'état collectif des électrons, respectant ainsi le principe d'exclusion de Pauli.

#### II-4-2 Approximation de Hartree-Fock :

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [10]. Selon le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas occuper simultanément le même état quantique. Afin de corriger cette lacune, Fock [11] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli en exprimant la fonction d'onde électronique sous la forme d'un déterminant de Slater [11]. Cette représentation permet de tenir compte de l'antisymétrie nécessaire entre les électrons, garantissant ainsi la validité du principe d'exclusion de Pauli.

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II -9})$$

Où :  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  : est un facteur normalisation et  $\Psi$  est la fonction d'onde d'un système de  $n$  électrons.

Ce déterminant de Slater est composé de fonctions d'onde monoélectroniques qui peuvent être exprimées comme le produit de fonctions de Hartree satisfaisant le principe d'exclusion de Pauli.

L'hypothèse d'antisymétrie fait apparaître un terme d'échange entre l'électron situé en  $\vec{r}$  ce celui situé en  $\vec{r}'$ . On obtient l'équation suivante :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r})\right)\Psi(\vec{r}) = E\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II -10})$$

Avec :

$V_{ext}(\vec{r})$  : est le potentiel externe en  $\vec{r}$ .

$V_H(\vec{r})$  : est le potentiel d'Hartree.

$V_x(\vec{r})$  : est le potentiel d'échange exprimé :

$$V_x(\vec{r}) = - \int \frac{\sum \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r})\psi_j^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II -11})$$

Le système d'équations (II.10) est résolu de manière auto-cohérente car le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cependant, même si l'approximation de Hartree-Fock introduit le terme d'échange, elle sous-estime toujours la cohésion du système. À ce stade, on peut définir l'énergie de corrélation comme la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie obtenue à partir de l'approximation de Hartree-Fock.

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

La DFT (Density Functional Theory) est une méthode de calcul de la structure électronique qui se concentre sur la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  plutôt que sur la fonction d'onde à N corps utilisée dans la méthode Hartree-Fock. Le principe fondamental de la DFT est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être exprimées en tant que fonctionnelle de la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Les bases de la DFT remontent au modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 [12, 13]. Cependant, c'est grâce aux contributions de Hohenberg et Kohn [14] d'une part, et de Kohn et Sham [15] d'autre part, au milieu des années 1960, que le formalisme théorique sous-jacent à la DFT tel qu'on le connaît aujourd'hui a pu être établi.

#### II-5-1 Théorie de Hohenberg-Kohn :

L'approche de Hohenberg et Kohn est applicable à tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théories principales :

##### II-5-1-1 Première théorie :

Hohenberg et Kohn ont démontré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , ce qui permet de représenter le potentiel extérieur comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental peut également être exprimée comme une fonctionnelle unique et universelle de la densité électronique. Ainsi, on peut écrire :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II -12})$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r}' \quad (\text{II- 13})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II -14})$$

Où :  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  : La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn.

$T[\rho(\vec{r})]$  : L'énergie cinétique.

$V[\rho(\vec{r})]$  : L'interaction électron-électron.

Ce théorème forme la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'origine de son appellation. Cela diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde. Dans la DFT, en revanche, l'énergie totale est exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique, ce qui simplifie considérablement le calcul et permet d'obtenir des résultats précis pour les propriétés structurales et électroniques des systèmes.

### II-5-1-2 Deuxième théorie :

Hohenberg et Kohn ont également démontré que pour un potentiel  $V_{ext}$  donné et un nombre d'électrons  $N$  donné, l'énergie totale de l'état du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(\vec{r})$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . En d'autres termes, la densité électronique qui minimise l'énergie totale du système correspond à la densité électronique de l'état fondamental réel. Cela signifie que l'état fondamental du système peut être déterminé en minimisant l'énergie totale par rapport à la densité électronique.

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \text{Min } E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II -15})$$

$\rho_0(\vec{r})$ : La densité de l'état fondamental.

**II-5-2 Approche de Kohn- Sham :**

Pour déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules, Kohn et Sham ont proposé une approche qui utilise les méthodes à particules indépendantes. Dans cette approche, l'énergie fonctionnelle totale est donnée par [16-17] :

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II -16})$$

Avec :  $E_{KS}[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle d'échange-corrélation  $T_0[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif et  $E_H[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb et  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  est le potentiel externe créé par les noyaux.

A ce stade, Kohn et Sham fournissent donc trois équations :

1- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II -17})$$

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

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II -18})$$

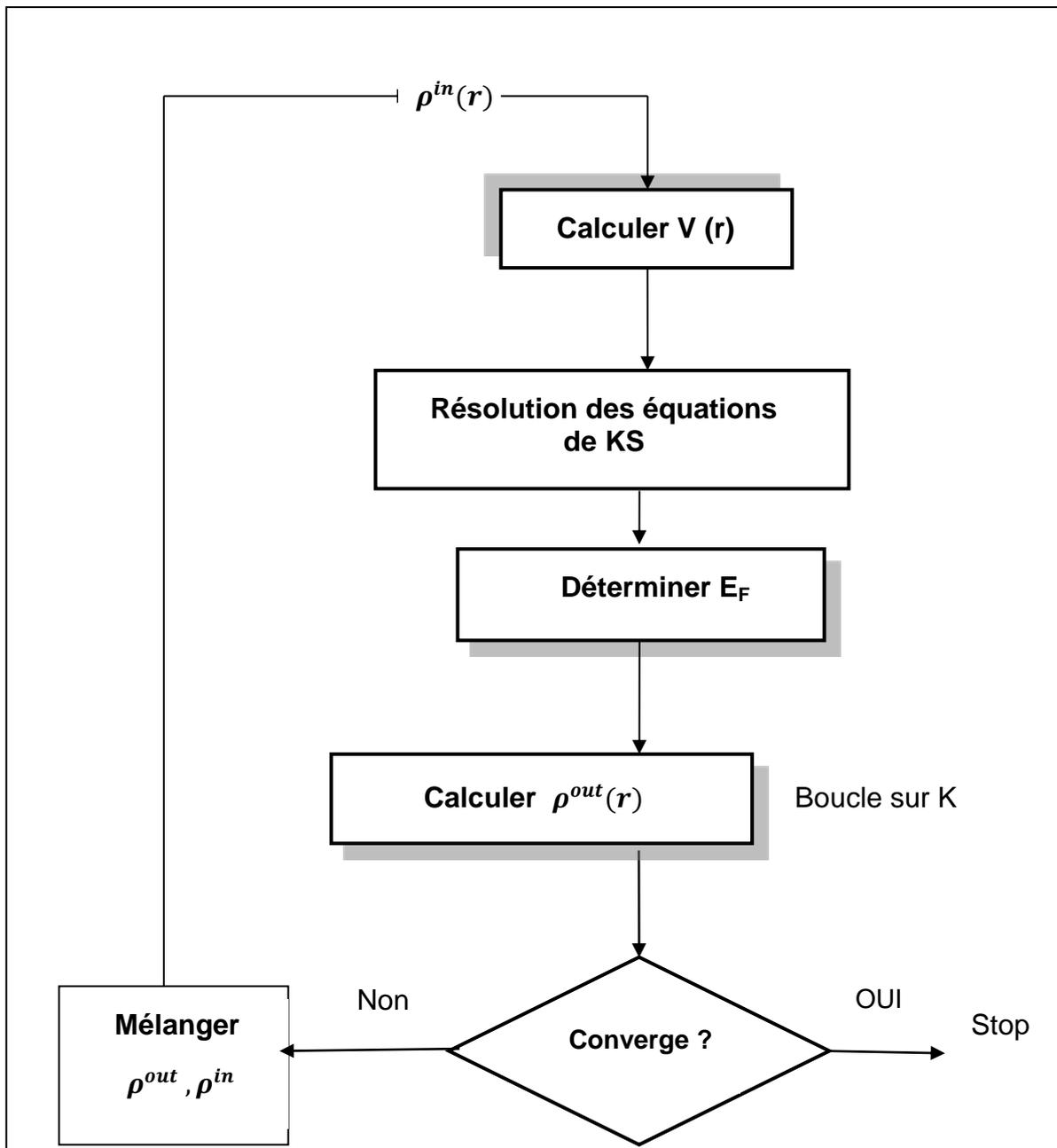
2- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les  $n$  équations de Schrödinger pour obtenir les  $\Psi_i$  :

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II -19})$$

3- La troisième équation donne l'expression de la densité électronique à partir des  $n$  fonctions d'onde  $\Psi_i$  obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-20})$$

La résolution de ces équations se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II-1).



**Figure II-1** : schéma itératif de la procédure auto-cohérente densité à résoudre les équations de Kohn-Sham.

### II-5-3 Fonctionnelle d'échange-corrélation :

La théorie de la densité fonctionnelle, appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham, reste exacte dans son formalisme. Au fil du temps, la partie inconnue de la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ , puis finalement à une énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ . À ce stade, il est nécessaire d'approximer l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation de manière à fournir une description aussi précise que possible du système. L'approximation de l'énergie d'échange et de corrélation est donc cruciale pour obtenir des résultats quantitatifs et qualitatifs précis dans la théorie de la densité fonctionnelle.

#### II-5-3-1 Approximation de la densité locale (LDA) :

Pour donner une expression approximative de la fonctionnelle d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ , Kohn et Sham ont proposé dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA).

Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse l'écrire sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{harm}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-21})$$

Où  $\varepsilon_{XC}^{harm}$  est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ . En d'autres termes, on postule qu'à chaque point  $r$ , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ . Le terme d'échange d'un tel gaz a été déterminé exactement par les techniques de Ceperley et al. [18], qui ont tabulé le terme d'échange-corrélation en fonction du rayon de Wigner-Seitz  $r_s$ , défini comme suit :

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi} \right]^{1/3}.$$

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation, tels que ceux réalisés par Vosko, Wilk et Nusair [19] ainsi que par Perdew et Zunger [20]. Ces paramétrisations de la fonctionnelle d'échange-corrélation conduisent généralement à des résultats très similaires.

### II-5-3-2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du Gradient Généralisé (GGA) est une amélioration de la méthode LDA qui permet généralement d'obtenir de meilleurs résultats pour la description des liaisons. Elle est plus précise pour les énergies totales et les géométries des liaisons faibles. De plus, elle tient mieux compte de l'inégalité de la densité électronique par rapport à la LDA. L'énergie d'échange-corrélation en GGA est formulée de la manière suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II-22})$$

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA (Generalized Gradient Approximation) permet d'obtenir une meilleure précision dans les calculs par rapport à la méthode LDA (Local Density Approximation). Parmi les fonctionnelles GGA les plus couramment utilisées, on trouve GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Ces fonctionnelles ont été développées en incorporant des termes dépendant du gradient de la densité électronique, ce qui permet de mieux prendre en compte les variations locales de la densité et d'améliorer la description des interactions électroniques.

#### II-5-3-2-1 Approximation GGA-PBE :

Bien que l'approximation du gradient généralisé proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [21] fournisse une réponse linéaire correcte pour le gaz d'électrons uniforme, elle peut présenter des limitations numériques et des erreurs dans la prédiction des données thermochimiques des systèmes moléculaires ainsi que des énergies atomiques. La précision des calculs peut varier en fonction des systèmes étudiés. C'est pourquoi il existe différentes paramétrisations et fonctionnelles dérivées de la GGA, telles que les fonctionnelles hybrides, les fonctionnelles à noyau échange-corrélation modifié, etc., qui visent à améliorer la précision des calculs pour des systèmes spécifiques. La sélection de la fonctionnelle appropriée dépend souvent du système étudié et des propriétés souhaitées.

**II-5-3-3 Approche correctif : potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ :**

Le potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha en 2009 est une amélioration du potentiel d'échange de Becke et Johnson (BJ). Il est utilisé pour calculer les énergies de gap des solides avec une meilleure précision, en particulier pour les semi-conducteurs et les isolants. Le potentiel mBJ est donné par une expression spécifique qui incorpore des termes additionnels pour mieux prendre en compte les propriétés électroniques des matériaux. Cependant, la forme précise de l'expression dépend de la paramétrisation utilisée et peut varier. Le potentiel mBJ est conçu pour corriger la sous-estimation typique des énergies de gap par les approximations GGA et DFT+U, offrant ainsi une meilleure prédiction des propriétés électroniques des matériaux dans ces cas spécifiques.

$$V_{x,\sigma}^{mBJ} = cV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II-23})$$

Avec :

$\rho_{\sigma}(\vec{r})$  : Représente la densité des électrons.

