

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN
« MOHAMED BOUDIAF »

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire pour l'obtention du Diplôme de Doctorat
en Sciences Physiques

Spécialité : Physique de la matière condensée

Mr Chibane Yassine

**Etude des propriétés structurales, électroniques
et thermodynamiques de l'alliage $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$**

Soutenu le 14 mars 2011 devant le jury composé de :

Qualité	Nom et Prénom	Grade	Etablissement d'origine
Président	Mr. Driss Khodja Kouider	Professeur	Université d'Oran
Rapporteur	Mr. Ferhat Mohamed	Professeur	USTO, Oran
Examineur	Mme. Hamdache Fatima	Professeur	USTO, Oran
Examineur	Mr. Zaoui Ali	Professeur	Polytech. Univ-Lille
Examineur	Mr. Zanon Abdelouahab	Professeur	ENSET, Oran
Invité	Mr. Hiadsi Said	Professeur	USTO, Oran

Année universitaire 2010-2011

Remerciement

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de physique des matériaux de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mohamed Boudiaf, sous la direction du professeur, **Pr. M. Ferhat**.

Je tiens à remercier vivement mon encadreur et lui énoncer ma gratitude, pour son soutien, son aide utile, ses indications réalistes et sa vision précise qui m'ont beaucoup aidé à réaliser cette thèse.

Je suis profondément reconnaissant à **Mr. K. Driss Khodja**, professeur à l'université d'Es-Sénia d'Oran, qui a accepté de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je remercie **Mme F. Hamdache**, professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (Mohamed Boudiaf), d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également **Mr. A. Zaoui**, professeur à l'Ecole Polytechnique Université de Lille (France), d'avoir accepté examiner ce travail et faire partie du jury.

Mes remerciements sont adressés aussi aux : **Mr. A. Zanoun**, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Enseignements Technologiques (ENSET) et **Mr. S. Hiadsi**, professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (Mohamed Boudiaf), pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier mes collègues du laboratoire, A. Moussaoui, A. Boukraa, L. Kahal, H. Benaissa, F. Boutaiba, H. Boublenza, D. Madouri et les autres sans exception qui m'ont beaucoup aidé et encourager.

Comme je passe mes remerciements à mes amis, *Kalai Houcine, Ali Dahmane Tewfik, Belaroussi Tayeb, Bouchikhaoui Houari, Bekhti Wided et Boughrari Mohamed.*

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références.....	8
Chapitre I.....	<i>La théorie de la fonctionnelle de la densité</i>
Introduction.....	12
I- Résolution de l'équation de Schrödinger.....	13
I-1- Identification des différentes contributions à l'énergie dans l'hamiltonien.....	13
I-2- Approximation de Born-Oppenheimer.....	14
I-3- Principe variationnel.....	15
I-4- Cadre de la fonctionnelle de la densité.....	15
I-4-1- La densité électronique.....	16
I-4-2- Premier théorème de Hohenberg-Koh.....	17
I-4-3- Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.....	18
I-4-4- Equations de Kohn-Sham.....	19
I-5- Traitement de l'échange et de la corrélation.....	22
I-5-1- Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn.....	23
I-5-2- Trou d'échange et de corrélation.....	23
I-5-3- Traitement local (LDA).....	23
Références.....	25
Chapitre II.....	<i>La méthode FP-LAPW</i>
Introduction.....	26
II-1- La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	26
II-2- Principe de la méthode FP-LAPW.....	29
II-3- Le rôle des énergies de linéarisation.....	30
II-4- Construction des fonctions radiales.....	31

II-5- La représentation du potentiel et de la densité de charge.....	31
II-5-1- Les harmoniques du réseau.....	32
II-5-2- Les étoiles.....	32
II-5-3- Le potentiel de Coulomb.....	32
II-6- Le potentiel d'échange et de corrélation.....	33
II-7- Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	34
II-7-1- Les fenêtres d'énergie multiple.....	34
II-7-2- Développement en orbitales locales.....	34
II-8- Description de la méthode FP-LAPW.....	35
Références.....	36
<i>Chapitre III.....Résultats et discussions</i>	
III-1- Détail de calcul.....	38
III-2- Propriétés structurales et électroniques des éléments parents.....	40
III-2-1- Propriétés structurales du « Ge » et de « Sn ».....	40
III-2-2- Structure de bande.....	43
III-2-3- Densité d'état électronique.....	46
III-2-4- Densité de charge.....	46
III-3- L'alliage à faibles concentrations $x < 0.2$	51
III-3-1- Paramètre de réseau.....	51
III-3-2- L'alliage à $x = 0.0625$	54
III-3-3- Longueurs de liaison.....	60
III-3-4- Propriétés optiques.....	60
III-3-5- Paramètre de désordre (Courbure ou Bowing).....	70
III-3-6- Etude énergétique.....	74
III-3-7- L'arrangement atomique local : (Clustering).....	76
III-3-8- L'influence de l'arrangement atomique sur :.....	76
III-3-8-1- Le gap direct Γ	76

III-3-8-2- Le paramètre de désordre « bowing ».....	78
III-4- L'alliage pour $0 < x < 1$	83
III-4-1- Paramètre de réseau.....	83
III-4-2 Structure de bande	85
III-4-3- Le paramètre de désordre (bowing).....	89
Références	92
Conclusion	95

Introduction Générale

La technologie qui nous entoure et à laquelle nous nous sommes si familiarisés n'a connu une poussée aussi éminente que depuis que l'homme a appris à se servir des matériaux et de leurs propriétés innombrables.

La nouvelle technologie cherche de plus en plus sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles, faisant référence à des familles d'alliages, tels que les matériaux IV-IV, III-V, II-VI et I-VII dont on cherche à découvrir les possibilités offertes par leurs associations.

L'outil de base qui sert de guide à la technologie des semi-conducteurs est actuellement la modélisation et la simulation numérique. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou des expériences virtuelles qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

Aussi nombreuses qu'elles soient, les méthodes de modélisation et de simulation se basent sur un même principe, à savoir que la connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale. La première différence que l'on peut constater entre les matériaux est dans la nature de leurs liaisons atomiques (covalentes, ioniques, métalliques,...), les premières approches ont alors évidemment cherché à modéliser celle-là à l'échelle des atomes.

Ceci a donné naissance à un grand nombre d'approches classiques empiriques ou semi-empiriques. Cependant, si le but est de déterminer les propriétés électroniques et optiques, le cristal ne doit pas être décrit par un simple système d'atomes, mais il s'avère indispensable de tenir compte des électrons, et ainsi de traiter un système d'ions et d'électrons en interaction.

Toute la difficulté réside dans le fait qu'un tel système ne peut être décrit par les lois de Newton, mais il est régi par la mécanique quantique, autrement dit par l'équation de Schrödinger.

Il est communément admis que l'équation de Schrödinger électronique stationnaire dans l'approximation de Born-Oppenheimer qui décrit un ensemble d'électrons quantiques en interaction coulombienne entre eux et avec des noyaux, contient toute la physique nécessaire à la compréhension d'un grand nombre de phénomènes chimiques. Une des premières tâches de la chimie quantique est alors la détermination de l'énergie de l'état fondamental de ce modèle physique. Pour résoudre ce problème, de nombreuses méthodes basées sur la construction explicite d'une approximation multidéterminantale pour la fonction d'onde de l'état fondamental ont été développées, en particulier les techniques variationnelles. En principe, ces méthodes sont capables d'approcher la solution exacte du modèle physique avec précision. En pratique, elles sont souvent limitées par la lourdeur du calcul mis en jeu, qui croît exponentiellement en fonction de la taille du système.

Les premières méthodes quantiques développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme l'équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement pour une molécule ou un agrégat. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons.

Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT, qui a remplacé l'équation de Schrödinger par une autre, équivalente mais ayant pour seule variable la densité de charge électronique. En pratique, la forme explicite de cette fonctionnelle est inconnue et difficile à approcher, particulièrement sa partie cinétique (énergie d'échange et de corrélation), qui reste le seul terme indéterminé.

De nombreuses approximations ont été proposées pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, la partie non triviale de la fonctionnelle de la densité est le lien entre le système fictif de Kohn-Sham [1] et le système physique. L'historique approximation locale à l'énergie d'échange-corrélation et les corrections de gradients qui ont suivi, essentiellement construites à partir du modèle du gaz homogène d'électrons, sont apparues étonnamment performantes et ont fait de la méthode de Kohn-Sham un outil extrêmement puissant pour la physique de la matière condensée et la chimie théorique.

L'approximation de la densité locale LDA a apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes du premier principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré. Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bande et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la

pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente d'un système d'équations, dites équations de Kohn et Sham. La procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde qui serviront à développer les fonctions propres de l'hamiltonien lors de la résolution du système d'équations. Les différents choix possibles de ce potentiel et de cette base ont donné naissance à une multitude de méthodes différentes. Deux principales branches se différencient à ce niveau, à savoir : l'approche du pseudo-potentiel et l'approche tout électrons.

L'utilisation du pseudo-potentiel dans le formalisme de la fonctionnelle de densité [1, 2] a donné de bons résultats dans le calcul et la prédiction des propriétés de l'état fondamental du solide. Ce succès peut être attribué principalement à l'introduction de la méthode du pseudo-potentiel à norme-conservée lequel a une propriété de transférabilité à un autre environnement dans lequel elle est générée. L'autre partie de ce succès est attribué à l'approximation de la densité locale (LDA) appliquée à l'énergie d'échange et de corrélation qui donne de remarquables résultats, prouvant l'utilité de cette méthode.

Expérimentalement, depuis des années les chercheurs disposent pour la croissance de matériaux semi-conducteurs des moyens d'élaboration sophistiqués comme l'épitaxie par jet moléculaire qui leur permettent de contrôler la fabrication de nanostructures à la monocouche près.

Ces techniques particulièrement exploitées avec la famille des composés III-V à gap direct sur la base de substrat d'Arséniure de Galium (GaAs) ou Phosphore d'Indium (InP), lesquels sont coûteux et toxiques, promettaient la fin du silicium (Si) ou plus exactement le confinement de cette technologie aux circuits analogiques ou numériques dédiés aux systèmes émission-réception.

Il apparaît clairement aujourd'hui que les technologies à base de silicium représentent la grande majorité des circuits classiques RF et micro-ondes (excepté ceux dédiés à l'amplification de puissance ou de filtrage) dans le domaine fréquentiel des radiocommunications, détection pour la communication optique [3, 4], détection infrarouge pour la communication optique [5], et le traitement de signal électronique [6-8].

En effet une alternative intéressante s'est développée en l'association avec les éléments de la colonne IV [9-15] du tableau périodique tels que le Carbone (C), le Germanium (Ge) ou l'Etain (Sn), lesquels sont généralement compatible avec la technologie du silicium, a permis

la réalisation des dispositifs performants [16] repoussant significativement les limites de fonctionnement, notamment fréquentielles.

Le silicium, ainsi que les autres éléments précédents (C, Ge, Sn) forment des cristaux covalents. Les électrons de valence ont une énergie de liaison importante dans le cas du carbone diamant ce qui en fait un isolant (ou plutôt un semi-conducteur de bande interdite large) et une énergie nulle dans le cas de l'étain, ce qui en fait un bon conducteur [17]. Dans le cas du germanium et du silicium cette énergie a une valeur intermédiaire à la température ambiante faisant de ces matériaux des semi-conducteurs intéressants pour des applications électroniques.

L'un des axes importants de la recherche microélectronique est l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. En effet depuis la fin des années 80 la réalisation des couches minces (quelques dizaines de nanomètre) contraintes au paramètre du silicium est possible. Ces progrès technologiques permettent aujourd'hui la formation de l'alliage SiGe et la réalisation de structure à hétérojonctions à l'origine de dispositifs à très haute vitesse.

Bien qu'il soit intéressant d'augmenter significativement la concentration du germanium dans l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (en raison de sa plus faible largeur de bande interdite par rapport à celle du silicium), il est impossible aujourd'hui de déposer et contrôler les couches minces pour des compositions en germanium supérieures à 30%, dû au désaccord de maille important (mismatch) entre le silicium et le germanium [18].

Cependant sur la décennie passée, le champ été contraint à un ensemble de plusieurs limitations considérables, risque d'apparition de défaut ou de dislocation généralement de l'ordre de $10^4\text{-}10^5 \text{ cm}^{-2}$ [19], la dégradation de la précision nanométrique pendant le traitement thermique ou pendant la fabrication des dispositifs [20-22], et l'alliage sous toutes combinaisons de pression présente un gap indirect.

Dès les années 90, plusieurs groupes de recherche ont mené des investigations sur l'introduction du carbone (C) dans les structures Si et SiGe afin d'élargir les capacités des hétérojonctions à base de Si au-delà des frontières imposées par les limites citées auparavant et réaliser ainsi des dispositifs actifs à très haute fréquence [23].

Pour les praticiens de l'épitaxie, le carbone est souvent un polluant redoutable qu'il faut éradiquer par tous les moyens, en particulier sur la surface des substrats avant le dépôt.

L'introduction du carbone dans le Si et dans l'alliage SiGe n'affecte pas sensiblement les propriétés électriques de la couche. La petite taille de l'atome carbone présente des

déformations importantes dans le réseau près de ces emplacements (sites) [24] ce qui peut mener à de nouvelles phases et affecter la structure électronique [25].

Les alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ et $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ sont des matériaux à gap indirect [26-30], faisant la fabrication des détecteurs et des émetteurs optiques à haute efficacité en difficultés.

Le gap direct dans le germanium (Ge) est seulement de 0.1 eV en dessus du gap indirect. On l'a longtemps pensé qu'un alliage d'étain (Sn) et de germanium (Ge) pourrait tirer ce gap direct au-dessous du gap indirect, faisant de l'alliage un semi-conducteur à gap direct contrairement aux autres matériaux de la colonne IV.

La synthèse de l'alliage $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ a été le sujet de plusieurs recherches antérieures, la recristallisation à phase solide [31-33], pulvérisation [34], épitaxie par jet moléculaire [35-38], épitaxie par jet moléculaire à ion assisté [39, 40] et la déposition par le laser pulsé [41], pour des compositions en étain Sn inférieures à 20%.

Une forte composition de l'étain dans l'alliage $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ rend la croissance de ce dernier impossible. Cette difficulté est due à une solubilité mutuelle de moins de 1% [42-45], à une grave ségrégation de la surface de l'étain Sn et finalement à la différence importante entre les constantes de réseau des deux éléments Sn et Ge (~15%). Par conséquent, l'alliage sert de prototype pour la croissance épitaxiale des alliages thermodynamiquement fortement métastable.

Ces difficultés ont été vaincues par l'épitaxie à jet moléculaire à basse température (MBE) qui a permis la croissance épitaxiale par exemple des super-réseaux relaxés sur un substrat de germanium Ge [46].

Récemment, plusieurs études expérimentales et théoriques utilisant diverses approches se sont intéressé à explorer les propriétés physiques fascinantes de l'alliage SnGe. L'ensemble de ces travaux consistaient à déterminer ces paramètres clés, le gap direct, le paramètre de désordre ou de courbure (bowing) et la concentration critique (passage d'un gap indirect à un gap direct), mais malheureusement il n'existe pas de consensus pour certains paramètres fondamentaux.

Comme pour le gap, des mesures récentes des coefficients d'absorption utilisant la spectroscopie infrarouge [47] indiquent que le gap subit une transition est qu'il est direct pour des compositions en étain Sn comprises entre 0 et 15%. Une découverte confirmée par les travaux expérimentaux de D'costa et al [48] et Pérez Ladron de Guevara et al [49], ce qui a conduit à une nouvelle optoélectronique basée sur les éléments de la colonne IV et l'alliage

$\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ s'avère prometteur pour la réalisation des détecteurs infrarouge et la fabrication des circuits intégrés de grandes vitesses.

Des résultats expérimentaux estiment que pour un alliage déposé sur un substrat de Ge (111) le gap est direct à la concentration $x = 0.15$ [50], et que ce dernier est direct à $x = 0.14$ [51] et prend la valeur 0.409 eV. D'un point de vue théorique, plusieurs calculs de la structure électronique utilisant différentes approches dans l'approximation du cristal virtuel constatent que pour diverses compositions en étain $0.2 < x < 0.6$ [52] ; $0.2 < x < 0.8$ [53-55] et $0.09 < x < 0.28$ [50] le gap prédit est direct et est entre 0 et 0.55 eV.

Pour le paramètre de désordre, expérimentalement, des études optiques [48, 49] de l'alliage suggèrent des valeurs importantes de ce dernier (1.94 – 2.8 eV). Théoriquement, des calculs basés sur l'approximation du cristal virtuel VCA donnent des valeurs négatives -0.41 eV [52] ou faibles 0.25 eV [56], tandis que pour les calculs utilisant les méthodes du premier principe prédisent une valeur du paramètre de désordre, de l'ordre de 2.06 eV [57] et de 2.49 eV [58]. Quant à la concentration critique l'écart entre les différentes mesures et les prédictions théoriques est significatif.

Cet écart est du à l'utilisation de la VCA. Récemment, le modèle de l'approximation du cristal virtuel (VCA) a été qualifié comme inapproprié pour une étude correcte des propriétés des alliages semi-conducteurs [59]. De plus, la VCA néglige le désordre structural, identifié expérimentalement par Mikkelsen et Boyce [60].

Afin de répondre à ces différents problèmes et de clarifier certains résultats contradictoires, nous nous sommes intéressés à étudier les propriétés structurales et électroniques de l'alliage binaire $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$.

Donc, nous nous sommes proposé de modéliser l'alliage binaire $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), en ayant recours à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Celle-ci, explicitement conçue pour donner accès aux propriétés électroniques des systèmes considérés, nous est apparue comme méthode de choix.

Notre travail comporte deux grandes parties. La première est réservée à la théorie dans laquelle notre travail a été effectué. Les fondements de la DFT sont exposés, ainsi que le détail de la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).

La deuxième partie est réservée aux résultats et discussions. Cette dernière est divisée en deux sous-parties, la première sous-partie est dédiée à l'alliage $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ pour les faibles

concentrations, dans lesquelles toutes les propriétés physiques fondamentales ont été déterminées ainsi qu'une étude sur les propriétés électronique de notre alliage pour la concentration $x = 0.0625$ a été faite. La deuxième sous-partie nous avons considéré toutes les concentrations que prend notre alliage $0 < x < 1$, et de la même manière que pour les faibles concentrations nous avons apporté des réponses aux propriétés physiques fondamentales de notre alliage.

Références:

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, B1133 (1965).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [3] S. Luryi, T. P. Pearsall, H. Temkin, and J. C. Bean, IEEE Electron Device Lett. **7**, 104 (1986).
- [4] A. Splett, T. Zinke, K. Petermann, E. Kasper, H. Kibbel, H-J. Herzog, and H. Presting, IEEE Photonics Tech. Lett. **6**, 59 (1994).
- [5] H. Presting, T. Zinke, A. Splett, H. Kibbel, and M. Jaros, Appl. Phys. Lett. **60**, 3177 (1992).
- [6] R. Soref, Proc. IEEE **81**, 1687 (1993).
- [7] G. Abstreiter, Phys. World (UK) **5**, 36 (1992).
- [8] D. C. Houghton, J-P. Noel, and N. L. Rowell, in Silicon Molecular-Beam Epitaxy, edited by J. C. Bean, S. S. Lyser, and K. L. Wang (Mater Res. Soc. Symp. Proc. **220**, Pittsburgh, 299 (1991).
- [9] H. Host, M. A. Englehardt, I. Hernandez-Calderon, Phys. Rev. B **40**, 9703 (1989).
- [10] E. A. Fitzgerald, P. E. Freeland, M. T. Asom, W. P. Lowe, R. A. Macharrie Jr., B. E. Weir, A. R. Kortan, F. A. Theil, Y. H. Xie, A. M. sergent, S. L. Cooper, G. A. Thomas, L. C. Kimerling, J. Electron. Mater. **20**, 489 (1991).
- [11] S. C. Jain, H. J. Osten, B. Dietrich, and H. Ruecker, Semicond. Sci. Technol. **10**, 1289 (1995).
- [12] D. W. Jenkins, J. D. Dow, Phys. Rev. B **36**, 7994 (1987).
- [13] J. L. Martins, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **56**, 1400 (1986).
- [14] A. Qteish, R. Resta, Phys. Rev. B **37**, 1308 (1988).
- [15] C. M. I. Okoye, Comp. Mat. Sci. **29**, 131 (2004).
- [16] R. Pandey, M. Rerat, C. Darrigan, M. Causa, J. Appl. Phys. **88**, 6462 (2000).
- [17] R. A. Bianchi, Techniques de conception des circuits intégrés analogiques pour des applications en haute température, en technologies sur substrat de silicium. Thèse préparée au laboratoire TIMA-INPG 1999.

- [18] E. P. Kvam, R. Hull, Journal of Applied Physics **73** (11), 7407 (1993).
- [19] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, R. J. Paff, J. Phys. Chem. **68** (10), 3021 (1964).
- [20] E. J. Prinz, P. M. Garone, P. V. Schwatz, X. Xiao, and J. C. Sturm, IEEE Electron Device Lett. **12**, 42 (1991).
- [21] J. W. Slotboom, B. Streutker, A. Pruijboom, and D. J. Gravestejin, IEEE Electron Device Lett. **22**, p 486.
- [22] U. Gnutzmann and K. Clauscker, Appl. Phys. **3**, 9 (1974).
- [23] L. D. Lanzerotti, A. ST. Amour, IEEE Electron Device Letters **17**, 334 (1997).
- [24] H. Rueker, M. Methfessel, E. Bugiel and H. J. Osten, Phys. Rev. Lett. **72**, 3578 (1994).
- [25] A. A. Demkov and O. F. Sankey, Phys. Rev. B **48**, 227 (1993).
- [26] K. Terashima, M. Tajima, and T. Tatsumi, Appl. Phys. Lett. **57**, 1925 (1990).
- [27] J. Sturm, H. Manoharan, L. Lenchyshyn, M. Thewalt, N. Rowell, J-P. Noel, and D. Houghton, Phys. Rev. Lett. **66**, 1362 (1991).
- [28] J. Weber and M. Alonso, Phys. Rev. B **40**, 5683 (1989).
- [29] P. Boucaud, C. Francis, F. H. Julien, J-M. Lourtioz, D. Bouchier, S. Bodnar, B. Lambert, and J. L. Regolini, Appl. Phys. Lett. **64**, 875 (1994).
- [30] A. St. Amour, C. W. Liu, J. C. Sturm, Y. LaCroix, and M. L. W. Thewalt, Appl. Phys. Lett. **67**, 3915 (1995).
- [31] S. Oguz, W. Paul, T. T. Deutsch, B. Y. Tsaur, and D. V. Murphy, Appl. Phys. Lett. **43**, 848 (1983).
- [32] I. T. H. Chang, B. Cantor, and A. G. Cullis, J. Non-Cryst. Solids **117-118**, 263 (1990).
- [33] S. M. Lee, J. Appl. Phys. **75**, 1987 (1994).
- [34] S. I. Shah, J. E. Greene, L. L. Abels, Q. Yao, and P. M. Racciah, J. Cryst. Growth **83**, 3 (1987).
- [35] A. Harwit, P. R. Pukite, J. Angillelo, and S. S. Iyer, Thin Solid Films **184**, 395 (1990).
- [36] J. Piao, R. Beresford, T. Licata, W. I. Wang, and H. Homma, J. Vac. Sci. Technol. B **8**, 221 (1990).
- [37] H. J. Gossman, J. Appl. Phys. **68**, 2791 (1990).

