

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : **SETTOUF Ahmed**

Spécialité : science Physique

Option : Physique des Matériaux

Intitulée

**Propriétés électroniques, optiques et
piézoélectriques des composés ternaires de
bore**

Soutenu le .../.../2019

Devant le jury composé de :

Président :

Mr. ABIDRI Boualem

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Examineurs :

Mr. RACHED Habib

MCA. (Université de Chlef)

Mm. DERGAL Samiha

MCA. (Université de Chlef)

Mr. BENTOUAF Ali

MCA. (Université de Saida)

Directeur de thèse :

Mr. BEN KHETTOU Nour Eddine

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Codirecteur de thèse :

Mr. RACHED Djamel

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

DÉDICACES

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL:

À MES CHERS PARENTS

*À MA CHÈRE ÉPOUSE QUI M'A SOUTENU ET
ENCOURAGÉ*

À MES ENFANTS :

NESRELLAH, CHAREF, CHAIMAA ET INES.

À MES FRÈRES

À MES SŒURS

REMERCIEMENT

Je remercie ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de terminer ce travail.

« la valeur d'un homme tient dans sa capacité à donner et non dans sa capacité à recevoir »

Albert enstien

Ce travail a été réalisé au laboratoire des matériaux magnétiques (LMM) de l'université de Djilali Liabes de Sidi Bel Abbès.

J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon directeur de thèse monsieur BENKHETTOU Nour Eddine, professeur à l'université de sidi bel abbès. Je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, de ces qualités humaines et de sa constante disponibilité.

Je remercie également monsieur RACHED Djamel professeur à l'université de Sidi bel abbès pour son aide et ses orientations.

Je tiens à remercier monsieur RACHED Habib docteur à l'université de chelef pour son aide précieuse dès mes débuts dans ce domaine de recherche.

J'exprime mes sincères remerciements à monsieur ABIDRI Boualem professeur à l'université de Sidi bel abbès ,d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également tous les membres de jury, en l'occurrence : monsieurs BENTOUAF Ali docteur à l'Université de Saida, Madame DERGAL Samiha docteur à l'université de chelef pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes vive reconnaissances à tous les membre du laboratoire des matériaux magnétique (LMM) de l'université de sidi bel abbès.

Encorre merci à tous

Table de matière

Introduction générale	1
Références.....	5

Chapitre I : propriétés des composés III-V

I.1. Introduction	7
I.2. Définition des semi-conducteurs III-V	7
I.3. Les composés binaires	8
I.4. Première zone de Brillouin	11
I.4.1. Les points de haute symétrie	12
I.4.2. Les lignes de haute symétrie	12
I.5. Les composés de bore de type B-V	13
Référence	14

Chapitre II : Méthode de calcul FP-LMTO

II.1. Introduction	16
II.2. Equation de Schrödinger	13
II.3. Approximation de la théorie fonctionnelle de la densité DFT	18
II.3.1. Repères historiques	18
II.3.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer	18
II.3.1.2. Approximation de Hartree-Fock	19
II.4. Développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT	20
II.4.1. Principe	20
II.4.2. Equations de Kohn et Sham	23
II.4.3. Méthodes approximatives pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation	24
II.4.3.1. Méthode LDA	24
II.4.3.1.a L'approximation de Ceperley et Alder	24
II.4.3.1.b L'approximation de Hedin et Lunqvist	25
II.4.3.2. Approximation GGA	26
II.4.4. La self-consistance dans les calculs de la DFT	27
II.4.5. Classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT	28
II.5. La méthode FP-LMTO	29

II.5.1. Principe de la méthode Full Potentiel Linear Muffin-Tin Orbital (FP-LMTO)	30
II.5.2. Notation	31
II.5.3. Géométrie de la méthode	31
II.5.4. Le Potentiel	32
II.5.5. Les fonctions de base	33
a) interstitiels	33
b) Muffin Tin	34
II.5.6. Procédure de Calcul	36
II.5.7. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	36
Référence	38
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1. Introduction	41
III.2. Le code de calcul Mstudio Mindlab.	41
III.3. Propriétés structurales.	43
III.3.1. La structure blende de zinc.	43
III.3.1.a. Composés binaires AlP et BP.	44
III.3.1.b. L'alliage ternaire $B_xAl_{1-x}P$	46
III.4. Propriétés élastiques.	53
III.5. Propriétés électronique.	56
III-5-1. Structure de bande.	56
III.5.1.a. Les composés binaires.	57
III.5.1.b. Les alliages ternaires.	58
III.5.2. Densité d'état.	61
III.6. Propriétés optiques.	72
III.6.1. Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique.	72
III.6.2. Indice de réfraction.	76
III.7 Propriétés thermodynamiques.	80
III-8 Propriétés piézoélectriques	83
III-8-1. Piézoélectricité.....	83
III-8-2. Tenseur piézo-électrique.....	87
III-8-3. Piézo-électricité dans les cristaux de structure blende de zinc Les modèles ioniques.	87
III-8-3-1. Le modèle le plus simple.....	87
III-8-3-2. Résultats théoriques sur ϵ_{14}	88

Références.	89
Conclusion générale.	91

Table des figures

Figure. I.1. structure cristalline zinc-blende de AIP.	11
Figure. I.2 Zone de Brillouin de la structure zinc-blende.	13
Figure. II.1 Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité (DFT). ...	27
Figure. II.2 Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.....	28
Figure. II.3 Potentiel complet (Full-Potential) et le potentiel de Muffin-Tin.	33
Figure. III.1. Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab.	42
Figure III.2.a. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé AIP (phosphure d'aluminium) par l'approximation LDA.	44
Figure III.2.b. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé AIP (phosphure d'aluminium) par l'approximation GGA.	44
Figure III.3.a. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé BP (Phosphure de Bor) par l'approximation LDA.	45
Figure III-3-b. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé BP (Phosphure de Bor) par l'approximation GGA.	45
Figure III-4-a. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ par l'approximation LDA.	46
Figure III-4-b. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ par l'approximation GGA.	46
Figure III.5-a. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ par l'approximation LDA.	47
Figure III.5.b. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ par l'approximation GGA.	47
Figure III.6.a. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ par l'approximation LDA.	48
Figure III.6.b. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ par l'approximation GGA.	48
Figure III-7-a variation du paramètre de réseau $a(A^0)$ en fonction de la concentration de bore pour l'alliage $B_xAl_{1-x}P$ par l'approximation LDA.	51

Figure III-7-b variation du paramètre de réseau $a(A^0)$ en fonction de la concentration de bore pour l'alliage $B_xAl_{1-x}P$ par l'approximation GGA	51
Figure III-8-a- variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration pour l'alliage $B_xAl_{1-x}P$ par l'approximation LDA	52
Figure III-8-b variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration pour l'alliage $B_xAl_{1-x}P$ par l'approximation GGA	53
Figure III-9.a Structure de bande du composé AIP par approximation GGA	57
Figure III-9.b structure de bande du composé BP par approximation GGA	57
Figure III-9.c Structure de bande de l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ par approximation GGA	58
Figure III-9.d. Structure de bande de l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ par approximation GGA	58
Figure III-9.e. Structure de bande de l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ par approximation GGA	59
Figure. III- 10. Variation du gap énergétique de l'alliage $B_xAl_{1-x}P$ en fonction de la concentration de bore X	60
Figure III-11-a Densité d'état totale (TDOS) de AIP et partielle de l'orbitale 3s de l'aluminium (PDOS).	61
Figure III-11-b Densité d'état totale (TDOS) de AIP et partielle de l'orbitale 3p de l'aluminium (PDOS).	61
Figure III-11-c Densité d'état totale (TDOS) de AIP et partielle de l'orbitale 3s de phosphore (PDOS).	62
Figure III-11-d Densité d'état totale (TDOS) de AIP et partielle de l'orbitale 3p de phosphore (PDOS).	62
Figure III-12-a Densité d'état totale (TDOS) de BP et partielle de l'orbitale 2p de bore (PDOS).	63
Figure III-12-b Densité d'état totale (TDOS) de BP et partielle de l'orbitale 3s de phosphore (PDOS).	63
Figure III-12-c Densité d'état totale (TDOS) de BP et partielle de l'orbitale 3p de phosphore (PDOS).	64
Figure III-13-a Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ et partielle de l'orbitale 2p de bore (PDOS).	64
Figure III-13-b Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ et partielle de l'orbitale 3s de l'aluminium (PDOS).	65
Figure III-13-c Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ et partielle de l'orbitale 3p de l'aluminium (PDOS).	65

Figure III-13-d Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ et partielle de l'orbitale 3s de phosphore (PDOS).	66
Figure III-13-e Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ et partielle de l'orbitale 3p de phosphore (PDOS).	66
Figure III-14-a Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ et partielle de l'orbitale 2p de bore (PDOS).	67
Figure III-14-b Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ et partielle de l'orbitale 3s de l'aluminium (PDOS).	67
Figure III-14-c Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ et partielle de l'orbitale 3p de l'aluminium (PDOS).	68
Figure III-14-d Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ et partielle de l'orbitale 3s de phosphore (PDOS).	68
Figure III-14-e Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ et partielle de l'orbitale 3p de phosphore (PDOS).	69
Figure III-15-a Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ et partielle de l'orbitale 2p de bore (PDOS).	69
Figure III-15-b Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ et partielle de l'orbitale 3s de l'aluminium (PDOS).	70
Figure III-15-c Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ et partielle de l'orbitale 3p de l'aluminium (PDOS).	70
Figure III-15-d Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ et partielle de l'orbitale 3s de phosphore (PDOS).	71
Figure III-15-e Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ et partielle de l'orbitale 3p de phosphore (PDOS).	71
Figure III-16-a variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé AIP par l'approximation GGA.	73
Figure III-16-b variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé BP par l'approximation GGA.	73
Figure III-16-c variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ par l'approximation GGA.	74
Figure III-16-d variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ par l'approximation GGA.	74
Figure III-16-e variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ par l'approximation GGA.	75

Figure. III.17.a. variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé AlP par l'approximation GGA	77
Figure III-17-b variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le composé BP par l'approximation GGA	77
Figure III-17-c variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage B_{0,25}Al_{0,75}P par l'approximation GGA	78
Figure III-17-d variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage B_{0,5}Al_{0,5}P par l'approximation GGA	78
Figure III-17-e variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage B_{0,75}Al_{0,25}P par l'approximation GGA	79
Figure III- 18 variation de l'indice de réfraction de l'alliage B_xAl_{1-x}P en fonction de la concentration de bore X	79
Figure III-19 Variation de paramètre de maille a(A⁰) et module de compressibilité B(GPa) en fonction de température pour l'alliage B_xAl_{1-x}P	80
Figure III-20 Variation de capacité calorifique en fonction de température pour l'alliage B_xAl_{1-x}P	81
figure III-21 Variation de coefficient de dilatation thermique α en fonction de température pour l'alliage B_xAl_{1-x}P	82
Figure. III.22 L'effet piézoélectrique.....	83
Figure. III.23 Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.....	84

Liste des tableaux

Tableau I-1. Extrait de la classification périodique des éléments III-V.	8
Tableau I-2. Propriétés des principaux composés binaires III-V à 0 K.	10
Tableau III-1. Paramètre de réseau $a(A^0)$ pour les différents alliages ternaires étudiés.	49
Tableau III-2 Module de compressibilité $B(Gp)$ pour les différents alliages ternaires étudiés.....	49
Tableau III-3. Constantes élastiques c_{ij} pour les différents alliages ternaires étudiés.	54
Tableau III-4. Grandeurs mécaniques.	55
Tableau III-5. Valeurs des différents gaps énergétiques de l'alliage $B_x Al_{1-x} P$	59
Tableau III-6 les différentes transitions optiques décelées dans non composés et ses alliages.....	75
Tableau III.7 Applications des matériaux piézoélectriques.....	86
Tableau III.8 Résultats théoriques des constantes piézoélectriques e_{14}	88

Introduction générale

Introduction générale

La science de la matière est une partie très importante de la physique, récemment nous avons remarqué qu'il ya un grand nombre de recherche dans ce domaine notamment les semi-conducteurs en raison de leurs multiples applications électroniques et optoélectroniques et autres applications.

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. A partir de la structure microscopique de matériau et l'interaction entre les électrons et le noyau on peut avoir les propriétés de ces matériaux.

Dans la procédure de recherche de ces matériaux, on peut utiliser, soit des protocoles expérimentaux (méthodes empiriques/semi-empiriques) basés sur l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux, ou bien utiliser les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement, soit en utilisant les méthodes *ab-initio* (ou du premier-principes). Cette dernière constitue ce qui est appelé «modélisation et simulation des matériaux». Depuis plusieurs décennies, celle-ci constitue une partie intégrante de la recherche appliquée en science des matériaux. En utilisant seulement les constantes atomiques, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients: (a) elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, (b) elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont peut être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de la densité «DFT» qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [1, 2], où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant comme variable seulement la densité électronique.

Ces méthodes de calcul *ab-initio* [3] sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voire même coûteuse, dangereuse, destructive et par fois polluante.

Parmi les méthodes *ab-initio* les plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) [4, 5, 6] et La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [7]. Donc il existe plusieurs méthodes théoriques et

expérimentales mais ce travail est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [8] : Density Functional Theory), elle utilise seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Parmi les méthodes *ab-initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : (Density Functional Theory) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique.

Pour simplifier la complexité des solides, résultante de l'interaction d'un grand nombre de particules, il est indispensable d'utiliser des approximations. Différentes approximations sont mises en œuvre en DFT dans son application numérique.

Les approches conventionnelles telles que l'approximation de la densité locale (LDA) [9], ou celle des gradients généralisés (GGA) [10], pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation, utilisées dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont standards et largement utilisées comme approche pour décrire l'état fondamental d'un grand nombre de systèmes isolants, semi-conducteurs et métalliques. Cependant, il nous semble qu'elles sont suffisantes pour obtenir une description qualitative satisfaisante de la structure électronique et d'autres propriétés des systèmes corrélés, telles que les alliages.

Les calculs de ce travail ont été effectués avec le code Mstudio Mindlab [11] installé sur les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides.

Parmi les matériaux semi-conducteurs importants, nous avons les semi-conducteurs III-V qui sont des composés formés par les éléments des groupes III et V du tableau périodique des éléments.