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-24})$$

$t_{\sigma}(\vec{r})$  : Représente la densité de l'énergie cinétique.

$$t_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(\vec{r}) \nabla \Psi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{II-25})$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$  : Représente le potentiel de Becke-Roussel (BR).

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})}\right) \quad (\text{II-26})$$

**Références:**

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", Phys. Rev. 136, 3B, B864 (1964)
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", Phys. Rev. 140, A4, A1133 (1965).
- [3] R.M. Dreizler, E.K.V. Gross, "Density functional theory: an approach to the manybody problem", Springer, Berlin Heidelberg, New York (1990).
- [4] E. Schrödinger, Ann. Physic, 79,361 (1926).
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
- [6] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
- [7] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930), 62, (1930) 795.
- [8] Hartree D R, Proc. Camb. Phil. Soc 24 (1928) 89-11.
- [9] Fock, V., Selfconsistent field, Phys.61,126, (1930) ;62, 795, (1930).
- [10] V. Fock, Z. Physik,61(1), 126-148, (1930).
- [11] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys. Rev. B 51,17431 (1995).
- [12] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, p 542 (1928).
- [13] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1964).
- [15] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", Phys. Rev. 140, A4, A1133 (1965).
- [17] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of Matter-Wave functions and density functional", Rev. Mod.Phys. 71,5,1253(1999).

[18] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys.Rev. Lett. 45 566 (1980).

[19] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair. Can. J. Phys 58 1200, (1980).

[20] Perdew, J., Burke, S., and Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev.Lett. ,77,3865, (1996).

[21] J. P. Perdew and A. Zunger. Phys. Rev. B ,235048, (1981).

### III-5 La méthode des ondes planes augmentée linéarisés (FP-LAPW) :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) [1, 2] constitue une évolution fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater (1937-1964) [3, 4]. Avant d'aborder en détail cette nouvelle approche, il est utile de se remémorer brièvement la méthode APW et d'examiner les motivations qui ont conduit à son développement vers la méthode LAPW."

#### III-5-1 La méthode des onde planes augmentée (APW) :

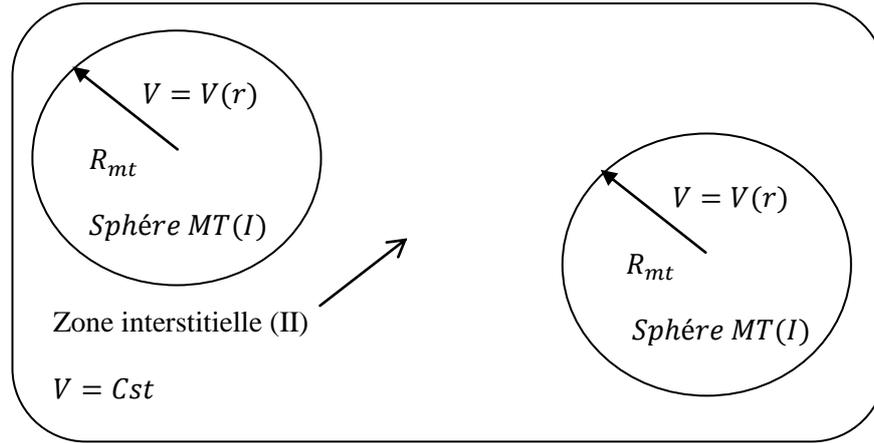
La méthode des ondes planes augmentées (APW), également connue sous le nom de "Augmented Plane Wave", a été développée par Slater en 1937 [5]. Slater a établi que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant correspond à une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique, elle est représentée par une fonction radiale.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde adoptent une forme appelée "*Muffin-Tin*" (*MT*), qui présente une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon  $R_{mt}$ . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En utilisant cette approximation MT, la cellule unitaire est divisée en deux régions distinctes, comme illustré dans la figure III-2.

1. La région interne se compose de sphères *Muffin-Tin* centrées sur les sites atomiques, et ces sphères ne se chevauchent pas. À l'intérieur de chaque sphère Muffin-Tin de rayon  $R_{mt}$ , le potentiel présente une symétrie sphérique, tandis que les fonctions d'onde sont des fonctions radiales.
2. D'autre part, la région interstitielle représente l'espace non occupé par les sphères *Muffin-Tin*. Dans cette région, le potentiel est considéré comme constant, et les fonctions d'onde sont approximées par des ondes planes.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{-i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} > R_{mt} \\ \sum_{ml} A_{ml} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{III-1})$$



**Figure III-1 :** Répartition des cellules atomiques unitaires en sphère Muffin-Tin S de rayon  $R_{mt}(I)$  en une région interstitielle (II).

Où :

$\Omega$  : Représente le volume de la cellule unitaire de simulation.

$C_G, A_{ml}$  : : sont les coefficients du développement des ondes planes.

$Y_{lm}(\vec{r})$  : Les harmoniques sphériques.

$\vec{G}$  : Le vecteur du réseau réciproque.

$\vec{K}$  : Le vecteur d'onde dans la zone irréductible de Brillouin.

$U_l(\vec{r})$  : La solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left[ -\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] r U_l(\vec{r}) = 0 \quad (\text{III-2})$$

$E_l$  représente l'énergie de linéarisation et  $V(\vec{r})$  la composante sphérique du potentiel.

L'équation précédente définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même Hamiltonien. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [6] comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III-3})$$

$U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Pour éliminer ce problème, les coefficients  $A_{ml}$  doivent être définis en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existants dans la région interstitielle. Ainsi après quelques calculs algébriques nous trouvons cette expression :

$$A_{ml} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_{mt})} \sum_G C_G J_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_{mt}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{III-4})$$

Où :

$R_{mt}$  : Le rayon de la sphère MT dont l'origine est prise au centre.

$\vec{G}$  : Le vecteur de réseau réciproque.

$\vec{K}$  : Le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin.

$J_l$  : Représente la fonction de Bessel.

### III-5-2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

En 1975, Anderson a proposé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continuellement égalisées pour une énergie fixe. Ce choix permet de résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW.

La méthode LAPW offre une base plus flexible et précise pour le calcul de la structure des bandes des réseaux cristallins. Cette approche implique une partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée par ce formalisme par rapport à la méthode APW réside dans le fait que les fonctions de base dans les sphères Muffin-Tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques  $U_l(\vec{r}, E) Y_{lm}(\vec{r})$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(\vec{r}, E) Y_{lm}(\vec{r})$ , en fonction de l'énergie.

Les fonctions  $U_l(\vec{r}, E)$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{U}_l(\vec{r}, E) Y_{lm}(\vec{r})$  doit satisfaire la condition suivante [7] :

$$\left[ -\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] r \dot{U}_l(\vec{r}) = r U_l(\vec{r}) \quad (\text{III-5})$$

Les fonctions radiales  $\dot{U}_l(\vec{r})$  et  $U_l(\vec{r})$  assurent la continuité à la surface de la sphère *Muffin-Tin*. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode (FP-LAPW) :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{-i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & \vec{r} > R_{mt} \\ \sum_{ml} [A_{ml} U_l(\vec{r}) + B_{lm}(\vec{r}) \dot{U}_l(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{III-6})$$

Où :

$B_{lm}$  Sont les coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{ml}$ . Les coefficients  $A_{ml}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés de manière à assurer la continuité des fonctions de base et de leurs dérivées au niveau de la transition entre les sphères Muffin-Tin et les régions interstitielles.

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans la région interstitielle, tout comme dans la méthode APW. Cependant, une différence subtile d'énergie  $E_l$  par rapport à l'énergie de bande  $E$  conduit à une meilleure reproduction de la fonction radiale en utilisant une combinaison linéaire de  $U_l$  et de sa dérivée  $\dot{U}_l$ . Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  à l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, \vec{r}) = U_l(E_l, \vec{r}) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, \vec{r}) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III-7})$$

Où :

$O((E - E_l)^2)$  Représente l'erreur quadratique énergétique.

La précision dans la méthode LAPW est contrôlée par deux paramètres :  $R_\alpha^{min} K_{max}$  et  $l_{max}$

$R_\alpha^{min}$  : Représente le plus petit rayon des sphères Muffin-Tin.

$K_{max}$  : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle.

$l_{max}$  : La coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-Tin.

Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces coupures, tels que  $R_\alpha^{min} K_{max} = l_{max}$  en pratique  $l_{max}$  est fixé à 10 et  $R_\alpha^{min} K_{max}$  est compris entre 7-10.

### III-5-3 La méthode (APW-LO) :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales implique la modification des orbitales de la base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres énergétiques. Cela est réalisé en introduisant une troisième catégorie de

fonctions de base, appelées orbitales locales (LO). Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre énergétique.

Dans ce contexte, Singh [8] a proposé ces orbitales locales, notées "LO", comme une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes, ainsi que de la dérivée de l'une de ces fonctions par rapport à l'énergie.

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} > R_{mt} \\ \sum_{ml} [A_{ml} U_l(\vec{r}) + B_{lm}(\vec{r}) \dot{U}_l(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{III-8})$$

Pour obtenir des résultats précis, l'utilisation de l'ensemble de base (APW+LO) semble nécessiter une taille comparable à celle de la base utilisée dans la méthode APW seule. Cependant, cette taille de base est généralement inférieure à celle requise dans la méthode LAPW+LO. Cette méthode est souvent employée pour les états qui convergent difficilement, tels que les états f ou d, ainsi que pour les atomes présentant une petite sphère, par exemple. Dans ces cas, la taille de la base (APW+LO) est similaire à celle de la méthode APW seule, ce qui permet d'obtenir une convergence rapide du calcul.

#### III-5-4 principe de la méthode (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [9] ne fait aucune approximation pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Au lieu de cela, ils sont développés en termes d'harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. C'est ce qui justifie le terme "Full-Potential" (potentiel total).

Cette méthode garantit ainsi la continuité du potentiel à la surface de la sphère Muffin-Tin (MT) et le développe selon la forme suivante :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iK\vec{r}} & \text{à l'extérieure de la sphère} \\ \sum_{ml} V_{ml}(\vec{r}) Y_{ml}(\vec{r}) & \text{à l'intérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

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

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iK\vec{r}} & \text{à l'extérieure de la sphère} \\ \sum_{ml} \rho_{ml}(\vec{r}) Y_{ml}(\vec{r}) & \text{à l'intérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III-10})$$

### III-6 code de calcul :

Le programme Wien2k, développé par Blaha, Schwartz et Luiz [10], est une application réussie de la méthode FP-LAPW. Ce code a été utilisé avec succès dans divers domaines de recherche, notamment le calcul du gradient du champ électrique [11, 12], l'étude des systèmes supraconducteurs à haute température, des minéraux, des surfaces des métaux de transition [13], des oxydes non ferromagnétiques [14], et même des molécules [15].

Wien2k se compose de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par le script CSHEL. Ce diagramme (Figure III-2) illustre le flux de travail et l'utilisation des différents programmes dans Wien2k.

**NN** : un programme qui donne les distances entre proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ( $R_{mt}$ ,  $K_{max}$ ,  $G_{max}$ ,  $l_{max}$  et  $K_{point}$ ). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul notamment dans la précision et le temps de calcul. Un fois l'auto-cohérence atteinte, il est possible de calculer les différentes propriétés du solide.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la Figure III-2.