- [38] W. Wegscheider, J. Olajos, U. Menezigar, W. Dondl, and G. Abstreiter, *J. Cryst. Growth* **123**, 75 (1992).
- [39] G. He and H. A. Atwater, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **106**, 126 (1995).
- [40] G. He and H. A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 664 (1996).
- [41] M. E. Taylor, G. He, C. Saipetch, and H. A. Atwater, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **388**, 97 (1995).
- [42] T. Soma, H. Matsuo, and S. Kagaya, *Phys. Status Solidi* **105**, 311 (1981).
- [43] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (American Society of Metals, Metals Park, OH, 1986), Vol. 2.
- [44] C. D. Thurmond, *J. Chem. Phys.* **57**, 827 (1953).
- [45] C. D. Thurmond, F. A. Trumbore, and M. Kowalchik, *J. Chem. Phys.* **24**, 799 (1956).
- [46] W. Wegscheider, K. Eberl, V. Menezigar, and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 875 (1990).
- [47] G. He, R. Ragan and H. A. Atwater (non publié).
- [48] V. R. D'Costa, C. S. Cook, A. G. Birdwell, C. L. Littler, M. Canonico, S. Zollner, J. Kouvetakis, and J. Menéndez, *Phys. Rev. B* **73**, 125207 (2006).
- [49] H. Pérez Ladron De Guevara, A. G. Rodriguez, H. Navarro-Contreras, and M. A. Vidal, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4942 (2003).
- [50] R. Ragan and H. A. Atwater, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **588**, 199 (1999).
- [51] M. R. Bauer and J. Tolle, *Solid State Commun.* **127**, 355 (2003).
- [52] K. A. Mäder and A. Baldereschi, *Solid State Commun.* **69**, 1123 (1989).
- [53] B. I. Craig, *Superlattices Microstruc.* **12**, 1 (1972).
- [54] H. A. Atwater, G. He and K. Saipetch, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **355**, 123 (1995).
- [55] E. Kaxiras (non publié).
- [56] B. Bouhafs, F. Benkabou, M. Ferhat, B. Khelifa, J. P. Dufour, and H. Aourag, *Infrared Phys. Technol.* **36**, 967 (1995).
- [57] Y. Chibane, B. Bouhafs, and M. Ferhat, *Phys. Status Solidi B* **240**, 116 (2003).
- [58] P. Moontragoon, Z. Ikonic, and P. Harrison, *Semicond. Sci. Technol.* **22**, 742 (2007).

[59] M. Ferhat, Phys. Status Solidi B **241**, R38 (2004).

[60] J. C. Mikkelsen and J. B. Boyce, Phys. Rev. Lett. **49**, 1412 (1982).

Chapitre I

Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations.

Au niveau des méthodes de premiers principes il existe deux grandes écoles:

- ❖ Les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes.
- ❖ Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H \Psi = E \Psi$, où H est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système.

Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour une structure cristalline donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites.

La difficulté dans un calcul de premiers principes réside dans la forte interaction interélectronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système. Pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental vrai ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde des électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est à ce point complexe que seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter les différents niveaux d'approximation nécessaire à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation (orbitale). Dans les méthodes Hartree-Fock cette approximation consiste à décomposer la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonction spinorbitales monoélectroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimé comme une somme des densités associées à chaque particule.

T : énergie cinétique	V : énergie potentielle
v : potentiel coulombien	
$\hat{T}$: Opérateur cinétique	$\hat{V}$: opérateur potentiel
$\hat{H}$: Opérateur hamiltonien	
Ψ : Fonction d'onde multiélectronique	φ_i : fonction d'onde mono électronique
i et j : indice électronique	
α et β : indice nucléaire	
Z_α : Charge nucléaire	
r : indique une distance ou une position	
ρ : Densité électronique	

Encadré 1 : quelques symboles utilisés dans ce chapitre.

I- Résolution de l'équation de Schrödinger (procédure classique) :

Comme nous venons de le mentionner, l'équation de Schrödinger permet de rendre compte du comportement de systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). En chimie, il sera possible d'étudier la structure atomique, la réactivité de molécules ou de solides selon les applications. Trois termes fondamentaux propres au système sont réunis dans cette équation : l'opérateur Hamiltonien (H), l'énergie (E), et la fonction d'onde (Ψ).

Il nous semble essentiel, dans un premier temps, de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système constitué de M noyaux et de N électrons [1-3]. La signification des symboles le plus utilisés dans ce manuscrit est donnée dans l'encadré 1.

I-1- Identification des différentes contributions à l'énergie dans l'hamiltonien :

L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons (*él*) et de M noyaux (*noy*), l'opérateur hamiltonien sera tel que :

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}} \quad (\text{I.1})$$

$$\text{Soit } \hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{r_{\alpha\beta}} \quad (\text{I.2})$$

Comme le montre ces deux équations, cet opérateur peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes, $T_{\text{él}}$ pour les électrons et T_{noy} pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux ($V_{\text{noy-él}}$) est stabilisante, alors que les interactions électrostatiques entre électrons ($V_{\text{él-él}}$) et entre noyaux ($V_{\text{noy-noy}}$) sont répulsives et donc déstabilisantes. La cohésion d'une structure, sa réactivité et l'ensemble de ses propriétés découlent de la combinaison de chacun de ces termes. A ce stade l'opérateur hamiltonien est dépendant de $(N+M)$ particules en interaction. Un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

I-2- Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est à dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{\text{noy}}=0$) et l'énergie coulombienne ($V_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre les noyaux devient une constante. De là, nous passons d'un problème pour lequel il faut résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur $v_{\text{ext}} \propto V_{\text{noy-noy}}$).

L'hamiltonien ne contient alors que des contributions de types mono-électroniques ($T_{\text{él}}$ et $V_{\text{noy-él}}$) et bi-électronique ($V_{\text{él-él}}$) :

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} \quad (\text{I.3})$$

$$\text{Soit } \hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I.4})$$

Il est à noter que les deux représentations N électrons en interaction + M noyaux et N électrons en interaction dans le potentiel extérieur (du aux noyaux) sont équivalentes d'un point de vue formel.

I-3- Principe variationnel :

Il nous faut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger pour $\hat{H}_{elec}$, de sorte à déterminer l'énergie (E^{elec}) et la fonction d'onde (Ψ_{elec}) propres au système. Or, en pratique, il n'est pas possible d'accéder de manière exacte à ces quantités. Au contraire, la fonction d'onde du système à l'état fondamental (Ψ_{fond}) peut être obtenue en recherchant l'énergie correspondante (E_{fond}) qui obéit à un principe variationnel. Autrement dit, dans le cas où la fonction d'onde (Ψ_{test}) n'est pas celle de l'état fondamental, il lui correspondra une énergie (E_{test}) supérieure à celle de l'état fondamental (E_{fond}). La stratégie pour accéder à l'état fondamental et à sa fonction d'onde se résume donc à minimiser la fonctionnelle $E[\Psi]$ pour des fonctions d'onde à N électrons [2].

Soit un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions (R_α) et des charges nucléaires (Z_α), nous pourrions construire l'hamiltonien correspondant, et de ce fait accéder à la fonction d'onde (Ψ_{fond}) et à l'énergie (E_{fond}) fondamentales propres à ce système.

$$\{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \quad (\text{et les autres propriétés})$$

I-4- Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité :

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à $3N$ variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre

lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

I-4-1- La densité électronique :

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée, et correspond à la densité électronique (ρ).

Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux.

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (I.5)$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (I.6)$$

Pour résumer, nous pouvons dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. De plus, comme nous venons de l'indiquer, $\rho(r)$ est définie dans l'espace physique à 3 dimensions alors que Ψ est définie dans l'espace de configuration à $3N$ dimensions. Finalement, il peut être remarqué que $\rho(r)$ semble contenir assez d'information pour décrire le système, tandis que Ψ dispose beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique [2].

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous forme de deux théorèmes.

I-4-2- Premier théorème de Hohenberg-Kohn : preuve que $E = E[\rho]$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien $H^{\text{élec}}$ (équation I.3), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $v_{\text{ext}}(r)$ fixe complètement l'hamiltonien $H^{\text{élec}}$. Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $v_{\text{ext}}(r)$, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental [2, 4-5]. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.

Qu'en est-il à présent si nous considérons le point de vue électronique ?

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $v_{\text{ext}}(r)$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$.

Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(r)$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Si nous reprenons le cheminement que nous avons suivi précédemment lorsque nous avons exposé le principe variationnel, nous pouvons y ajouter la densité électronique $\rho(r)$ comme variable de départ définissant le nombre d'électrons (N) et le potentiel extérieur (Z_α et R_α)

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \quad (\text{et les autres propriétés})$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, $E = E[\rho(r)]$ que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N, v_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(r)] = T_{\text{el}}[\rho(r)] + V_{\text{el-el}}[\rho(r)] + V_{\text{noy-el}}[\rho(r)] \quad (\text{I.7})$$

$$= F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int \rho(r) v^{\text{ext}}(r) dr \quad (\text{I.8})$$

$$\text{Et} \quad F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T_{\text{el}}[\rho(r)] + V_{\text{el-el}}[\rho(r)] \quad (\text{I.9})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de $V_{\text{él-él}}$ la partie classique de Hartree ($V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho]$).

$$V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (\text{I.10})$$

I-4-3- Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : principe variationnel

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{\text{test}}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{\text{test}}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{\text{test}}(r) dr = N$ et associée à un potentiel extérieur v_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{\text{fond}}]$ [4]. Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde $E[\Psi]$. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{\text{test}} | \hat{H} | \Psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E[\rho_{\text{fond}}] = \langle \Psi_{\text{fond}} | \hat{H} | \Psi_{\text{fond}} \rangle \quad (\text{I.11})$$

En résumé :

- 1- Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe v_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.
- 2- L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette procédure variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

I-4-4- Equations de Kohn-Sham : approche orbitalaire

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de N électrons interagissant est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique F_{HK} , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes ($T_{\text{él}}$ et $V_{\text{él-él}}$) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham ont envisagé ce problème sous un autre angle [6-7]. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique.

Système réel (interaction)	Système fictif (sans interaction)
Fonction d'onde Ψ à N électrons	N fonctions d'onde (φ_i) à un électron
$\rho(r) = \int \Psi ^2 dr \dots \dots dr_N$	$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(r) ^2$
$T_{el}[\rho(r)] = ?$	$T_{el}^{ind}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left -\frac{\nabla^2}{2} \right \varphi_i \right\rangle$ $T_{el}^{dep}[\rho(r)] = ?$
$V_{el-el}[\rho(r)] = ?$	$V_{el-el}^{cla}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{ r-r' } dr dr'$ $V_{el-el}^{ncla}[\rho(r)] = ?$
$F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)]$	$F_{HK} = T_{el}^{ind}[\rho(r)] + V_{el-el}^{cla}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)]$
$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) v^{ext}(r) dr$	$E[\rho(r)] = T_{el}^{ind}[\rho(r)] + \int \rho(r) v^{eff}[\rho(r)] dr$ $v^{eff}[\rho(r)] = v^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{ r-r' } dr + v_{XC}[\rho(r)]$

Tableau 1. Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif.

Pour ce faire, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(r)$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité de nombreuses conséquences (tableau 1) [3] :

- ❖ Passage d'une description basée sur une fonction d'onde à N électrons (Ψ) à N fonctions d'ondes à un électron (φ_i).

- ❖ Détermination de la densité électronique à travers la sommation des $|\varphi_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur toutes les variables que l'espace exceptée une définie par r .
- ❖ L'énergie cinétique (T_{el}) et l'énergie potentielle (V_{el-el}) des n électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommé classique et non-classique. L'énergie cinétique classique (T_{el}^{ind}) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique (V_{el-el}^{cla}) n'est rien d'autre que l'énergie de Hartree. Le reste, énergies cinétique et potentielle non-classiques, a été regroupé dans une quantité appelée énergies d'échange et de corrélation E_{XC} . Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte ;

$$E_{XC} = (T_{el} - T_{el}^{ind}) + (V_{el-el} - V_{el-el}^{cla}) = T_{el}^{dep} + V_{el-el}^{ncla} \quad (I.12)$$

Le terme d'échange et corrélation se trouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Nous passons d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_{el}[\rho]$ et $V_{el-el}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_{el}^{ind}[\rho]$ et $V_{el-el}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{XC} représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. Kohn et Sham à travers cette approche ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme E_{XC} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système.

- ❖ L'énergie totale du système passe alors d'une somme de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel externe (v_{ext}), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes (T_{el}^{ind}) avec un terme dépendant d'un potentiel effectif ;
- ❖ Ce potentiel effectif (v_{eff}) contient le potentiel externe (v_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange et corrélation (v_{XC}), défini comme :

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{I.13})$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger « monoélectroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham [8] :

La première donne la définition du potentiel effectif dans le quel baigne les électrons.

$$\rho(r) \rightarrow V^{eff}[\rho(r)] = V^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I.14})$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les φ_i

$$V_{eff}(r) \rightarrow \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.15})$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\varphi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.16})$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière autocohérente.

I-5- Traitement de l'échange et de la corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement

à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

I-5-1- Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn :

L'énergie d'échange et corrélation regroupe donc les termes cinétiques et électrostatiques non-classiques (T_{elec}^{dep} et V_{el-el}^{ncla}). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : c'est le principe d'exclusion de Pauli (les électrons de même spin se repoussent). D'autre part, deux électrons de moment de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions interélectroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans E_{xc} .

La partie d'échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés [9].

I-5-2- Trous d'échange et de corrélation :

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron [10]. Le trou d'échange et corrélation peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation. Dans le cas d'une approche locale, la forme du trou est sphérique.

I-5-3- Traitement locale: LDA (Approximation de la densité locale)

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à E_{xc} qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons.

La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham, qui consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r [11-12]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange et corrélation totale E_{xc} s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange et corrélation par particules ε_{xc} telle que :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (I.17)$$

Les valeurs ε_{xc} ont été paramétrées à partir de calculs Monte-Carlo pour un gaz d'électrons homogène en interaction. L'application d'une telle approximation à un système non-uniforme se traduit par la considération que localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Cette condition n'est pas satisfaite, cependant la LDA est étroitement efficace et donne de très bons résultats, comme le montre le tableau ci-dessous [13].

Quantité	Erreur LDA
Longueur de liaison	~ 1%
Fréquence de vibration	quelques %
Constante élastique	quelques %
Energie de cohésion	~ 15%
Gap	50-100 %

Références :

- [1] H. Razafinjanahary : "Etude théorique de propriétés électronique de molécules inorganiques", Thèse, Lyon, 1995.
- [2] W. Koch, M. Chlathausen : "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [3] X. Blase : DFT-Les fondements, Ecole SEMAT.2000.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [5] F. Bhor : Calcul théorique de spectres d'Absorption X avec l'approche de la fonctionnelle de la densité(DFT), Thèse, Nancy, 1993.
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **137**, A1441 (1965).
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev.**140**, 1133 (1965).
- [8] D. J. Singh: Plane waves Pseudopotentials and LAPW method, Kluwer Academic Pubkishers, Boston, 1994.
- [9] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [10] M-L. Doblet, Les méthodes corrélées de la chimie quantique Hartree-Fock et DFT : Galerne, 1989.
- [11] L. Hedin, B. I. Lundqvist, J. Phys, C **4**, 2064 (1971).
- [12] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B. **45**, 13244 (1992).
- [13] D. Vanderbilt, European Winter School: state of the art simulations in electronic structure and total energy for surface, 2001.

Chapitre II

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [1], est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2, 3] (les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [4]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [5] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces.

Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases}$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW »

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II-1- La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Dans le concept de la méthode d'ondes planes augmentées (APW) comme elle a été dans l'article de Slater [2, 3], au voisinage d'un site atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » MT, présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérer comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases, expressions (II.1) et (II.2), selon la région considérée : Solution radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure II.1).

$$\Psi_S(r) = \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) \quad (\text{II.1})$$

$$\Psi_I(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} \quad (\text{II.2})$$

Où $\Psi_S(r)$ et $\Psi_I(r)$ sont respectivement les fonctions d'ondes des régions sphériques et interstitielles, Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement en harmonique sphérique Y_{lm} .

u_l Est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale, s'écrit de la forme suivante :

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

$V(r)$ Représente le potentiel Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation.

Cette équation définit les fonctions radiales orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_2}{dr^2} \quad (\text{II.4})$$

Où u_1 et u_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 respectivement.

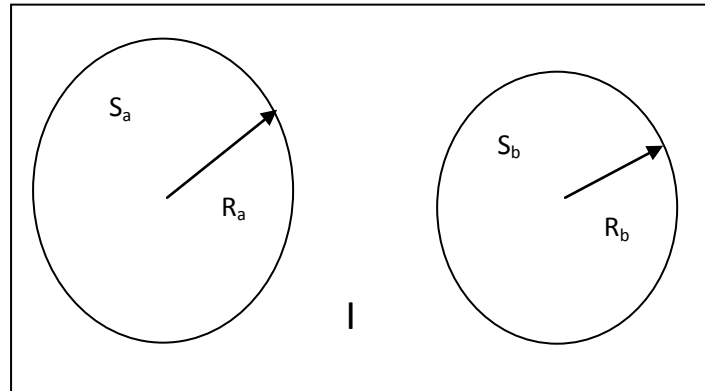


Figure II.1 : la répartition de la cellule unitaire une région interstitielle notée (I) et des régions sphériques S_a et S_b qui sont des sphères de rayons muffin-tin R_a et R_b respectivement.

Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solution de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation du potentiel appelée l'approximation muffin-tin (MT) est généralement utilisée dans les codes APW et est mieux adaptée pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et elle est de moins en moins satisfaisante lorsque la symétrie du matériau diminue. Pour assurer la continuité des expressions (II.1) et (II.2) sur les limites des sphères, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, A_{lm} s'écrivent comme suit :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 u_l(R)} \sum_G C_G J_l(|k + g|R) Y_{lm}^*(k + g) \quad (\text{II.5})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes marquées par C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . en conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $u_l(R_\alpha)$ qui apparait au dénominateur de l'équation (II.5). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $u_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde planes.

Afin de surmonter ces difficultés, plusieurs modifications de la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen [6] et Koelling [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $u'(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II-2- Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l(r) Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $u'_l(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions u_l sont définies comme dans méthode APW (II.3) et la fonction $u'_l(r) Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u'_l(r) = r u_l(r) \quad (\text{II.6})$$

Dans le cas non-relativiste, ces fonctions radiales u_l et u'_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW et les expressions (II.1) et (II.2) prennent les formes suivantes :

$$\Psi_S(r) = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} u'_l(r)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.7})$$

$$\Psi_I(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} \quad (\text{II.8})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction u'_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction u_l peut être développée en fonction de sa dérivée u'_l et de l'énergie E_l .

$$u_l(E, r) = u_l(E_l, r) + (E - E_l)u'_l(E, r) + \theta((E - E_l)^2) \quad (\text{II.9})$$

Où $\theta((E - E_l)^2)$ est l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si $u_l(R)$ est nulle à la surface de la sphère, sa dérivée $u'_l(R)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPWs.

Takeda et Kubler [8] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont illustrées.

Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul important que dans la méthode LAPW standard. Singh [9] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II-3- Le rôle des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions u_l et u'_l sont orthogonales à n'importe quel état du cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaisante que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier ce dernier.

La solution idéale dans tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

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

II-4- Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la région interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- ✚ Les fonctions radiales $u_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $u'_l(r)$.
- ✚ Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutt-off du moment angulaire $l_{\max}$ et pour la représentation du cutt-off $G_{\max}$ des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réaliser en pratique puisque la convergence des calculs FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

II-5- La représentation du potentiel et de la densité de charge :

Le succès de la méthode LAPW est le choix de représenter les fonctions d'ondes dans les deux régions, et sa flexibilité dans le fait que ces fonctions d'ondes ont une variation rapide. Par conséquent, la densité de charge et le potentiel doivent avoir la même flexibilité. Cependant, une application directe fournit un nombre excessif de paramètre à stocker. L'utilisation de la symétrie réduit ces conditions de stockage et elle est exploitée suivant trois manières :

- 1- Dans la sphère la densité a la symétrie des sites atomiques.
- 2- En dehors de la sphère la densité a la symétrie du groupe d'espace.
- 3- La densité est une quantité réelle.

Selon les trois définitions citées-ci-dessus, ceci mène à employer des harmoniques de réseau à l'intérieur des sphères et des étoiles dans les régions interstitielles.

II-5-1- Les harmoniques du réseau :

Les harmoniques du réseau, K , sont employés pour représenter la sphère et sont référenciés au centre d'eux. Par conséquent, K est construit en utilisant la symétrie des sites atomiques :

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (\text{II.10})$$

Où α est l'atome centré à la position R_α . Les $C_{v,\alpha}$, sont des coefficients requis orthogonaux et peuvent être déterminés avec le fait que les harmoniques de réseau soient réels et invariables sous les rotations correspondants à la symétrie de sites atomiques.

II-5-2- Les étoiles :

Les étoiles, ϕ , sont données par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_0} \sum_R e^{iRG \cdot (r - t_R)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \Phi_m e^{iRG \cdot r} \quad (\text{II.11})$$

Où R sont les composants de rotation des opérations du groupe d'espace. N_0 et m_s sont respectivement les nombres des opérations de groupe d'espace et d'ondes planes indépendantes dans l'étoile. Les facteurs de phase, Φ , assurent que l'étoile a une symétrie complète du réseau. Il faut noter que les étoiles sont orthogonales,

$$\frac{1}{\Omega} \int d^3r \phi_s^* \phi_{s'} = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (\text{II.12})$$

Où Ω est le volume de la cellule unitaire.

II-5-3- Le potentiel de Coulomb :

Le potentiel de coulomb $V_c(r)$ dans l'équation de Kohn-Sham est la somme du potentiel nucléaire et celui de Hartree, et est relié à la densité de charge via l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.13})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

Hamann [11] et Weinert [12] ont résolu ce problème et adopté la méthode de pseudo-charge. Cette méthode est basée sur deux observations :

- ✚ La densité de charge est continue. Cette dernière varie rapidement dans les sphères et sa variation dans la région interstitielle est lente.
- ✚ Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II.14})$$

Les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel.

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_l i^l j_l(|G| \cdot |r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II.15})$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi \rho(G)}{G^2} \quad (\text{II.16})$$

Le potentiel interstitiel V_{pw} a été trouvé directement par intégration de l'équation (II.15) et il est de la forme :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{II.17})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green. Son expression est :

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II.18})$$

II-6- Le potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [10, 13].

Mattetheiss [26] a utilisé la formule de Wigner [14] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963 \rho^{1/3}}{1 + 12.57 \rho^{1/3}} \right] \quad (\text{II.19})$$

II-7- Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [15]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [16, 17] et les éléments des métaux de transition [18-20].

C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- ❖ L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- ❖ L'usage d'un développement en orbitales locales.