Les composés du bore sont utiles pour de nombreuses applications en raison de leurs propriétés extrêmes, telles que la faible ionicité, longueurs de liaison courtes, leurs duretés, leurs points de fusion élevés et leur large bande interdite. L'intérêt récent a été enregistré pour les alliages de III-V de bore, car ils offrent de nouvelles opportunités dans la bande interdite. Les hétéro-structures III-V ont connu un intérêt croissant du à leurs applications potentielles dans la nouvelle technologie. Des expériences et des calculs ont été effectués sur les hétéro-structures à base d'Aluminium [12], et de bore [13-14]. Il est prévu que ces composés peuvent fournir de nouveaux candidats III-V pour la fabrication de divers dispositifs électroniques et optiques par exemple pour des applications dans les cellules solaires et des applications infrarouges [15].

Ce travail de thèse contribue à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques, et thermodynamiques des composés binaires AlP et BP et ses alliages ternaires $B_xAl_{1-x}P$.

Et on va utiliser le code Mstudio qui est basés sur la DFT,.

Après avoir effectué un test de convergence nous avons confirmé que les composés binaires AlP et BP sont plus stables dans la phase **zinc blende** [16, 17] correspond au groupe d'espace F-43m ainsi que ses alliages.

Pour les semi-conducteurs à gap direct, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ . Pour les semi-conducteurs à gap indirect, le maximum de la bande de valence est au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point X.

La LDA comme la GGA prédisent que le Phosphure d'Aluminium AlP et le Phosphure de bore BP sont des semi-conducteurs à gap indirecte suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$ ce qui permet d'utiliser ces composés en micro électronique, alors que les alliages ternaires de ces composés $B_xAl_{1-x}P$ sont des semi-conducteurs à gap directe suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ce qui permet d'utiliser ces alliages en optoélectronique.

Notre travail contient quatre chapitres :

D'abord, **le premier chapitre** traite des notions générales sur les matériaux à étudier.

En suite, **le deuxième chapitre** sera consacré à étudier la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger, avec la méthode de calcul **FP-LMTO** basée sur la DFT et implémentée sur le code Mindlab.

Enfin, **le troisième chapitre** consiste à présenter les résultats des calculs effectués sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques de nos composés binaires le Phosphure d'Aluminium AlP et le Phosphure de bore BP et ses alliages ternaires $B_xAl_{1-x}P$ et on fait une comparaison avec d'autre résultats expérimentaux et théoriques. Nous avons terminé notre étude par une conclusion générale.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [3] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems, Springer-Verlag, (1986).
- [4] J.M. Wills (unpublished); J.M. Wills and B.R. Cooper, Phys. Rev. B 36, 3809 (1987); D.L. Price and B.R. Cooper, ibid. 39, 4945 (1989).
- [5] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [6] H. L. Skriver, The LMTO Method (Springer, Berlin, 1984).
- [7] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864 (1964).
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. , Vol. 77, No. 18, (1996).
- [10] L. Hedin, B. I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potentials, J. Phys. C: Solid St. Phys. , Vol. 4, (1971).
- [11] WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/.
- [12] T. Ohnuma, M. Nagano, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L972.
- [13] J.C. Phillips, (Bond and bands in semiconductors Academic press, New York and London (1973) ; J.A. Van Vechten and J.C. Phillips, Phys. Rev. B 1, (1970) 2160.
- [14] A. Zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J.P. Dufour and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (b) 185, (1994) 163.
- [15] CT-CREW. Experimentelle Physik III, Universität Würzburg, 1996.
- [16] K. Kukasabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, J. Phys: condens. Matter 16, 5639 (2004).
- [17] O. Volnianska, P. Jakubas, and P. Bogus Lawski, J. Alloys Comp. 423, 191 (2006).

Chapitre I

Propriétés des composés III-V

I-1. Introduction

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs III-V constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications.

Ces facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité des éléments semi-conducteurs.

Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semi-conducteurs III-V interviennent dans presque tous les équipements électroniques et optiques.

En électronique rapide et en optoélectronique [1,2], les composés semi-conducteurs III-V sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes : mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). On citera comme exemple quelques composés binaires, GaP, AlP, BP, AlAs, ... les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

I-2. Définition des semi-conducteurs III-V

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III^{ème} colonne et d'un élément de la V^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le **tableau I-1** regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement la masse atomique et le numéro atomique). Ainsi de nombreux composés semi-conducteurs binaires peuvent être réalisés [3]. On peut obtenir un composé binaire si la somme des électrons des deux espèces est égale à 8 électrons [4].

	III	IV	V
2	$10.81_{5}B$ Bore	$12.01_{6}C$ Carbone	$14.01_{7}N$ Azote
3	$26.98_{13}Al$ Aluminium	$28.08_{14}Si$ Silicium	$33.97_{15}P$ Phosphore
4	$69.72_{31}Ga$ Gallium	$72.61_{32}Ge$ Germanium	$74.92_{33}As$ Arsenic
5	$114.82_{49}In$ Indium	$118.71_{50}Sn$ Etain	$121.75_{51}Sb$ Antimoine

Tableau I-1. Extrait de la classification périodique des éléments III-V.

Le **tableau I-1** montre une représentation simplifiée du tableau périodique de Mendeleïev permettant de connaître les composés et les alliages possibles.

Par exemple :

Al : le nombre d'électron de valence est 3 électrons.

P : le nombre d'électron de valence est 5 électrons.

Donc $Al+P = AlP$: est un semi-conducteur car la somme des électrons des deux espèces (Al et P) est égale à 8 électrons.

I-3. Les composés binaires

Les composés binaires possibles n'ont pas tous le même intérêt potentiel.

L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bande montre que les éléments les plus légers donnent des composés dans laquelle la bande interdite est large (supérieure à 1eV) et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée.

Les composés contenant du bore de l'aluminium ou de l'azote entrent dans cette catégorie ; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [5], qui demande des

semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs ou pour l'optoélectronique ou une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [6]. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thulium ou le bismuth donnent des composés à base de Galium (GaAs, GaSb) ou l'indium (InP, InAs, InSb) dont des propriétés sont les plus intéressantes.

Le **tableau I-2** résume quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III-V. Le composé AlP, ayant le gap énergétique indirect le plus élevé parmi les composés semi-conducteurs III-V, est sans doute le plus « exotique » et le moins étudié [7].

Les supers réseaux de AlAs/AlP sont attractifs en raison de leurs applications dans des dispositifs optoélectroniques et susceptibles de devenir des matériaux à gap direct [8].

Le composé AlAs est l'un des matériaux électroniques et optoélectroniques les plus importants en raison de son incorporation fréquente dans les hétéro-structures à base de GaAs [7, 9, 10].

Nous nous intéressons dans notre étude à la structure de type zinc-blende. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (Si, Ge, etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubique à faces centrées, l'un d'éléments III, l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du un quart de la diagonale principale (voir **figure I.1**). La maille élémentaire comporte deux atomes, le premier (Al) à l'origine et l'autre (P) à $(a/4, a/4, a/4)$, où a représente le paramètre de maille du matériau.

Du fait que les deux sous-réseaux cubiques à faces centrées sont décalés, le cristal n'est pas centro-symétrique [11]. Il en découle des propriétés physiques différentes suivant les directions cristallographiques considérées. Et donc, les liaisons atomiques dans les matériaux III-V ne sont pas simplement covalentes comme dans le cas du silicium, elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V (P) à ceux du groupe III (Al). Dans un cristal composé de Phosphore d'aluminium, chaque atome de Phosphore est entouré de quatre atomes d'aluminium, et chaque atome d'aluminium est entouré de quatre atomes de Phosphores. Il se produit alors un échange d'électrons, le cristal se construit avec les ions Al^+ et P^- , qui ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires) qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier.

Composé III-V	E _g (eV)	a(A ⁰)
BN	7,5	3,6150
AlP	2,45	5,4510
AlAs	2,16	5,6605
AlSb	1,58	6,1355
BP	2,0	4,5380
GaN	3,36	a=3,189 b= 5,185
GaP	2,26	5,4512
GaAs	1,42	5,6533
GaSb	0,72	6,0959
InP	1.35	5,8686
InAs	0,36	6,0584
InSb	0,17	6,4797

Tableau I-2. Propriétés des principaux composés binaires III-V à 0 K [5,12].

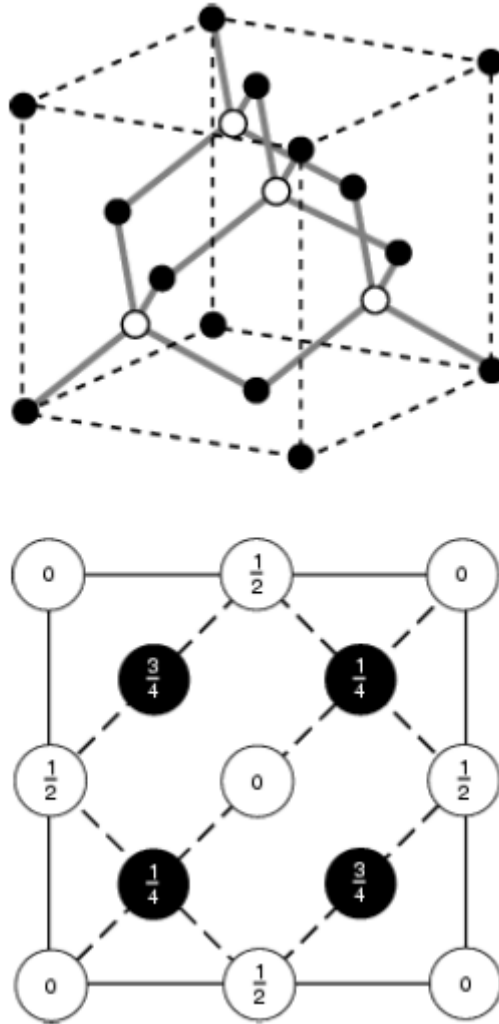


Figure (I-1) structure cristalline zinc-blende de AlP.

I-4. Première zone de Brillouin

L'énoncé le plus important de la condition de diffraction pour la physique de l'état solide fut donné par Brillouin; c'est la seule construction utilisée dans la théorie des bandes d'énergie pour les électrons d'un cristal et dans l'expression des excitations élémentaires des cristaux.

Une zone de Brillouin est par définition la maille de Wigner Seitz du réseau réciproque. Le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine est appelée première zone de Brillouin.

L'étude des propriétés des composés AlP, AlAs, BP et BAs se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure zinc-blende. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (**Figure I.2**). Cet espace réduit du réseau réciproque est

caractérisé par des points et des lignes d'importance particulière, on les appelle les points et les lignes de haute symétrie et qui peuvent être décrits à partir de la théorie des groupes.

I-4-1. Les points de haute symétrie

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $kz = (0, 0, 0)$

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes K_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$K_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0)$$

$$K_y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0)$$

$$K_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1)$$

L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$K_L = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1)$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.

Les coordonnées sont : $K_W = \frac{2\pi}{a} (0, \frac{1}{2}, 1)$

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

I-4-2. Les lignes de haute symétrie

Δ : cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X .

Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : cette ligne est la direction $\langle 111 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

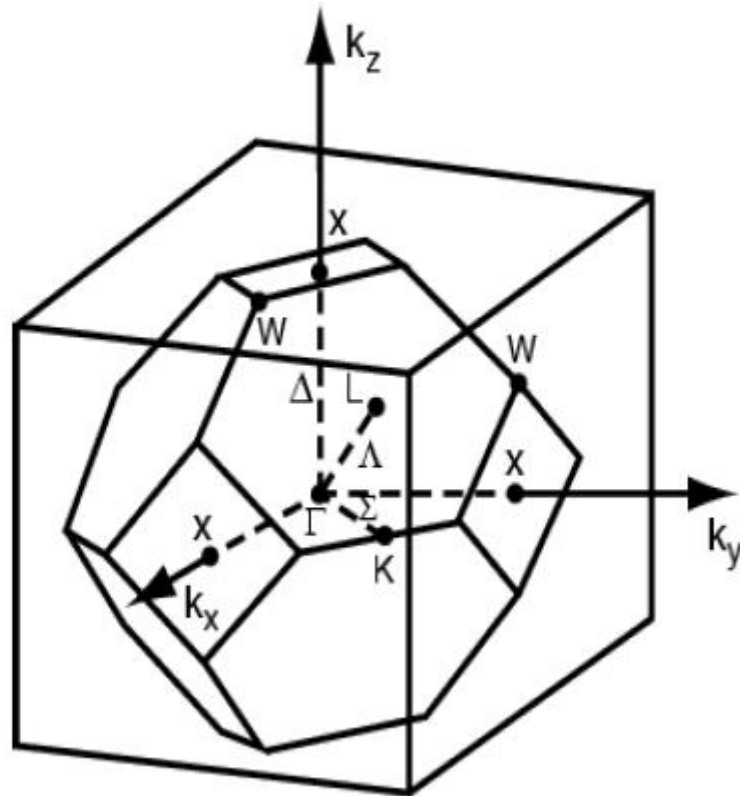


Figure I.2 : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende

I-5. Les composés de bore de type B-V

Les semi-conducteurs de type III-V à base de bore montrent un caractère covalent fort du au noyau de cœur très petit et à l'absence des électrons p dans l'atome de bore, comparativement aux autres composés III-V. Cela rend ce composé, un matériau potentiel pour les applications électroniques et optiques à haute température. Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons uniquement à la phase cubique qui est la structure zinc blende dont les propriétés mécaniques sont caractérisées par la liaison forte sp^3 .

Le composé BP possède un paramètre de réseau petit et il présente une liaison covalente forte avec une ionicité petite. BP est mécaniquement rigide et a des constantes élastiques proche à celle de β -SiC. Il possède une température de fusion très élevée, une température de Debye très grande et une conductivité thermique très élevée qui lui donnent des stabilités thermiques très élevées [13]. BP a un grand gap indirect.

Références

- [1] CASTAGNE, R., DUCHEMIN, J.P., GLOANNEC, M., RUMELHARD, Ch., Circuits Intègres en Arséniure de Galium, Collection technique et scientifique des télécommunications, Masson (1989).
- [2] PANKOVE, J., Optical processes in semiconductors, Dover publications, Inc. (1971).
- [3] N. BAGHDADLI, Thèse de Magister « Etude des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs III-V à base de Galium » université Abou-Bakr Belkaid Tlemcen, (2010).
- [4] K. BENATMENE, Thèse de Magister « Etude des lasers à base de semi-conducteurs III-V » université El-Hadi Lakhdar Batna, (2011).
- [5] R. Castagné et all. Circuits Intégrés en Arséniure de Galium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris (1989).
- [6] S. LAVAL. Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique. (2002).
- [7] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [8] T. Ohnuma, M. Nagano, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L972.
- [9] S. Adachi, GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties, World Scientific, Singapore, 1994.
- [10] G. Sharma, K.B. Joshi, M.C. Mishra et al, J. Alloys Compd. 485 (2009) 682.
- [11] T. Nguyễn Quang, Thèse De Doctorat, ÉCOLE POLYTECHNIQUE-France (2006)
- [12] Henry Mathien, physique des semi-conducteurs et des composantes électroniques, Masson (1987).
- [13] S. Adachi. "Properties of semiconductor alloys : group-IV, III-V and II-VI semiconductors", (2009) John Wiley & Sons Ltd.