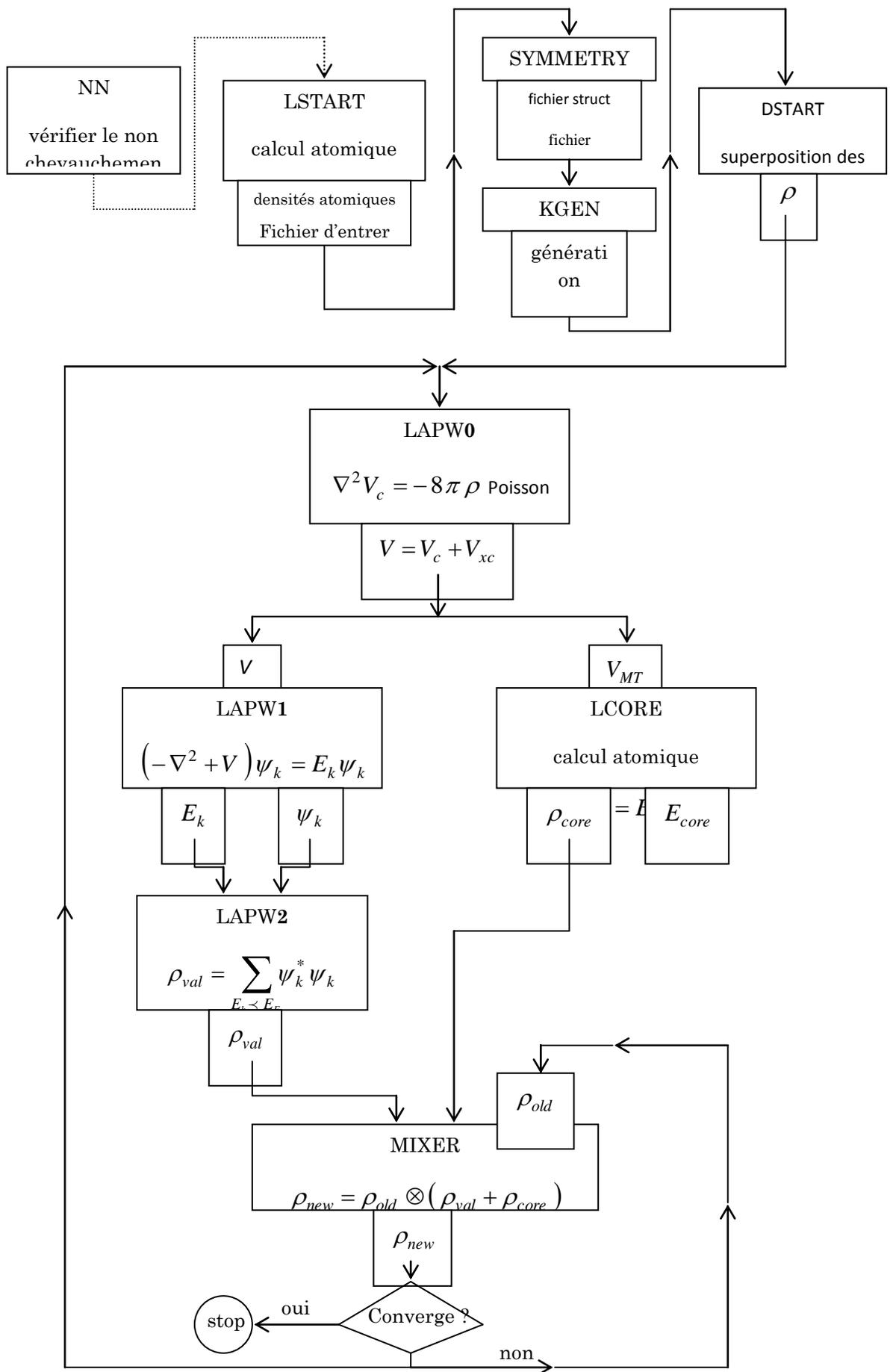


Figure III-2 : le C-SHELL SCRIPT du code Wien2k

**Références :**

- [1] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, (1991) 1993.
- [2] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, (1992) 7451.
- [3] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, (1983) 697.
- [4] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, (1974) 1295.
- [5] C. Slater, The self-Consistent Field for S. Molecules and Solids (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [6] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Methode », Benjamin, New York (1967).
- [7] P.-O. Löwdin, Advan.Chem. Phys. 1930, 61, 162.
- [8] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.
- [9] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [11] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, (1989) 153.
- [12] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, (1995) 3545.
- [13] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, (1990) 2051.
- [14] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, (1996) 545.
- [15] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. lett. 74, (1995) 1387.

# Résultats et discussions

## IV.1 Introduction :

Nous allons exposer dans ce chapitre les propriétés essentielles concernant les trois composés semi-conducteurs de type IV-IV : SiC, GeC, et SnC. Tout d'abord, nous allons présenter les résultats des propriétés structurales, à savoir, le paramètre de maille à l'équilibre  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ . Par la suite, nous passerons à la présentation des résultats issus de l'étude des propriétés électroniques à travers l'analyse de la densité d'états (DOS), la structure de bandes et la densité de charges.

Dans ce chapitre, nous allons examiner les propriétés essentielles de trois composés semi-conducteurs de type IV-IV : SiC, GeC et SnC. Tout d'abord, nous présenterons les résultats des propriétés structurales, notamment le paramètre de maille à l'équilibre  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ . Ensuite, nous aborderons les résultats de l'étude des propriétés électroniques, en analysant la densité d'états (DOS), la structure de bande et la densité de charges. Les propriétés structurales sont importantes pour comprendre la configuration atomique et la stabilité des composés. Le paramètre de maille à l'équilibre donne la longueur de la maille cristalline lorsque le matériau est dans son état le plus stable. Il peut varier en fonction des composés et de leurs structures cristallines respectives.

Le module de compressibilité mesure la réponse d'un matériau à une compression appliquée. Il indique la capacité du matériau à se déformer sous une pression externe. La dérivée du module de compressibilité représente la variation de la compressibilité en fonction de la pression.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, la densité d'états (DOS) décrit le nombre d'états électroniques disponibles par unité d'énergie dans le matériau. Elle donne des informations sur la disponibilité d'états électroniques pour les processus de conduction et de valence.

La structure de bande est une représentation graphique de l'énergie des niveaux d'énergie électronique permis dans le matériau en fonction de leur vecteur d'onde. Elle permet de déterminer la nature conductrice ou isolante du matériau et la disponibilité de bandes interdites (band gap).

La densité de charges examine la distribution spatiale des charges dans le matériau. Elle permet de comprendre la localisation des charges positives et négatives et leur influence sur les propriétés électriques du matériau.

En résumé, dans ce chapitre, nous présenterons les résultats des propriétés structurales (paramètre de maille, module de compressibilité) et des propriétés électroniques (densité d'états, structure de bande, densité de charges) pour les composés semi-conducteurs de type IV-IV : SiC, GeC et SnC.

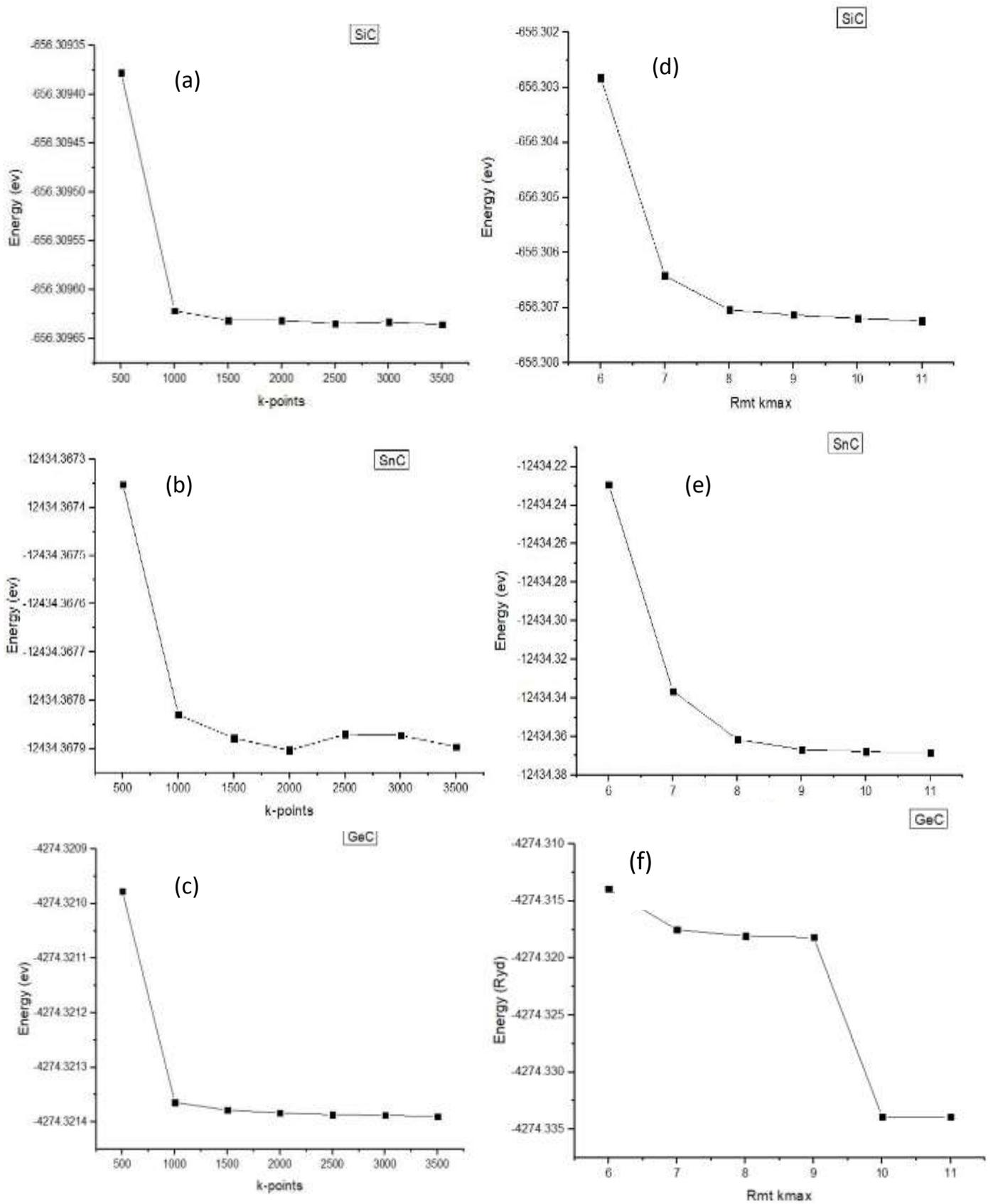
#### IV.2. Tests de convergence :

L'optimisation des paramètres d'entrée est essentielle pour obtenir des résultats précis et fiables. Avant de calculer les différentes propriétés des composés, des tests de convergence sont effectués sur deux paramètres clés : la valeur du  $RMT * KMAX$  (le rayon minimum des sphères muffin-tin multiplié par le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque) et le nombre de *points*  $K$ .

Le paramètre  $RMT$  est utilisé pour décrire la taille des sphères autour des atomes dans la méthode des sphères muffin-tin. Il est important de choisir une valeur appropriée pour assurer une représentation précise des atomes dans le matériau. Le paramètre  $KMAX$ , quant à lui, détermine la précision de la description du réseau réciproque.

En ce qui concerne les  $K$  points, ils sont utilisés dans les calculs de structure de bande et de densité d'états pour échantillonner l'espace réciproque de manière appropriée. Le nombre de  $K$  points doit être suffisamment élevé pour obtenir des résultats convergents et précis, mais il est également important de trouver un équilibre entre la précision et le temps de calcul.

En somme, les tests de convergence sur les paramètres  $RMT * KMAX$  et le nombre de *points*  $K$  sont réalisés afin de sélectionner les valeurs optimales qui garantissent des résultats rigoureux et fiables pour les calculs des différentes propriétés des composés étudiés.



**Figure IV.1** Variation de l'énergie totale en fonction des k points pour (a) SiC, (b) SnC, (c) GeC, variation de l'énergie totale en fonction  $RMT*KMAX$  pour (d) SiC, (e) SnC, (f) GeC.

La première étape consiste à fixer la valeur de  $RMT*KMAX$  à la valeur par défaut 8.0, par la suite on fait varier le nombre des  $K$  points par pas de 500 jusqu'à la valeur 3500. Pour chacune de ces valeurs on effectue un cycle  $SCF$  afin d'extraire l'énergie minimale, par la suite on trace la courbe qui représente la variation des  $K$  points en fonction de l'énergie (voir Fig. IV.1). Selon la figure IV. 1, la convergence est atteinte à 2500  $K$  points.

La deuxième étape consiste à varier la valeur de  $RMT*KMAX$  de 6 à 11 avec un pas de 1.00, tout en fixant le nombre des  $K$  points à 2500. Pour chacune des valeurs on effectue un cycle  $SCF$  afin d'extraire l'énergie minimale, par la suite on trace la courbe qui représente la variation des  $RMT*KMAX$  en fonction de l'énergie (Fig. IV.1). Selon la figure IV.1, la convergence est atteinte à une valeur pondérée de  $RMT*KMAX$  égale à 9.0.

### IV.3 Détails de calcul :

Les éléments Si, Ge, Sn et C ont les structures électroniques suivantes: le silicium (Si) :  $[Ne] 3S^2 3P^2$ , le germanium (Ge) :  $[Ar] 4S^2 3d^{10} 4P^2$ , l'étain (Sn) :  $[Kr] 5S^2 4d^{10} 5P^2$ , le carbone (C) :  $[He] 2S^2 2P^2$ . Les états de cœur des gaz rares sont séparés des états de valence mentionnés précédemment. L'effet relativiste est pris en compte dans l'approximation relativiste.