II-7-1- Les fenêtres d'énergie multiple :

Dans ce traitement, une séparation est faite entre l'état de valence et celui du semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions u_l et u'_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont à cette condition sauf s'il y a la présence des bandes fantômes entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

II-7-2- Développement en orbitales locales :

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [8], Smrcka [21], Petru [22] et Schanghnessy [23]. Récemment Singh [24] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\varphi_{lm} = [A_{lm} u_{lm}(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{u}_{lm}(r, E_{1,l}) + C_{lm} u_{lm}(r, E_{2,l})] Y_{lm} \quad (\text{II.20})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II-8- Description de la méthode FP-LAPW :

Tous les résultats du présent travail ont été obtenus en utilisant la méthode tous électrons et à potentiel total à base des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Cette méthode est détaillée au début de ce chapitre et reproduite sous forme de programme implémentés dans le code WIEN2K, élaboré par Blaha et ses collaborateurs [25]. En utilisant le code WIEN2K, les calculs se font suivant deux étapes. La première partie est une initialisation du système dans laquelle les densités électroniques initiales sont générées ainsi que les points-**k** spéciaux. Le non-chevauchement des sphères atomiques est aussi vérifié. Une fois les densités initiales sont générées et superposées en utilisant la symétrie du réseau, on peut entamer la deuxième partie qui est le cycle self-consistent, et dans lequel on détermine les densités finales du système en utilisant les densités initiales.

En premier temps, on calcule le potentiel de Coulomb, en utilisant l'équation de Poisson, ainsi que le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant une des approximations citées dans ce chapitre (LDA, GGA....). Une fois le potentiel calculé, on calcule les états et les valeurs propres du système nécessaires à la détermination de la densité de charge de valence et de cœur. Les deux densités sont mélangées afin d'obtenir la densité de charge finale du système. Cette dernière est comparée avec la densité de charge de départ, s'il y a convergence le cycle est stoppé, si non on recommence en introduisant la densité résultante afin d'atteindre la convergence.

Références :

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [2] J. Korringa, Physica **13**, 392 (1947).
- [3] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry **1**, 35 (1964).
- [4] T. L. Loucks « The Augmented Plane Wave Method » Benjamin, New York (1976).
- [5] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [6] O. K. Andersen, Solid State Commun. **13**, 133 (1973).
- [7] D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [8] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [9] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [10] R. C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-**17**, 93 (1969).
- [11] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [12] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [13] A. D. McLaren, Math. Comp. **17**, 361 (1963).
- [14] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [15] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [16] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [17] S. Goedecker and M. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [18] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [19] P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B **46**, 1321 (1992).
- [20] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [21] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **34**, 694 (1984).
- [22] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **35**, 62 (1985).
- [23] D. J. Shaughnessy, G. R. Evans and M. I. Drby, J. Phys. F **14**, 1671 (1987).
- [24] D. J. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [25] 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).

[26] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **33**, 823 (1986).

Chapitre III

III-1- Détail de calcul :

Notre travail consiste à déterminer les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de l'alliage IV-IV $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$.

Nous avons utilisé le code Wien2k [1]. Ce code utilise la méthode APW+ l_0 [2-4] qui est une mise en œuvre des ondes planes augmentées totalement linéaires plus des orbitales locales.

Ce dernier permet de calculer la structure de bande électronique, la densité de charge électronique Et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de Bravais et la symétrie de groupe spatial données.

L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5] dans l'approximation de la densité locale (LDA), paramétrisée par Perdew et Wang [6]. Ce dernier calcule la solution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham [7] qui décrivent l'électron de valence dans un potentiel créé par un réseau périodique.

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire les sphères atomiques, avec

Un cutoff $l_{max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un cutoff de $R_{MT} \times k_{max}$ égal à 8.5 (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin).

Dans nos calculs, nous avons traité les états Sn [Kr] et Ge [Ar] comme des états du cœur et les états Sn $[4d^{10} 5s^2 5p^2]$ et Ge $[3d^{10} 4s^2 4p^2]$ comme étant des états de valence. Pour les éléments Sn et Ge nous avons utilisé des rayons muffin-tin, R_{MT} de 2.65 et 2.29 Bohr respectivement.

L'intégration sur la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [8]. La convergence est achevée en utilisant 29 et 8 points spéciaux respectivement pour les éléments (Sn, Ge) et l'alliage $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$.

Dans nos calculs, l'optimisation structurale nécessite que chaque calcul auto-cohérent converge et le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul d'énergie totale converge pour moins de 0.1 mRyd ; en moyenne, un total de 8 à 10 itérations est nécessaire pour atteindre la convergence. Les paramètres du réseau de l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{1/B'} \quad (\text{III.1})$$

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe E_{tot} (a), et le module de compressibilité B est déterminé par

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

La dérivée du module de compressibilité B' est donné par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.3})$$

Pour modéliser l'alliage $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ dans la structure zinc-blende nous avons utilisé une supercellule de 16 atomes ($\text{Sn}_n\text{Ge}_{16-n}$). Pour un nombre donné $n = 0, \dots, 16$ des atomes de Sn, différentes configurations atomiques ont été optimisées. Cependant, il est impossible de traiter toutes les configurations atomiques, nous avons étudié quatre configurations, dans lesquelles les atomes de Sn ne sont pas distribués réellement d'une manière aléatoire. Pour chaque configuration et pour chaque nombre atomique n , les propriétés physiques fondamentales (l'énergie totale et l'énergie du gap) sont déterminées.

III.2- Propriétés structurales et électroniques des éléments parents :

III.2.1- Propriétés structurales du « Ge » et de « Sn » :

Pour étudier les propriétés structurale et électronique de l'alliage, il est commode d'étudier en premier celles des éléments parents. Les figures (III.1a) et (III.1b) montrent la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour les éléments Ge et Sn respectivement. Pour la détermination des propriétés d'équilibre nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan [9].

Le tableau (III.1) donne les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibre, les modules de compressibilité et leurs dérivées pour Sn et Ge. Nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques. On remarque une légère sous-estimation des paramètres de réseaux et une surestimation du module de compressibilité par rapport aux données expérimentales à cause de l'utilisation de la LDA.

Tableau III.1 : les paramètres du réseau a_0 , les modules de compressibilité B_0 et leurs dérivées B'_0 , du Ge et Sn dans la structure diamant.

Composé	$a_0(A^\circ)$	$B_0(Gbar)$	B'_0	
Ge	Présent calcul	5.627	71.72	5.02
		5.64 ^a 5.657 ^b	71.4 ^a , 68.9 ^b	4.11 ^a
		5.626 ^c , 5.658 ^d , 5.66 ^e , 5.64 ^f		
Sn	Présent calcul	6.478	45.39	4.81
		6.43 ^a , 6.489 ^b	46.6 ^a , 45.6 ^b	4.55 ^a
		6.456 ^c , 6.49 ^e , 6.45 ^f		

^aRéf. [10]. ^bRéf. [11]. ^cRéf. [19]. ^dRéf. [20]. ^eRéf. [21]. ^fRéf. [22].

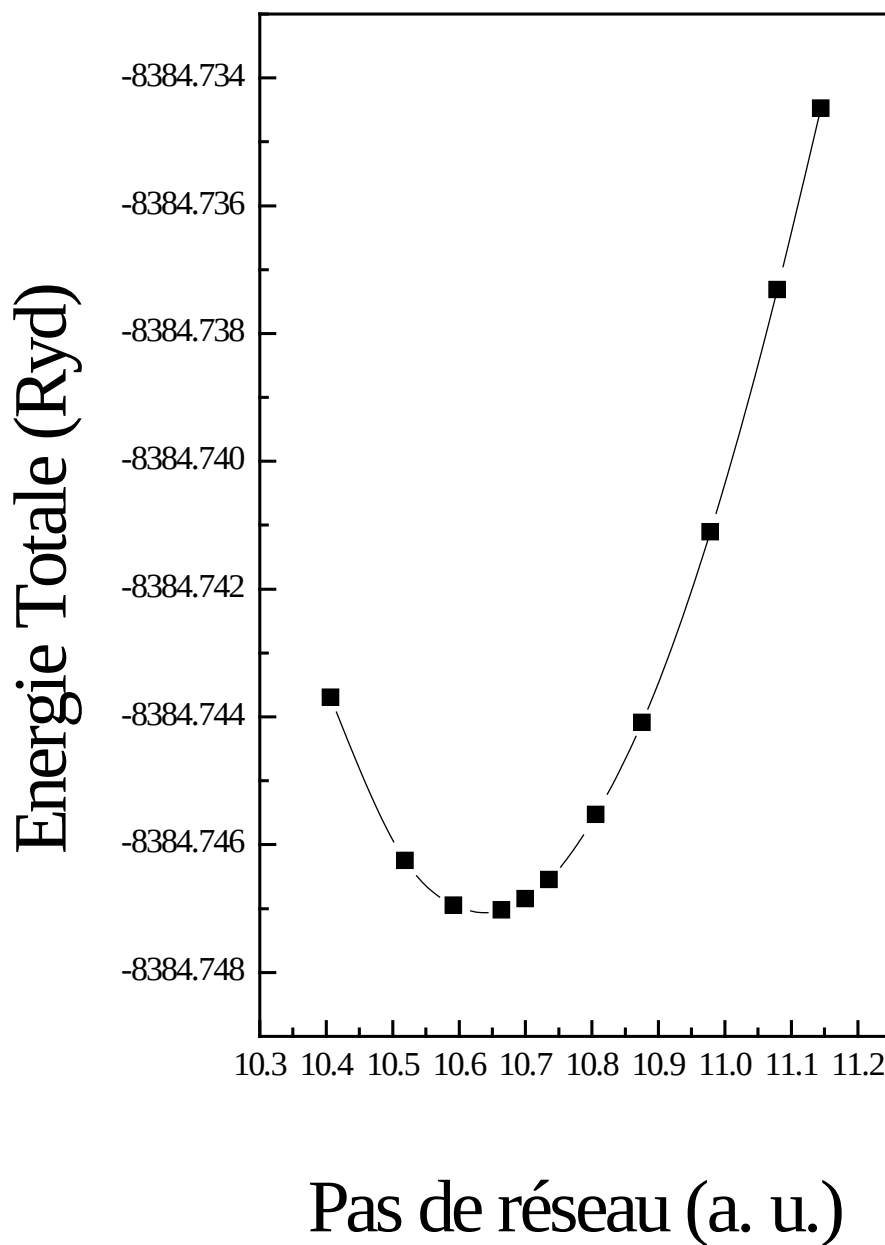


Figure III.1a : Variation de l'énergie totale du (Ge) diamant en fonction du paramètre de réseau.

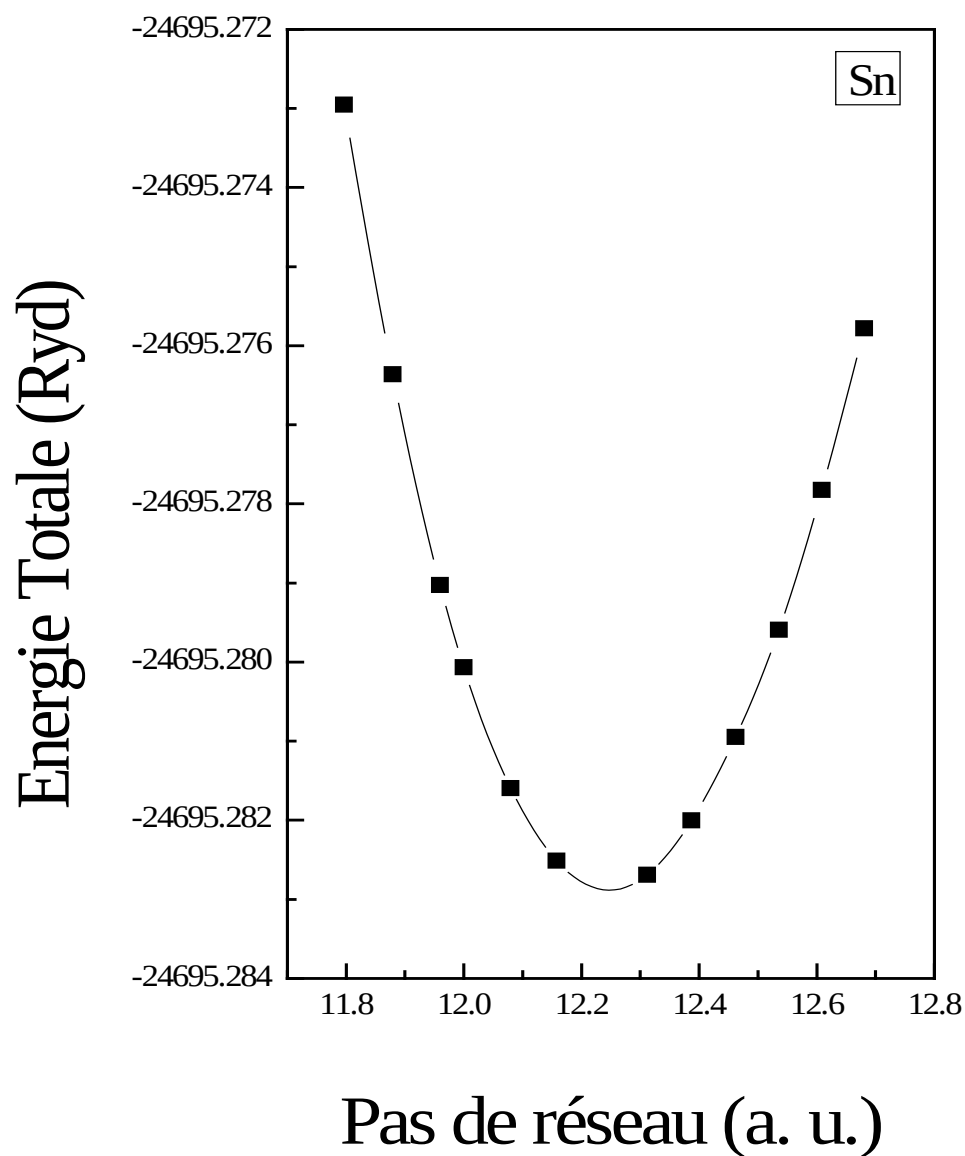


Figure III.1b : Variation de l'énergie totale du (Sn) diamant en fonction du paramètre de réseau.

III.2.2- Structure de bande :

Les structures de bande électronique du Ge et de Sn sont représentées par les figures (III.2a) et (III.2b) respectivement pour les différents points de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

Nous nous sommes intéressés en particulier aux gaps optiques direct (Γ) et indirect (L).

Nos résultats par rapport aux données expérimentales sont largement sous-estimés à cause de l'utilisation de la LDA, de plus on constate que le germanium se comporte comme un métal.

Les valeurs des gaps aux points de haute symétrie sont représentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Comparaison entre les niveaux d'énergie calculés et d'autres résultats.

	EMP	Présent Calc.	Autre Calc.	Expérimental
Ge				
$\Gamma_{15C} - \Gamma_{25V}$	0.99 ^c	-0.063 ^g	0.448 ^a , 0.244 ^b	0.89 ^d
$L_{1C} - \Gamma_{25V}$	0.76 ^c	-0.405 ^g	0.321 ^a , 0.154 ^b	0.74 ^e
Sn				
$\Gamma_{15C} - \Gamma_{25V}$	0.00 ^c	-0.92 ^g	-0.286 ^a , -0.336 ^b	-0.1 ^d , -0.4 ^f
$L_{1C} - \Gamma_{25V}$	0.30 ^c	-0.209 ^g	0.356 ^a , 0.054 ^b	0.30 ^d

^aRéf. [16]. ^bRéf. [17]. ^cRéf. [12]. ^dRéf. [13]. ^eRéf. [14]. ^fRéf. [15]. ^gNotre travail.

EMP : Pseudo Potentiel Empirique (Empirical Pseudo Potential).

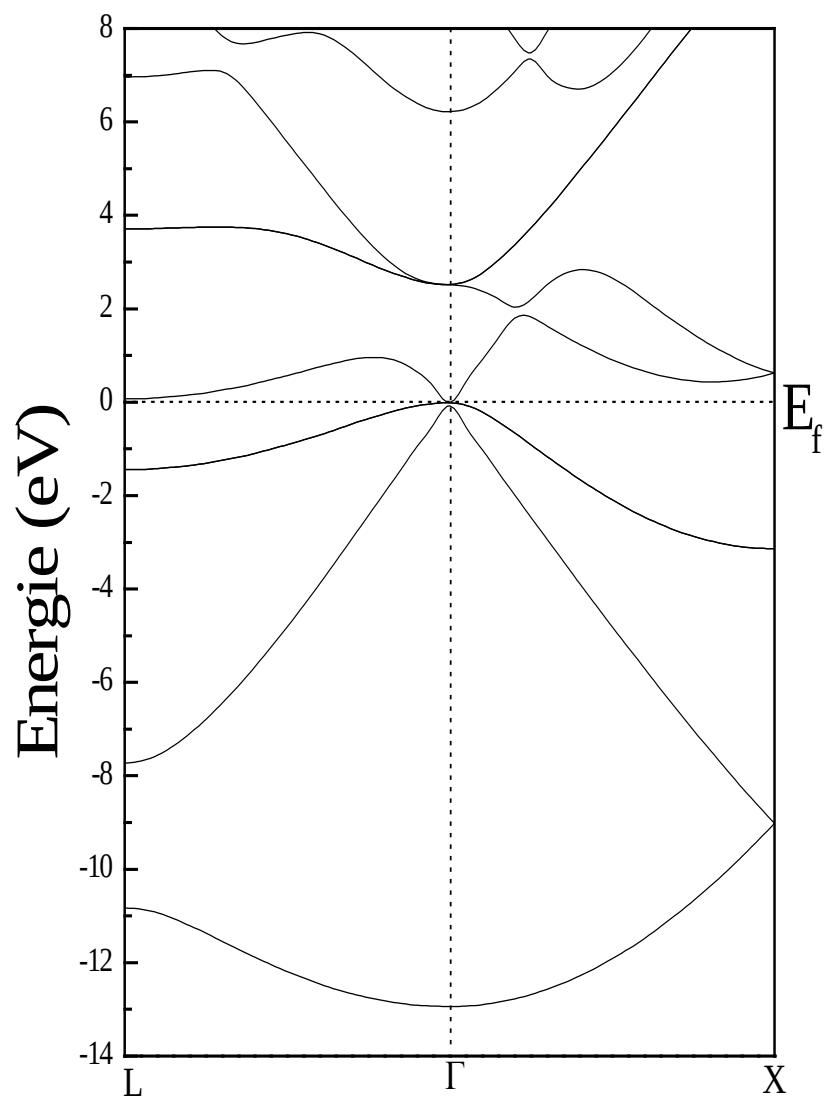


Figure III.2a : Structure de bande du Ge diamant.

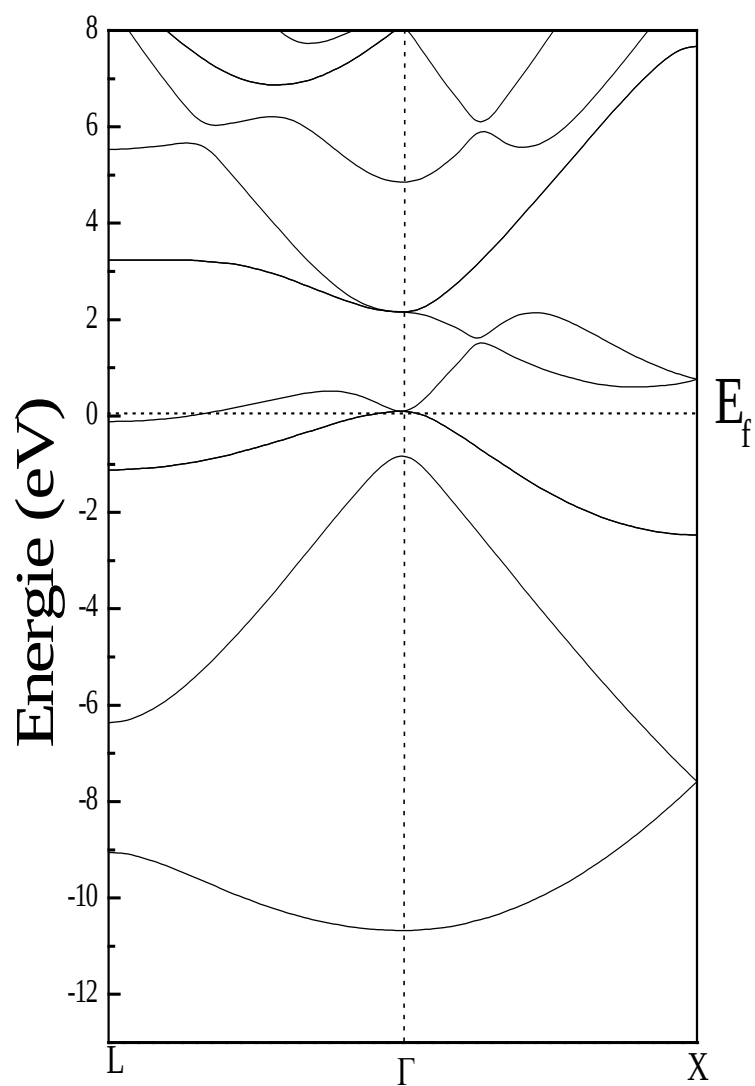


Figure III.2b : Structure de bande du Sn diamant.

III.2.3- Densité d'état électronique :

La densité d'états électronique est calculée par la technique d'histogramme (qui nécessite beaucoup de point k) [18].

Les courbes de la densité d'état électronique totale et partielle du germanium et de l'étain sont représentées par les figures (III.3a) et (III.3b) respectivement. Le calcul de la densité d'état a été effectué dans un intervalle d'énergie compris entre -12.5 eV et 10 eV pour les deux matériaux.

On remarque que pour le germanium, la densité d'état électronique totale présente trois régions I, II et III. Ces régions peuvent être identifiées comme suit :

-  La première région, I, présente deux pics et est composée des états p.
-  La deuxième région, II, présente une zone mixte des états p et s.
-  La troisième région, III, on constate qu'elle est composée des états s.

Ainsi le germanium représente un prototype pour plusieurs semi-conducteurs, binaires et ternaires, de liaison tétraédrique.

III.2.4- Densité de charge :

L'étude des propriétés de liaison de nos matériaux pour le calcul de la densité de charge prend en compte la contribution des quatre bandes de valence.

Les densités de charge du Ge et de Sn dans leur structure diamant sont représentées par les figures (III.4a) et la figure (III.4b) respectivement le long de la direction $\langle 111 \rangle$.

On remarque une distribution symétrique de la densité de charge, ce qui explique le caractère covalent de nos matériaux.