Chapitre II

Méthode de calcul FP-LMTO

II.1. Introduction :

La physique quantique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925 [1]. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile voire impossible. Pour cela on fait appel à la simulation numérique, dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Le but de ce travail est d'obtenir les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires (BeTe et ZnSe) et leurs super-réseaux en employant une méthode du premier principe, la méthode linéaire FP-LMTO: (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital) qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory).

Dans le cadre de cet objectif, les méthodes traditionnelles dans les théories des structures, en particulier la théorie de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock, la théorie fonctionnelle de la densité DFT ainsi que d'autres approximations, seront mentionnées dans ce chapitre. Puisque on va travailler principalement avec la méthode FP-LMTO, on va consacrer une grande partie de ce chapitre dans la description de cette méthode.

II.2. Équation de Schrödinger :

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules (noyaux et des électrons) en interaction. En 1925, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui donnée par :

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

H désigne l'opérateur Hamiltonien dont la valeur propre est l'énergie E du système, Ψ sa fonction d'onde propre, cette fonction d'onde dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent (Noyaux et électrons) :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2 \dots) = \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (\text{II. 2})$$

r_i : représente les coordonnées généralisées des électrons et R_α , les coordonnées des noyaux.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergies, notamment :

- 1) L'énergie cinétique des électrons T_e :

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

Où m est la masse de l'électron; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck; $\Delta_i = \nabla_i^2$ est l'opérateur de Laplace pour le i -ième électron :

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{II. 4})$$

2) L'énergie cinétique des noyaux T_n :

$$T_n = \sum_\alpha T_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_\alpha \right) \quad (\text{II. 5})$$

Où M étant la masse du noyau et $\Delta_\alpha = \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2}$

3) L'énergie d'interaction des électrons (deux par deux) U_e :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} U_{ij} \quad (\text{II. 6})$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux (deux par deux) U_n :

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (\text{II. 7})$$

Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β

5) L'énergie d'interaction entre électrons et noyaux U_{en} :

$$U_{en} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} = \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \quad (\text{II. 8})$$

6) L'énergie de toutes les particules dans un champ appliqué V :

$$V = V(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2 \dots) \quad (\text{II. 9})$$

L'hamiltonien d'un cristal soumis à l'action d'un champ V pourra donc être présenté sous la forme :

$$H = T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en} + V \quad (\text{II. 10})$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (II.1). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques et chimiques.

Mais, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_N)$ corps en interaction. Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient

données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer maintenant.

II.3. Approximation de la théorie fonctionnelle de la densité DFT :

II.3.1. Repères historiques :

II.3.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

Il est possible de simplifier l'équation de Schrödinger en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux $M_n \gg m_e$. Dans le cas du plus léger noyau (l'atome de l'hydrogène), sa masse est 1836 fois plus lourde que l'électron. Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation, ils s'adaptent instantanément aux déplacements des premiers. Les noyaux apparaissent donc comme immobiles aux yeux des électrons. Cette approximation est dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer [2]. Elle conduit donc à la séparation du l'Hamiltonien total en une partie électronique et une partie nucléaire reliée aux noyaux. Les états propres du système sont alors caractérisés par des fonctions d'onde qui sont un produit d'une fonction d'onde électronique $\Psi_e(R, r)$ et une fonction d'onde nucléaire $\phi(R)$.

$$\Psi(R, r) = \phi(R)\Psi_e(R, r) \quad (\text{II. 11})$$

La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre le système d'équations suivant :

$$[T_e + U_e + U_{en}]\Psi_e(R, r) = E\Psi_e(R, r) \quad (\text{II. 12})$$

$$[T_n + U_n + E(R)]\phi(R) = E\phi(R) \quad (\text{II. 13})$$

où $E(R)$ est la fonctionnelle d'énergie électronique qui définit ainsi la surface d'énergie potentielle des noyaux, dite de Born-Oppenheimer.

Pour les états d'énergie électroniques du cristal, on n'utilise que l'équation (II.12), les noyaux étant supposés fixes à leur position d'équilibre. Mais cette équation traduit l'évolution d'un système à n corps et demeure un problème très difficile encore à résoudre.

Une approche qui a eu du succès a été la réduction de (II.12) à un problème à un seul corps, comme la montre l'approximation de Hartree-Fock [3,4] décrite ci-dessous.

II.3.1.2. Approximation de Hartree-Fock :

La difficulté à décrire les électrons en interaction nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [3] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit :

$$H_e = \sum_i H_i \quad (\text{II. 14})$$

avec :

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

où :

$$U_i(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{\alpha}|} \quad (\text{II. 16})$$

est l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ de tous les noyaux α et

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{II. 17})$$

est le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle a la forme d'un produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(r_i) \quad (\text{II. 18})$$

avec

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II. 19})$$

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{II. 20})$$

Le système d'équation (II.20) se résout de manière auto-cohérente.

Le champ moyen de Hartree permet de ramener l'équation d'un système à plusieurs électrons à un système à un seul électron. Cette théorie néglige les effets d'échange-corrélation.

En 1930, Fock [4] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(X_1) & \Psi_1(X_2) & \dots & \Psi_1(X_N) \\ \Psi_2(X_1) & \Psi_2(X_2) & \dots & \Psi_2(X_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(X_1) & \Psi_N(X_2) & \dots & \Psi_N(X_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 21})$$

où N est le nombre d'électrons et X_i représente une combinaison de quatre variables x_i , y_i , z_i et s_i (spin).

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restes difficile à appliquer [5].

II.4. Développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT :

II.4.1. Principe :

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par une densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique et l'énergie totale du système de façon exacte. L'utilisation de la densité électronique est intéressante car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche, si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$

variables pour un système sans spin, et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable. La DFT donne dans une grande majorité de cas des résultats très satisfaisants tant dans la comparaison avec l'expérience que pour l'existence de son aspect prédictif qui lui confère ainsi une force supplémentaire; elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [6] et Fermi [7] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn [8] et Lu Sham [9] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

En 1964, Hohenberg et Kohn [8] ont démontré les théorèmes suivants sur lesquels s'appuie la DFT :

Premier Théorème: L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ donné, c'est-à-dire que si le potentiel externe change, la densité change aussi :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r) dr + F[\rho(r)] \quad (\text{II. 22})$$

Le terme $\int V_{\text{ext}}(r)\rho(r) dr$ représente l'interaction noyaux-électrons. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$F[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. C'est une fonction universelle de la densité électronique $\rho(r)$ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. Elle est universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système; elle est donnée par :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II. 23})$$

$T[\rho(r)]$: est l'énergie cinétique des électrons,

$\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r'$: est le terme électrostatique de Hartree.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte à cause du troisième terme de l'équation (II.23) $E_{xc}[\rho(r)]$. E_{xc} (l'énergie d'échange corrélation) apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part, et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multicorps. On remarquera que, de ce fait, une légère complication provenant du fait que le terme $E_{xc}[\rho(r)]$ contient une portion de l'énergie

cinétique et ne correspond, par conséquent, pas à $E_x + E_c$. $E_{xc}[\rho(r)]$ représente notre ignorance du système réel et son évaluation est à la base de la solution du problème à une particule des méthodes modernes de calculs *abinitio*. Par conséquent, dans sa formulation, la DFT est exacte puisque tous les effets multicorps sont sous-jacents du terme $E_{xc}[\rho(r)]$. Néanmoins, nous n'avons pas encore l'outil pour résoudre le problème tant qu'on n'a pas le moyen d'évaluer $E_{xc}[\rho(r)]$. Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

Second Théorème: Principe variationnel: la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum, selon les variations de $\rho(r)$, quand la densité atteint sa valeur à l'état fondamental :

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(r)] \quad (\text{II. 24})$$

La valeur minimale de $E[\rho(r)]$ est l'énergie de l'état fondamental. Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

Les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle $F[\rho(r)]$.

Dans ce but, en 1965, Kohn et Sham (KS) [9] ont utilisé les propriétés variationnelles pour obtenir une prescription pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Ils ont écrit l'énergie totale (écrite pour un atome avec une généralisation évidente pour les molécules et les solides) comme suit :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r)V(r) d^3r \quad (\text{II. 25})$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad (\text{II. 26})$$

Où

$T_s(\rho)$: dénote l'énergie cinétique d'une particule.

$E_{ei}(\rho)$: est l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons et noyau.

$E_{ii}(\rho)$: provient de l'interaction d'un noyau avec un autre.

$E_H(\rho)$: est la composante de Hartree de l'énergie.

Si E_{xc} est connu, l'énergie peut être calculée. Cependant E_{xc} est inconnu.

II.4.2. Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [9] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. Ils montrent que la densité exacte est donnée par la solution self-consistent des équations de Schrödinger d'une seule particule. Ces équations de Kohn et Sham (KS) sont données comme suit :

$$[T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)]\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II. 27})$$

où la densité est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (\text{II. 28})$$

où φ_i sont les orbitales de la particule, ε_i sont les valeurs propres correspondantes, T est l'opérateur de l'énergie cinétique, V_{ei} est le potentiel de Coulomb du au noyau atomique, V_H est le potentiel de Hartree, et V_{xc} est le potentiel d'échange et de corrélation. Les deux derniers potentiels V_H et V_{xc} s'écrivent en fonction de ρ :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (\text{II. 29})$$

et

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 30})$$

Dans les solides, le théorème de Bloch facilite les calculs de la DFT, car la densité de charge a la même périodicité que le réseau, ainsi que l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule. Les orbitales de K-S avec différents moments de Bloch sont couplées indirectement par la densité, laquelle dépend du potentiel. Dans les calculs basés sur la DFT, les équations de K-S d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points dans la zone de Brillouin, et les orbitales qui en résultent sont utilisées dans la construction de la densité de charge.

II.4.3. Méthodes approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation :

II.4.3.1. Méthode LDA :

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II. 31})$$

où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle.

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (\text{II. 32})$$

II.4.3.1.a L'approximation de Ceperley et Alder :

Dans cette approximation l'énergie $\varepsilon_x[\rho(r)]$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -C_x[\rho(r)]^{1/3} \quad (\text{II. 33})$$

avec :

$$C_x = \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \quad (\text{II. 34})$$

ce qui donne [10] :

$$V_x = \frac{1}{4\pi} [3\pi^2 \rho]^{1/3} \quad (\text{II. 35})$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est paramétrisée par Perdew et Zunger [11] par un calcul de Monté Carlo. Ainsi en posant :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 36})$$

r_s : est le paramètre de séparation interélectronique.

Pour $r_s < 1$:

$$V_c = 0.03 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012r_s \ln(r_s) - 0.084r_s \quad (\text{II. 37})$$

et pour $r_s \geq 1$:

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad (\text{II. 38})$$

II.4.3.1.b L'approximation de Hedin et Lunqvist :

L'approximation de H-L [12] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi a r_s} \quad (\text{II. 39})$$

Où r_s : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho(r)} \quad (\text{II. 40})$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad (\text{II. 41})$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme suite :

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{C e^2}{2} \left[(1 + x^3) \log(1 + 1/x) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II. 42})$$

$A = 21$, $C = 0.045$ et $x = \frac{r_s}{A}$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{C e^2}{2} \log(1 + 1/x) \quad (\text{II. 43})$$

II.4.3.2. Approximation GGA :

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange- corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également

de son gradient $|\nabla\rho(r)|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II. 44})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA (Generalized Gradient Approximation) permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1991) [13] et Perdew et al (1996) [14] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [15] et Perdew [16].

II.4.4. La self-consistance dans les calculs de la DFT :

Pour simplifier les calculs, en résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure II-1. On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II. 45})$$

i : représente la $i^{ème}$ itération.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

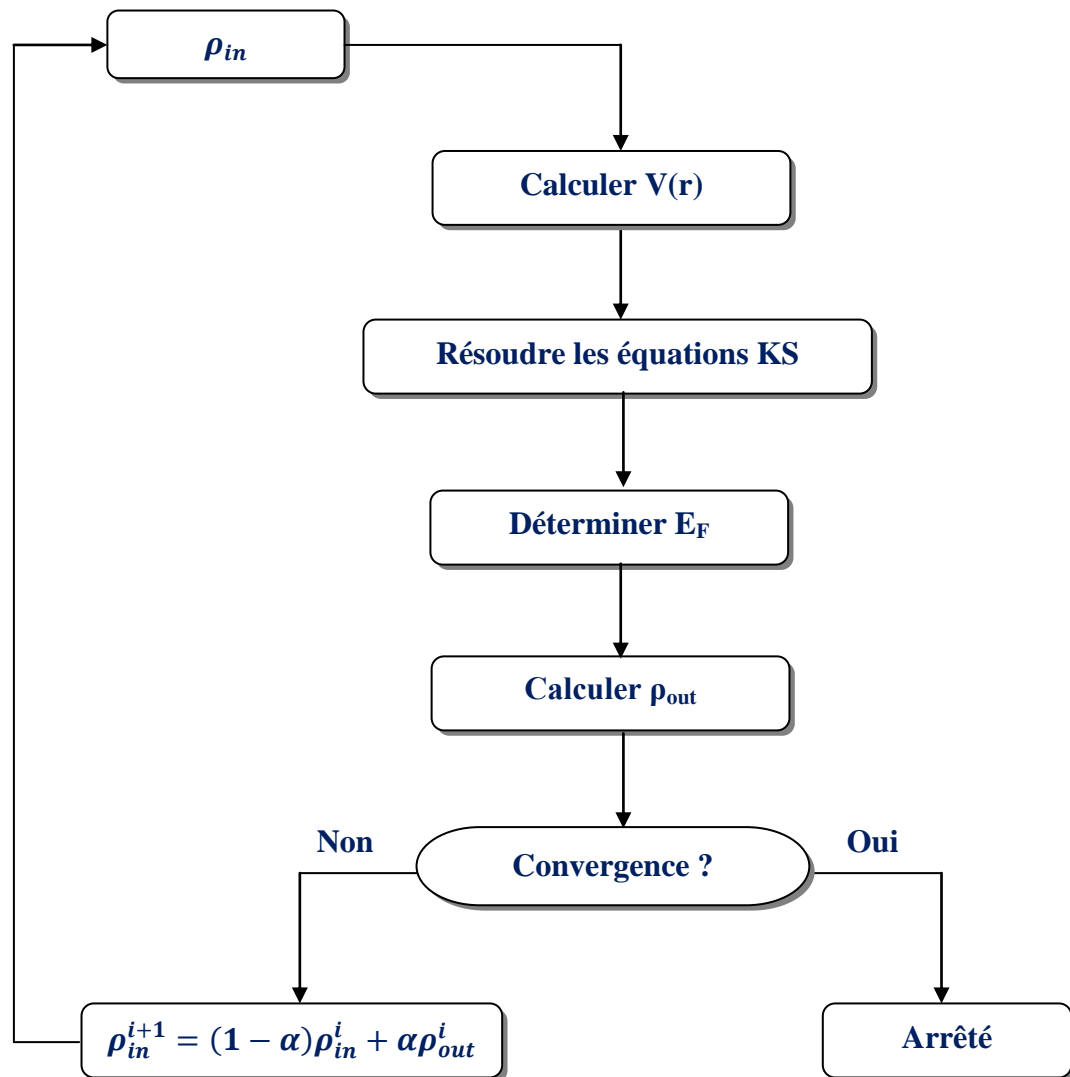


Figure II-1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité (DFT).