Dans cette étude, les propriétés structurales, électroniques et optiques ont été calculées en utilisant le code Wien2k [1]. Ce code met en œuvre la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec des orbitales locales de potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves, L/APW + Lo), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2, 3]. Cette nouvelle approche vise à améliorer la précision de la méthode LAPW. La méthode LAPW + Lo offre également des temps de calcul plus courts que la méthode LAPW.

Les détails de la méthode sont décrits dans la littérature [4-5]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité selon deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrée par Perdew-Wang [6] et l'approximation du gradient généralisé PBE-GGA développée par Perdew-Burke-Ernzerhof [7].

Les fonctions d'onde sont étendues en ondes planes avec un rayon de coupure (cut-off)  $R_{MT}K_{max} = 8$  ( $R_{MT}$  est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et  $K_{max}$

**Tableau IV-1** paramètres utilisés dans nos calculs

	$R_{MT}$ (u.a)		Nombre de points k		Ondes planes	
			LDA	GGA	LDA	GGA
<b>SiC</b>	Si: 1.8	C: 2.6	10	10	387	326
<b>GeC</b>	Ge: 1.8	C: 2.6	10	10	278	245
<b>SnC</b>	Sn: 1.8	C: 2.6	10	10	358	358

est la valeur maximale du module du vecteur d'onde de la maille du réseau réciproque). Le nombre quantique  $l$  des fonctions d'onde développées à l'intérieur de la sphère a une valeur maximale de  $l_{max}=10$ . La convergence des cycles autocohérents (self-consistent) est atteinte lorsque l'énergie totale est stable à 0.1 mRy.

Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées sont de 1.8 et 1.6 Bohr pour les atomes Si, Ge, Sn et C respectivement. La symétrie du code est également utilisée pour générer l'ensemble des points spéciaux irréductibles de Monkhorst Pack (MP) [8], ce qui permet un calcul efficace des matériaux à volume constant. L'intégration de l'énergie de structure des bandes sur la zone de Brillouin est réalisée en utilisant ces points spéciaux et la méthode tétraèdre. Pour tous les composés, nous avons utilisé une grille fine de 8x8x8 MP.

Le calcul autocohérent (*SCF*) est considéré comme convergent lorsque l'énergie totale du système est stable à  $10^{-3}$  Ry. Le calcul des propriétés optiques nécessite une grande précision car les différences d'énergie résultantes sont inférieures à 1 mRy. Ainsi, l'utilisation de grilles fines de points k est pratique. Avec un choix de 1500 points k spéciaux dans la zone de Brillouin, la convergence de l'énergie par atome est inférieure à 1 mRy.

#### IV.4 Propriétés structurales :

Pour déterminer les propriétés statiques d'équilibre des trois composés SiC, GeC, et SnC, à savoir le paramètre du réseau à l'équilibre  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , on effectue un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau.

Ces paramètres sont pris au voisinage du paramètre du réseau expérimental. Le paramètre du réseau à l'équilibre est calculé en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par :

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} - 1 \right] + cst \quad (IV-1)$$

Où  $B$  et  $B'$  sont respectivement le module de compressibilité et sa dérivée, tandis que  $V_0$  est le volume de la maille unitaire à l'état fondamental. Ces paramètres sont à leur tour liés au volume de la maille unitaire par l'équation (IV-2)

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-1/B'} \quad (IV-2)$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est obtenu à partir du minimum de la courbe  $E_{Tot}(a)$ , tandis que le module de compressibilité  $B$  est déterminé de la courbure de cette courbe (équation IV-3)

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

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminée par :

Tous les résultats structuraux de l'état fondamental sont reportés dans le tableau IV.2, comparés à d'autres résultats théoriques [10-11]. La figure IV.2 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les semi-conducteurs de type IV-IV : SiC, GeC et SnC.

De manière évidente sur la figure IV.3, le module de compressibilité décroît en passant de SiC à SnC pour les deux approximations : LDA et GGA. Cela suggère que le composé SnC est plus compressible que les deux autres, ce qui signifie que SnC est le composé le plus fragile, tandis que SiC est le plus dur des trois composés. Cette observation est logique étant donné que le composé SnC possède le plus grand paramètre de maille. Ces résultats confirment la validité de la formule empirique proposée par Cohen [12]  $B_0 = 17761d^{-3.5}$ , où  $d$  est la distance entre les plans cristallins.

**Tableau IV-2** : Paramètre du réseau  $a$  en (Å), le module de compressibilité  $B$  en (Mbar) et sa dérivé  $B'$  pour les composés SiC, GeC et SnC comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux..

	$a(\text{Å})$		$B(\text{Mbar})$		$B'$	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
<b>SiC</b>						
<b>ZB</b>						
Nos calculs	4.35	5.16	2.11	2.29	3.94	3.84
Expt.	4.36 <sup>a</sup>		2.25 <sup>b</sup>			
Autres calculs	4.32 <sup>c</sup> , 4.33 <sup>d</sup> , 4.35 <sup>e</sup> , 4.30 <sup>g</sup> , 4.30 <sup>h</sup> , 4.28 <sup>f</sup>		2.25 <sup>c</sup> , 2.29 <sup>d</sup> , 2.22 <sup>e</sup> , 2.25 <sup>g</sup> , 2.06 <sup>h</sup> , 2.45 <sup>f</sup>		4.11 <sup>c</sup> , 3.8 <sup>e</sup> 3.90 <sup>g</sup> , 5.3 <sup>h</sup> 3.94 <sup>f</sup>	
<b>GeC</b>						
<b>ZB</b>						
Nos calculs	4.54	5.39	1.72	1.94	4.49	4.14
Autres calculs	4.53 <sup>d</sup> , 4.49 <sup>f</sup> , 4.43 <sup>g</sup> , 4.61 <sup>h</sup>		1.88 <sup>d</sup> , 2.18 <sup>f</sup> , 1.88 <sup>g</sup> , 1.81 <sup>h</sup>		3.45 <sup>g</sup> , 4.2 <sup>h</sup>	
<b>SnC</b>						
<b>ZB</b>						
Nos calculs	5.005	5.94	1.22	1.45	4.51	4.77
Autres calculs	5.17 <sup>h</sup> , 4.84 <sup>d</sup>		1.19 <sup>h</sup> , 1.33 <sup>d</sup>		4.3 <sup>h</sup>	

<sup>a</sup>Ref. [13].

<sup>b</sup>Ref. [14].

<sup>c</sup>Ref. [15].

<sup>d</sup>Ref. [16].

<sup>e</sup>Ref. [17].

<sup>f</sup>Ref. [18].

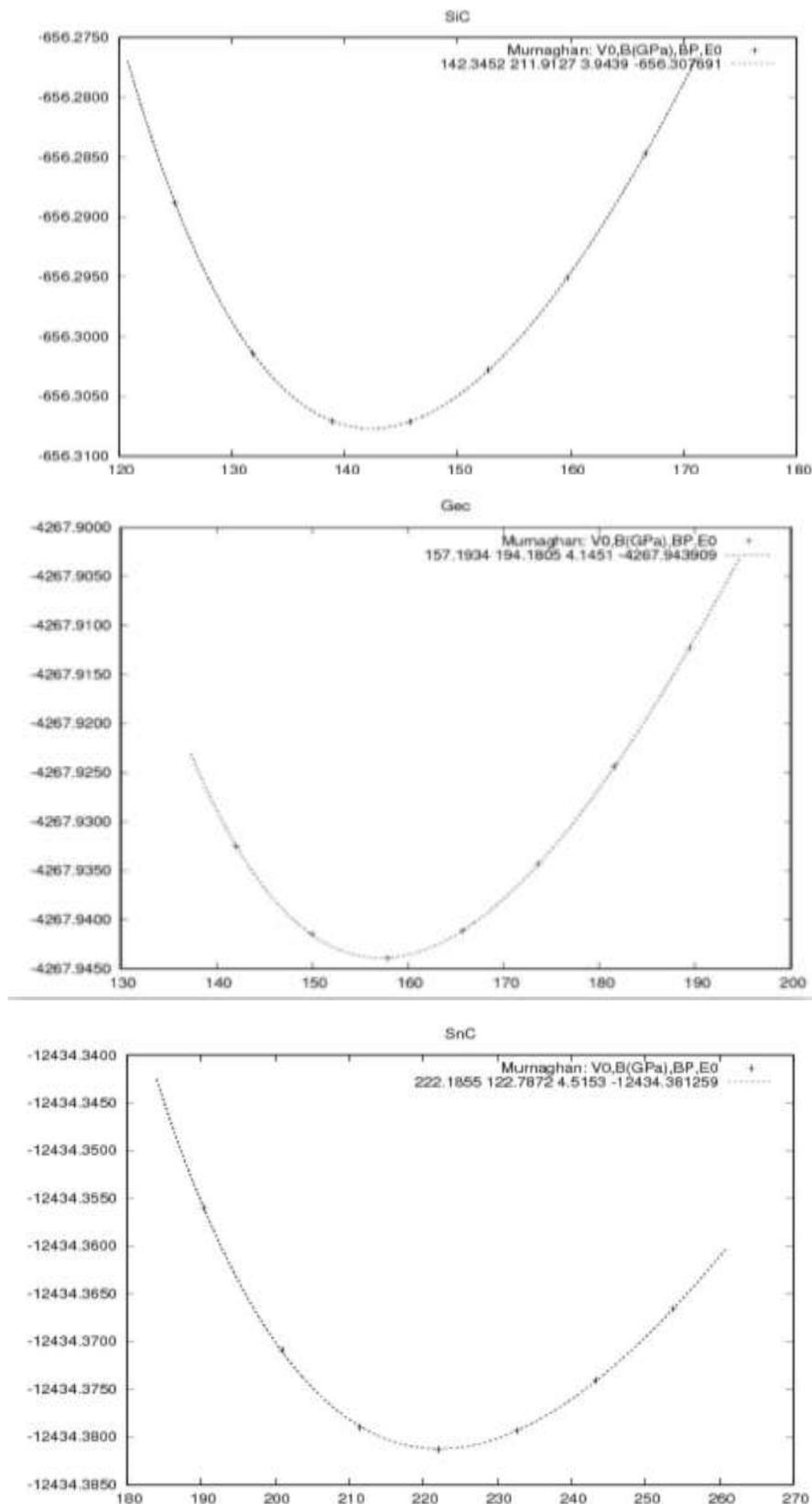
<sup>g</sup>Ref. [19].

<sup>h</sup>Ref. [20].

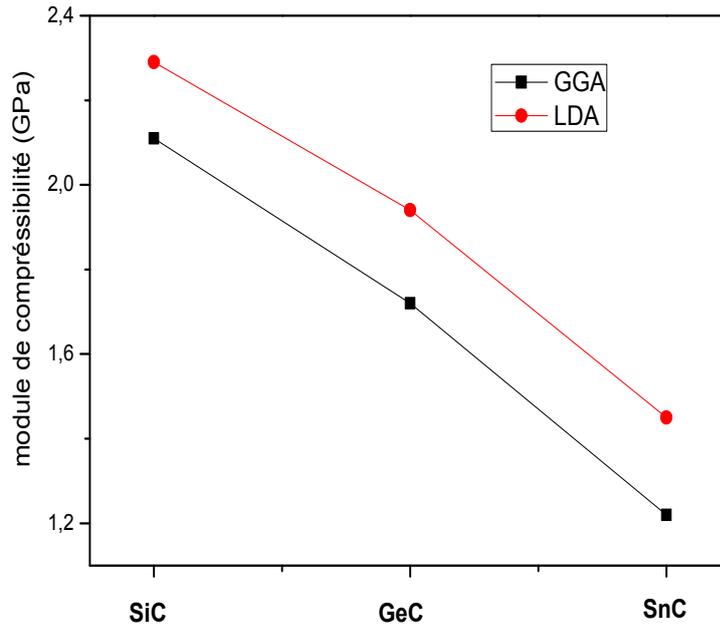
Pour évaluer la pertinence de nos résultats, nous allons d'abord les comparer aux paramètres expérimentaux disponibles :

Comme on peut si bien le constater les paramètres de maille calculés sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux, de plus, l'utilisation de l'approximation GGA dans nos calculs est plus appropriée que l'utilisation de la

LDA. Laquelle, donne une bonne description des propriétés structurales telles que le paramètre de maille et le module de compressibilité.