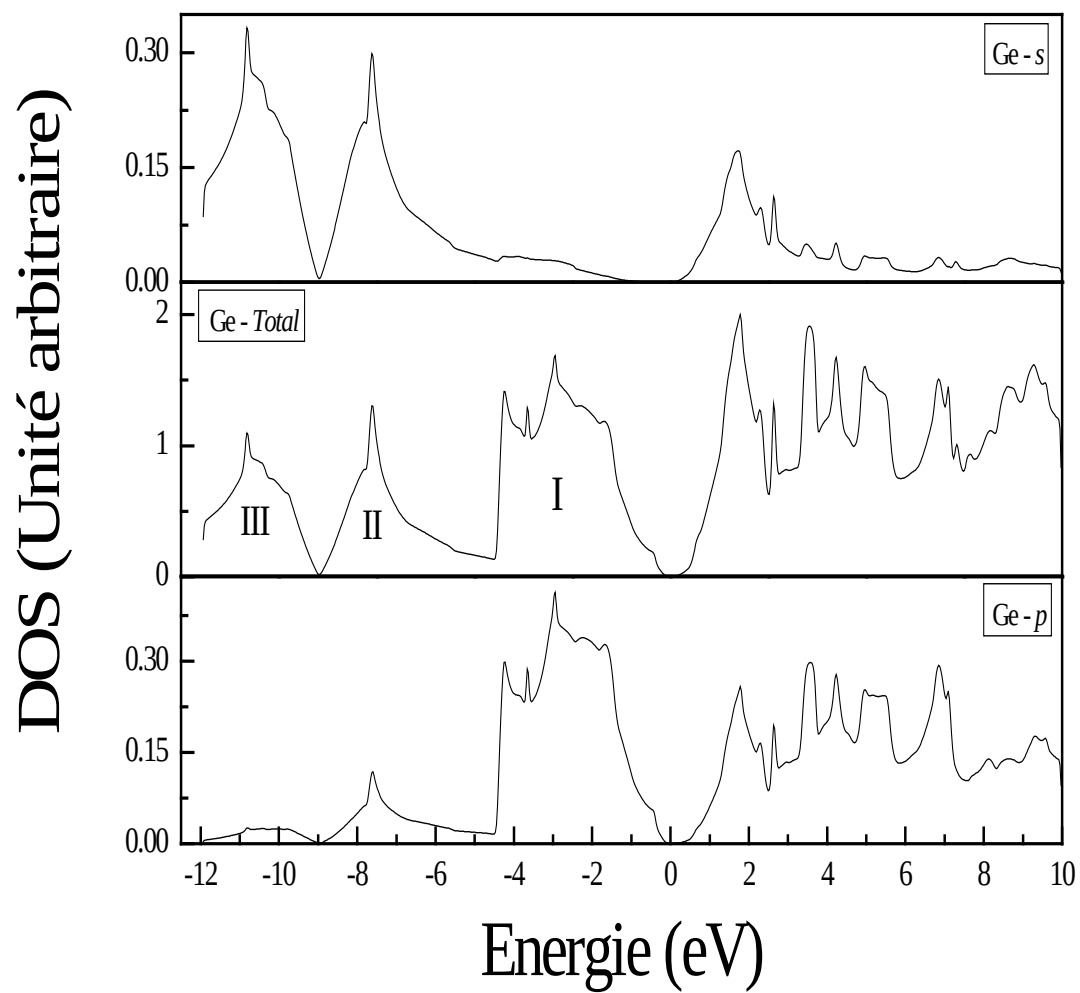


Figure III.3a : La densité d'état électronique (DOS) totale et partielles (s) et (p) du Ge diamant.

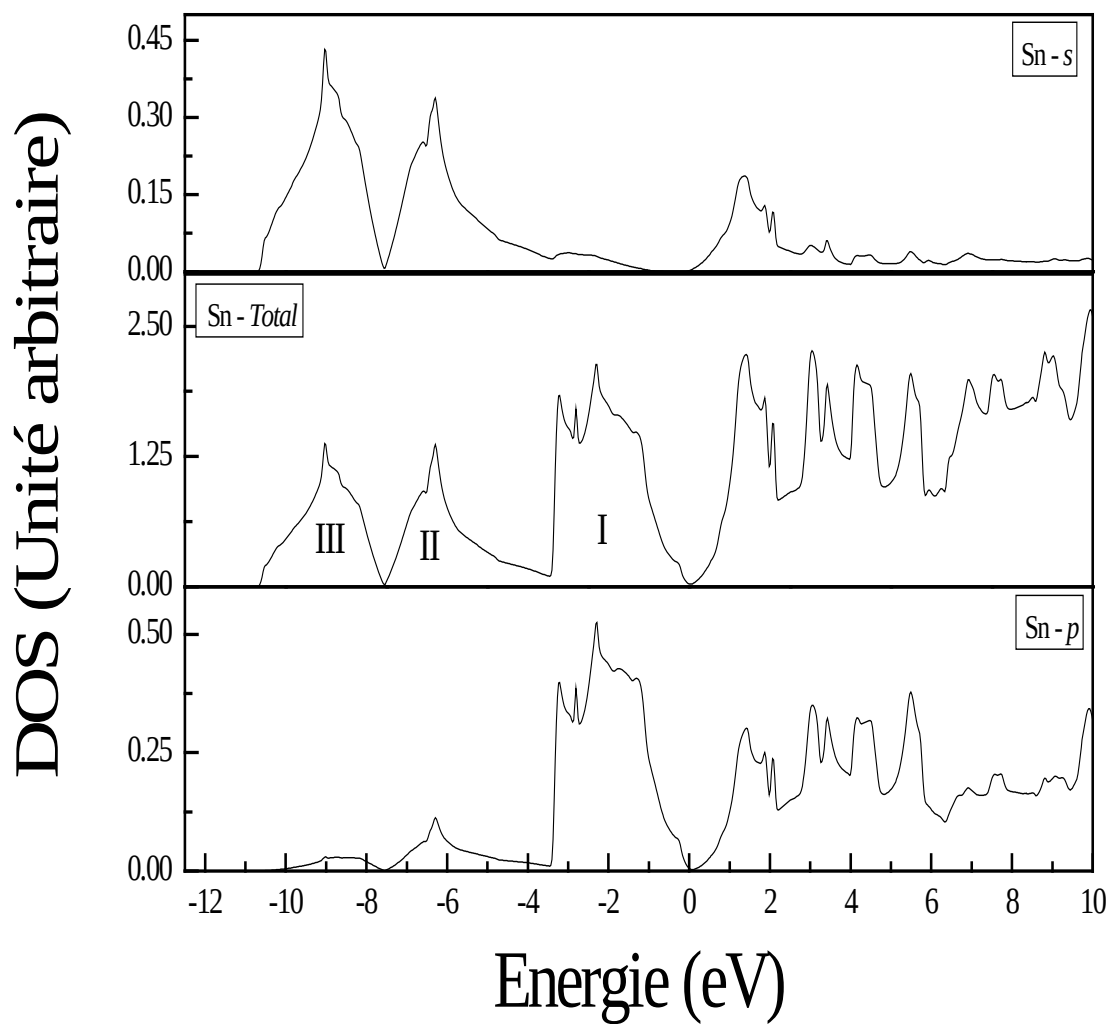


Figure III.3b : La densité d'état électronique (DOS), totale et partielles (s) et (p), de Sn diamant.

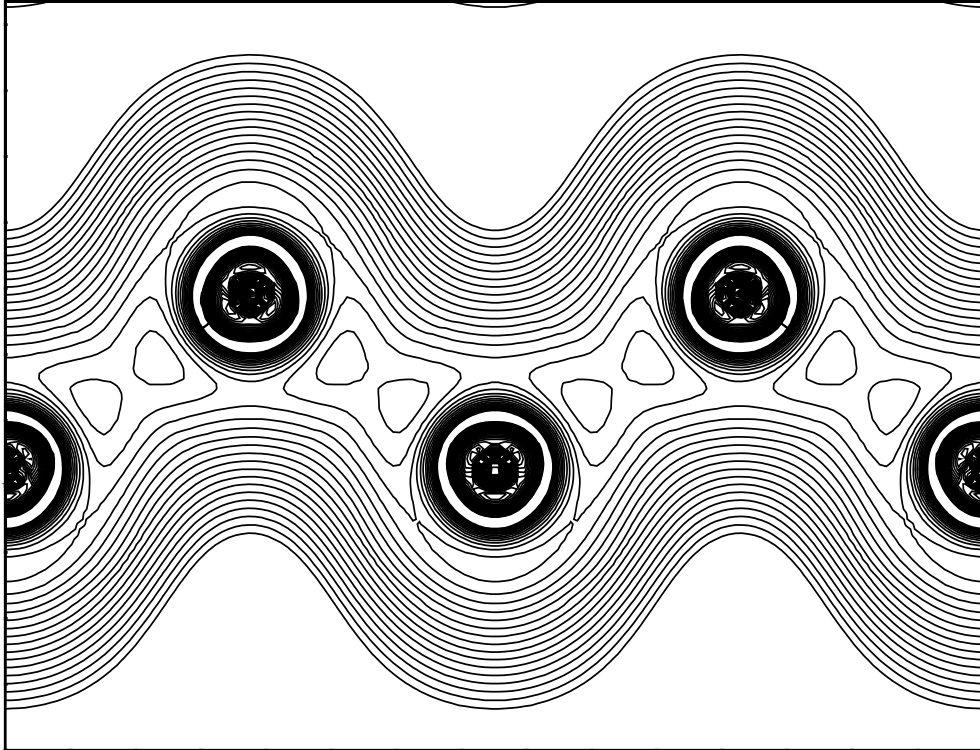


Figure III.4a : Densité de charge du germanium (Ge) diamant dans la direction $\langle 111 \rangle$

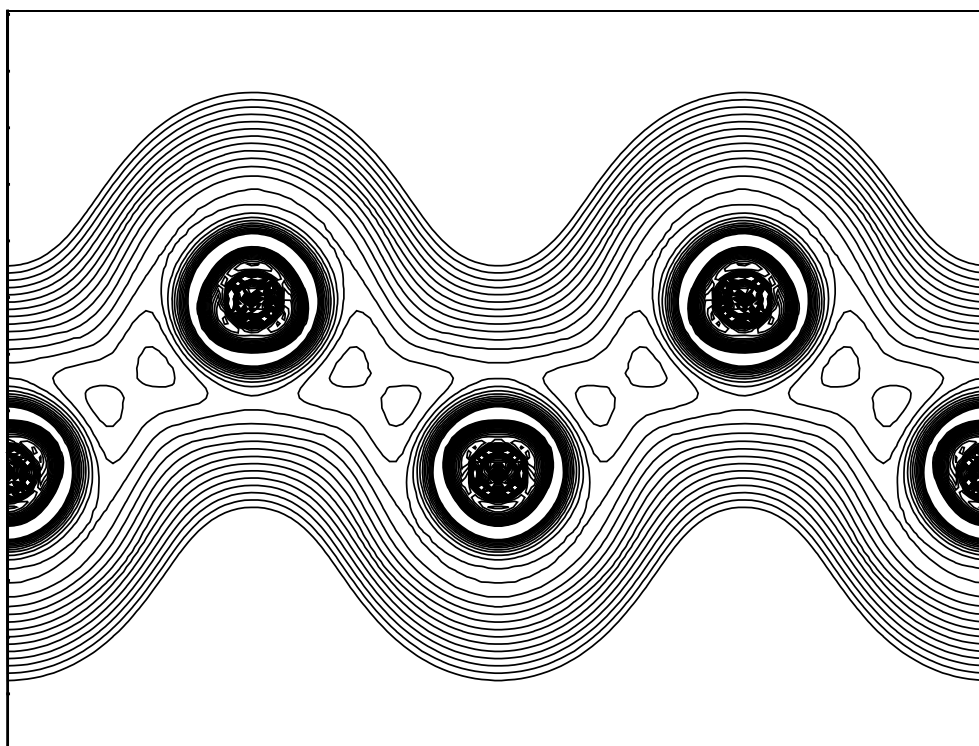


Figure III.4b : Densité de charge de l'étain (Sn) diamant dans la direction $\langle 111 \rangle$

III-3- L'alliage à faibles concentrations $x < 0.2$:**III-3-1- Paramètre de réseau :**

Nous avons effectué nos calculs autour des valeurs déterminées par la loi de Végard, [approximation du cristal virtuel (VCA)], pour déterminer le paramètre de réseau dit relaxé.

Nos résultats sont présentés dans le tableau (III.3) pour les faibles concentrations suivantes $x = 0.0625, 0.125$ et $x = 0.1875$. La variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration est représentée par la figure (III.5).

Tableau III.3 : variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration (x), comparée à d'autres résultats, théorique et expérimental.

Concentration (x)	Paramètre de réseau (Å°)					
	Notre calcul		Calcul DFT-LDA [19]		Expérimental [19]	
	VCA	Relaxé	VCA	Relaxé	VCA	relaxé
0	5.627	5.627	5.626	5.626		
0.0156			5.639	5.639		
0.02					5.675	5.672
0.03					5.683	5.694
0.0312			5.652	5.653		
0.04					5.691	5.711
0.0625	5.676	5.713	5.678	5.683		
0.09					5.733	5.740
0.11					5.750	5.761
0.125	5.733	5.797	5.729	5.737		
0.15					5.783	5.802
0.1875	5.786	5.875	5.781	5.792		

D'après la figure (III.5) on remarque que le paramètre de réseau de l'alliage $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ dévie de la loi de Végard, cette déviation est non linéaire et positive, en opposition avec le comportement des autres alliages du groupe IV, comme l'alliage $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ [24] et l'alliage $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ [23,38]. Ces derniers présentent une déviation faible et négative.

La variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration présente une déviation maximale de l'ordre de $0.09 \text{ \AA}^\circ$ pour la concentration $x = 0.1875$, présentant ainsi un paramètre de courbure de l'ordre de $(-0.512 \text{ \AA}^\circ)$.

Notre résultat comparé à d'autres travaux théoriques et expérimentaux, sont regroupés dans le tableau (III.3.1).

Tableau III.3.1 : Paramètre de désordre dans le pas de réseau comparé aux autres travaux théoriques et expérimentaux. Valeurs exprimées en Å° .

	Présent calcul	Trav. Théorique	Trav. Expérimental
Paramètre de courbure	-0.512	-0.3 Réf. [10] -0.128 Réf. [19]	-0.506 Réf. [19] -0.166 Réf. [29]

On remarque que notre résultat est en bon accord avec les résultats obtenus théoriquement et expérimentalement puisque ces derniers présentent la même déviation, positive par rapport à la loi de Végard, et est en parfait accord avec le travail expérimental de M. Bauer et *al* [19].

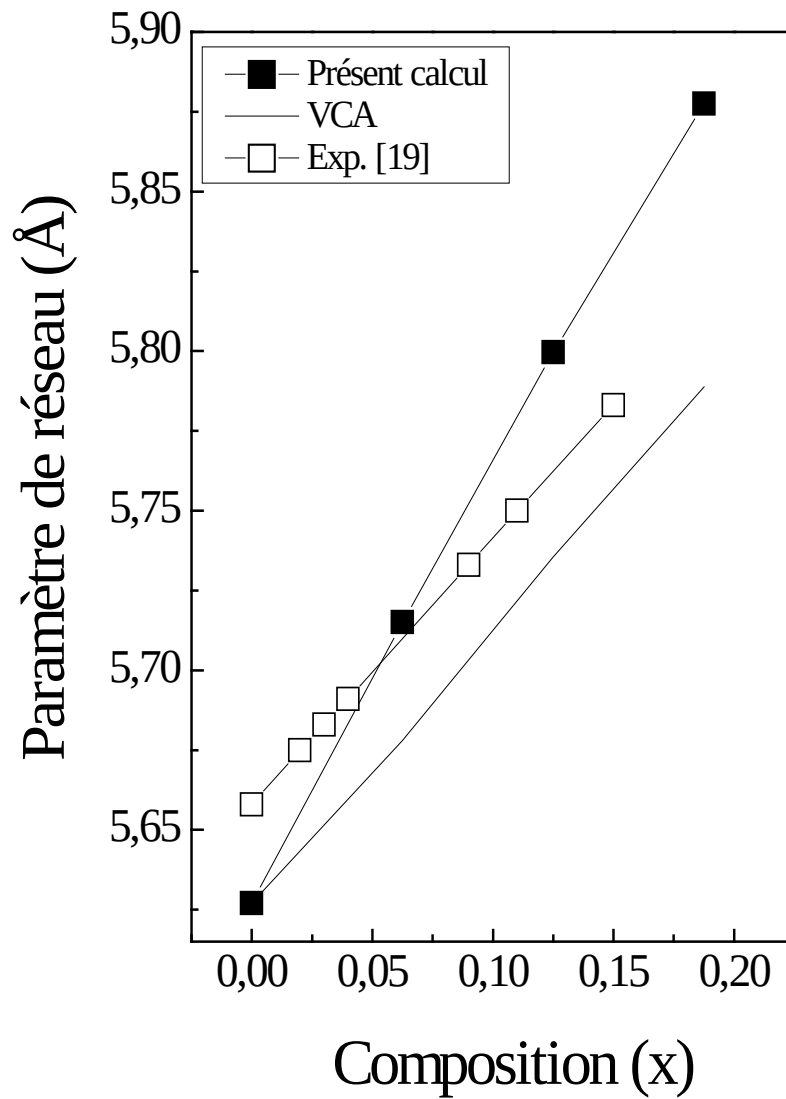


Figure III.5 : Variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration.

III-3-2- L'alliage à $x = 0.0625$:

Avant de procéder à l'étude de notre alliage, étude des propriétés physique en fonction de la concentration, nous avons considéré la concentration $x = 0.0625$ pour l'étude des propriétés électroniques. La structure de bande est représentée par la figure (III.6), les densités d'état totale et partielles (s) et (p) sont représentées par les figures (III.7), (III.7a) et (III.7b) respectivement, et la distribution de charge dans l'alliage est représentée par la figure (III.8).

D'après la figure (III.7)) qui représente la densité d'état électronique totale de l'alliage SnGe pour $x = 0.0625$, on constate que cette dernière présente des pics importants en dessous du niveau de Fermi à des niveaux d'énergie différents.

Le pic aux alentours d'une énergie de l'ordre de -10 eV ou la bande de valence la plus basse est composée des états s du germanium. Au voisinage de l'énergie de -5 eV, la bande de valence est composée des états mixtes s et p du germanium. Pour des énergies de l'ordre de -4 eV et jusqu'au voisinage du niveau de Fermi, le top de la bande de valence, cette dernière est composée des états p du germanium.

D'après la structure de bande, figure (III.6), le top de la bande de valence se trouve au centre (Point Γ) de la zone de Brillouin. La bande de conduction la plus basse est située au dessous du niveau de Fermi (au dessous du top de la bande de valence) ce qui explique pourquoi les gaps sont négatifs. Le gap minimum entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est situé au point L. Ainsi le présent calcul prédit que le gap est indirect avec une valeur de l'ordre de -0.288 eV en Γ .

La densité de charges électroniques est légèrement asymétrique autour du centre de la liaison, montrant un transfert de charges du cation Sn vers l'anion Ge. D'après l'échelle de Phillips [50], l'électronégativité du germanium Ge est de 1,35 et l'électronégativité de l'étain Sn est de 1,15.