II.4.5. Classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT :

En fonction des représentations qui sont utilisées pour décrire la densité, du potentiel et des orbitales Kohn-Sham, on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basées sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de

minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

On peut ainsi présenter le schéma (figure II-2) comme un arbre sur les possibilités de traitement DFT, tous issus de la même base. Dans cette thèse, les calculs ont été principalement effectués selon une approche, la méthode d'orbitale Muffin-Tin linéaire avec un potentiel total FP-LMTO. Il existe d'autres méthodes plus rapides et plus simples comme l'onde sphérique augmentée (ASW) ou la méthode d'onde plane linéairement augmentée (LAPW), qui ont été également employées pour l'étude des matériaux. Cependant, ces approches calculatoires sont habituellement fiables quand elles sont appliquées à des matériaux cristallins à haute symétrie et forte compacité.

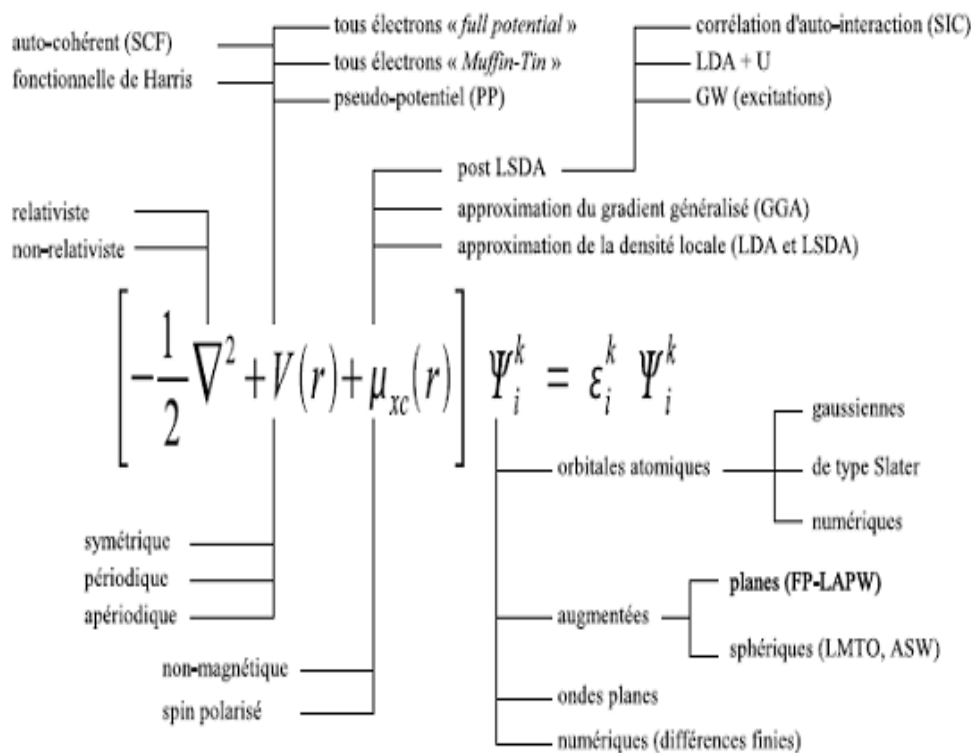


Figure II-2: Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT [17].

II.5. La méthode FP-LMTO :

Le progrès récent dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules avec fiabilité et sans calcul excessif. Parmi les approches importantes qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus on

trouve la méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) qui sera utilisée dans notre travail. Dans cette méthode le potentiel self-consistent utilisé est basé sur l'approximation de la densité locale (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Historiquement, les méthodes MTO (Muffin-Tin Orbitals) ont été utilisées depuis longtemps dans les calculs *ab-initio* de la structure électronique de la matière condensée. Au cours des années, plusieurs méthodes (MTO) ont été conçues et développées. Le but final est de trouver une méthode qui soit précise, fiable et efficace pour calculer la structure de bande et les propriétés des cristaux.

En conséquence de l'augmentation rapide des moyens de calcul suivis par le développement des codes informatiques, les méthodes *ab-initio* de la structure électroniques peuvent traiter des problèmes de plus en plus compliqués, étroitement liés aux applications, avec une exactitude suffisamment élevée. Au cours des trois dernières décennies, la méthode LMTO (Linear Muffin Tin Orbitals) [18-19] a été l'une des plus communément utilisée dans les calculs de la structure électronique. Pour augmenter le nombre de systèmes auxquels la méthode de LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec une basse symétrie, un certain nombre de techniques ont été développées [20-21], parmi lesquelles on trouve la méthode FP-LMTO (Full Potential Linear Muffin Tin Orbitals). Cette approche est caractérisée par deux points :

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

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

L'approximation LMTO consiste alors à modéliser le cristal en supposant que le potentiel effectif $V_{eff}(r)$:

- est à symétrie sphérique à l'intérieur de sphères de rayon S centrées sur les sites atomiques du réseau appelées sphères muffin-tin.

- a une valeur $V_i(r)$ constante dans la zone interstitielle (approximation ASA, Atomic Sphere Approximation), ou bien est interpolé numériquement dans la zone interstitielle (Approximation FP, Full Potential).

Dans le cas de l'approximation ASA, les sphères muffin-tin peuvent se recouvrir en les identifiant aux sphères atomiques de Wigner-Seitz qui remplissent tout l'espace, tandis que dans le cas de l'approximation FP, les sphères muffin-tin sont, au plus, tangentes entre elles.

L'approximation (LMTO-ASA) donne de bons résultats lorsque les structures considérées sont compactes. Elle est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total FP: (Full-Potential) dépasse (ASA); ceci est dû au changement de l'énergie totale lié aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté. Puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question du calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Pour plus d'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base soit plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel plus réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées. Par exemple Methfessel [22] a développé la méthode FP-LMTO en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode LMTO. Par contre, Savrasov [23] a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformées de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

II.5.1. Principe de la méthode Full Potentiel Linear Muffin-Tin Orbital (FP-LMTO) :

Le calcul de structure électronique d'un cristal peut être divisé en deux parties :

- 1) La définition du potentiel cristallin effectif.
- 2) La résolution de l'équation de Schrödinger afin de trouver la fonction d'onde de Bloch dans ce potentiel qui lui correspond.

Il a été montré dans les paragraphes précédents comment un problème à plusieurs électrons peut être réduit par DFT.

La méthode Full-Potentiel Linear Muffin-Tin Orbital (FP-LMTO) est une des méthodes les plus utilisées dans le calcul *ab-initio*. Elle a été développée par Will et al. [24]. Nous allons présenter les principaux caractères de cette méthode.

II.5.2. Notation :

Tout en décrivant les calculs de structure électronique, il est inévitable d'utiliser un très grand nombre de symboles et d'indices. Pour éviter toute confusion, nous décrivons brièvement les notations utilisées dans cette partie du chapitre.

➤ **Les harmoniques sphériques :**

$$y_{lm}(\hat{r}) \equiv i^l Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II. 46})$$

$$C_{lm}(\hat{r}) \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II. 47})$$

$$c_{lm}(\hat{r}) \equiv i^l C_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II. 48})$$

Où « Y » est une harmonique sphérique.

➤ **Les Fonctions de Bessel :**

$$K_l(\kappa, r) \equiv -\kappa^{l+1} \begin{cases} n_l(\kappa r) - i j_l(\kappa r) & \kappa^2 < 0 \\ n_l(\kappa r) & \kappa^2 > 0 \end{cases} \quad (\text{II. 49})$$

$$K_l(\kappa, \vec{r}) \equiv K_l(\kappa, r) y_L(\hat{r}) \quad (\text{II. 50})$$

$$J_l(k, \vec{r}) \equiv \frac{J_l(\kappa r)}{\kappa^l} \quad (\text{II. 51})$$

$$J_L(\kappa, \vec{r}) \equiv J_l(\kappa, r) y_L(\hat{r}) \quad (\text{II. 52})$$

L représente l_m , n_l et j_l qui sont respectivement les fonctions de Neuman et de Bessel.

II.5.3. Géométrie de la méthode :

La méthode FP-LMTO est basée sur la géométrie Muffin-Tin. Dans cette approche le cristal est divisé en sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques, qu'on appelle sphères Muffin-Tin(MT). Dans ceux-ci les densités et le potentiel varient rapidement, et les régions interstitielles où les densités et le potentiel varient lentement (figure II-3). Le même concept a été utilisé dans d'autres méthodes électroniques telle que la méthode KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) et APW (Augmented Plane Waves). Dans la FP-LMTO, la division n'est qu'une étape de calcul et n'influe pas sur schéma final de la densité ou le potentiel. A l'intérieur des sphères MT, les fonctions de base, la densité électronique et le

potentiel sont représentés par des ondes planes, par contre dans les régions interstitielles, ils sont formulés par des séries de Fourier.

Une des plus importantes questions est le rayon de sphères MT (R_{MT}). En supposant que toutes expansions sont prises à la convergence, la densité de charge et le potentiel dépendent du rayon R_{MT} seulement à travers la dépendance des fonctions de base de ce rayon. Les fonctions de base ont différentes formes de fonctionnelle à l'intérieur des sphères. Le choix des R_{MT} affecte ce croisement. A partir de ça, supposant que l'Hamiltonien soit le même à l'intérieur et à l'extérieur des sphères, les rayons R_{MT} sont donc des paramètres variationnels et le choix optimal minimise l'énergie totale. Si les bases sont suffisamment larges, l'énergie n'est pas sensible aux choix de R_{MT} . Cependant, les effets relativistes sont souvent pris en compte seulement à l'intérieur des sphères et dans ce cas l'Hamiltonien dépend des rayons. Donc lorsque les effets relativistes sont importants, le rayon R_{MT} ne peut pas être pris simplement comme paramètre variationnel.

II.5.4. Le Potentiel :

A l'intérieur des sphères MT le potentiel est exprimé sous la forme de sommation des harmoniques du réseau :

$$V_{\alpha}(r) = \sum_h V_{\alpha,h}(r) D_{\alpha,h}(r) \quad (\text{II. 53})$$

où les fonctions « $D_{\alpha,h}(r)$ » sont les harmoniques du réseau invariantes sous les opérations de symétrie du groupe ponctuel et « α » s'étend sur les sphères inéquivalentes en unité de cellule.

Dans la région interstitielle le potentiel est développé en série de Fourier :

$$V_i(r) = \sum_G e^{iGr} V(G) \quad (\text{II. 54})$$

La sommation dans l'équation est reportée sur la symétrie étoile (symmetry stars) du réseau réciproque. Le niveau zéro des potentiels est pris de façon à avoir le potentiel moyen dans la région interstitielle nul.

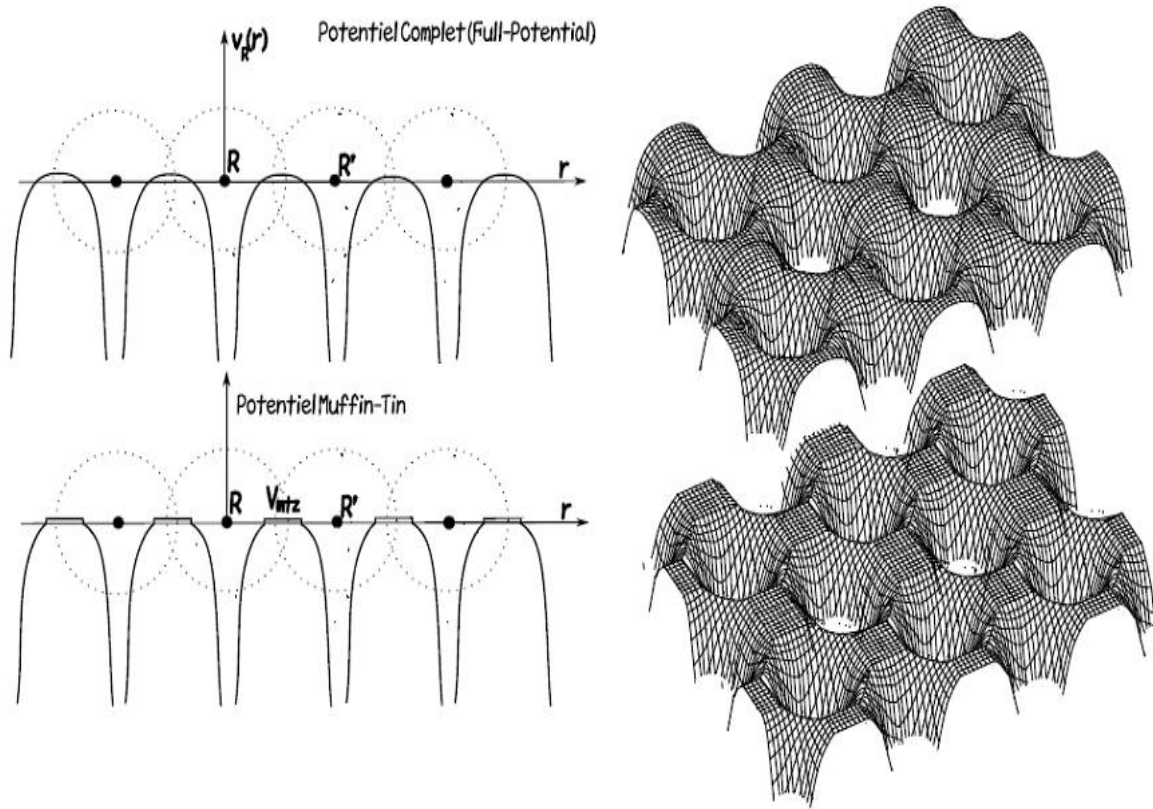


Figure II-3 : Potentiel complet (Full-Potential) et le potentiel de Muffin-Tin [24].

$$U(r) = \begin{cases} V(|r - R|) & \text{pour } |r - R| < r_0 \\ V(r_0) = 0 & \text{pour } |r - R| > r_0 \end{cases} \quad (\text{II. 55})$$

Une fois le potentiel d'entrée introduit, sous la forme précédente, le calcul FP-LMTO procède par formation, en premier, de vrai potentiel dans les sphères MT (sphérique en moyen dans les MT est nul dans la région interstitielle) et utiliser par la suite ce potentiel pour construire les fonctions de base.