**Figure IV.2** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés SiC, GeC et SnC dans la structure Zinc Blende.



**Figure IV.3** le Module de compressibilité en fonction des composés binaires: SiC , GeC et SnC, en utilisant les deux approximations: GGA et LDA.

Notons que la variation des constantes du réseau est en corrélation avec la variation de la taille des atomes dans les composés. On peut aussi constater une sous (sur) estimation des paramètres de maille calculés par l'approximation GGA (LDA) par rapport à l'expérimental.

Les paramètres de maille de nos calculs, ainsi que avec les paramètres de maille des études théoriques ultérieures sont listés ci-dessous :

SiC: 4.35 GGA: 0.22%[21], 0.668%[22], 0.45%[23], 0%[24], 1.14%[26], 1.14%[27]  
1.6%[25]

5.11 LDA: 15.50%[21] 16.27%[22], 16.08%[23], 15.69%[24], 16.66%[26],  
16.66%[27], 17.05%[25]

GeC: 4.54 GGA: 0.22%[23], 16.69%[25], 2.42%[26], 1.54%[27]

5.39 LDA : 15.95%[23], 17.81%[25], 14.47%[27]

SnC: 5.005 GGA: 3.29%[23], 3.30%[27]

5.94 LDA : 12.96%[23], 15.51%[27]

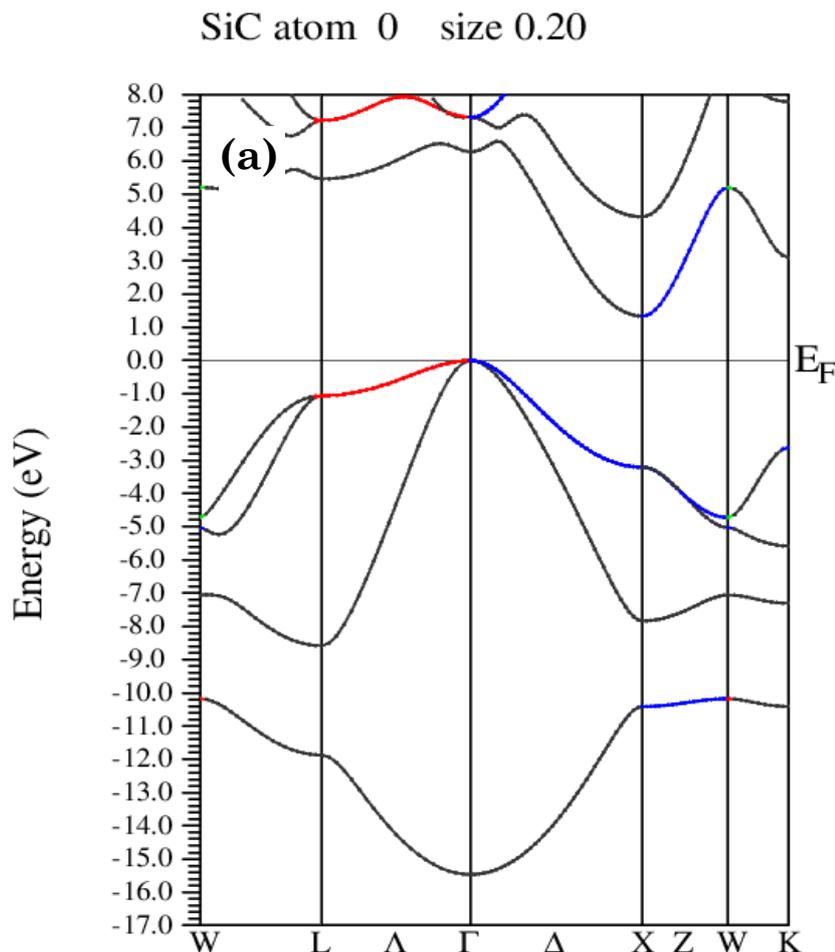
On peut clairement voir que le paramètre de maille et le module de compressibilité calculés sont en parfait accord avec les résultats théoriques et

expérimentaux obtenus ultérieurement [21-27], lesquels diffèrent, effectivement par la méthode utilisée, ainsi que par les paramètres d'entrés du calcul (paramètre de maille,  $R_{mt}$ , etc...).

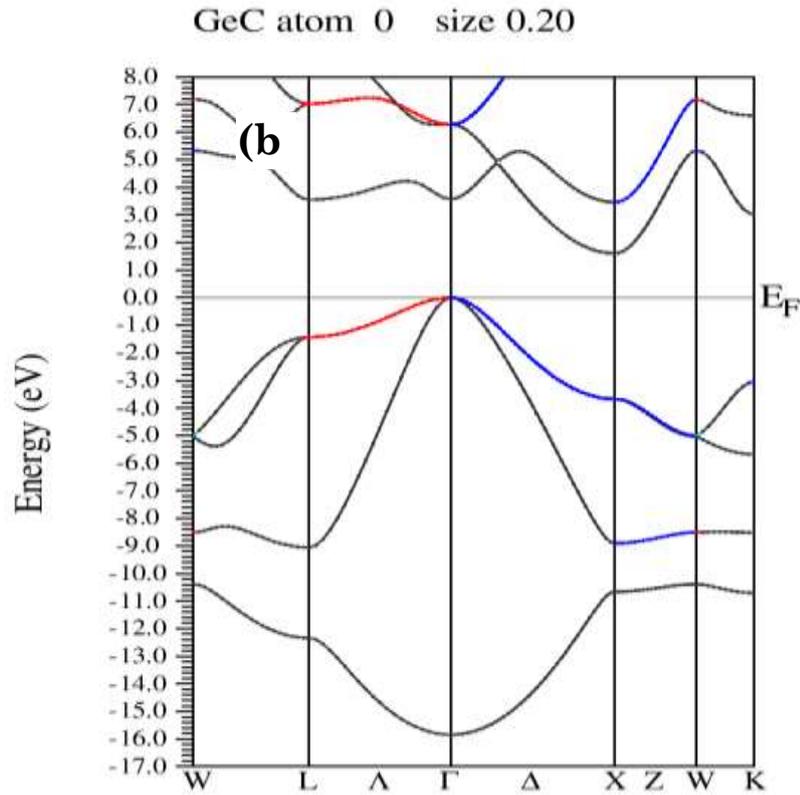
## IV.5 Propriétés électroniques :

### IV.5.1 Structure de bandes :

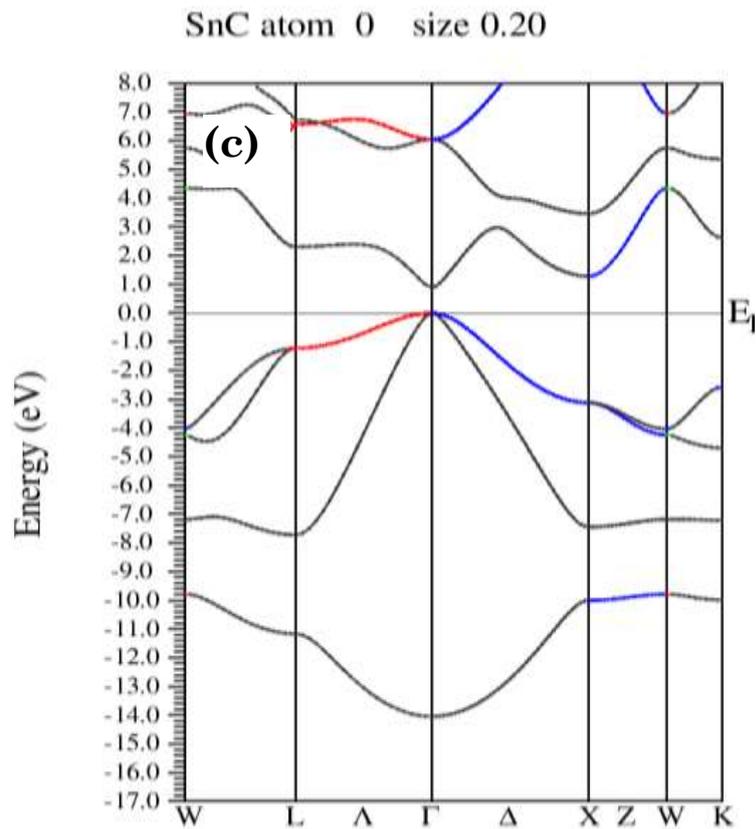
Les structures de bandes sont calculées en utilisant les paramètres de réseau théoriques le long des lignes de haute symétrie. La figure VI.4 présente les schémas de bandes des composés semi-conducteurs de type IV-IV : SiC, GeC et SnC. Nous pouvons observer que les trois structures présentent des similarités, à l'exception de quelques disparités. Cette comparaison nous permettra d'identifier les similitudes et les différences dans les propriétés de bande des composés, ce qui est essentiel pour comprendre leur comportement électronique et leurs propriétés de transport.



**Figure IV.4 (a):** La structure de bandes du composé binaire: SiC le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, avec l'approximation GGA.



**Figure IV.4 (b):** La structure de bandes du composé binaire: GeC le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, avec l'approximation GGA.



**Figure IV.4 (c):** La structure de bandes du composé binaire: SnC le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, avec l'approximation GGA.

Comme il a été prédit, on peut clairement voir que les deux composés : SiC et GeC sont des semi-conducteurs à gap indirect à l'opposé du composé SnC qui est un semi-conducteur à gap direct.

Le gap direct se réfère à la situation où le minimum de la bande de conduction (MBC) et le maximum de la bande de valence (MBV) se situent au même point de la zone de Brillouin (point  $\Gamma$ ), ce qui signifie que la transition électronique entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) peut se faire sans changement de la quantité de mouvement.

En revanche, dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect, le MBV et le MBC se trouvent à des points différents de la zone de Brillouin, c'est-à-dire sur deux axes différents dans l'espace des vecteurs d'onde. Dans ce cas, la transition électronique entre la BV et la BC nécessite un changement de la quantité de mouvement, généralement accompagné de la participation d'un phonon pour conserver la quantité de mouvement totale.

Il est important de noter que la nature directe ou indirecte du gap a un impact significatif sur les propriétés optiques et de transport des semi-conducteurs, car elle détermine l'efficacité des transitions électroniques et des processus de recombinaison.

Les structures de bandes des deux composés présentent une similitude morphologique, avec seulement de légères variations au niveau de certaines bandes. Cela suggère une similarité dans les propriétés électroniques de ces composés.

La similarité morphologique des structures de bandes peut indiquer une similitude dans la nature des orbitales électroniques et les interactions entre les électrons dans ces matériaux. Cependant, les légers déplacements observés dans certaines bandes peuvent résulter de différences subtiles dans la composition chimique ou la configuration électronique des deux composés.

Effectivement, dans les figures IV.4(a), (b) et (c), il est observé que les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Cette observation s'explique par le fait que les électrons dans la bande de conduction sont plus libres et moins localisés.

**Tableau IV.3:** Valeurs théoriques des différents gaps d'énergie en (eV), ainsi que la largeur de bande de valence (LBV) pour les composés SiC, GeC et SnC.

	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - X$	$\Gamma - L$	LBV
<b>SiC</b>				
Experiment	6.00 <sup>a</sup>	2.42 <sup>a</sup>	4.20 <sup>a</sup>	-
Autres calculs	6.10 <sup>b</sup>	1.60 <sup>b</sup>	-	-
	6.70 <sup>c</sup>	1.22 <sup>c</sup>	-	-
GGA	6.25	1.32	2.27	15.49
LDA	0.78	1.44	1.49	11.94
<b>GeC</b>				
Experiment	-	-	-	-
Autres calculs	3.30 <sup>b</sup>	2.50 <sup>b</sup>	-	-
	4.90 <sup>c</sup>	1.40 <sup>c</sup>	-	-
GGA	3.50	1.61	3.53	15.91
LDA	1.75	1.58	4.22	14.26
<b>SnC</b>				
Experiment	-	-	-	-
Autres calculs	0.75 <sup>b</sup>	2.00 <sup>b</sup>	-	-
GGA	0.93	1.22	2.27	14.04
LDA	-0.03	1.17	-0.10	10.68

<sup>a</sup> Ref. [28].<sup>b</sup> Ref. [20].<sup>c</sup> Ref. [18].

Les bandes de valence sont principalement formées par les orbitales atomiques des atomes constituant le matériau. En raison de la forte interaction entre ces orbitales, les électrons de la bande de valence sont davantage confinés et leurs mouvements sont plus restreints, ce qui se traduit par une dispersion réduite.