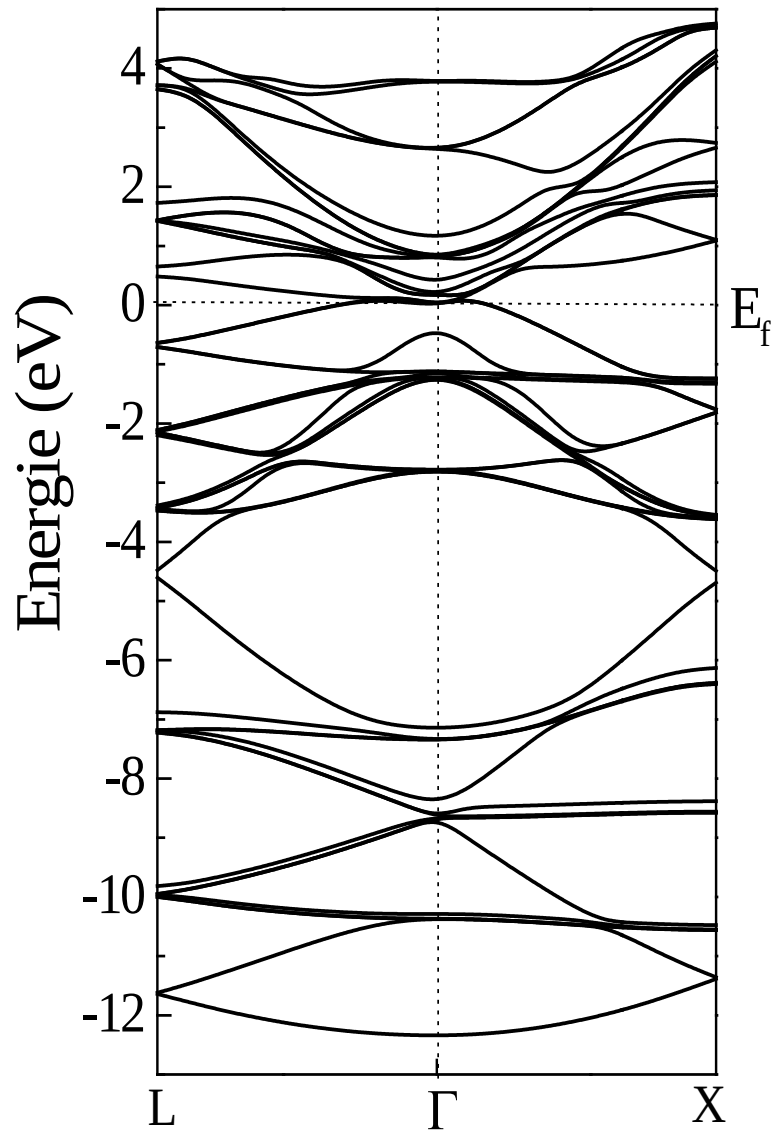


Figure (III.6) : Structure de bande de l'alliage SnGe pour $x = 0.0625$

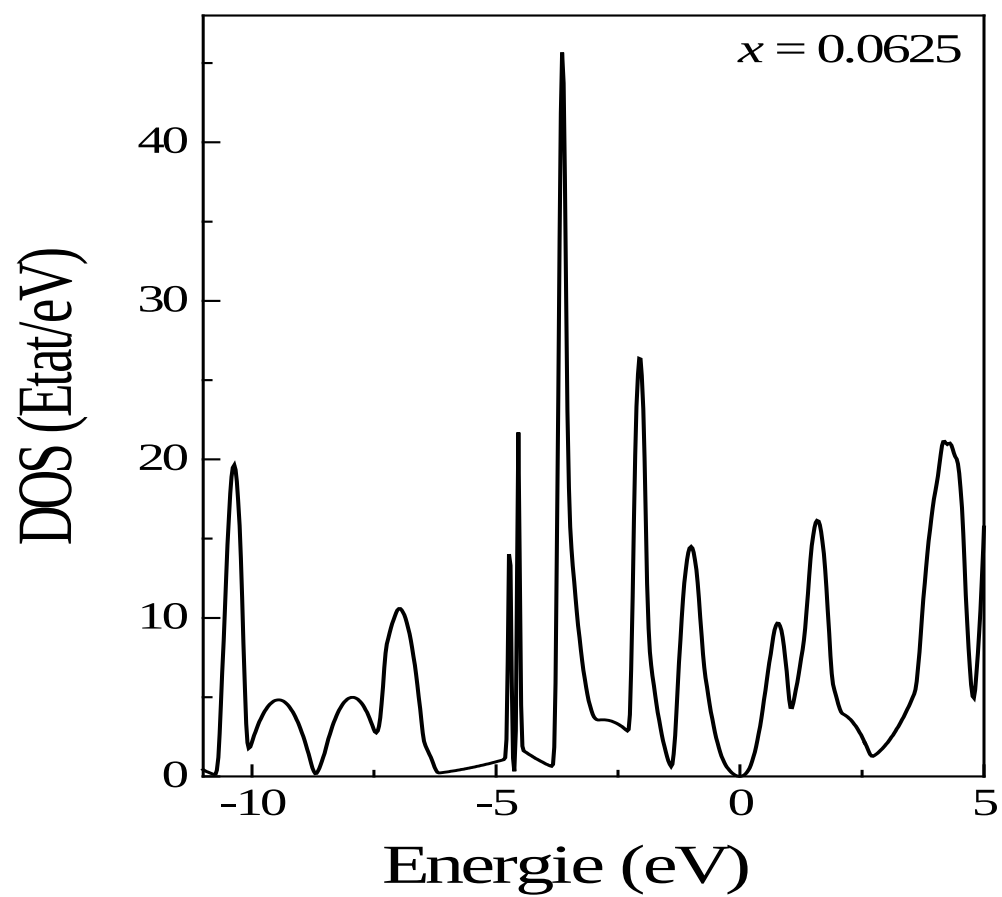


Figure III.7 : Densité d'état (DOS) totale de l'alliage SnGe pour $x = 0.0625$

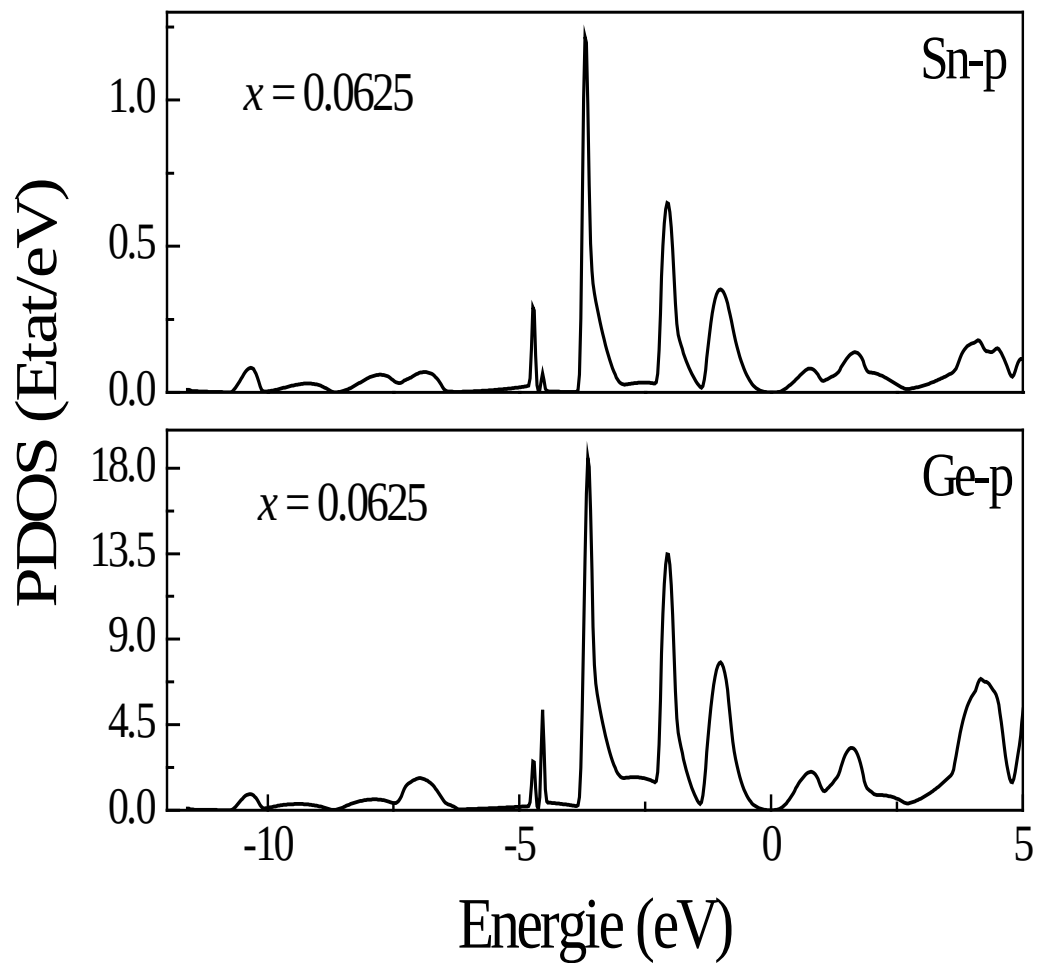


Figure III.7a : Densité d'état partielle (PDOS) des deux éléments parents dans l'alliage SnGe pour $x = 0.0625$.

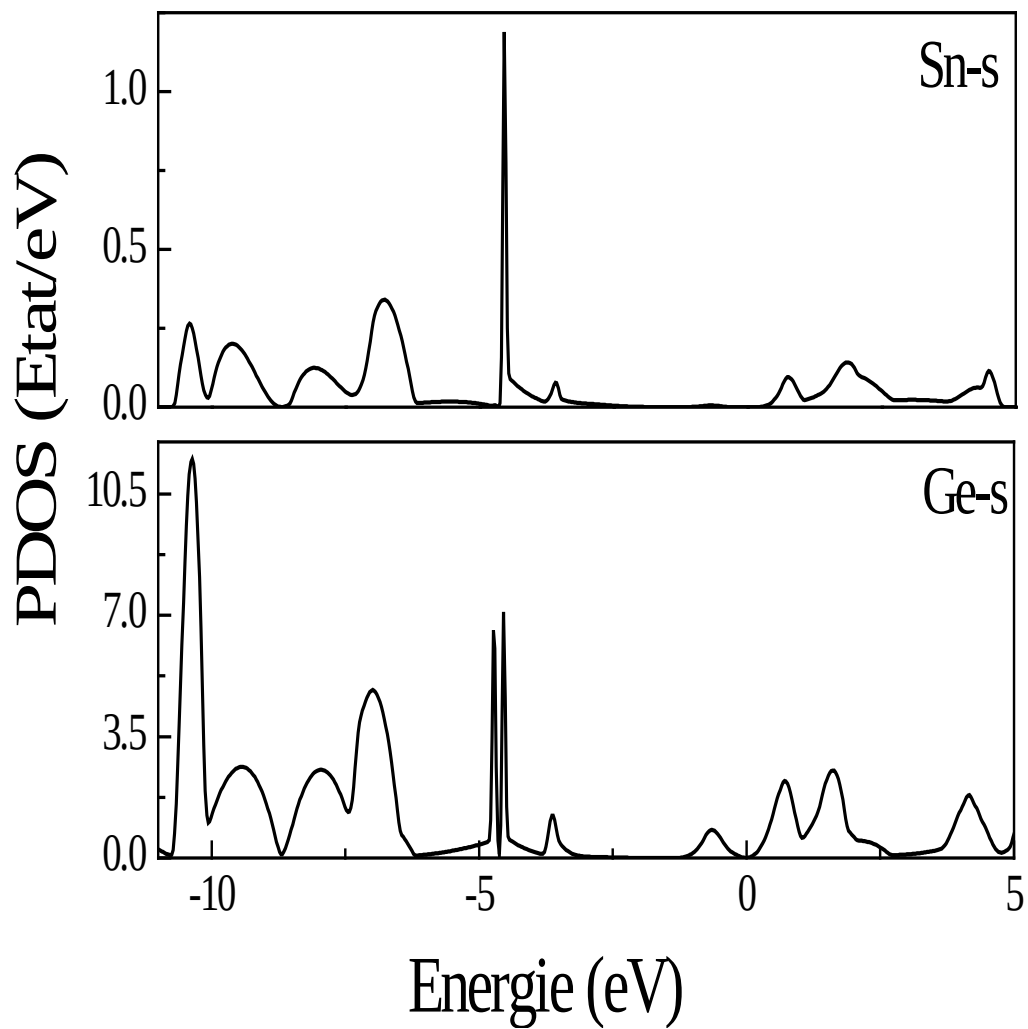


Figure III.7b : Densité d'état partielle (PDOS) des deux éléments parents dans l'alliage SnGe pour $x = 0.0625$.

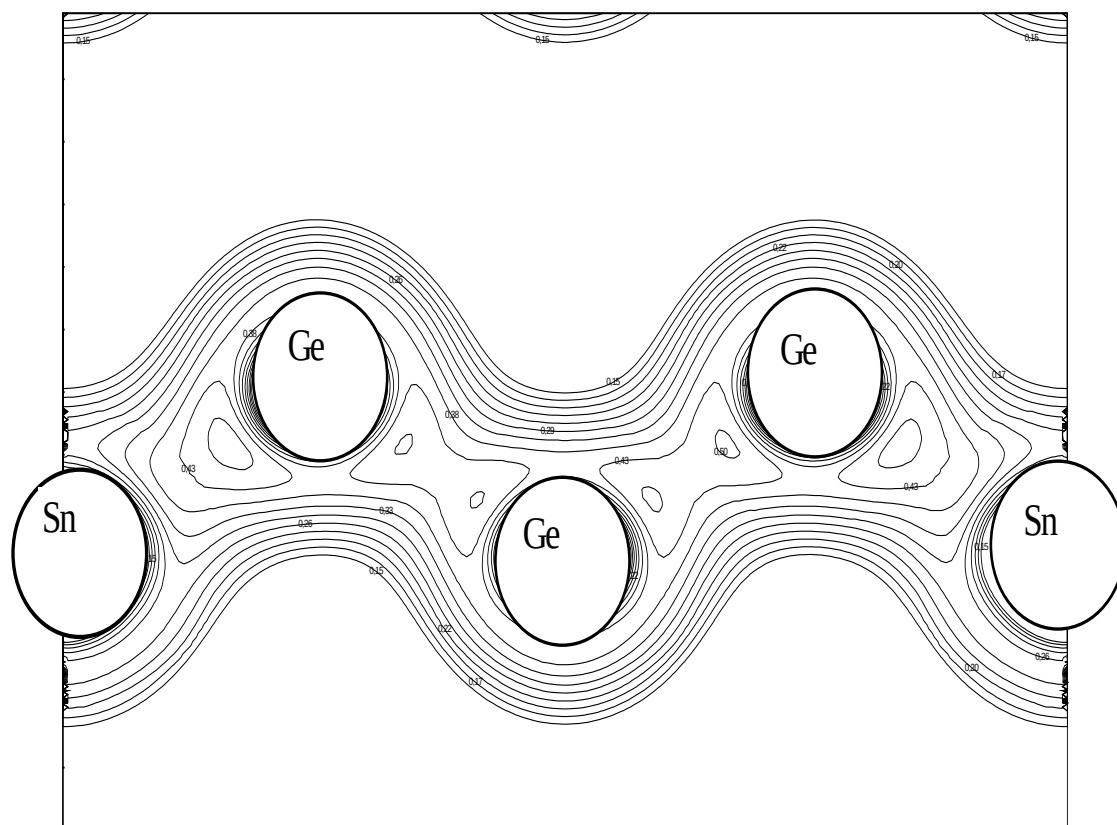


Figure III.8 : Densité de charge de l'alliage SnGe pour $x = 0.0625$ dans le plan (110).

III-3-3- Longueurs de liaison :

Nous avons calculé les longueurs de liaison entre le Sn et le Ge pour les premiers proches voisins en fonction de la concentration.

Les résultats sont regroupés dans le tableau (III.4) et la variation des longueurs de liaison Sn-Ge en fonction de la concentration est illustrée par la figure (III.9).

On constate que la liaison Sn-Ge représente une déviation significative à la loi de Végard.

Tableau (III.4) : longueurs de liaison Sn-Ge des premiers proches voisins en fonction de la concentration comparés à la VCA et d'autres travaux, théorique et expérimental.

Valeurs exprimées en (Å°).

Concentration (x)	Longueurs de liaison « Sn-Ge »				
	Notre travail		Réf. [42]		Réf. [43]
	VCA	Relaxé	VCA	Relaxé	
0.01					2.3
0.0625	2.458	2.474			
0.1			2.47	2.58	
0.125	2.483	2.512			
0.1875	2.507	2.545			2.7
0.2					
0.25	2.529	2.560	2.55	2.585	

D'après la figure III.9 on constate que la longueur de la liaison Sn-Ge représente une déviation significative à la loi de Végard. Cette déviation est positive, la valeur de la courbure est de l'ordre de - 1.47 Å°, ce qui explique la courbure dans le paramètre de réseau.

III-3-4- Propriétés optiques :

Nous avons étudié la variation des gaps énergétiques, direct (Γ) et indirect (L) en fonction de la composition x . Nos résultats sont présentés dans le tableau (III.5) et leur variation est illustrée par la figure (III.10).

Tableau (III.5) : les gaps énergétiques direct (Γ) et indirect (L) en fonction de la concentration (x). Valeurs exprimées en (eV)

Concentration (x)	Gap direct en « Γ »	Gap indirect en « L »
0	-0.063	-0.405
0.0625	-0.288	-0.34
0.125	-0.425	-0.282
0.1875	-0.504	-0.231

D'après la figure (III.10) on remarque que les gaps en (Γ) et (L) présentent une courbure.

Vu que la LDA sous-estime les gaps et pour des raisons comparatives nous avons fait une correction des gaps par rapport aux gaps expérimentaux des deux binaires Sn et Ge (tableau III.2). Les résultats de la LDA sont donc corrigés en appliquant une correction linéaire.

Les gaps direct (Γ) et indirect (L) corrigés varient de la forme suivante :

$$E_{\Gamma}(\text{corrigé}) = 0.89 - 2.87x + 1.88 x^2 \quad (\text{III.4})$$

$$E_L(\text{corrigé}) = 0.74 - 1.34 x + 0.90 x^2 \quad (\text{III.5})$$

Nos résultats sont présentés dans le tableau (III.6) et la variation des gaps, direct (Γ) et indirect (L), corrigés est illustrée par la figure (III.11).

On constate que :

- ❖ Le paramètre de courbure est de l'ordre de 1.88 eV pour la transition directe Γ et de 0.9 eV pour la transition indirecte L.
- ❖ Nos résultats sur le gap direct Γ , en terme de sa réduction par rapport au gap du germanium Ge, sont en parfait accord avec le travail expérimental de He et al [31]. Figure (III.12).

Expérimentalement, le paramètre de désordre est important et est compris entre 1.94 eV et 2.8 eV [35].

Des calculs antérieurs du paramètre de désordre basés sur l'approximation du cristal virtuel (VCA) [61] donnent des valeurs négatives ou faibles [32, 33, 55, 52, 56-58]. La VCA couplée au formalisme du pseudo potentiel empirique donne un paramètre de courbure de l'ordre de 0.94 eV [52], 0.25 eV [57] et de -0.41 eV [33]. Le modèle des liaisons fortes couplé à la VCA donne une valeur de 0.30 eV [32].

Plusieurs calculs utilisant les méthodes de calculs de premier principe donnent une valeur importante du paramètre de courbure, de l'ordre de 2.06 eV [10], 2.75 eV à $x = 0.25$ [22] et de 0.58 eV à $x = 0.5$ [58].

La figure (III.13) représente la variation des gaps corrigés (Γ) et (L) comparée aux travaux expérimentaux de He et al [31] et de Pérez et al [35].

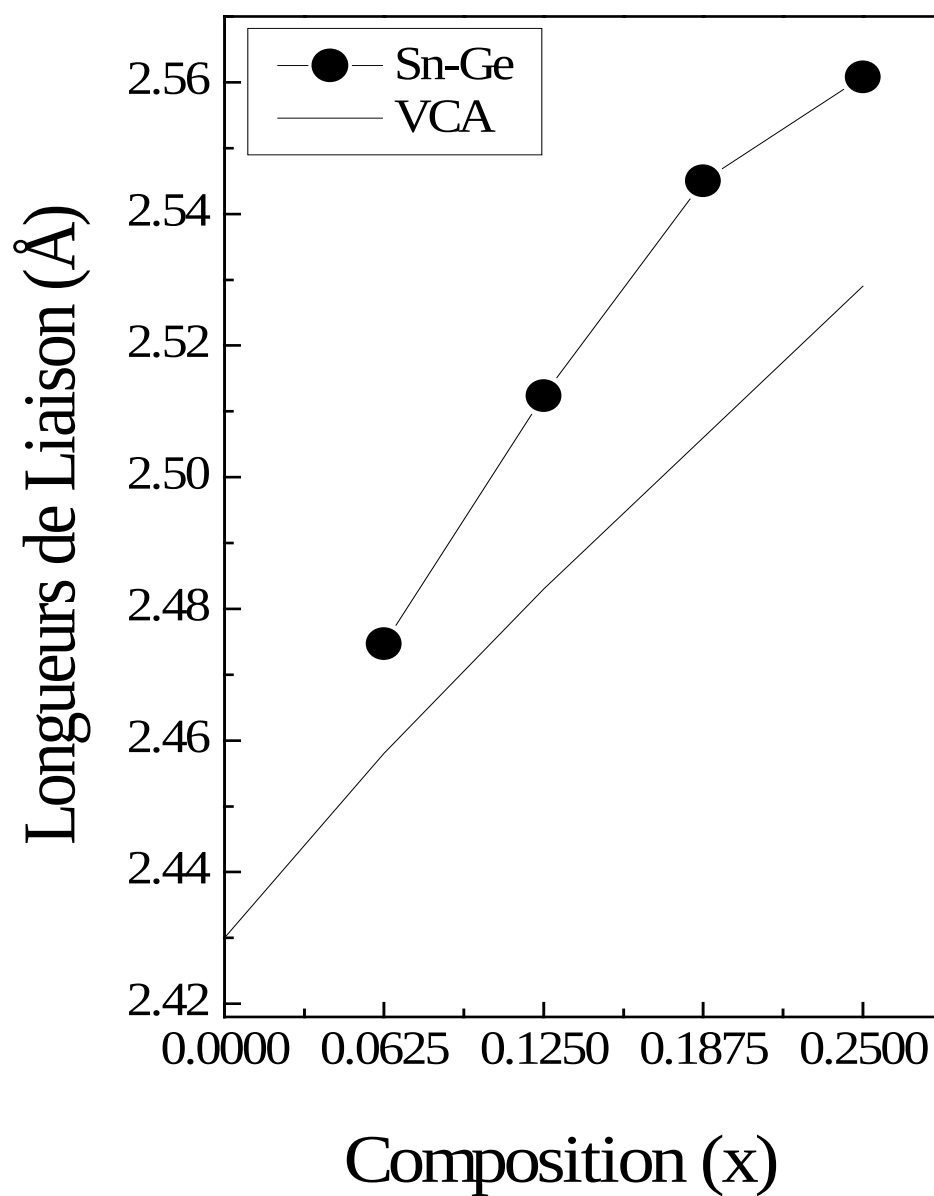


Figure III.9 : Variation de la longueur de liaison en fonction de la concentration.

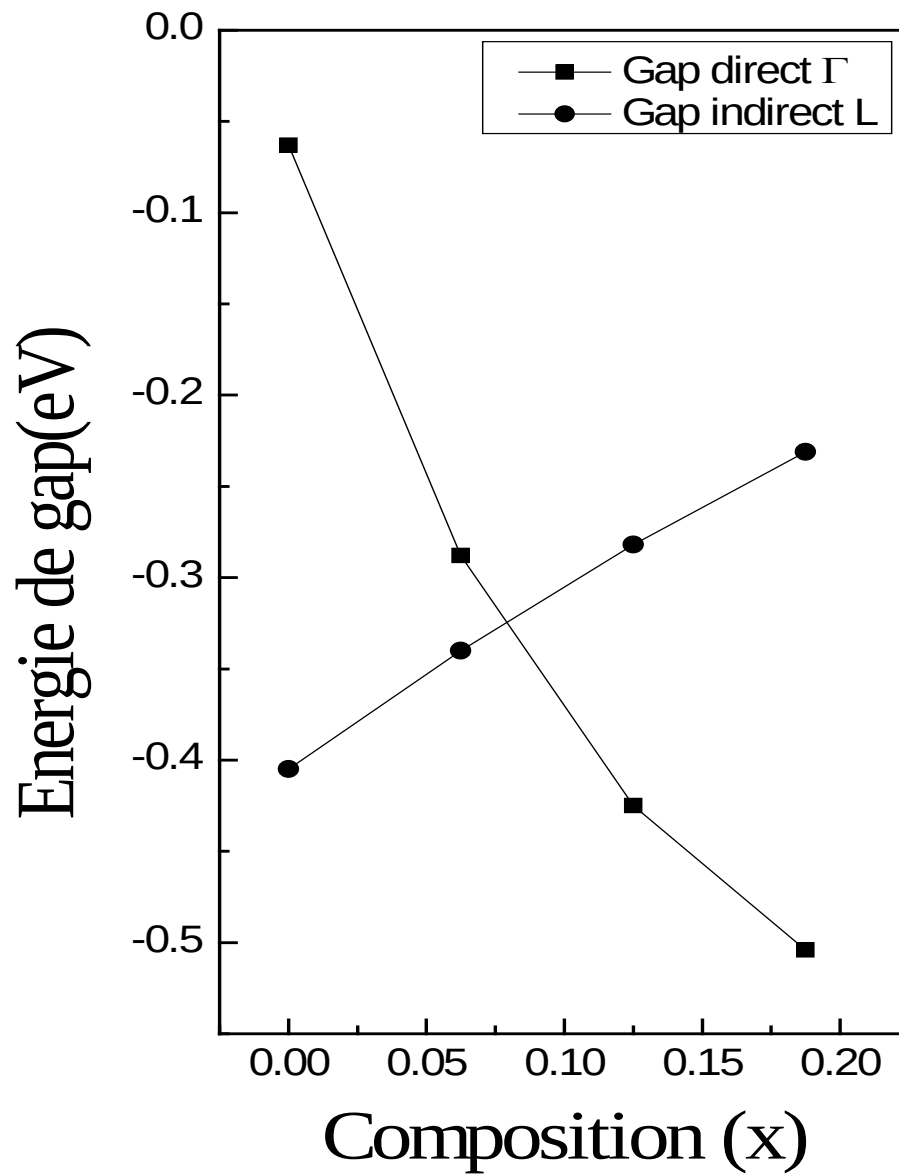


Figure III.10 : Variation des gaps, direct (Γ) et indirect (L) en fonction de la composition. Avant Correction.