II.5.5. Les fonctions de base :

a) interstitiels :

Dans la région interstitielle (I), les fonctions de base sont une sommation de Bloch des fonctions harmoniques de Hankel ou Neumann multipliés par des harmoniques sphériques :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) |_{r \in I} = \sum_R e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} K_{l_i}(\kappa_i, |\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}|) y_{l_i m_i}(D_{\tau_i}(|\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}|)) \quad (\text{II. 56})$$

la rotation « D_τ » prend des arguments des coordonnées locaux pour chaque site « τ » et la sommation est reportée sur tous les vecteurs du réseau R . La fonction à droite de l'équation (II.56) est des fois nommée fonction enveloppe. Les fonctions de base sont spécifiées par les paramètres suivants : les sites du réseau τ en unité de la cellule sur lesquelles sont basées les ondes sphériques, les paramètres du moment angulaire « l » et « m » de l'onde sphérique par rapport à la cellule parente et l'énergie cinétique k^2 des bases dans les interstitielles. Les paramètres angulaires l et m sont les états atomiques à partir desquels sont dérivées les fonctions d'état du cristal.

Il n'y a pas un simple algorithme pour distinguer l'ensemble des bons paramètres de l'énergie cinétique dans la région interstitielle. Cependant, l'ensemble optimal devra minimiser l'énergie. Ceci est faisable, mais il est coûteux (du point de vue temps de calcul) même pour des systèmes relativement simples.

b) Muffin Tin :

Dans les sphères MT, les fonctions bases sont une combinaison linéaire d'ondes sphériques ajustées de manière continue et dérivable à la fonction enveloppe. Cette fonction « K » peut être étendue en série de fonctions sphériques de Bessel autour de chaque site interstitiel à l'exception de son centre, et les fonctions de base dans la sphère MT pour $R=0$ sont données par :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) |_{r_\tau=s_\tau} = \sum_R e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_L y_L(D_\tau \hat{r}_\tau) \left(K_l(\kappa_i, s_\tau) \delta(\vec{R}, 0) \delta(\tau, \tau_i) \delta(L, L_i) \right. \\ \left. + J_L(\kappa, s_\tau) B_{L,L_i}(\kappa_i, \vec{r} - \vec{\tau} - \vec{R}) \right) \quad (\text{II. 57})$$

$$= \sum_L y_L(D_\tau \hat{r}_\tau) \left(K_l(\kappa_i, s_\tau) \delta(\tau, \tau_i) \delta(L, L_i) + J_L(\kappa, s_\tau) B_{L,L_i}(\kappa_i, \vec{r} - \vec{\tau} - \vec{R}) \right) \quad (\text{II. 58})$$

Où ($\vec{r}_\tau = \vec{r} - \vec{\tau}$) et B sont équivalents aux paramètres de structure de la méthode KKR [25]. La transformation unitaire appliquée à B alterne les composants des coordonnées du site local de gauche à droite. L'équation (II.58) peut être exprimée de manière compacte par la définition d'un vecteur ligne à deux éléments :

$$K_l(\kappa, r) = (K_l(\kappa, r), J_l(\kappa, r)) \quad (\text{II. 59})$$

et un vecteur colonne à deux composants :

$$S_{L,L'}(\kappa, \vec{r} - \vec{\tau}, \vec{k}) = \begin{pmatrix} \delta(\tau, \tau') \delta(L, L') \\ B_{L,L'}(\kappa, \vec{r} - \vec{\tau}, \vec{k}) \end{pmatrix} \quad (\text{II. 60})$$

Alors la valeur des fonctions de base dans les bornes des MT sont simplifiées par :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) |_{r_\tau=s_\tau} = \sum_L y_L (D_\tau \hat{r}_\tau) K_l(\kappa_i, s_\tau) S_{L,L_i}(\kappa_i, \vec{\tau} - \vec{\tau}, \vec{k}) \quad (\text{II. 61})$$

La partie radiale des fonctions de base dans les sphères MT est une combinaison linéaire fonction semblable aux fonctions atomiques « ϕ » et leurs dérivées énergétiques « ϕ » ajustées de manière continue et dérivable à la fonction radiale K dans l'équation (II.58). Regroupant ϕ et ϕ dans un vecteur ligne :

$$U(e, r) \equiv (\phi(e, r), \phi(\dot{e}, r)) \quad (\text{II. 62})$$

La condition d'ajustement peut être exprimée par

$$U(e, r)\Omega(e, \kappa) \equiv K(\kappa, s) \quad (\text{II. 63})$$

et

$$U'(e, r)\Omega(e, \kappa) \equiv K'(\kappa, s) \quad (\text{II. 64})$$

où Ω est une matrice d'ordre 2.

Dans cette méthode les fonctions de bases correspondant à multiple nombre quantique principale sont comprises dans un seul nombre quantique, base complètement hybridée. Ceci est réalisé simplement par l'utilisation des fonctions ϕ et ϕ calculées par les énergies $\{e_{nl}\}$ correspondant à différents nombres quantiques principales n afin de décrire la dépendance radiale des bases par rapport au MT sphère. Ainsi, un autre paramètre spécifie les fonctions de base, ce sont l'ensemble d'énergies $\{e_{il}\}$ qui seront utilisés pour calculer les fonctions de base radiale ϕ_{tl} et ϕ_{tl} à leur tour, utilisé pour formuler les fonctions de base dans les sphères MT pour chaque type de symétrie. Donc, les fonctions de base dans la sphère MT sont :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) |_{r_\tau < s_\tau} = \sum_L^{l \leq m} U_{tL}(e_i, D_\tau \vec{r}_\tau) \Omega_{tl}(e_i, \kappa_\tau) S_{L,L_i}(\kappa_i, \vec{\tau} - \vec{\tau}, \vec{k}) \quad (\text{II. 65})$$

Où e_i désigne "utiliser le paramètre d'énergie e_{nl} correspondant au nombre quantique principal spécifié à la base i " et :

$$U_{tL}(e_i, r) \equiv y_L(\hat{r}) U_{tL}(e, r) \quad (\text{II. 66})$$

Un autre paramètre introduit dans l'équation (II.65) c'est le moment angulaire de coupure l_m . Dans la plupart des cas la convergence de l'énergie totale est obtenue pour $l_m \sim 4-8$.

II.5.6. Procédure de Calcul :

Les sommations de Bloch sont évaluées dans les sphères en utilisant les fonctions de structure calculées, et recalculées à chaque itérations lorsque l'ensemble des paramètres énergétiques sont réévalués. Dans la région interstitielle, les fonctions de base (équation II.56) sont déterminées par le développement de la sommation des fonctions de Neumann, chacune avec une extension arbitraire dans la sphère MT en série de Fourier. La construction des éléments de la matrice du Hamiltonien est effectuée ensuite soit par une expression analytique ou simple intégrale radiale dans les sphères et par convolution avec une « fonction échelon (Step function) » dans la région interstitielle, en prenant soin d'inclure le nombre nécessaire de composantes de Fourier dans cette fonction échelon. La matrice enveloppée est construite d'une manière similaire et la diagonalisation du hamiltonien effectuée par les techniques standards.

II.5.7. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO [26] :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. En réalité :

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

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

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r) dr + F[\rho(r)]$$

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le

choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doit être indiqué.

- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient ∇_i entre deux fonctions d'onde.

Référence

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann.Phys.87, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc.Camb. Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61,126 (1930).
- [5] N. Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [6] L.H. THOMAS. Proc. Cambridge Philos. Soc., 23,542 – 548, (1928).
- [7] E. FERMI, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 864, 136 (1964).
- [9] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [10] M.B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [11] J.P. Perdew, A. Zunge, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [12] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [13] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedreson, D.J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671 (1992).
- [14] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [15] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [16] J.P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [17] E. Betranhandy, thèse doctorat N° d’ordre : 3028 « Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géomimétisme structural : Modélisation des propriétés physico-chimiques », (2005).
- [18] O.K. Andersen, Solid State Commun. 13, 133 (1973).
- [19] W.R.L. Lambrecht and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 34, 2439 (1986).

- [20] G.W. Fernando, B.R. Cooper, M.V. Ramana, H. Krakauer, and C.Q. Ma, Phys. Rev. Lett. 56, 2299 (1986).
- [22] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).
- [21] S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B 46, 12181 (1992).
- [23] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 16470 (1996).
- [24] J.M. Wills, O. Eriksson, M. Alouani, and D.L. Price, Full-Potential LMTO total energy and force calculation, Electronic Structure and Physics Properties of Solids, H. Dreysse (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, pp 148-167. (2000).
- [25] M. Adel F. Al Alam, Thèse Doctorat, L'université de Bordeaux, le 26 Mai 2009.
- [35] S. BENALIA, Thèse doctorat, SIDI BEL ABBES, soutenue le 30 Novembre 2009.

Chapitre III

Résultats et discussion

III-1-Introduction

Récemment, les composés semi-conducteurs III-V de structure zinc-blende sont devenus un domaine technologique très attractif qui est dû à la possibilité de produire de nouveaux matériaux de propriétés électroniques et magnétiques ajustables. Parmi eux, les composés d'aluminium AlP (phosphure d'aluminium), AlAs (arséniure d'aluminium), et les composés de bore BP (phosphure de bore), BAs (arséniure de bore), et leurs alliages ternaires $B_xAl_{1-x}P$ et $B_xAl_{1-x}As$ l'alliage quaternaire $B_xAl_{1-x}P_yAs_{1-y}$ et l'effet du Bore dans ces alliages sera traité dans ce chapitre.

Les alliages semi-conducteurs III-V sont des matériaux prometteurs pour beaucoup d'applications telles que les dispositifs électroniques à grande vitesse et photoniques à longue longueur d'onde, ceci est dû au fait que leurs gaps couvrent un large spectre [1, 2]. Ces alliages exotiques ont attiré une attention particulière ces dernières années, en raison de leurs applications dans les dispositifs optoélectroniques et aussi nous nous attendons à ce qu'ils deviennent des matériaux à gap direct [3].

Malgré l'importance des alliages ternaires et quaternaires pour les applications dans les dispositifs optoélectroniques, très peu de travaux théoriques et peu d'informations expérimentales sur nos alliages sont disponibles, et à notre connaissance, aucune investigation expérimentale ou théorique sur les alliages $B_xAl_{1-x}P$, $B_xAl_{1-x}As$ et $B_xAl_{1-x}P_yAs_{1-y}$ n'est apparue dans la littérature, en raison des complexités de calcul et des difficultés associées au désordre dans les alliages. C'est pour cela, nous avons utilisé le code de calcul (**Mstudio Mindlab**) pour calculer les propriétés de ces composés et ces alliages.

Par conséquent, afin de contribuer à la compréhension des propriétés physiques de ces alliages, et fournir une base pour la compréhension des concepts futurs de dispositifs et de leurs applications, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) utilisant les deux approximations (LDA et GGA) pour étudier quelques propriétés de ces alliages ternaires.

Notre étude dans ce contexte a pour but de calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamique des alliages.

III-2.Le code de calcul Mstudio Mindlab :

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [4]. Ce programme est créé par une

collaboration de «Université de Californie, Davis», «Physical Institute, Moscow» et «Department of Physics, New Jersey Institute of Technology».

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio.

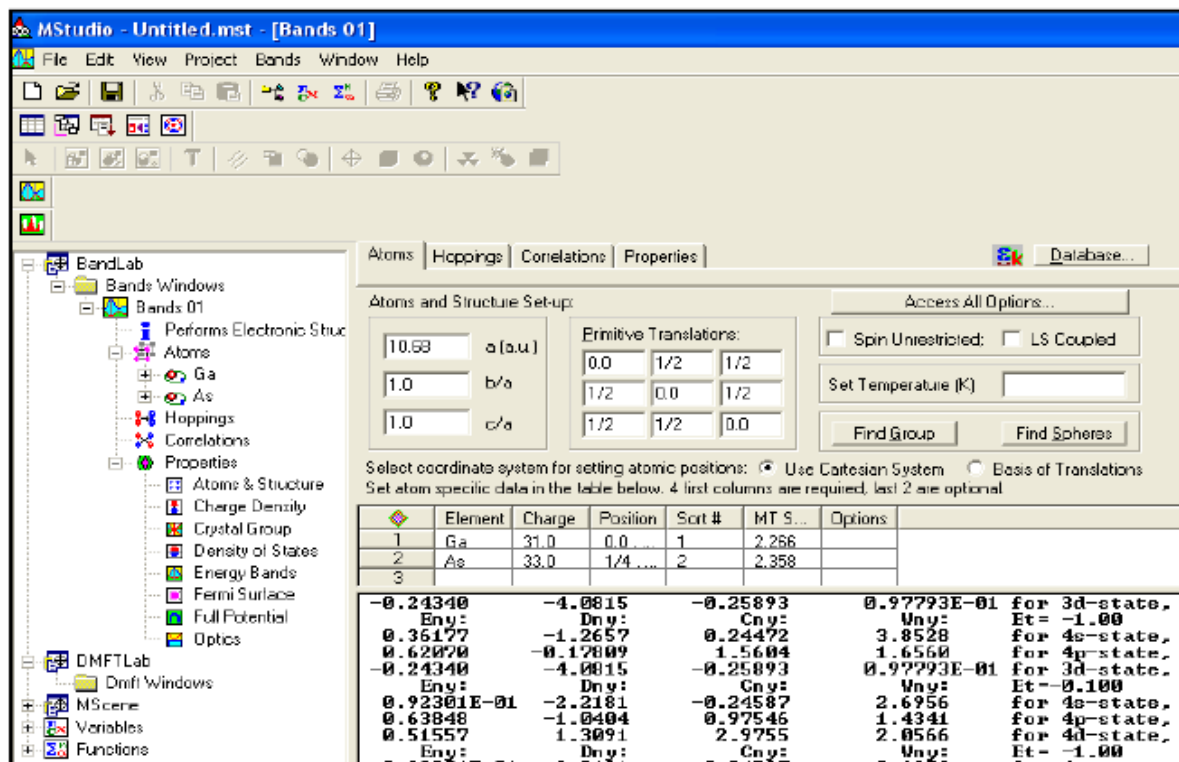


Figure III-1. Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab.