En revanche, les électrons dans la bande de conduction ont plus d'énergie et sont moins confinés, ce qui leur permet de se déplacer plus librement à travers le

matériau. En conséquence, les bandes de conduction présentent une plus grande dispersion, indiquant une plus grande mobilité des électrons.

Cette différence de dispersion entre les bandes de valence et de conduction est essentielle pour comprendre les propriétés de transport et les comportements électroniques des matériaux. Elle peut influencer la conductivité électrique, l'absorption de la lumière et d'autres phénomènes physiques liés à la mobilité des charges dans le matériau.

Les états  $s$  de l'atome (C) issues de la bande la plus basse de la structure de bandes de SiC, GeC et SnC se situent à -13.91, -15,44 et -13.93 eV, respectivement. La contribution majeure aux bandes de valence de ces composés proviennent des états  $s$  et  $p$  de l'anion (C) avec une contribution mineure des états  $s$ ,  $p$  et  $d$  des métalloïdes Si, Ge et Sn.

Il est à noter que les états  $s$  des anions contribuent plus à la partie inférieure de la bande de valence (BV) et leur états  $p$  contribuent davantage à la partie supérieure (près du niveau de Fermi) de la (BV). La bande de conduction des composés étudiés est issue de contributions mixtes des états de type  $s$ ,  $p$ , et  $d$  des atomes des métalloïdes Si, Ge et Sn, et des états  $s$  et  $p$  de l'atome de carbone (C). Notons que pour les composés GeC et SnC les états  $p$  de l'atome (C) contribue davantage à la bande de conduction (BC) par rapport au composé SiC pour lequel les états cationiques  $p$  contribuent beaucoup plus pour cette bande (BC).

Les valeurs théoriques des différents gaps d'énergie, ainsi que la largeur de bande de valence (LBV) pour les composés SiC, GeC et SnC sont listés dans le Tableau IV.3, comparés avec d'autres résultats théoriques disponibles. Les résultats des énergies de gaps calculés sont plus au moins en accord avec les résultats obtenus théoriques disponibles.

Comme nous pouvons le constater, la bande interdite change à mesure que l'on passe de Si à Sn, cela est due au déplacement vers le bas de la bande de conduction (BC) vers la bande de valence (BV) à la suite de la variation du nombre atomique de l'anion (Si, Ge et Sn). Cette tendance à la variation de l'énergie de la bande interdite (gap) de ces matériaux peut être utilisée comme outil pour moduler la largeur de la bande interdite des alliages de ces composés.

Notons aussi, que nous nous attendions à que la largeur de la bande de valence (LBV) décroît selon la séquence : SiC > GeC > SnC, la LBV diminue à mesure que la taille du cation augmente (de Si à Sn). Cette relation est basée sur la variation du paramètre de maille, c'est-à-dire la taille de la structure cristalline.

Mais le composé GeC ne suit pas cette règle. En d'autres termes, la LBV du composé GeC n'est pas plus petite que celle du composé SiC, même si Ge est un cation plus grand que Si. Cela semble contredire la tendance générale observée dans les autres composés.

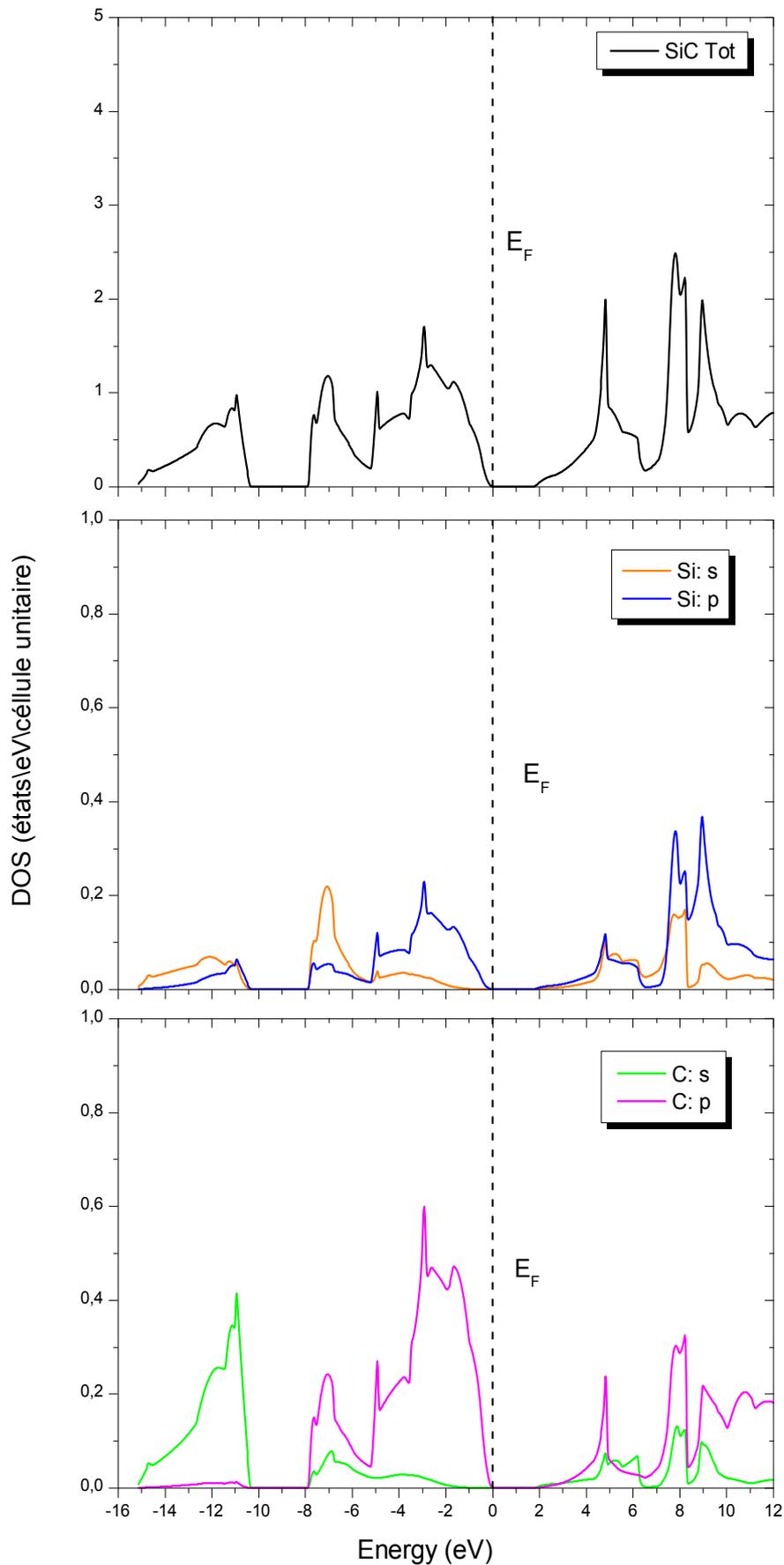
La raison de cette déviation peut être attribuée à des facteurs spécifiques au système GeC qui ne sont pas présents dans les autres composés. Les propriétés électroniques des matériaux peuvent être influencées par des effets complexes tels que les interactions entre les orbitales atomiques, les liaisons chimiques et les interactions de spin-orbite.

#### IV.5.2 Densité d'états (DOS) :

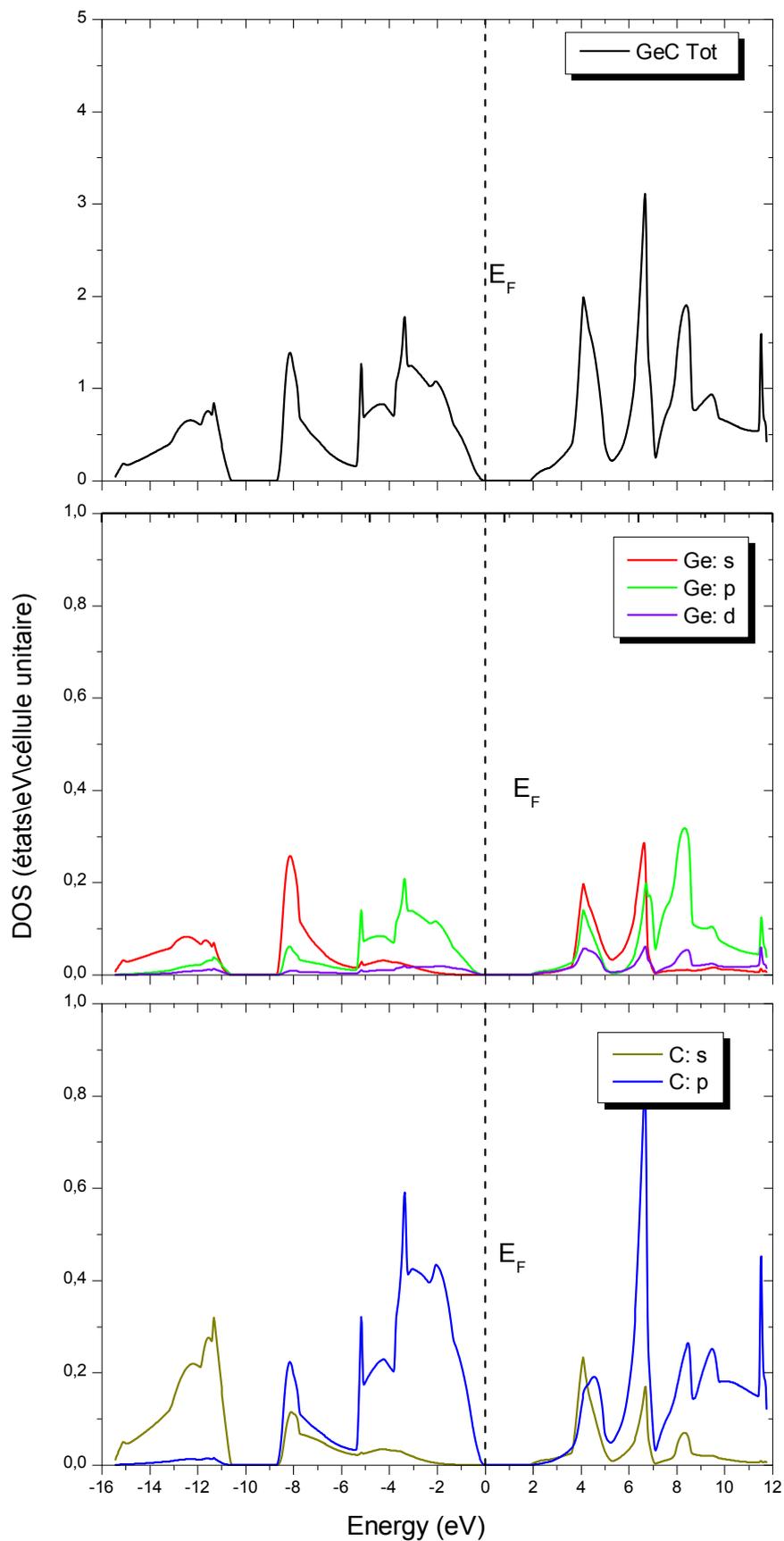
Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) obtenues à l'aide de l'approximation GGA pour les composés SiC, GeC et SnC, sont représentées respectivement sur les figures IV.6, IV.7 et IV.8. Les densités d'états partielles sont déduites à partir des densités d'états totale projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états  $s$ ,  $p$ , et  $d$ ). Le niveau de l'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies.

Pour le composé SiC (Figure IV.5) : dans la région à basse énergie, la première bande de type  $s$ , située dans la gamme énergétique (-15.26  $\rightarrow$  -10.35 eV) est dominée par les états localisés  $2s$  de l'atome de carbone (C) avec une contribution moindre des états  $s-p$  de l'atome de silicium (Si). La deuxième bande de type  $p$ , située dans la gamme énergétique (-7.92  $\rightarrow$  0.0 eV) est dominée par les états localisés  $2p$  de C avec une contribution moindre des états  $s-p$  de Si.