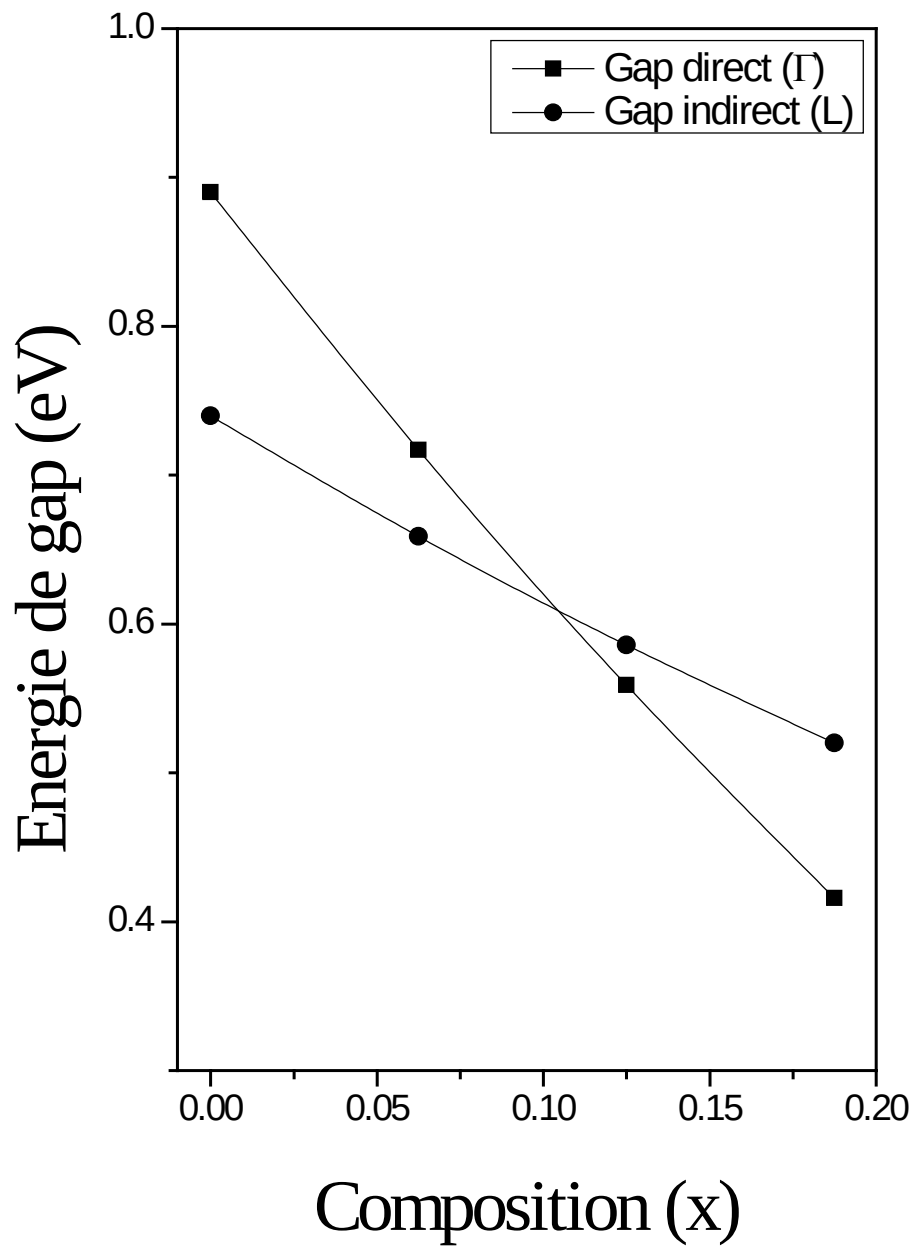


Figure III.11 : Variation des gaps corrigés, direct Γ et indirect L, en fonction de la concentration. Après Correction.

Tableau (III.6) : les gaps énergétiques corrigés, direct (Γ) et indirect (L) en fonction de la concentration (x). Valeurs exprimées en (eV)

Concentration (x)	Gap direct en Γ	Gap indirect en L
0	0.89, 0.78 ^{a,b}	0.74, 0.67 ^{a,b}
0.02	0.73 ^a	0.65 ^a
0.06	0.614 ^b	0.599 ^b
0.0625	0.717	0.659
0.08	0.52 ^a	0.45 ^a
0.1	0.45 ^a	0.45 ^a
0.11	0.445 ^b	0.428 ^b
0.125	0.559	0.586
0.14	0.32 ^a	0.46 ^a
0.15	0.346 ^b	0.441 ^b
0.1875	0.416	0.520

^aRéf. [35], ^bRéf. [31].

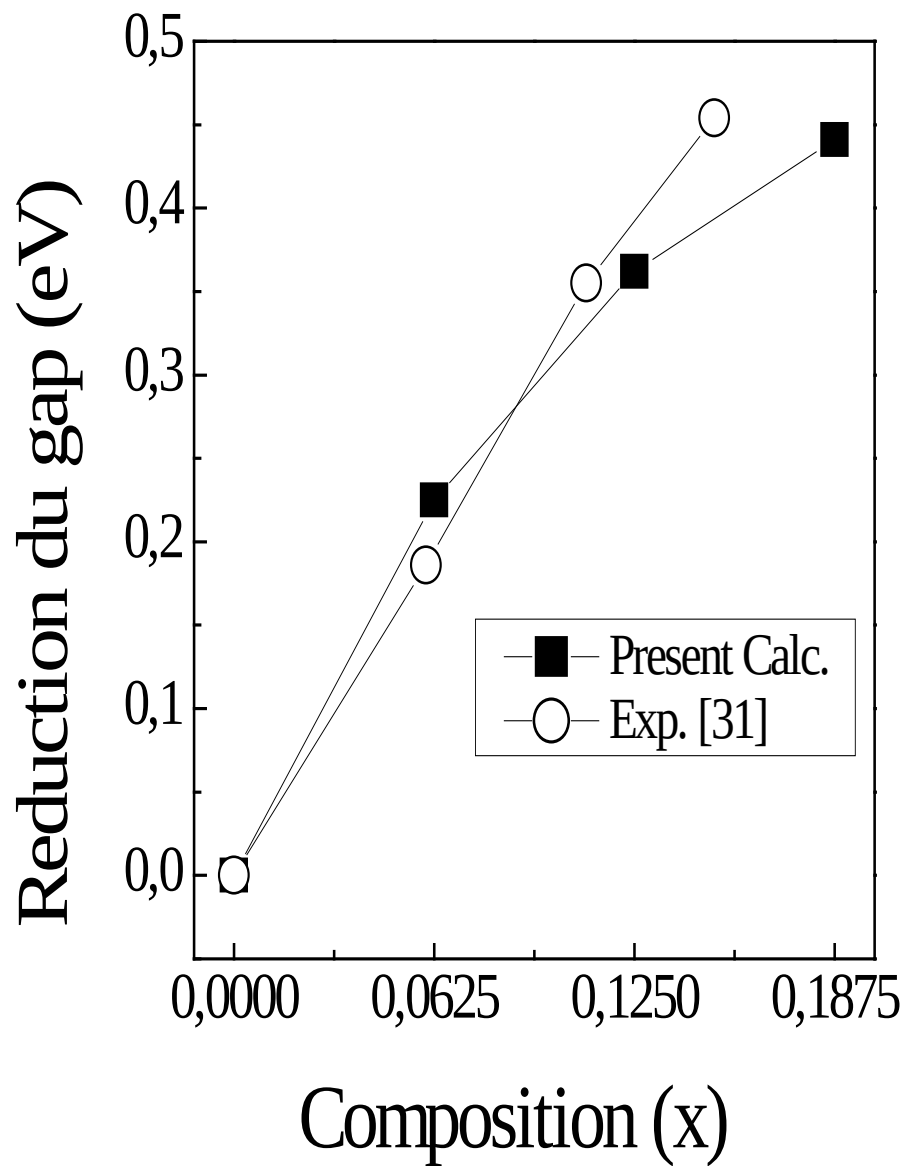


Figure III.12 : Réduction du gap direct (Γ) dans l'alliage comparé à l'expérimental

En observant les variations obtenues paramètre de réseau, les gaps énergétiques et la longueur de la liaison en fonction de la composition, comparée aux résultats qui utilisent l'approche de l'approximation du cristal virtuel (VCA), on constate que l'écart est significatif et que ces derniers présentent une variation non-linéaire, qui est en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

Récemment, le modèle de l'approximation du cristal virtuel (VCA) a été qualifié comme inapproprié pour une étude correcte des propriétés physiques des alliages des semi-conducteurs [59]. Un modèle où l'alliage est considéré comme un cristal d'une périodicité parfaite et la variation de ces propriétés se fait d'une façon linéaire. De plus la VCA néglige aussi le désordre structural, identifié expérimentalement par Mikkelsen et Boyce [60].

D'après les figures (III.10) et (III.11), variation des gaps direct (Γ) et indirect (L) en fonction de la concentration avant et après correction, on remarque qu'il existe une intersection entre eux. Cette intersection dite concentration de transition où concentration critique (x_c), représente le passage d'un gap indirect à un gap direct pour l'alliage $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$. Cette dernière est de 0.075 avant correction et elle est de 0.105 après correction.

Plusieurs travaux expérimentaux [32, 33] donnent une valeur de la concentration critique comprise entre 0.1 et 0.13. Comme on a une estimation de cette dernière de l'ordre de 0.2 [34], 0.063 [22], 0.15 [30, 19] et 0.26 [33].

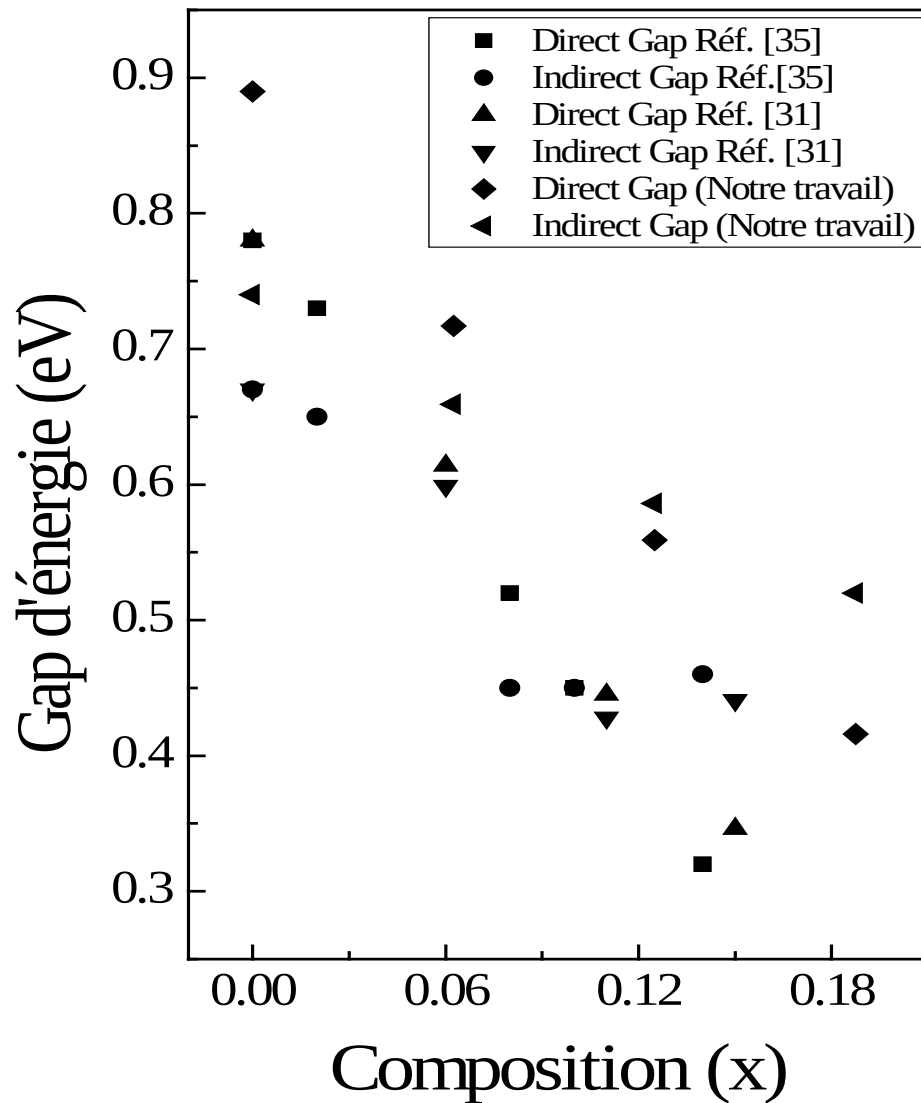


Figure III.13 : Variation des gaps corrigés, direct (Γ) et indirect (L), en fonction de la concentration, comparée à d'autres travaux théorique et expérimental.

III-3-5- Paramètre de désordre (Courbure ou Bowing) :

Afin de comprendre les origines physiques du paramètre de désordre « bowing » de l'alliage $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$, nous avons adopté la procédure de Bernard et Zunger [36], où nous avons décomposé ce dernier en trois contributions physiques distinctes. Le coefficient du paramètre de désordre pour une concentration donnée, mesure le changement dans le gap lié à la relation :

$$x \text{Sn}(a_{\text{Sn}}) + (1 - x)\text{Ge}(a_{\text{Ge}}) \rightarrow \text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}(a_{eq}) \quad (\text{III.6})$$

Où a_{Sn} et a_{Ge} sont les constantes du réseau d'équilibre de « Sn » et de « Ge » respectivement, et a_{eq} est la constante du réseau d'équilibre de l'alliage pour une concentration « x » donnée.

Nous décomposons (III.6) en trois parties :

$$\text{Sn}(a_{\text{Sn}}) + \text{Ge}(a_{\text{Ge}}) \rightarrow \text{Sn}(a) + \text{Ge}(a) \quad (\text{III.7})$$

$$x \text{Sn}(a) + (1 - x)\text{Ge}(a) \rightarrow \text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}(a) \quad (\text{III.8})$$

$$\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}(a) \rightarrow \text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}(a_{eq}) \quad (\text{III.9})$$

L'équation III.7 est l'effet de déformation de volume dans la contribution du paramètre de désordre. La contribution b_{VD} correspondante au paramètre de désordre total représente la réponse relative de la structure de bande des composants Sn et Ge à une pression hydrostatique, laquelle ici se produit du changement de leurs constantes du réseau d'équilibre individuelle en une valeur de l'alliage $a = a(x)$.

La seconde contribution « équation III.8 » est la contribution d'échange de charge (CE), reflète l'effet de transfert de charge qui est dû à la différence d'électronégativité entre le Sn et le Ge pour une constante de réseau (a).

L'étape finale est l'effet de relaxation « équation III.9 », mesure l'échange dans le passage d'un alliage non-relaxé à un alliage relaxé (SR).

Par conséquent, le paramètre de désordre total (Bowing total) est défini comme étant la somme de tous les paramètres de désordre dû aux différentes contributions :

$$b_t = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (\text{III.10})$$

La représentation générale de la composition dépendante au gap de l'alliage dans ces termes de gap des composés, $E_{Sn}(a_{Sn})$ et $E_{Ge}(a_{Ge})$, et le paramètre de désordre total « b » est :

$$E_g(x) = x E_{Sn}(a_{Sn}) + (1 - x)E_{Ge}(a_{Ge}) - b x (1 - x) \quad (\text{III.11})$$

De là on peut diviser le paramètre de désordre total en trois contributions correspondantes à :

$$b_{VD} = \frac{E_{Sn}(a_{Sn}) - E_{Sn}(a)}{1 - x} + \frac{E_{Ge}(a_{Ge}) - E_{Ge}(a)}{x} \quad (\text{III.12})$$

$$b_{CE} = \frac{E_{Sn}(a)}{1 - x} + \frac{E_{Ge}(a)}{x} - \frac{E_{SnGe}(a)}{x(1 - x)} \quad (\text{III.13})$$

$$b_{SR} = \frac{E_{SnGe}(a)}{x(1 - x)} - \frac{E_{SnGe}(a_{eq})}{x(1 - x)} \quad (\text{III.14})$$

D'après les résultats obtenus, représentés dans le tableau (III.7), pour le calcul du paramètre de désordre « le bowing du gap ainsi que ces diverses contributions b_{VD} , b_{CE} , b_{SR} pour les concentrations 0.0625, 0.125 et 0.1875 », on constate qu'il présente une forte dépendance en concentration (figure III.14), ce qui n'est pas le cas des autres alliages IV-IV, comme l'alliage $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ [44] et l'alliage $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ [45] qui présentent en général une faible dépendance en concentration.

Tableau (III.7) : le paramètre de désordre total (b_{tot}) ainsi que ses trois contributions (b_{VD}), (b_{CE}) et (b_{SR}) en fonction de la concentration. Résultats exprimés en (eV).

Concentration (x)	b_{VD}	b_{CE}	b_{SR}	b_{tot}
0.0625	1.076	0.117	1.727	2.92
0.08				2.09 [46]
0.125	0.914	-0.056	1.472	2.33, 2.06 [10]
0.1875	0.879	-0.142	1.103	1.84

En observant les résultats cités dans le tableau (III.7), on remarque que :

- 1- Le paramètre de désordre dû à la relaxation structurale (b_{SR}) est important et dépend de la composition.
- 2- Le paramètre de courbure dû à la déformation de volume (b_{VD}) est moins important que celle de la relaxation et dépend elle aussi de la concentration. Cela s'explique par le désaccord de maille (mismatch) important entre les éléments parents dans l'alliage Sn et Ge, qui est de l'ordre de ~15%.
- 3- Le bowing dû à l'effet de transfert de charge (b_{CE}) est en général faible et indépendant de la composition.

Donc on peut dire que l'effet de déformation de volume et l'effet de la relaxation contribuent de façon prédominante au paramètre de désordre total (b_{tot}).

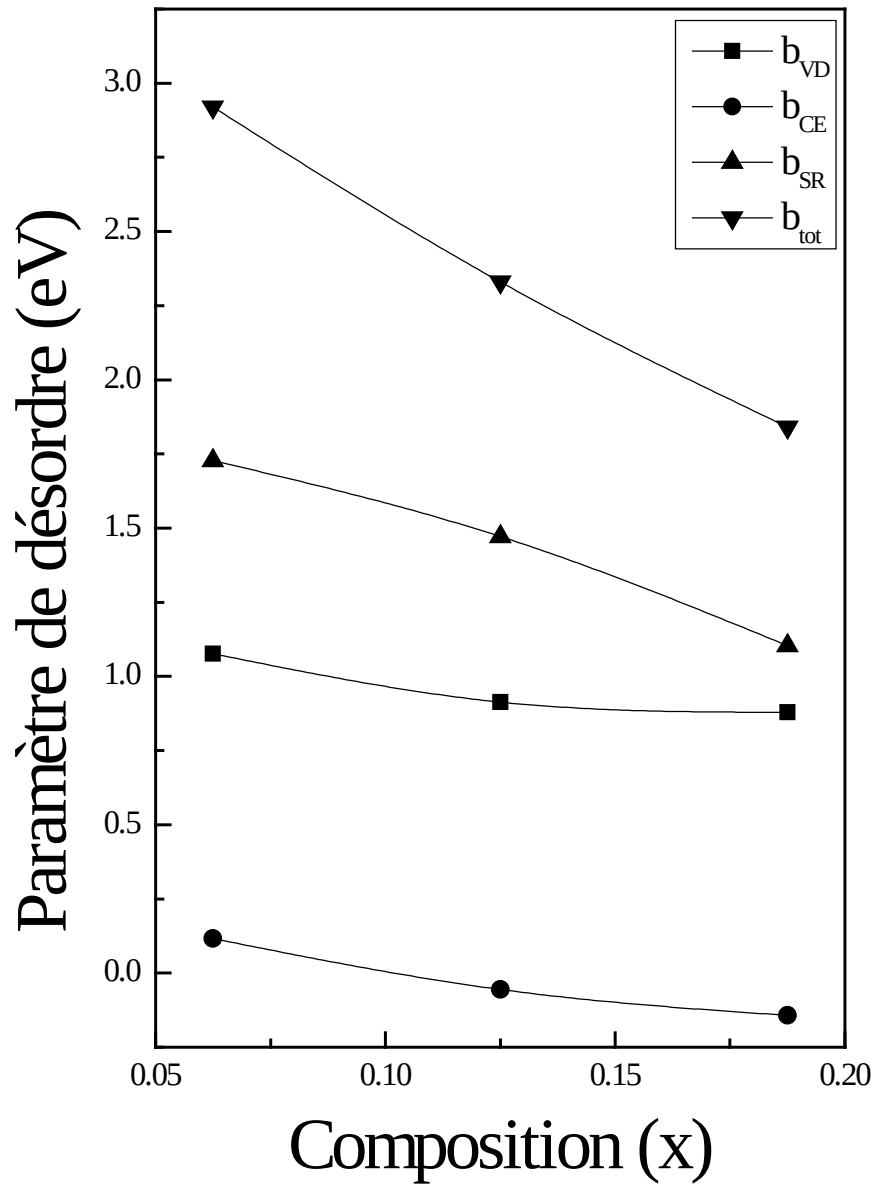


Figure III.14 : Variation du paramètre de désordre total b_{tot} ainsi que ces trois contributions b_{VD} , b_{CE} , et b_{SR} en fonction de la concentration.

III-3-6- Etude énergétique :

Vu le désaccord de maille important entre les deux binaires Sn et Ge et leur solubilité limitée, Sn dans Ge et inversement, que peut-on dire sur la stabilité de notre alliage ?

Pour expliquer la stabilité de notre alliage nous avons mené une étude énergétique selon [37, 47], où l'enthalpie de formation de mélange est écrite en fonction de l'énergie totale.

$$\Delta H = E_{SnGe} - x E_{Sn} - (1 - x) E_{Ge} \quad (III.15)$$

Où E_{SnGe} , E_{Sn} et E_{Ge} sont les énergies totales de l'alliage SnGe, et des deux éléments parents Sn et Ge respectivement.

De plus, l'enthalpie de formation peut être décomposée en trois termes :

$$\Delta H = \Delta H_{VD} + \Delta H_{CE} + \Delta H_{SR} \quad (III.16)$$

Où :

- 1- ΔH_{VD} est une énergie de déformation.
- 2- ΔH_{CE} est une énergie de redistribution de charge.
- 3- ΔH_{SR} est l'énergie de relaxation structurale.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.8) et la figure (III.15) décrit la variation de l'enthalpie de formation (ΔH) et ces trois contributions ΔH_{VD} , ΔH_{CE} , et ΔH_{SR} en fonction de la concentration.

Tableau (III.8) : l'enthalpie de formation calculée et ces trois contributions.
Valeurs exprimées en (eV/atome).