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme :

- (1) calcul du groupe d'espace.
- (2) La structure de bande électronique.
- (3) la densité d'état : Mindlab calcule et visualise les densités d'états
- (4) Hoppings: pour le cas des liaisons fortes
- (5) les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons)
- (6) visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- (7) visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi

(8) Visualisation de structure cristalline.

(9) Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques fortement corrélés.

III-3. Propriétés structurales

Les configurations électroniques des éléments sont (les électrons de cœur):

B ($1s^2 2s^2$),

Al ($1s^2 2s^2 2p^6$),

P ($1s^2 2s^2 2p^6$),

Les configurations des électrons de valence sont :

B ($2p^1$), Al ($3s^2 3p^1$), et P ($3s^2 3p^3$).

III-3-1. La structure blende de zinc

La structure cubique **zinc-blende** est la structure la plus stable correspond au groupe d'espace F-43m dans tous les exemples étudiés avec l'atome de l'aluminium Al à la position (0, 0, 0) et l'atome de phosphore P à la position (1/4, 1/4, 1/4) dans l'exemple AlP.

La première étape de notre travail, est la minimisation (optimisation) c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre des composés binaires et leurs alliages ternaires, à savoir le paramètre de réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B').

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction de volume obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par :

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

Où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par : $B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$

La variation de l'énergie totale en fonction de volume unitaire pour les composés binaires AlP et BP et ses alliages ternaires $B_x Al_{1-x} P$ a été calculée pour les différentes concentrations par la méthode **FP-LMTO** en utilisant les deux approximations **LDA** et **GGA** pour confirmer nos résultats en vue de l'absence des données expérimentales et théoriques dans la littérature sur nos alliages. Nous avons présenté comme prototypes des courbes les figures (III-2-a→III-6-b) par la méthode **FP-LMTO** en utilisant les deux approximations (**LDA** et **GGA**).

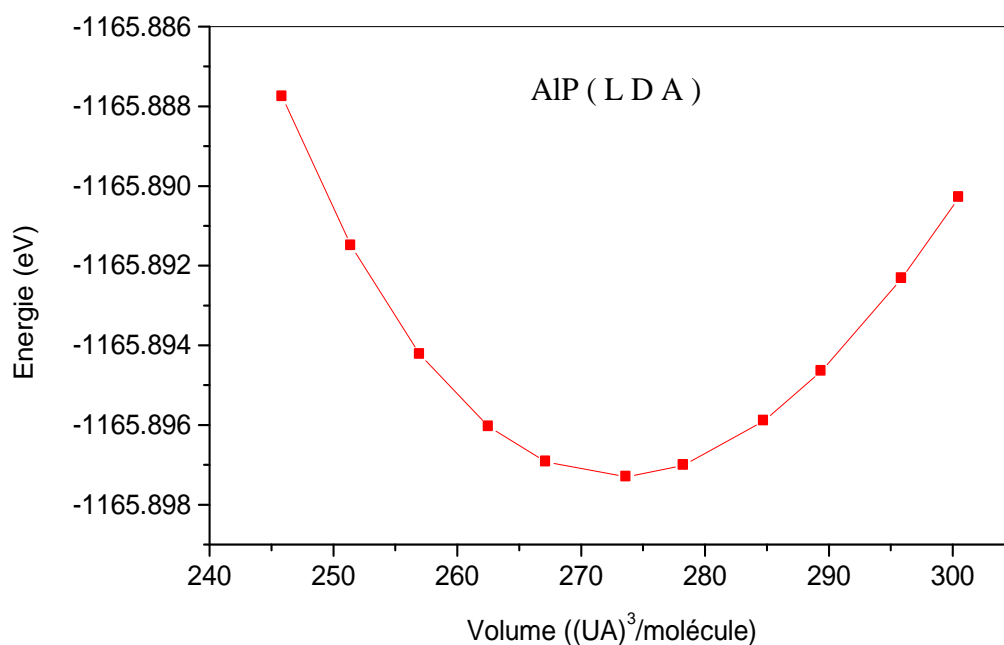
III-3-1-a. Composés binaires AIP et BP.

Figure III-2-a. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé AIP (phosphure d'aluminium) par l'approximation LDA.

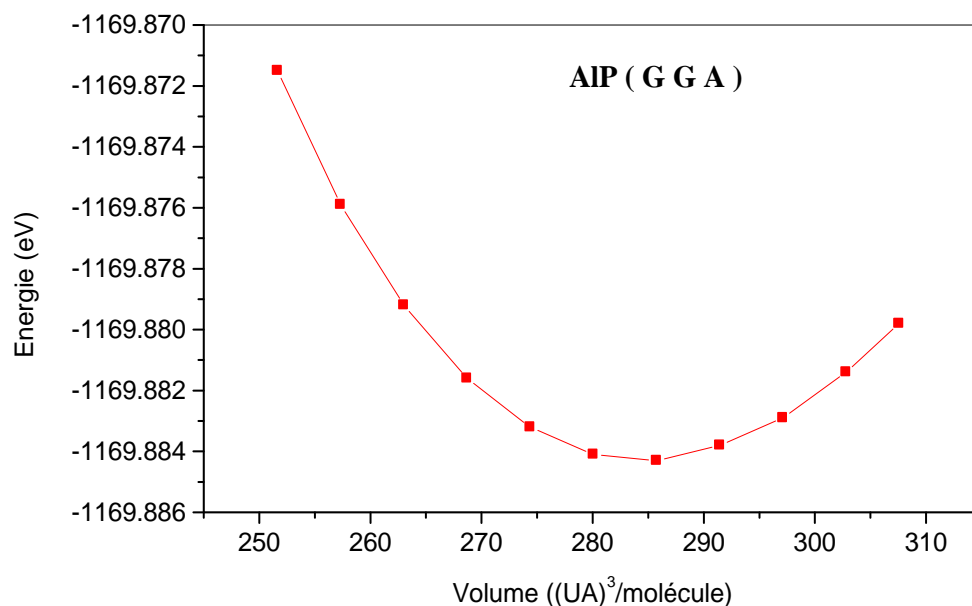


Figure III-2-b. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé AIP (phosphure d'aluminium) par l'approximation GGA.

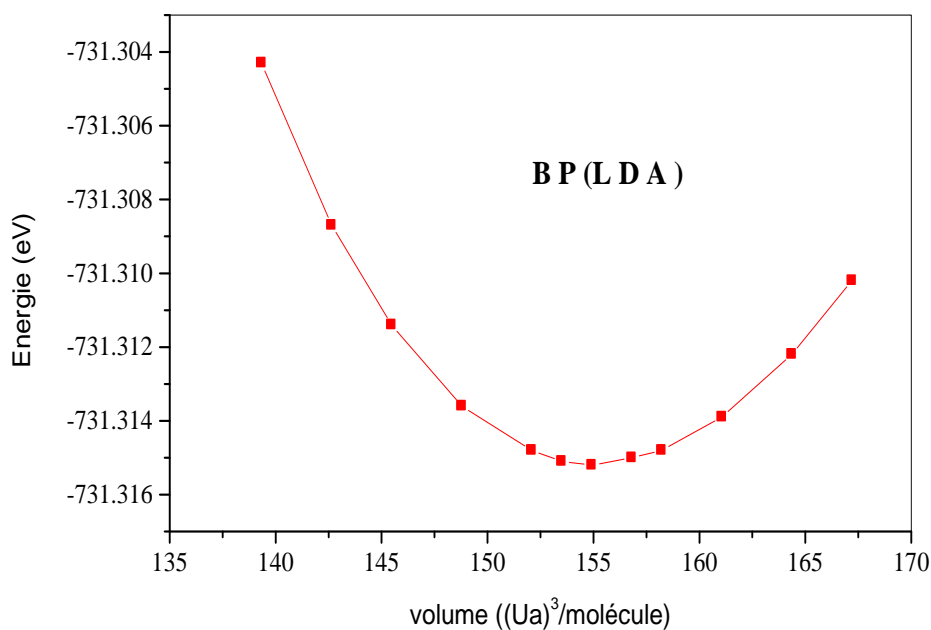


Figure III-3-a. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé **BP** (Phosphure de Bore) par l'approximation **LDA**.

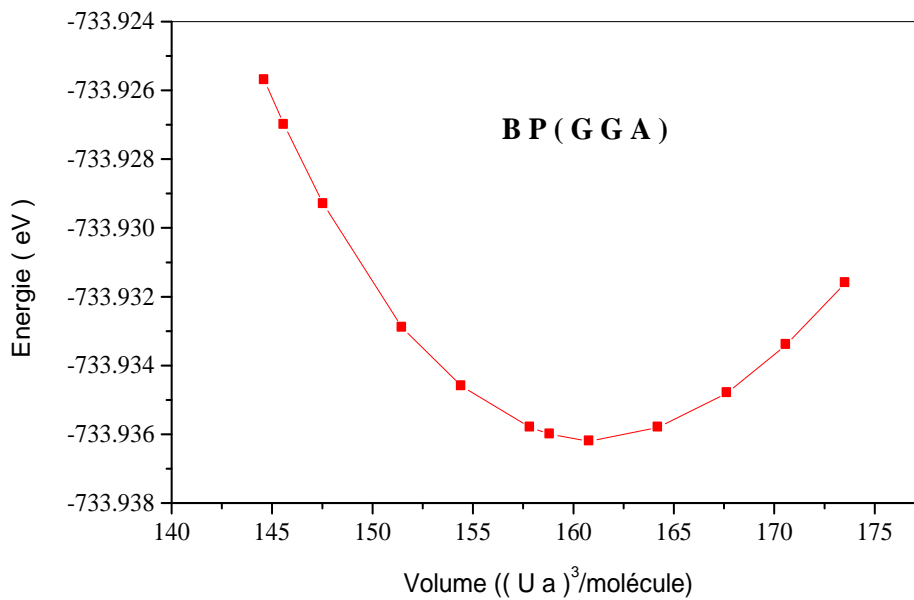


Figure III-3-b. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé **BP** (Phosphure de Bore) par l'approximation **GGA**.

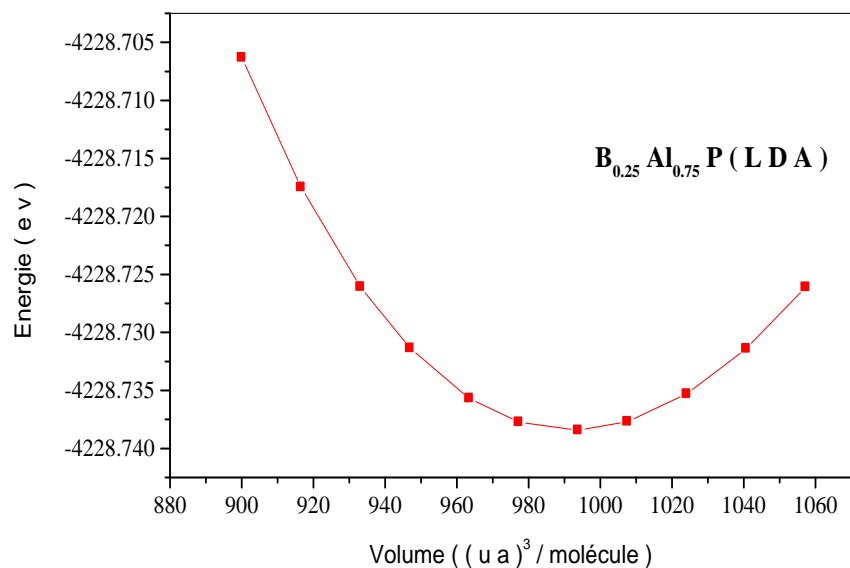
III-3-1-b. L'alliage ternaire $B_xAl_{1-x}P$ 

Figure III-4-a. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ par l'approximation LDA.

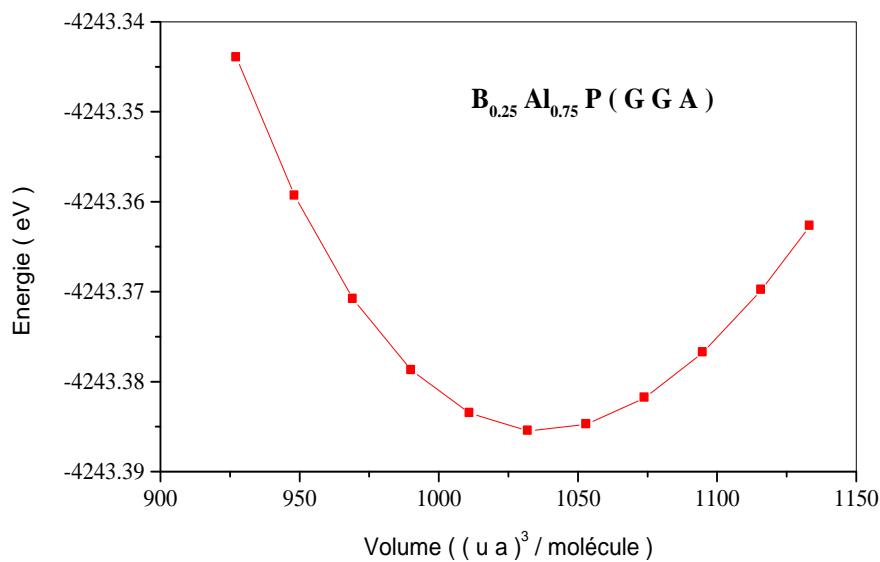


Figure III-4-b. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ par l'approximation GGA.