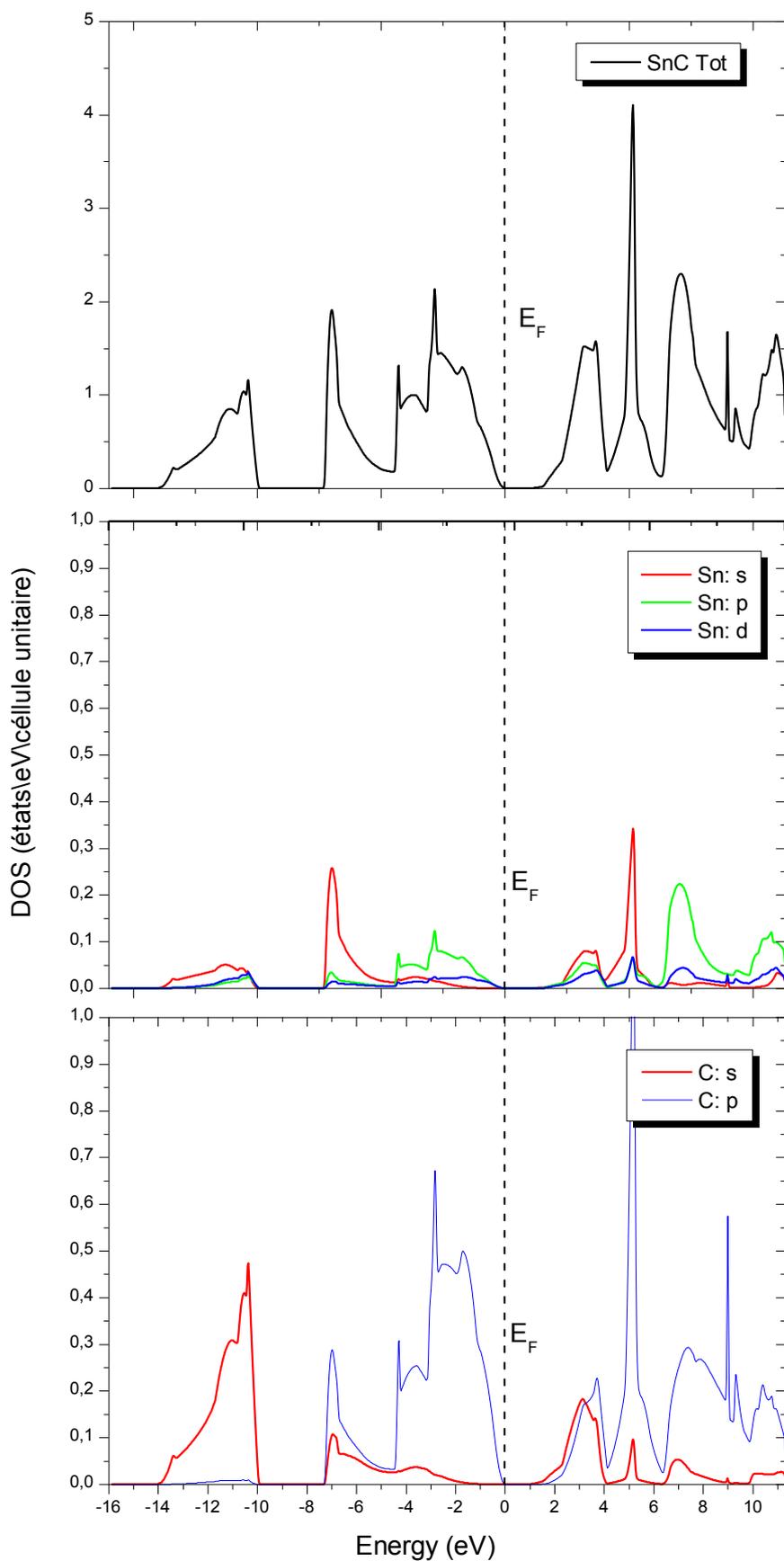
Pour le composé GeC (Figure IV.6) : dans la région de basse énergie, on distingue une bande située dans la gamme énergétique (-15.44  $\rightarrow$  -10.55 eV), est formée principalement des états localisés  $2s$  de C avec une fraction des états  $4s$  de Ge et une contribution presque négligeable des états  $p-d$  de l'atome de germanium.



**Figure IV.5 :** Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé SiC en utilisant l'approximation GGA.



**Figure IV.6** Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé GeC en utilisant l'approximation GGA.



**Figure IV.7:** Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé SnC en utilisant l'approximation GGA.

La dernière bande de type  $p$ , située dans l'intervalle énergétique partie (-8.62  $\rightarrow$  0.0 eV) est le résultat de la forte hybridation des orbitales  $2p$  de C et  $4s-p$  de Ge.

Pour le composé SnC (Figure IV.7): la région de basse énergie peut être divisée en deux parties, la première bande de type  $s$ , située dans la gamme énergétique (-13.86  $\rightarrow$  -9.91 eV) est dominée par les  $2s$  de l'atome de carbone (C) avec une contribution presque négligeable des états  $s-p-d$  de l'atome de Sn, la deuxième bande La dernière bande de type  $p$ , située dans l'intervalle énergétique (-7.36  $\rightarrow$  0.0 eV), est formée principalement des états localisés  $2s$  de C avec une contribution inférieure des états  $5s-p/4d$  de Sn.

On note que la couche  $d$  ne contribue presque pas dans cette gamme énergétique relative à la bande de valence des composés étudiée. Notons aussi que la forte hybridation au niveau de la couche de valence est dominée par les orbitales  $2s$  et  $2p$  des atomes de carbone (C).

### IV.5.3 Densité de charges :

La nature des liaisons dans les solides peuvent être fidèlement décrites en utilisant la densité de charges électroniques [29,30], calculée dans le contexte de l'approche du premier principes. La figure IV.9, illustrant la densité de charges, indique un caractère à prédominance ionique de la liaison chimique, accompagné par un transfert de charge d'un atome à un autre. Il est à noter que l'électronégativité et l'ionicité sont des facteurs importants étroitement liés aux caractères de la liaison chimique des composés. C'est pourquoi le calcul du facteur d'ionicité des composés  $M_2Te$  nous fournit un moyen rigoureux pour comprendre la nature de ces liaisons. Pour le calcul du facteur de l'ionicité plusieurs méthodes ont vu le jour, et chacune d'elle inclue quelques approximations. Dans notre cas nous avons opté pour la méthode introduite par J.C. Phillips [28]. Le facteur d'ionicité est donné par l'expression suivante :

$$f_i^p = 1 - \exp\left\{-\frac{(e_x - e_c)^2}{4}\right\}$$

Où  $e_x$  et  $e_c$  sont l'électronégativité de Pauling des éléments X(Si, Ge, et Sn) et C, respectivement. Les valeurs obtenues de l'électronégativité des liaisons entre l'atome de C et les métalloïdes sont 0.1, 0.07, et 0.08 pour les liaisons Si-C, Ge-C, et Sn-C, cela démontre que le caractère ionique du composé XC commence à

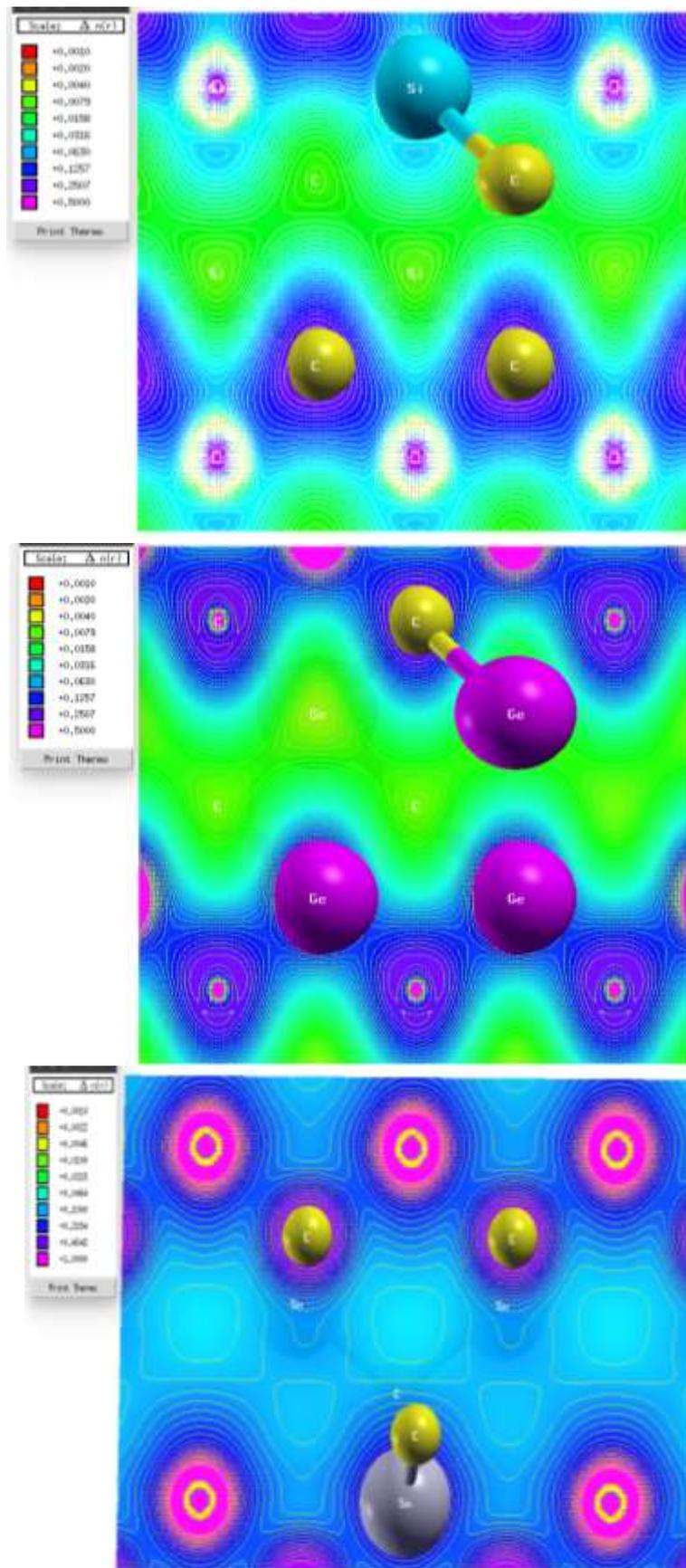
**Tableau IV-4** : Paramètres atomiques et électronégativité de : C, Si, Ge, et Sn, ainsi que le facteur d'ionicté des composés : SiC, GeC, et SnC.

Elément	C	Si	Ge	Sn
Configuration électronique	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>
Z <sub>v</sub> (Nbre des e- de valence)	4	4	4	4
Electronégativité	2.55	1.9	2.01	1.96
	SiC	GeC	SnC	
Facteur d'ionicté	0.1	0.07	0.08	

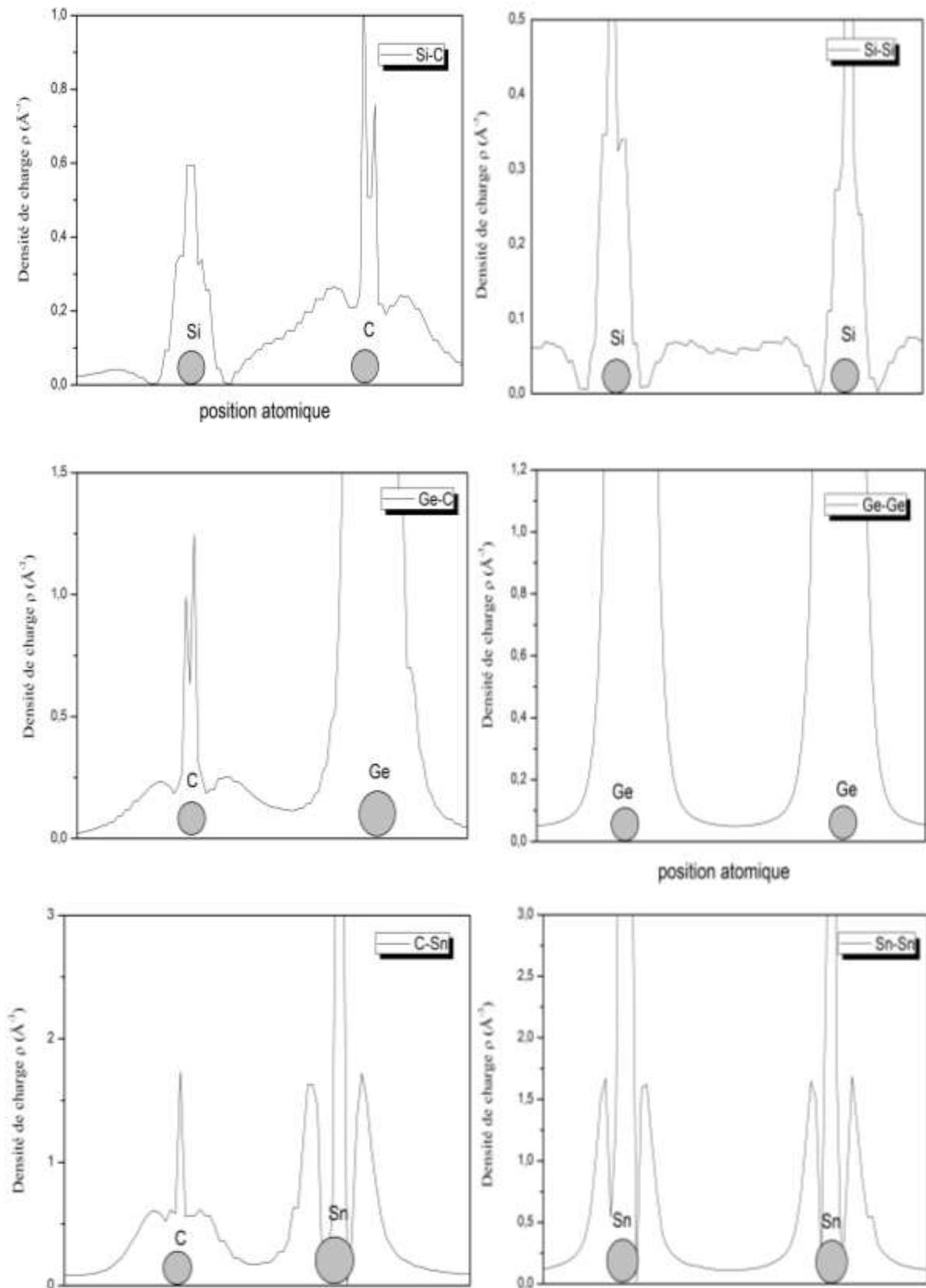
diminuer graduellement dans la séquence SiC → SnC → GeC. Cela suppose que les liaisons qui gouvernent dans ces composés sont à caractères ioniques.