Concentration (x)	ΔH_{VD}	ΔH_{CE}	ΔH_{SR}	ΔH_{tot}
0.0625	0.0775	0.2656	-0.0051	0.338
0.125	0.1322	0.3517	-0.0067	0.4772
0.1875	0.1766	0.4431	-0.0065	0.6132

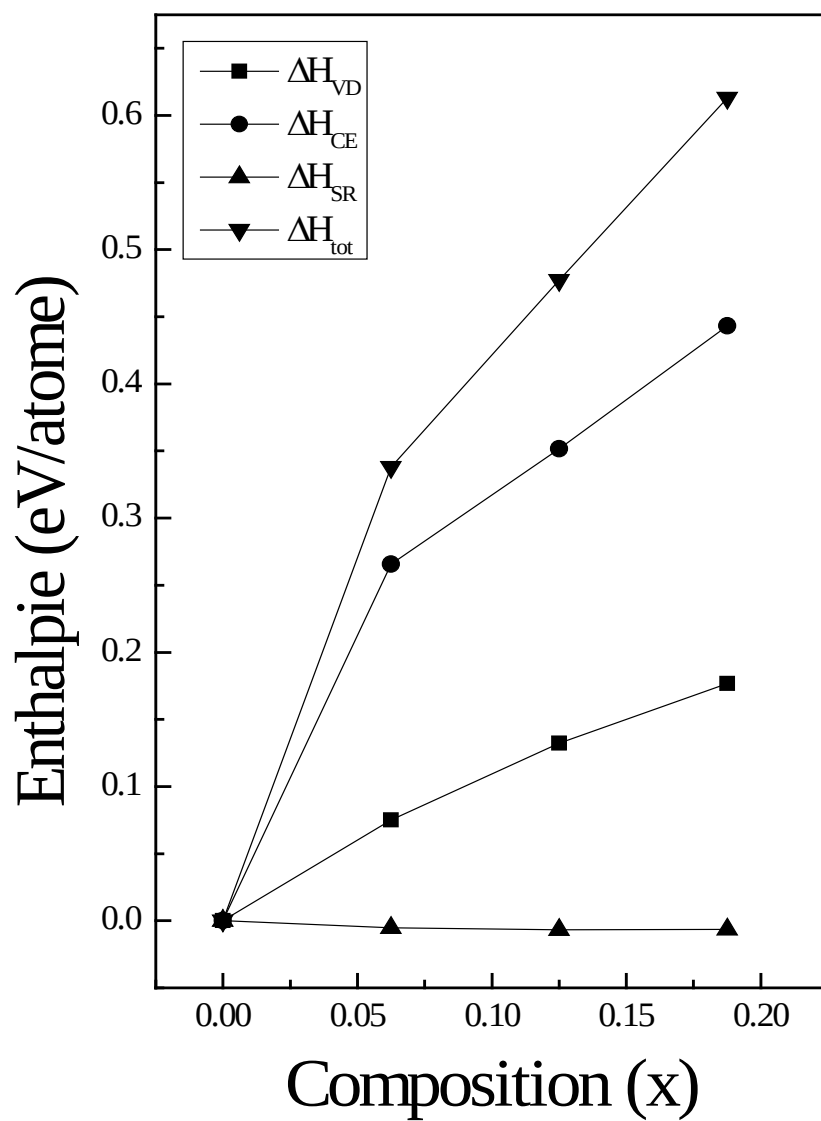


Figure III.15 : Variation de l'enthalpie de formation « ΔH » et ces trois composantes ΔH_{VD} , ΔH_{CE} et ΔH_{SR} .

D'après les résultats obtenus on constate que l'enthalpie de formation « ΔH » est positive, induisant donc à une instabilité thermodynamique de notre alliage.

Cette instabilité est due :

- 1- Principalement au transfert de charge entre Sn et Ge, conduisant à une énergie chimique positive « ΔH_{CE} ».
- 2- A une énergie de contrainte « ΔH_{VD} » positive, ce qui amplifie l'instabilité. Cette énergie est faible par rapport à l'énergie chimique.
- 3- L'énergie structurale « ΔH_{SR} » est faible et négative. Cette énergie est insuffisante pour stabiliser l'alliage.
- 4-

III-3-7- Arrangement atomique local : (Clustering)

Pour notre travail, on va considérer deux types d'arrangement local, qu'on va appeler configuration : une configuration proche et une configuration loin.

✚ Configuration proche : correspond à un rapprochement entre les atomes de l'étain Sn dans la cellule de telle sorte qu'on garde la plus petite distance possible entre eux.

✚ Configuration loin : correspond à un éloignement entre les atomes de l'étain « Sn » dans la cellule de telle façon que la distance entre eux est la plus grande possible.

III-3-8- L'influence de l'arrangement atomique local sur :

III-3-8-1- Le gap direct Γ :

Nous avons effectué une étude sur le gap direct Γ pour les concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.1875 et pour chaque concentration nous avons étudié les différentes positions que peut prendre l'étain dans cellule.

La figure (III. 16) montre la variation de la transition directe en fonction de la concentration en étain pour les deux configurations proche et loin. Les résultats sont regroupés dans le tableau (III.9).

Tableau (III.9) : gap en Γ en fonction de la concentration des deux configurations proche et loin. Valeurs exprimées en (eV).

Composition (x)		0.0625	0.125	0.1875
Gap en Γ	Conf. Proche	-0.288	-0.449	-0.537
	Conf. Loin	-0.288	-0.358	-0.468

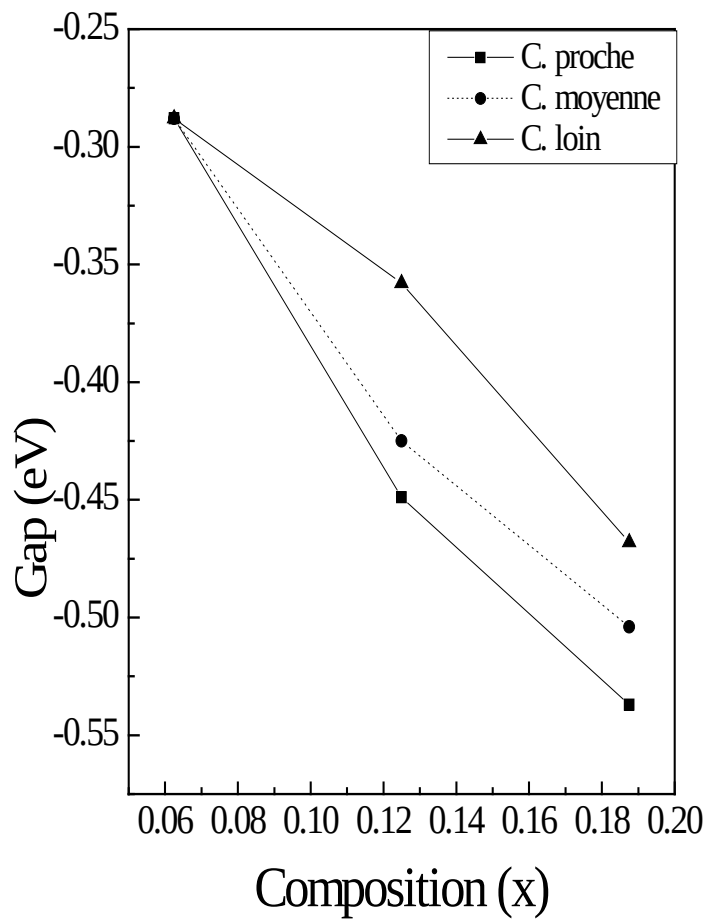


Figure III.16 : Variation du gap en Γ pour les deux configurations, proche et loin, en fonction de la concentration comparée à la configuration moyenne.

Nous observons que l'effet d'ordre a une influence directe sur le gap.

La configuration loin possède un gap élevé tandis que la configuration proche le gap est faible.

III-3-8-2- Le paramètre de désordre « Bowing » :

L'étude de la transition directe (Γ) pour les concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.1875 , pour toutes les configurations de la super-cellule est employée pour obtenir le paramètre de désordre b « bowing » et ses différentes contributions b_{VD} , b_{CE} et b_{SR} .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.10) pour les deux configurations et pour chaque concentration.

La variation du paramètre de désordre total et ses différentes contributions en fonction de la concentration est représentée par les figures (III.17), (III.18) et (III.19) pour les deux configurations proche et loin respectivement.

D'après les résultats obtenus, tableau (III.10), on constate que :

- 1- Le paramètre de désordre dû à la relaxation structurale est important pour les deux configurations et dépend de la concentration.
- 2- Le paramètre de courbure dû à la déformation du volume est moins important pour les deux configurations que celle de la relaxation, dépend de la concentration et inchangée puisqu'elle dépend des gaps des deux binaires Sn et Ge.
- 3- Le bowing dû au transfert de charge est faible et indépendant de la concentration pour les deux configurations.

D'après la figure (III.17) représentant la variation du paramètre de désordre total moyen et ses deux configurations proche et loin en fonction de la concentration, on constate que l'arrangement atomique local a une influence sur ce dernier et qu'il suit toujours la même variation, c'est-à-dire une forte dépendance en concentration.

Tableau (III.10) : bowing total b_{tot} et ses différentes contributions, volume déformation b_{VD} , transfert de charge b_{CE} et le bowing dû à la relaxation structurale b_{SR} en fonction de la concentration pour les deux configurations proche et loin.

Concentration (x)		0.0625	0.128	0.1875
Conf. Proche.	b_{VD}	1.076	0.914	0.879
	b_{CE}	0.12	0.153	-0.1445
	b_{SR}	1.744	1.482	1.3197
	b_{tot}	2.94	2.549	2.054
Conf. Loin.	b_{VD}	1.076	0.914	0.879
	b_{CE}	0.073	-0.6422	-0.1116
	b_{SR}	1.744	1.445	0.8338
	b_{tot}	2.893	1.716	1.6012

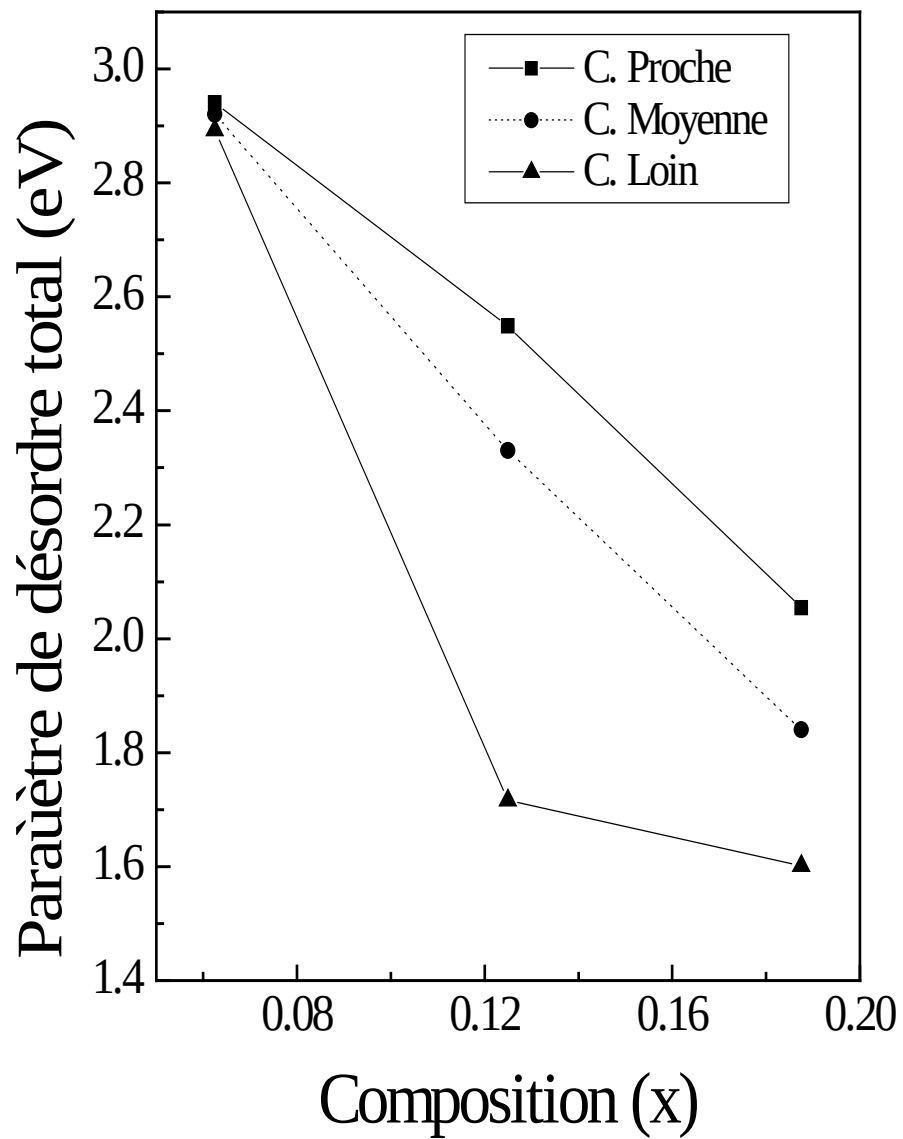


Figure III. 17 : Variation du bowing total b en fonction de la concentration.

Configurations proche et loin comparées au bowing moyen.

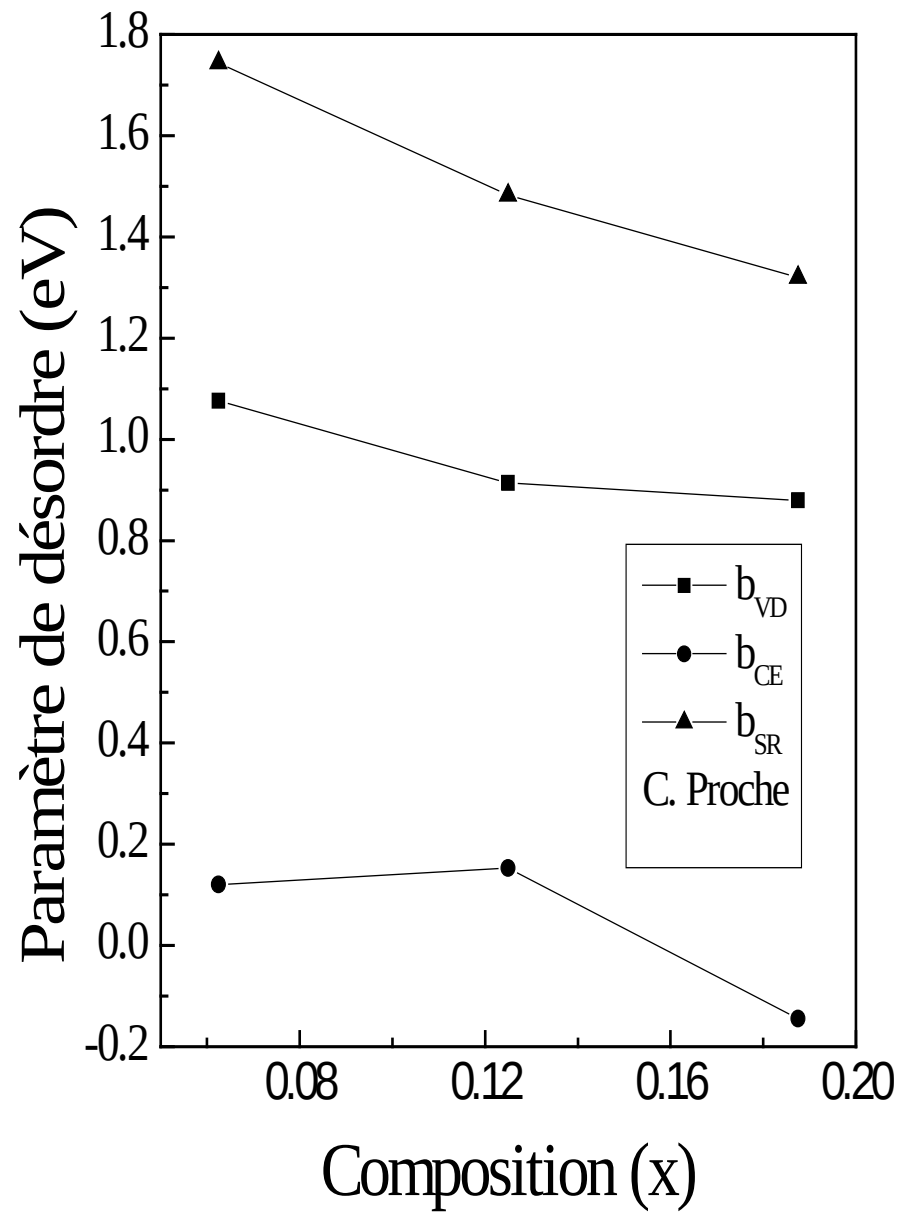


Figure III.18 : Variation des différentes contributions au bowing total, b_{VD} , b_{CE} et b_{SR} en fonction de la concentration. Configuration proche.

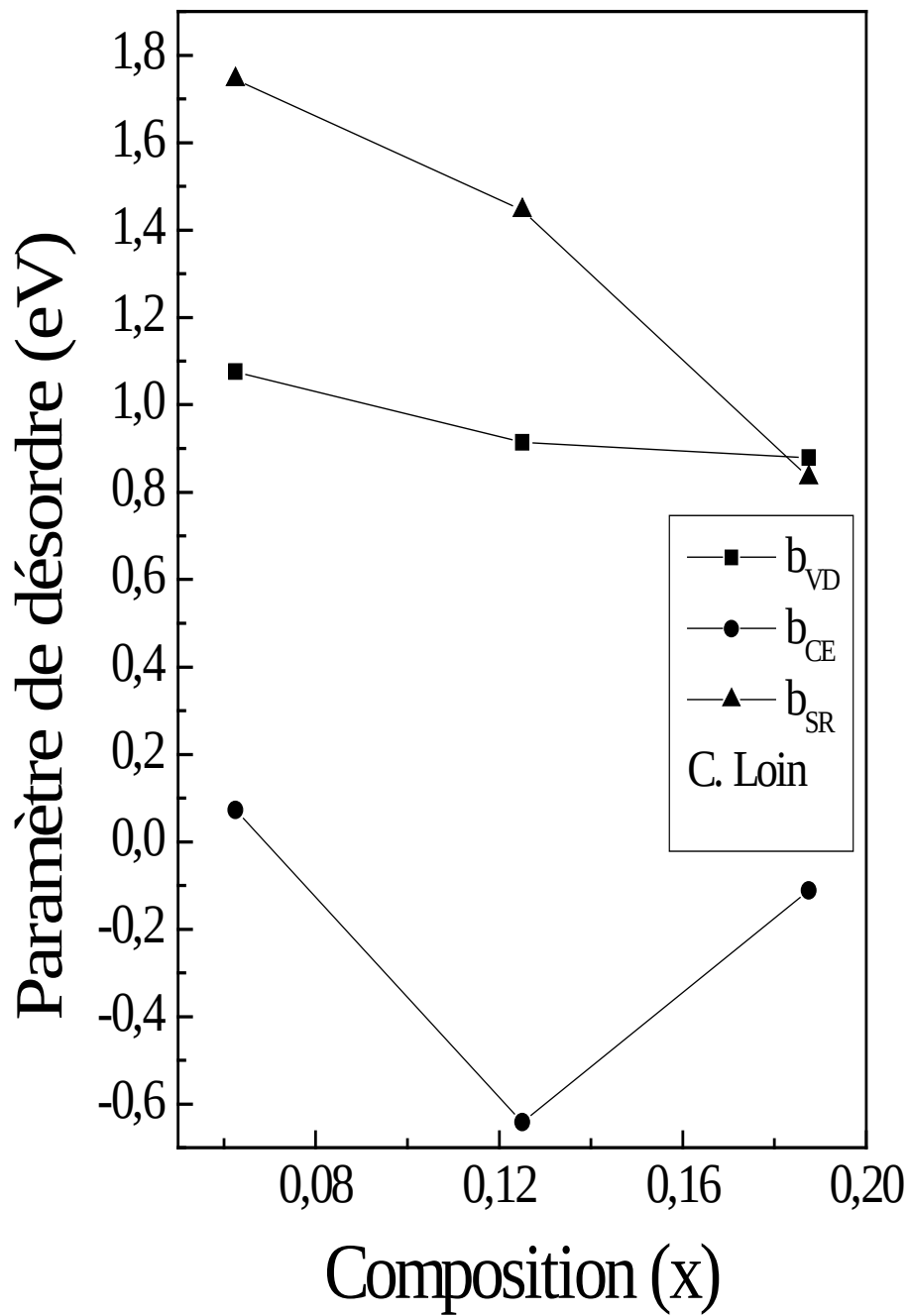


Figure III.19 : Variation des différentes contributions au bowing total, b_{VD} , b_{CE} et b_{SR} en fonction de la concentration. Configuration loin.

III-4- l'alliage pour $0 < x < 1$:**III-4-1- Paramètre de réseau :**

De la même manière que pour les faibles concentrations, nous avons effectué un calcul de relaxation autour des valeurs des paramètres de réseau estimées par la loi de Végard (VCA) pour des concentrations comprises entre 0 et 1 ($0 < x < 1$).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.11) et la variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration est représentée par la figure (III.20).

Tableau III.11 : paramètre de réseau en fonction de la concentration.

Valeurs exprimées en (a. u.). Comparaison avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Concentration (x)	VCA	Présent Calc.	Autres Résultats.
0	10.637	10.637	
0.0625	10.73	10.80	
0.125	10.8389	10.96	
0.1875	10.9394	11.107	
0.25	11.04	11.176	
0.3125	11.1405	11.2914	
0.375	11.241	11.4079	
0.5	11.433	11.5975	11.746 ^a , 11.739 ^b , 11.72 ^c , 11.472 ^d
0.625	11.638	11.777	
0.75	11.8442	11.95	
0.875	12.0452	12.1	
1	12.245	12.245	

^aRef. [48]. ^bRef. [48]. ^cRef. [49]. ^dRef. [33].

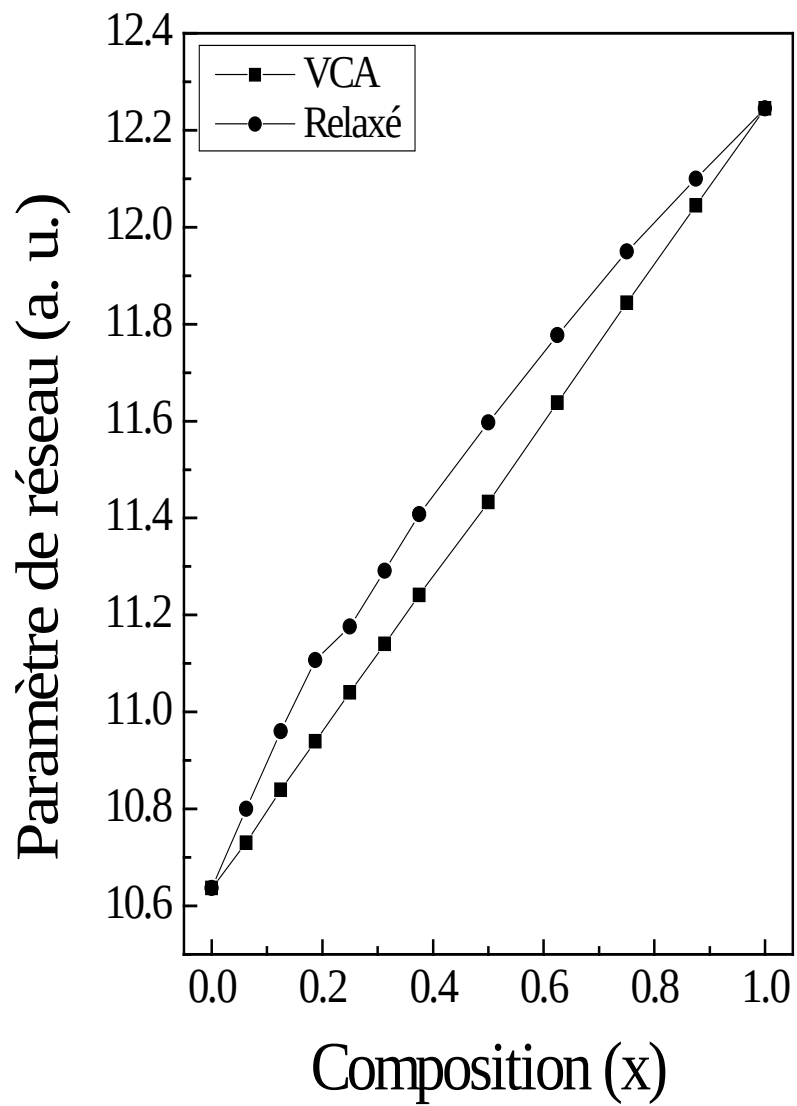


Figure III.20 : variation du paramètre de réseau de l'alliage SnGe en fonction de la concentration en étain, comparé à l'approximation du cristal virtuel (VCA).