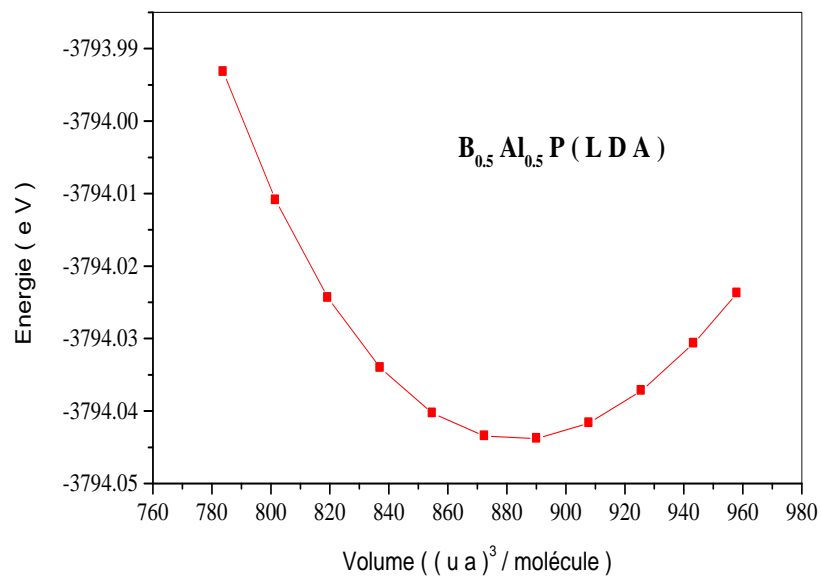


Figure III-5-a. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ par l'approximation LDA.

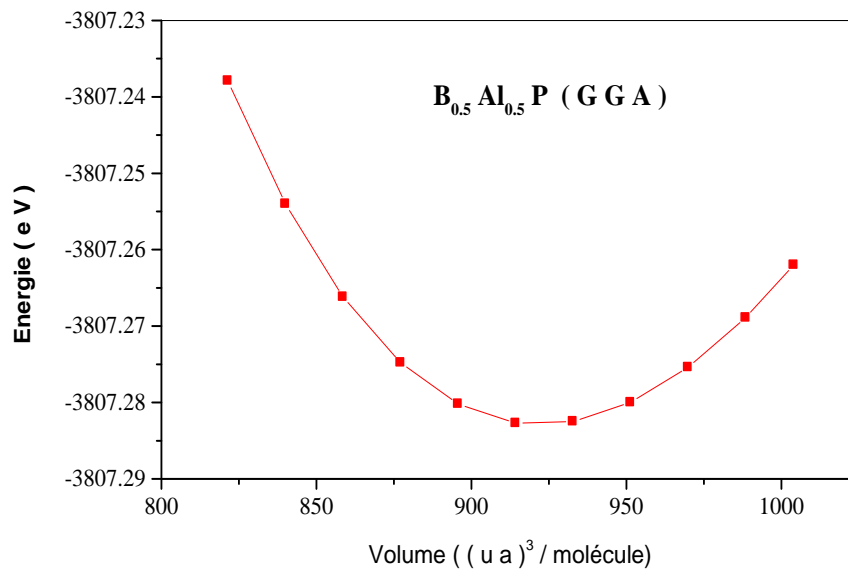


Figure III-5-b. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ par l'approximation GGA.

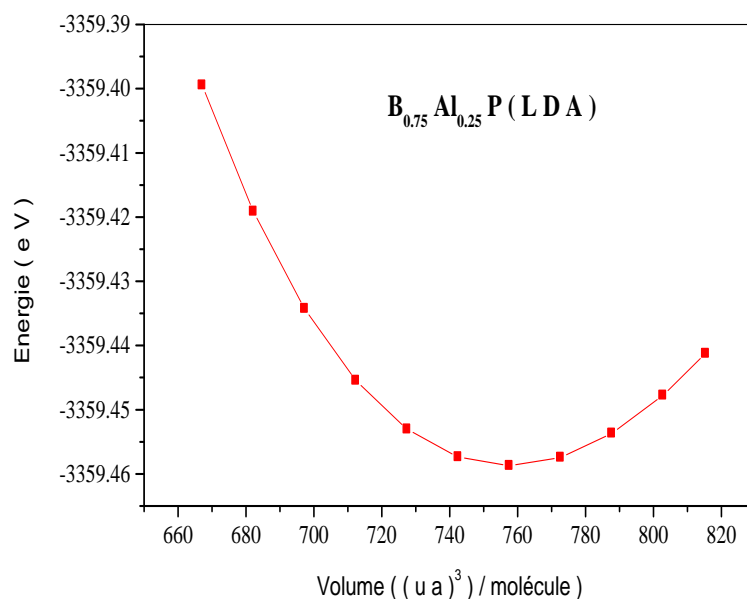


Figure III-6-a. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ par l'approximation LDA.

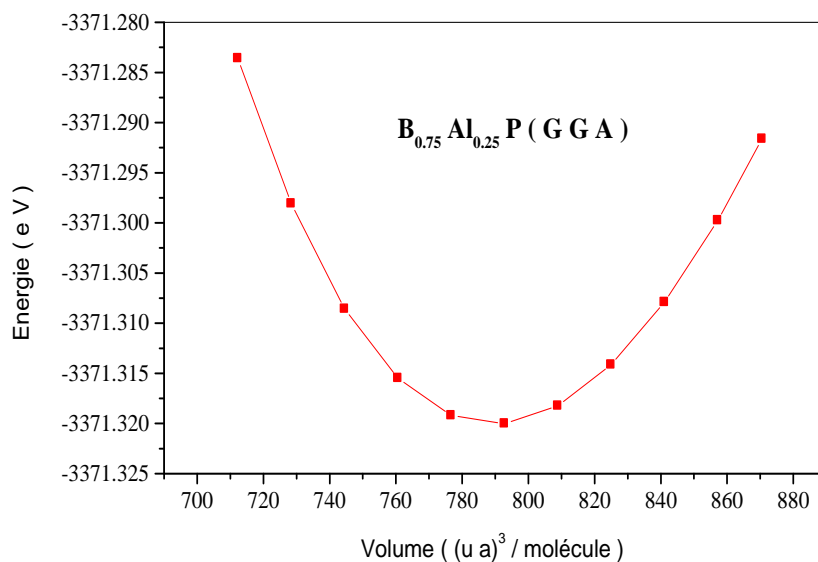


Figure III-6-b. Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ par l'approximation GGA.

Les résultats numériques obtenus en utilisant l'approximation **LDA** et **GGA** sont donnés dans le **tableau III-1**.

Il est à noter que les résultats expérimentaux ou théoriques disponibles dans la littérature ne concernent que les composés binaires.

L'alliage ternaire

Alliage	x	Paramètre de réseau $a(A^0)$			
		Nos calculs (LMTO)		Exp	Autre calcul
		LDA	GGA		
$B_xAl_{1-x}P$	0	5,45	5,49	5,47 ^a	5.49 ^c
	0,25	5,27	5,35	-----	5.26 ^c
	0,5	5,07	5,15	-----	4.92 ^c
	0,75	4,82	4,89	-----	4.79 ^c
	1	4,51	4,55	4,53 ^b	4.52 ^c

Tableau III-1 paramètre de réseau $a(A^0)$ pour les différents alliages ternaires étudiés.

^a Ref [6], ^b Ref [7], ^c Ref [8].

Alliage	x	Module de compressibilité B(Gp)			
		Nos calculs		Exp	Autre calcul
		LDA	GGA		
$B_xAl_{1-x}P$	0	87,18	79,83	86 ^a	82.47 ^c
	0,25	93,94	86,74	-----	94.87 ^c
	0,5	108,21	98,06	-----	109.38 ^c
	0,75	130,10	118,49	-----	129.51 ^c
	1	169,66	155,54	173 ^b	162.23 ^c

Tableau III-2 Module de compressibilité B(Gp) pour les différents alliages ternaires étudiés.

^a Ref [6], ^b Ref [9], ^c Ref [8].

A partir de ces deux tableaux numériques nous pouvons dire que :

- ✓ Pour les composés binaires, il y a une bonne concordance de nos résultats avec ceux de l'expérimental.

- ✓ L'approximation LDA estime légèrement le paramètre de réseau d'environ 0.01 ou 0.02 pour a_{eq} , par rapport à celle de l'expérimentale.
- ✓ Par contre que l'approximation GGA estime le paramètre de maille peu supérieur à celle de l'expérimentale.
- ✓ pour l'étude des alliages ternaires, nos résultats sont prédictifs en vue de l'absence de données expérimentales et théoriques dans la littérature.
- ✓ Notons en fin que le paramètre de réseau diminue avec la croissance de la concentration x de bore (la croissance des atomes de Bore).

Par contre le module de compressibilité adopte un comportement contraire, il croît lorsque la concentration x augmente à cause de petit corps de bore [10-11].

Concernant la dépendance en composition du paramètre de réseau, la loi de **Végard** indique pour des solutions solides de substitution, le paramètre de réseau varie linéairement avec la composition atomique, cette loi n'est qu'une loi approchée et l'on peut observer soit des variations positives soit des variations négatives par rapport à la linéarité.

- ✓ En effet pour un alliage $B_xAl_{1-x}P$ le paramètre s'écrit :

$$a_{B_xAl_{1-x}P} = xa_{BP} + (1-x)a_{AlP}$$

Où a_{BP} et a_{AlP} sont les paramètres cristallins des compositions binaires BP et AlP respectivement.

La variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration x de bore de l'alliage considéré est représentée sur les **figures III-7-a et III-7-b**:

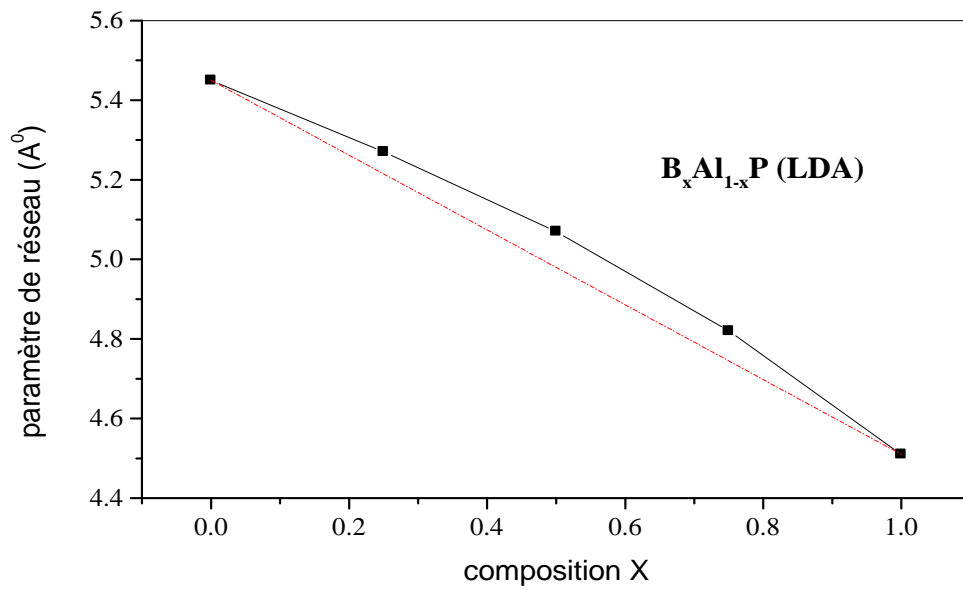


Figure III-7-a variation du paramètre de réseau a (\AA) en fonction de la concentration de bore pour l'alliage $B_xAl_{1-x}P$ par l'approximation LDA.

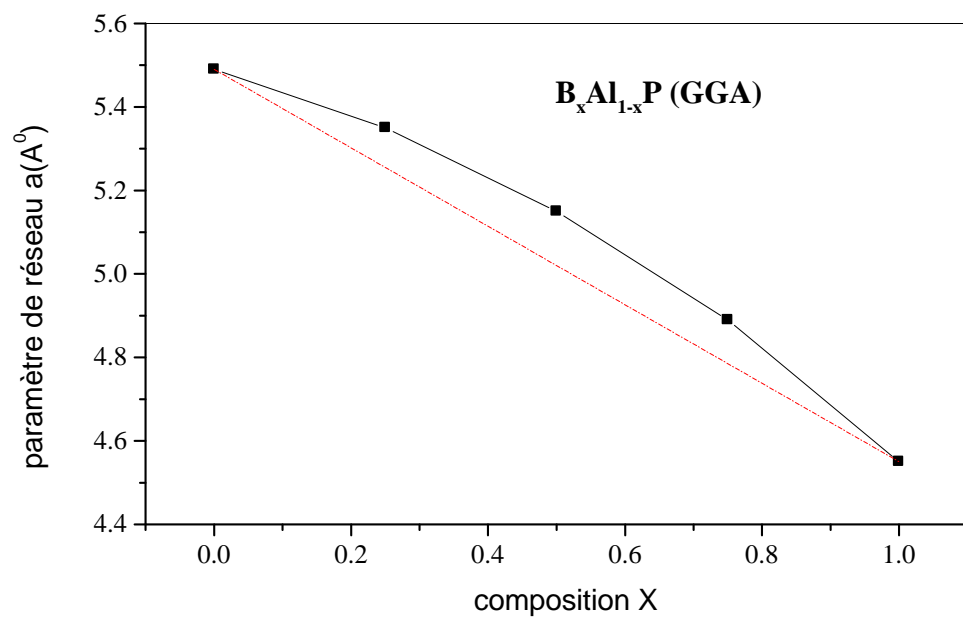


Figure III-7-b variation du paramètre de réseau a (\AA) en fonction de la concentration de bore pour l'alliage $B_xAl_{1-x}P$ par l'approximation GGA.

Concernant la dépendance en composition du module de compressibilité de l'alliage étudié, celle-ci est représentée sur les **figures III-8-a et III-8-b**:

Il est bien clair d'après les figures, que lorsque la concentration de Bore x augmente, le module de compressibilité augmente cela donne une idée que lorsque la concentration x augmente de $x=0$ à $x=1$ ce matériau devient moins compressible.

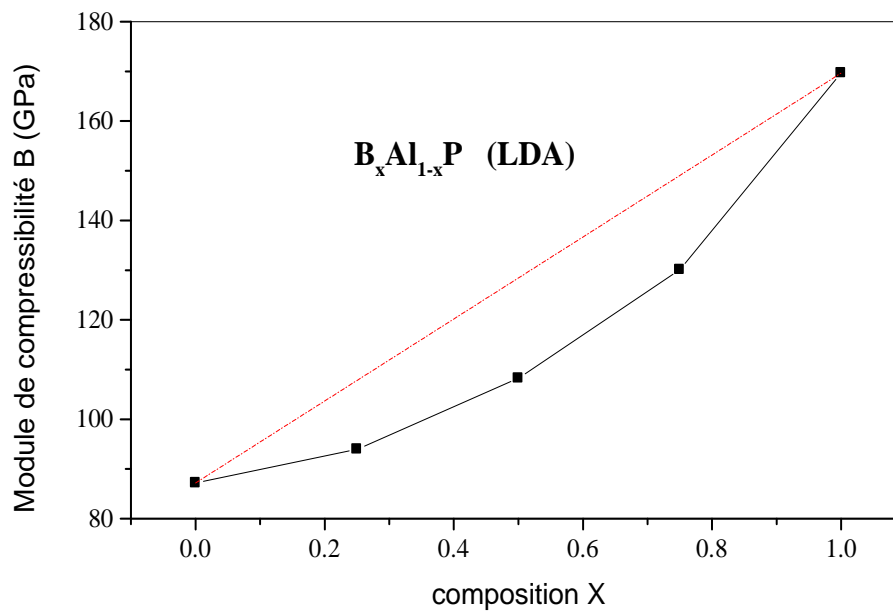


Figure III-8-a- variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration pour l'alliage $B_xAl_{1-x}P$ par l'approximation LDA .