La figure IV-8, illustre la densité de charges des trois composés étudiés, elle montre un caractère à prédominance ionique de la liaison chimique traduit par un transfert de charge de l'atome de carbone (C) et les atomes des métalloïdes (Si, Ge, et Sn). Les composés à base de carbone sont fortement ioniques puisque l'électronégativité [31] de l'anion C (2.55) est plus forte que celle des cations Si (1.9), Ge (2.01) et Sn (1.96). Le carbone (C) est donc l'élément le plus électronégative que les autres éléments, et par conséquent attire les électrons vers lui, ils joue de ce fait un rôle important dans l'aspect ionique des liaisons de ces composés.

Pour mettre en valeur le degré de covalence et d'ionicté des composés M<sub>2</sub>Te, nous avons vu utile d'établir le profil de la densité de charges, ainsi, la figure IV.9 montre le caractère typique d'une liaison covalente pour les atomes du même type (Si-Si, Ge-Ge, et Sn-Sn), la densité de charge est large, et est localisée au milieu entre deux atomes proches voisins, c'est-à-dire des courbes iso-électroniques symétriques. Les liaisons covalentes sont forte entre les atomes : Si-Si, car elles conservent une quantité de charges non négligeables au milieu, par contre, elles sont moins importantes entre les atomes Ge-Ge, et Sn-Sn, indiquant ainsi une liaison covalente faible.



**Figure IV.8 :** la densité de charge de valence selon le plan (111) des composés : SiC, GeC, et SnC.



**Figure IV.9:** Le profil de la densité de charges des composés: SiC, GeC, et SnC, ainsi que le profil des lignes des liaisons Si-Si, Ge-Ge et Sn-Sn.

Par ailleurs, le transfert de charges net entre les atomes Si-C, Ge-C, et Sn-C, indique que le degré d'ionicté des liaisons est plus appréciable. En d'autres termes, le transfert de charges augmente à mesure où la différence entre les valeurs d'électronégativités croît. Ce qui nous laisse dire que la liaison dans les composés SiC, GeC, SnC possèdent un caractère ionique appréciable accompagnée d'un caractère covalent moins important.

En résumé, en se basant sur l'analyse la densité de charges et du facteur d'ionicté, on peut dire que le caractère ionique est plus prononcé que le caractère covalent pour les composés SiC, GeC, SnC. De plus, le composé SiC est l'élément qui possède la liaison ionique la plus importante parmi les trois composés.

**Références:**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev. B 136, 864 (1964).
- [3] W. Kohn and L.J. Sham, Phys.Rev. 140, A1133 (1965).
- [4] E.Sjostedt, L. Nordstrom, D. J.Sing, Solid State Commun, 114 15 (2000).
- [5] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjostedt and L. Nordstrom, Phys. Rev. B 64 195134 (2001).
- [6] K. Schwarz, P. Blaha and G. K. H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147,71 (2002).
- [7] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. let. 77, 3865 (1996).
- [8] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45,13244 (1992).
- [9] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [10] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Lattice structure of the oxides, sulfides, selenides and tellurides of lithium, sodium and potassium, Z. Elektrochem. 40 (1934) 588–593.
- [11] X. Zhang, C. Hing, H. Ma, G. Shi, Z. Li, First-principles study on lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of Na<sub>2</sub>Te under high pressure, Phys. Scr. 88 (2013) 035602.
- [12] M.L. Cohen, Phys. Rev. B 32 (1985) 7988.
- [13] P. E. Van Camp, V.E. Doren, J. T. Devereese, phys. Rev. B 34 (1986) 1314.
- [14] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, M. Methfessel, M. Van Schilfgaade, Phys. Rev. B 44 (1991) 3685.
- [15] T. Meijie, S. Yip, Phys. Rev. B 52 (1995) 15150.
- [16] H. Rùcker, M. Methfessel, Phys. Rev. B 52 (1995) 11059.
- [17] K. Karch, P. Pavone, W. Windl, D. Srauch, F. Bechstedt, Int. J. Quantum Chem. 56 (1995) 801.
- [18] O. F. Sankey. A. A. Demkov, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, Modelling. Simul. Mater. Sci. Eng. 1 (1993) 741.
- [19] W. Sekkal, A. Zaoui, New Journal of Physics 4 (2002) 9.
- [20] R. Pandey, M. Rérat, C. Darrigan, M. Causà, J. Appl. Phys. 88 (2000) 6462.
- [21] The ABINIT computer code is a common project of the University Catholique of Louvain, Corning Incorporated and other contributors. Available from: <http://www.abinit.org>.
- [22] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Lattice structure of the oxides, sulfides, selenides and tellurides of lithium, sodium and potassium, Z. Elektrochem. 40 (1934) 588–593.

- [23] K. Stöwe, S. Appel, Polymorphic forms of rubidium telluride Rb<sub>2</sub>Te, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2725–2730.
- [24] R.D. Eithiraj, G. Jaiganesh, G. Kalpana, M. Rajagopalan, First-principles study of electronic structures and ground-state properties of alkali-metal selenides and tellurides (M<sub>2</sub>A) [M: li, Na, K; A: se, Te, *Int. J. Mod. Phys. B* 23 (2009) 5027–5037.
- [25] S.M. Alay-E-Abbas, N. Sabir, Y. Saeed, A. Shaukat, First-principles study of structural and electronic properties of alkali metal chalcogenides : m<sub>2</sub>Ch [M : li, Na, K, Rb; Ch: o, S, Se, Te], *Int. J. Mod. Phys. B* 25 (2011) 3911–3925.
- [26] S.M. Alay-E-Abbas, A. Shaukat, FP-LAPW calculations of structural, electronic and optical properties of alkali metal tellurides: M<sub>2</sub>Te [M: li, Na, K and Rb], *J. Met. Sci.* 46 (2011) 1027–1037.
- [27] X. Li, X. Zhao, Z. Chu, Z. Wang, Comparison study of Rb<sub>2</sub>Te and Cs<sub>2</sub>Te solar blind ultraviolet cathodes, *J. Vac. Sci. Technol.* 34 (2014) 808–813.
- [28] B. H. Cheong, K. J. Chang, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 1053.
- [29] R. Hoffman, *Rev. Mod. Phys.* 60 (1988) 801.
- [30] C. D. Gellat Jr., A. R. Williams, V. L. Moruzzi, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2005.
- [31] J. C. Phillips and J. A. Van Vachten, *Phys. Rev.* 82,2L47 (t970); J. C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.* 42,317 (1970); W. A. Harrison, *Phys. Rev.* 810, 767 (197Q); W. A. Harrison and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* 10, 1516 (1974); S. P. Kowasleyk, L; Ley, F. R. McFeely, and D. A. Shirley *J. Chem* 61, 2850 (1974); D. R. Penn, *Phys. Rev.* 128, 2093 (1962); P.J. Stiles, *Sol. Stat. Com.* 11, 1063 (1972), D. Shiferl, *Phys. Rev. B* 10, 3316 (L974) i K. Unger, H. Neuman, *Phys. Stat. Sol. B* 64,117 (L974)



# ***Introduction Générale***

**CHAPITRE II**

***Notions théorique***

**CHAPITRE IV**

***Résultats et discussions***

**CHAPITRE III**

***La méthode des ondes planes  
augmentées linéarisées  
(FP-LAPW)***

**CHAPITRE I**

***Présentation des matériaux  
étudiés***

## ***Conclusion générale et perspectives***

Dans ce mémoire, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées FP\_LAPW pour étudier les propriétés structurales, et électroniques des semi-conducteurs de type IV-IV : SiC, GeC, et SnC. Les résultats essentiels obtenus dans notre travail se résument comme suit :

### Propriétés structurales

*\*Le paramètre de maille et le module de compressibilité* calculés sont en très bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

*\*le module de compressibilité* décroît en allant de SiC vers SnC pour les deux approximations : LDA et GGA. Cela suggère que le composé SnC est plus compressible (fragile) que les deux autres. Ce résultat confirme la validité de la formule empirique proposée par Cohen :  $B_0=17761 d^{-3.5}$ .

\*On a trouvé que l'approximation GGA donne des résultats plus précis que ceux de la LDA.

### Propriétés électroniques

\*Nos calculs montrent que les composés SiC, et GeC sont des semi-conducteurs à gap indirect, par contre, le composé SnC est un semi-conducteur à gap direct. Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant la GGA sont en accord avec ceux d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

\*Le calcul de la densité d'état donne une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales. Nous avons constaté que pour les trois composés, la partie inférieure de la bande de valence est constitué essentiellement des orbitales  $s$  de l'atome de carbone (C), par contre la partie supérieure se compose pratiquement des orbitales  $p$  de cet atome.

\* A travers le plot de la densité de charge et de son profil, nous avons clairement montré, que les composés SiC, GeC, et SnC possèdent un caractère essentiellement ionique avec une fraction covalente. Cette ionicité se traduit par le transfert de charge entre les cations et les anions.

## ***Perspectives***

En conclusion, notre travail reste très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement mais a le mérite de pouvoir être un point de départ pour des études plus complexes et plus poussées de systèmes de plus en plus compliqués. Dans cette perspective, nous envisageons dans le futur d'étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques, et vibrationnelles composés ternaires  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{C}$ ,  $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{C}$ , et  $\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{C}$ .

## Résumé :

Dans ce mémoire nous présentés une étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et optique du composé binaire les SiC, GeC et SnC.

Nous calculs ont été effectués par la méthode des onde planes augmentées (FP-LAPW), qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémenté dans le code de calcul Wine2K.

Les résultats ainsi obtenus étaient confrontés aux données expérimentales issues de la littérature ainsi qu'avec d'autres résultats des travaux théoriques.

Mots-clés : LDA, SiC, GeC, SnC, GGA, FP-LAPW, Wine2K, DFT.

## ملخص:

في هذه المدكرة قمنا بدراسة الخواص البنوية والالكترونية والضوئية للمركبات اجریت العمليات الحسابية باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) والتي تتركز على نظرية كثافة الدالة DFT وتم تنفيذ الحساب باستعمال برنامج Wine2K . وتمت مقارنة النتائج المتحصل عليها مع النتائج التجريبية ، فضلا عن النتائج الاخرى من العمل النظري الكلمات المفتاحية: DFT, Wien2k, FP-LAPW, GGA, SiC, GeC, SnC, LDA .

## Abstract :

In This memory we presented an ab initio study the properties structural, electronic and optical of the binary compound of SiC, GeC, SnC

Our calculations were made by the method of augmented plane wave (FP-LAPW), based on the density functional theory (DFT) and implemented in calculation code WIEN2K.

The results obtained were compared with experimental data from the literature as well as other results of theoretical work

Keywords : LDA, SiC, GeC, SnC, GGA, FP-LAPW, Wine2K, DFT.