D'après la figure (III. 20) on constate que le paramètre de réseau présente toujours une déviation positive à la loi de Végard, présentant ainsi un paramètre de courbure de l'ordre de $(-0.33\text{\AA}^\circ)$, une valeur estimée à $(-0.512\text{ \AA}^\circ)$ pour les faibles compositions.

III-4-2- Structure de bande:

Nous avons effectué une étude des gaps énergétiques en considérant la valeur moyenne des gaps pour la transition directe (Γ) et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.12).

Tableau III.12 : gap en Γ en fonction de la concentration (x). Avant Correction.
Valeurs exprimées en (eV)

Concentration (x)	Gap en Γ
0	-0.063
0.0625	-0.288
0.125	0.425
0.1875	-0.504
0.25	-0.605
0.375	-0.791
0.5	-0.805
0.625	-0.841
0.75	-0.878
0.875	-0.901
1	-0.92

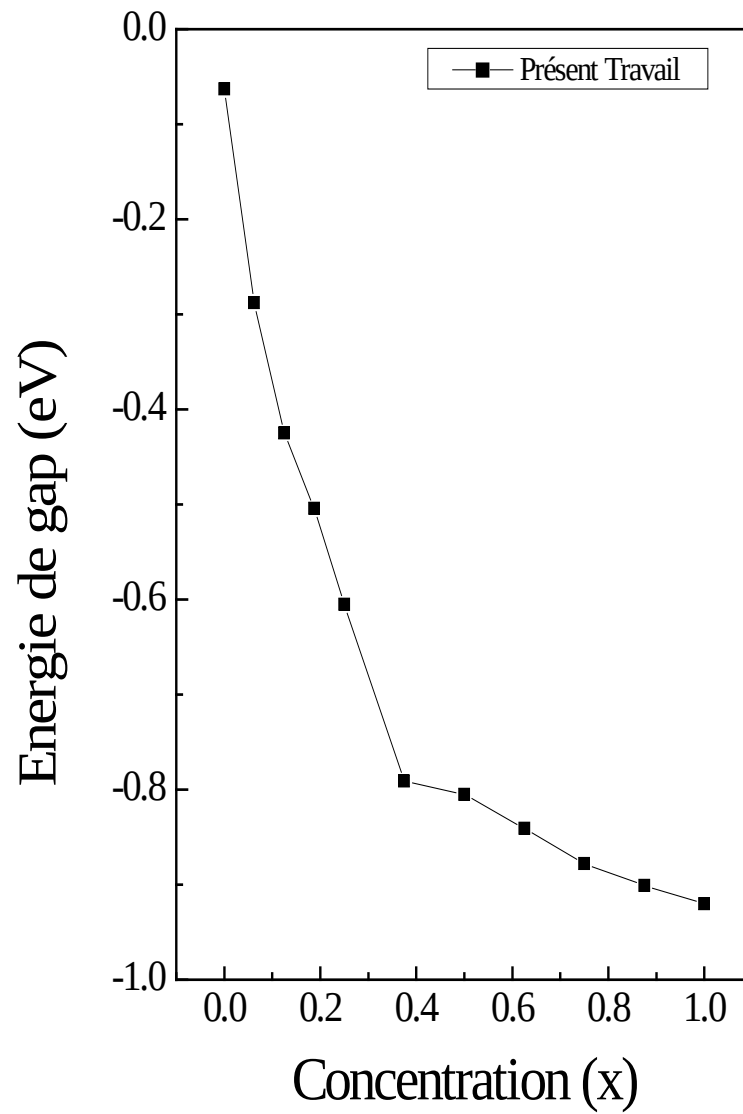


Figure III.21 : variation du gap direct Γ en fonction de la concentration. Avant correction.

On constate d'après le tableau (III.12) que les gaps d'énergie sont toujours sous-estimés et présente la même variation que pour les faibles concentrations.

D'après la figures (III.21) qui représente la variation du gap en Γ en fonction de la composition en étain, on observe que ce dernier présente une courbure égale à 1.29 eV. Pour les faibles compositions cette dernière est de l'ordre de 1.88 eV.

Pour des raisons comparatives nous avons mené une correction des gaps obtenus par rapport aux gaps expérimentaux des deux binaires Sn et Ge.

Les nouvelles valeurs sont représentées dans le tableau (III.13) et la variation des gaps corrigés en fonction de la concentration est représentée par la figure (III.22).

Tableau III.13 : gap en Γ en fonction de la concentration (x), après Correction, comparé à d'autres travaux théorique et expérimental. Valeurs exprimées en (eV)

Concentration (x)	Gap en Γ
0	0.89
0.0625	0.752
0.125	0.624
0.1875	0.507
0.25	0.4
0.375	0.215
0.5	0.071, 0.00 ^a , 0.06 ^b , 0.1 ^c , 0.3 ^d , 0.21 ^f
0.625	-0.031
0.75	-0.094
0.875	-0.098
1	-0.1

^aRef. [48]. ^dRef. [51]. ^bRef. [48]. ^fRef. [52]. ^cRef. [49].

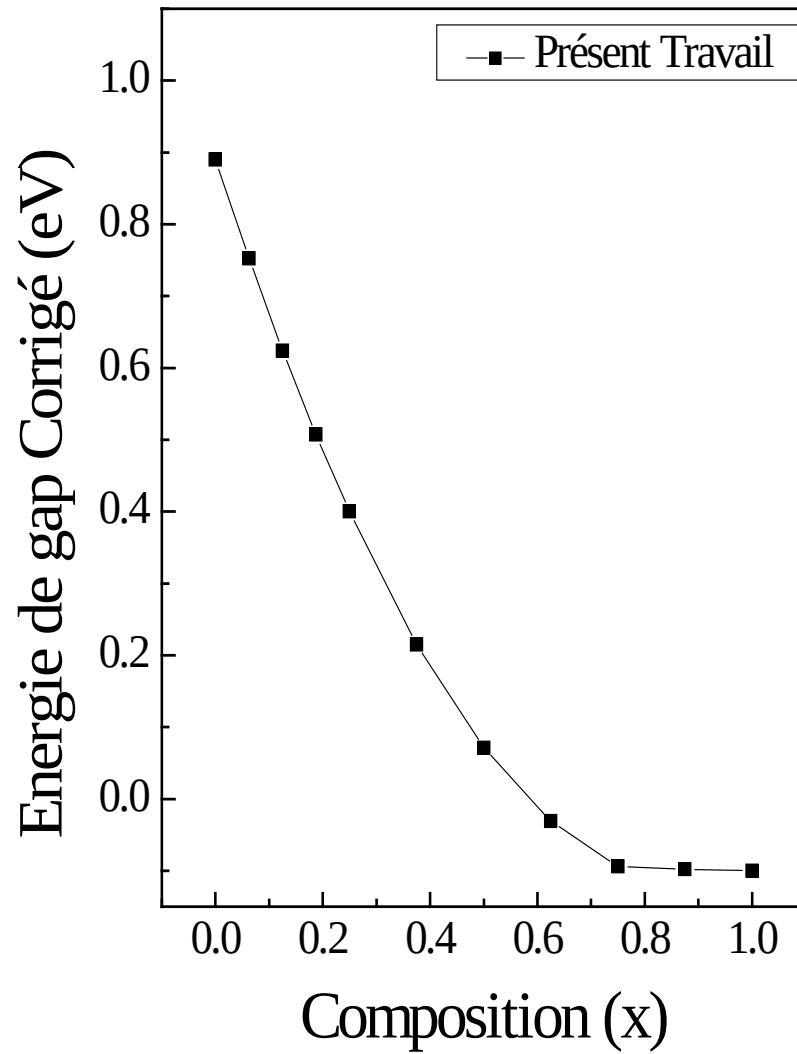


Figure III.22 : variation du gap direct en Γ en fonction de la concentration (x).
Après correction.

Dans un travail antérieur effectué par Moontragoon et *al* [31], la variation du gap direct Γ est de la forme $E_{\Gamma} = 0.88 - 3.76x + 2.49x^2$, présentant ainsi un paramètre de courbure de l'ordre de 2.49 eV. Ce dernier est de 2.86 eV chez He et *al* [31] alors qu'il est de -0.42 eV chez Mâder et *al* [33].

III-4-3- Le paramètre de désordre (bowing) :

De la même manière que pour les faibles concentrations, nous avons étudié la variation du paramètre de désordre moyen b et ses différentes contributions b_{VD} , b_{CE} , et b_{SR} en fonction de la concentration, représentée par la figure (III.23).

Les résultats sont regroupés dans le tableau (III.14).

Tableau III.14 : le bowing total b ainsi que ses trois contributions b_{VD} , b_{CE} , et b_{SR} en fonction de la concentration (x). Valeurs exprimées en (eV)

Concentration (x)	b_{VD}	b_{CE}	b_{SR}	b
0.0625	1.076	0.117	1.727	2.92
0.125	0.914	-0.056	1.472	2.33
0.1875	0.879	-0.142	1.103	1.84
0.25	0.84/1.08 ^a	0.234/0.95 ^a	0.672/0.84 ^a	1.746/2.87 ^a
0.375	0.767	0.636	0.332	1.735
0.5	0.63/0.93 ^a	0.56/0.72 ^a	0.064/0.85 ^a	1.254/2.50 ^a
0.625	0.607	0.317	0.11	1.034
0.75	0.6/0.89 ^a	0.11/0.60 ^a	0.207/0.76 ^a	0.918/2.25 ^a
0.875	0.569	0.086	0.155	0.81

^aRef. [22].

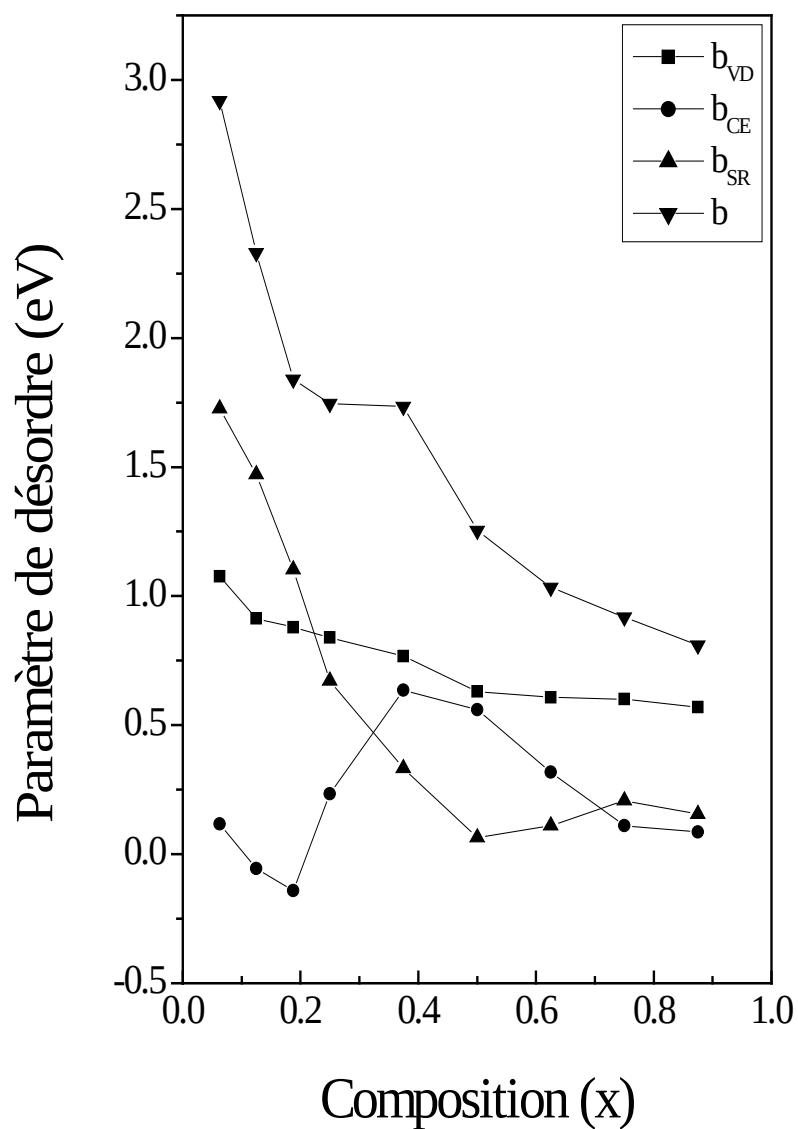


Figure III.23 : Paramètre de désordre total, et ses contributions en fonction de la concentration.

D'après la figure (III.23) on constate que le paramètre de désordre total est fortement lié à la concentration et varie entre 2.92 eV pour $x = 0.0625$ et 0.81 eV pour $x = 0.875$. Une variation faible et décroissante.

- 1- Le paramètre de désordre dû à la déformation du volume est important. Il participe à 50% au bowing total vu que le désaccord de maille entre les deux binaires Sn et Ge est important, et est de l'ordre de 15 %. Le b_{VD} varie entre 1.076 eV pour $x = 0.0625$ et 0.569 eV pour $x = 0.875$. Une variation faible et décroissante.
- 2- Le paramètre de courbure dû au transfert de charge est faible en général par rapport aux autres b_{VD} et b_{SR} . Le b_{CE} présente un pic pour $x = 0.375$, $x = 0.5$ et $x = 0.625$ et il prend les valeurs 0.636 eV, 0.56 eV et 0.317 eV respectivement, puisque à ce stade le transfert de charge est important.
- 3- Le bowing dû à la relaxation structurale est important, il présente une valeur minimale de l'ordre de 0.064 eV pour $x = 0.5$.

References:

- [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] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [3] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, Phys. Rev. B **64**, 195134-1 (2001).
- [4] K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. H. Madsen, Comput. Phys. Commun. **147**, 71 (2002).
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **1133**, 140 (1965).
- [6] J. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [7] W. Kohn, Phys. Rev. A **34**, 737 (1986).
- [8] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [9] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390 (1944).
- [10] Y. Chibane, B. Bouhafs and M. Ferhat, Phys. Status Solidi. B **240**, 116 (2003).
- [11] H. Ruder and M. Methfessel, Phys. Rev. B **52**, 11059 (1995).
- [12] J. R. Chelkowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **14**, 556 (1976).
- [13] O. Madelung (editor), In Numerical Data and Functional Relationship in Science and technology, Group III, Springer, New York (1982).
- [14] R. Braustein, A. R. Moore and F. Herman, Phys. Rev. **109**, 695 (1958).
- [15] S. Groves and W. Paul, Phys. Rev. Lett. **11**, 194 (1963).
- [16] Y. Chibane. Thèse de Magister, Etude des propriétés électronique de l'alliage $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$. Calcul non relativiste. Université de Sidi Bel Abbès (2002).
- [17] Y. Chibane. Thèse de Magister, Etude des propriétés électronique de l'alliage $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$. Calcul relativiste. Université de Sidi Bel Abbès (2002).
- [18] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Anderson, Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).
- [19] M. Bauer, J. Taraci, J. Tolle, A V G. Chizmeshya, S. Zollner David, J. Smith, J. Mendez, Changwu Hu and J. Kouvetakis, Appl. Phys. Lett. **81**, 2992 (2002).
- [20] M. Bauer, J. Taraci, J. Tolle, A V G. Chizmeshya, S. Zollner David, J. Smith, J. Mendez, Changwu Hu and J. Kouvetakis, Appl. Phys. Lett. **81**, 2992 (2002).
- [21] Y. H. Li, G. Gong and S. -H. Wei, Appl. Phys. Lett. **88**, 042104 (2006).

- [22] Wan-Jim Yin, Xin-Gao Gong and Su-Huai Wei, *Phys. Rev. B* **78**, 161023 (2008).
- [23] A. Yakoubi, B. Bouhafs, M. Ferhat, and P. Returana, *Mat. Sci. and Eng. B* **122**, 145 (2005).
- [24] D. B. Aldrich, R. J. Nemanich, and D. E. Sayers, *Phys. Rev.*, B **50**, 15026 (1994).
- [25] P. Carrier, S. –H. Wei, *J. Appl. Phys.*, **97**, 033707 (2005).
- [26] A. R. Denton, and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev.*, A **43**, 3161 (1991).
- [27] W. Li, M. Pessa, J. Likonen, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2864 (2001).
- [28] W. J. fan, S. F. yoon, W. K. Cheah, W. K. Loke, T. K. Ng, S. Z. Wang, R. Liu, and A. Wee, *J. Crystal Growth*, **268**, 470 (2004).
- [29] P. Aella, C. Cook, J. Tolle, S. Zollner, AVG. Chizmeshya and J. Kouvetakis, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 888 (2004).
- [30] P. Moontragoon, Z. Ikonc and P. Harrison, *Semicond. Sci. Technol.* **22**, 742 (2007).
- [31] G. He and A. Atwater, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1937 (1997).
- [32] D. W. Jenkins and J. D. Dow, *Phys. Rev. B* **36**, 7994 (1987).
- [33] K. A. Mäder and A. Balderschi, *Solid. Stat. Commun.* **69**, 1123 (1989).
- [34] J. D. Sam and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **75**, 045208 (2007).
- [35] H. Perèz Ladron de Guevara, A. G. Rodriguez, H. Navarro-Contreras and M. A. Vidal, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4532 (2004).
- [36] J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **36**, 3199 (1987).
- [37] G. P. Srivastava, J. L. Martins and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **31**, 2561 (1985).
- [38] A. Yakoubi, L. Beldi, B. Bouhafs, and M. Ferhat, *Physica B* **338**, 167 (2007).
- [39] R. Srivastava, B. K. Agrawal, and P. S. Yadav, *Solid State Communi.* **109**, 383 (1999).
- [40] H. Benaissa, A. Zaoui, and M. Ferhat, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 1137 (2007).
- [41] W. J. Fan, S. F. Yoon, T. K. Ng, S. Z. Wang, W. K. Loke, R. Liu and A. Wee, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4136 (2002).
- [42] V. G. Deibuk and Yu. G. Korolyuk, *semiconductors* **35**, 283 (2001).
- [43] Selmer S. Wong, Gang He, Shouleh Nikzad, Channing C. Ahn, and Harry A. Atwater, *American Vacuum Society*, 216 (1995).
- [44] H. Kajiyama, S. –I. Muramatsu, T. Shimada and Y. Nishino, *Phys. Rev. B* **45**, 14005 (1992).

-
- [45] D. B. Aldrich, R. J. Nemanich and D. E. Sayers, *Phys. Rev. B* **50**, 15026 (1994).
- [46] R. Ragan and H. A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3418 (2000).
- [47] D. M. Wood, S. –H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1123 (1987).
- [48] C. M. I. Okoye, *Computational Materials Science* **29**, 131 (2004).
- [49] R. Pandey, M. Reat, M. Causa, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4127 (1999).
- [50] J. C. Phillips, *Bonds and Bands in semiconductors* (Academic, New York, 1973).
- [51] A. –B. Chen, A. Sher, *semiconductor alloys* Plenum, New York 1995.
- [52] N. Bouarissa, F. Annane, *Materials Science and Engineering, B* **95**, 100 (2002).
- [53] T. Soma, H. Matsuo and S. Kagaya, *Phys. Stat. Sol. (b)* **105**, 311 (1981).
- [54] T. Soma, H. Matsuo Kagaya, *Phys. St. sol. (b)* **147**, 109 (1988).
- [55] W. Wegscheider, J. Olajos, U. Menezigar, W. Dondl, and G. Abstreiter, *J. Cryst. Growth* **123**, 75 (1992).
- [56] A. Soref and L. Friedman, *Superlattices Microstruct.* **14**, 189 (1993).
- [57] B. Bouhafs, F. Benkabou, M. Ferhat, J. P. Dufour, and H. Aourag, *Infrared Phys. Technol.* **36**, 967 (1995).
- [58] T. Brudevoll, D. S. Citrin, N. E. Christensen, and M. Cordona, *Phys. Rev. B* **48**, 17128 (1993).
- [59] M. Ferhat, *Phys. Status Solidi B* **241**, R38 (2004).
- [60] J. C. Mikkelsen and J. B. Boyce, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1412 (1982).
- [61] L. Nordheim, *Ann. Phys.* **401**, 607 (1931).

Conclusion

Dans notre travail nous avons entrepris un calcul de premier principe en utilisant la méthode tout-électron à base des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le but d'étudier les propriétés structurale électronique et thermodynamique de l'alliage $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$.

En premier lieu, nous avons considéré les éléments parents de l'alliage, germanium (Ge) et étain (Sn). Nos résultats sur le pas de réseau d'équilibre, le module de compression et sa première dérivée sont en accord avec les autres résultats expérimentaux et théoriques.

En second lieu nous avons entamé l'étude structurale, électronique et thermodynamique de l'alliage SnGe pour des faibles concentrations ($x < 0.2$). La variation du paramètre de réseau avec la composition d'étain présente une forte déviation par rapport à la loi de Vegard. Cette déviation est non linéaire et positive contrairement aux autres matériaux IV-IV où la déviation est en général faible et négative. Nos résultats sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons trouvé une forte réduction du gap énergétique du germanium pour des faibles incorporations de l'étain (Sn) et la concentration critique permettant le passage d'un gap indirect à un gap direct en général en parfait accord avec les données expérimentales.

De plus nous avons trouvé que le paramètre de désordre optique (bowing optique) dépend fortement de la composition d'alliage. Pour les faibles compositions en étain nous avons trouvé un paramètre de désordre optique de l'ordre de 2.9 eV en parfait accord avec les données expérimentales ($2.8 - 2.84 \text{ eV}$). Nos résultats suggèrent que l'effet structural (déformation de volume et relaxation) contribue de façon prédominante au désordre.

L'étude de l'environnement local du Sn (clustering) sur les propriétés optiques de l'alliage montre que ce dernier a une influence importante sur le gap énergétique direct et par conséquent sur le paramètre de désordre.

L'énergie de formation montre que l'instabilité de l'alliage est dominée par un effet chimique important positif (transfert de charge entre le Ge et Sn). Cette instabilité est amplifiée par l'effet structural (déformation de volume), qui est lui aussi positif. L'énergie structurale (relaxation) est relativement faible, négative et insuffisante pour stabiliser notre alliage.

En dernier lieu nous avons effectué une étude sur toute la gamme de composition $0 < x < 1$ dans le but d'étudier les propriétés structurale électronique et thermodynamique de l'alliage SnGe.

Nous avons trouvé que le paramètre de réseau suit toujours la même variation que pour les faibles concentrations, sauf que la déviation est moins importante. Le gap direct en Γ présente un paramètre de courbure de l'ordre de 1.29 eV et dépend de la composition. De la même manière que pour les faibles concentrations, nos résultats suggèrent que ce dernier est dominé par l'effet structural.