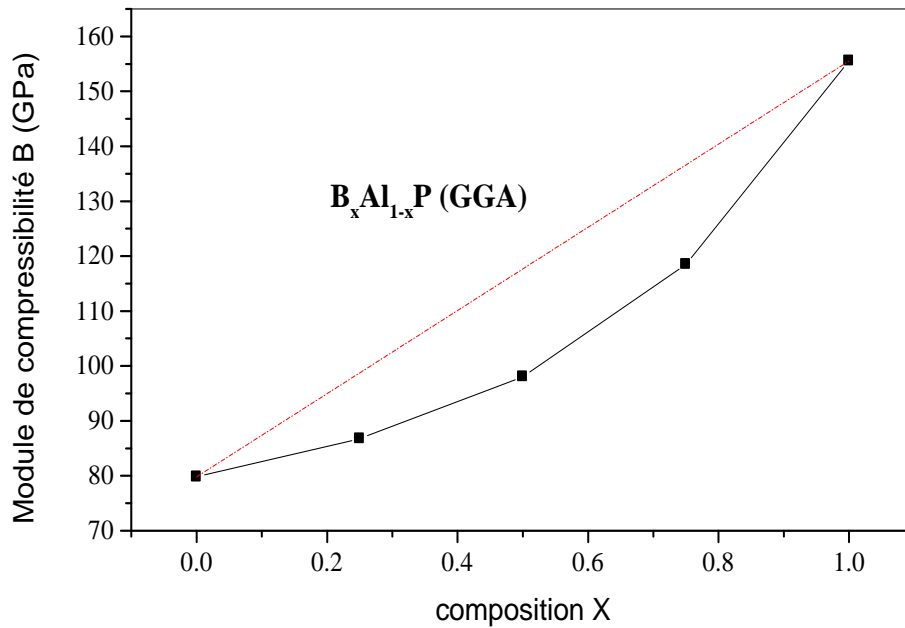


Figure III-8-b variation du module de compressibilité (**B**) en fonction de la concentration pour l'alliage $B_xAl_{1-x}P$ par l'approximation **GGA**.

III-4. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques donnent une information importante sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et le caractère anisotrope des liaisons, et aussi sur la stabilité structurale.

Pour un matériau qui se cristallise dans une structure cubique, le nombre de constantes élastiques se réduit par symétrie à trois constantes indépendantes c_{11} , c_{12} et c_{44} . En utilisant le modèle de Mehl [12], nous calculons le module $(c_{11} - c_{12})$ par le tenseur de déformation orthorhombique en volume conservé :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix}$$

L'application de cette déformation change l'énergie totale par rapport à sa valeur de repos (sans déformation) :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (c_{11} - c_{12})V\delta^2 + 0\delta^4 \quad \text{(III-2)}$$

Où : $E(0)$ est l'énergie à l'état repos et V est le volume de la cellule élémentaire à l'état d'équilibre.

Pour obtenir les valeurs de c_{11} et c_{12} , nous aurons besoin d'une deuxième équation qui est en fonction de module de compressibilité de ce composé.

$$B = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}) \quad (\text{III-3})$$

Pour la troisième constante élastique c_{44} , nous utilisons le tenseur de déformation monoclinique en volume conservé :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{Après diagonalisation}} \varepsilon = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix}$$

Et l'énergie totale est :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}c_{44}V\delta^2 + 0\delta^4 \quad (\text{III-4})$$

Les constantes élastiques c_{ij} doivent satisfaire les critères de stabilité suivants [13-14] :

$$c_{11} > 0, \quad c_{44} > 0.$$

$$c_{11} - c_{12} > 0.$$

$$c_{11} > B > c_{12}.$$

Pour les deux matériaux binaires **AIP** et **BP** et les trois alliages, les résultats numériques obtenus en utilisant l'approximation **LDA** et **GGA** sont donnés dans le **tableau III-3** :

Alliage	x	C ₁₁ (Gpa)			C ₁₂ (Gpa)			C ₄₄ (Gpa)		
		LDA	GGA	Autre calcul	LDA	GGA	Autre calcul	LDA	GGA	Autre calcul
$B_xAl_{1-x}P$	0	133,53	129,10	132,20 ^a	68,60	64,60	67,50 ^a	94,46	84,98	76,50 ^a
	0,25	151,06	148,19	-----	71,84	68,50	-----	99,97	93,97	-----
	0.5	185,16	175,91	-----	77,50	74,32	-----	119,37	110,17	-----
	0.75	246,75	239,79	-----	82,83	78,17	-----	152,17	141,28	-----
	1	359,40	348,47	375,00 ^b	84,63	79,34	87,00 ^b	219,47	202,05	150,00 ^b

Tableau III-3 constantes élastiques c_{ij} pour les différents alliages ternaires étudiés.

^a Ref [15], ^b Ref [16],

D'après ces résultats, on remarque que cette structure de ces composés et ces alliages est stable parce que les conditions de stabilité sont toujours vérifiées.

Modules d'élasticités

A partir des constantes d'élasticité on peut calculer d'autres grandeurs liées à ces derniers tels que le facteur d'anisotropie **A**, module de compressibilité **B**, le module de Young **E**, cisaillement **G** et coefficient de poisson **V** [17-18].

Le **tableau III-4** présenté ces grandeurs.

Alliage	x	Approximation	A	B (Gpa)	G (Gpa)	V	E (Gpa)
$B_xAl_{1-x}P$	0	LDA	2,91	88,24	61,61	0,2168	149,93
		GGA	2,63	86,10	57,63	0,2263	141,35
		Autre calcul[1]	2,36	89,06	54,16	0,2471	135,10
	0.25	LDA	2,52	98,24	68,96	0,2155	167,67
		GGA	2,35	95,06	66,60	0,2160	161,98
		Autre calcul	-----	-----	-----	-----	-----
	0.5	LDA	2,22	113,38	86,71	0,1953	207,29
		GGA	2,16	108,18	80,74	0,2011	193,98
		Autre calcul	-----	-----	-----	-----	-----
	0.75	LDA	1,85	137,47	118,70	0,1647	276,52
		GGA	1,74	132,04	112,91	0,1672	263,60
		Autre calcul	-----	-----	-----	-----	-----
	1	LDA	1,59	176,22	181,88	0,1160	405,98
		GGA	1,50	169,05	171,67	0,1206	384,77
		Autre calcul[2]	1,11	177,00	143,80	0,1803	339,48

Tableau III-4 grandeurs mécaniques : facteur d'anisotropie **A**, module de compressibilité **B**, le module de Young **E**, cisaillement **G** et coefficient de poisson **V** pour les différents alliages ternaires étudiés..

On remarque que ces composés **AIP** et **BP** et ces alliages sont stables par ce que le rapport **B/G** est toujours inférieur à **1,75**.

III-5. Propriétés électronique

III-5-1. Structure de bande

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont 8 électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques.

Les orbitales de type s et de type p de chaque atome d'aluminium **Al** et de Bore **B** s'hybrident avec les orbitales de l'atome de colonne V (P), et forme une liaison covalente tétraédrique de type sp^3 :4 orbitales liantes et 4 orbitales anti liantes.

Les 4 orbitales liantes donnent lieu à 4 bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forme la bande de valence. Cette bande est pleinement occupée par des électrons à $T=0$ K pour un semi-conducteur parfait.

Les 4 autres orbitales donnent naissance à 4 bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est occupée et est séparée de la précédente par une bande d'énergie interdite de la largeur E_g (band gap en anglais).

Pour les semi-conducteurs à gap direct, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ . Pour les semi-conducteurs à gap indirect, le maximum de la bande de valence est au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point X.

Le calcul des structures de bandes de l'alliage $B_xAl_{1-x}P$ a été effectué par la méthode **FP-LMTO** et par l'utilisation des approximations **LDA** et **GGA**, cette étude est focalisée sur la dépendance de structure de bande avec la composition de bore **x**.

Tous les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre minimisés par ces approximations **LDA** et **GGA**.

Les figures ci-dessous illustrent les structures des bandes calculées.

III.5.1.a. Les composés binaires

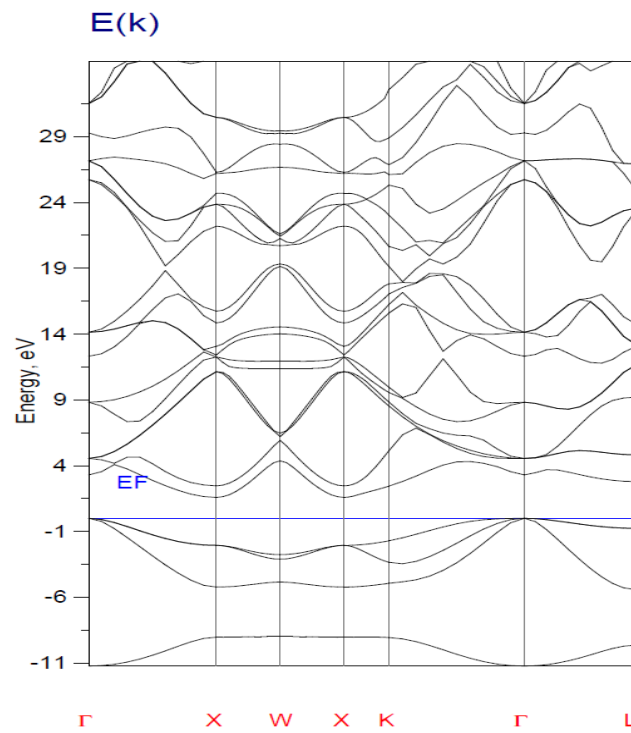


Figure III-9.a Structure de bande du composé **AIP** par approximation **GGA**.

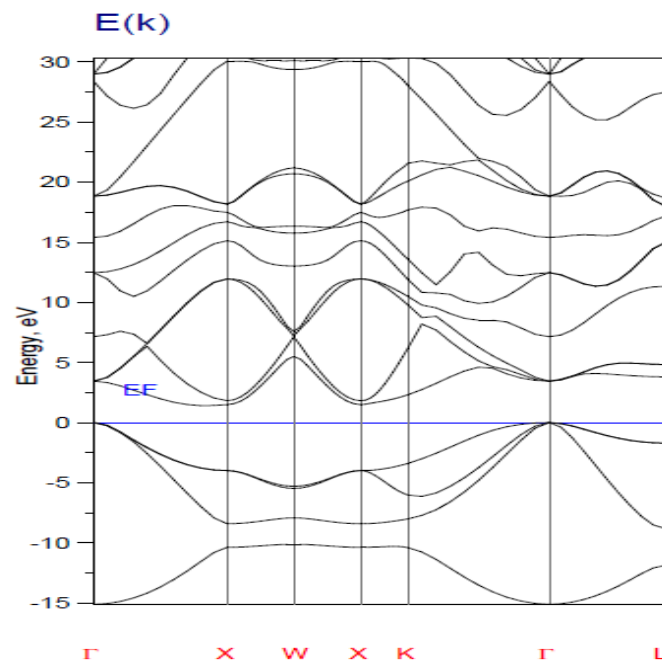


Figure III-9.b structure de bande du composé **BP** par approximation **GGA**.

III.5.1.b. Les alliages ternaires

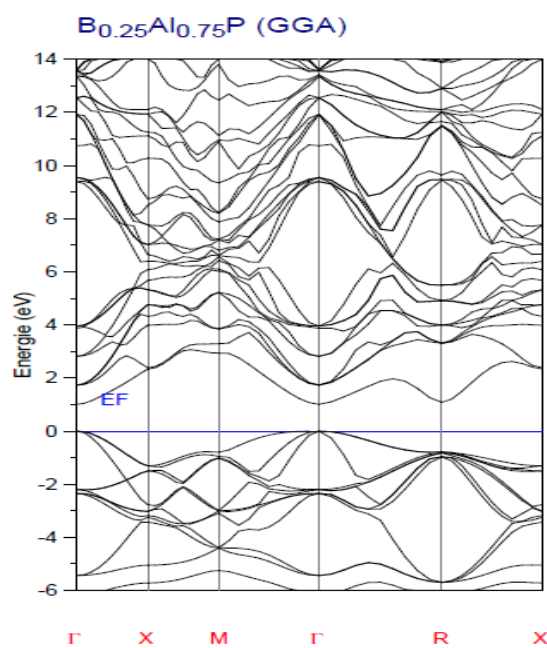


Figure III-9.c Structure de bande de l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ par approximation GGA.

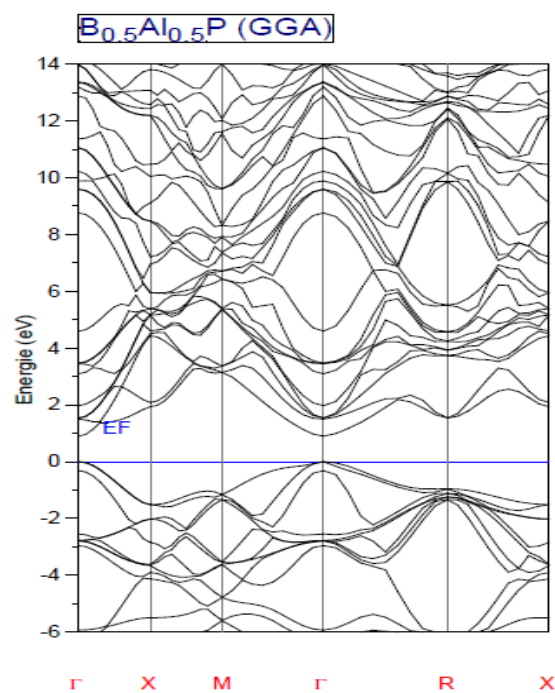


Figure III-9.d. Structure de bande de l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ par approximation GGA.

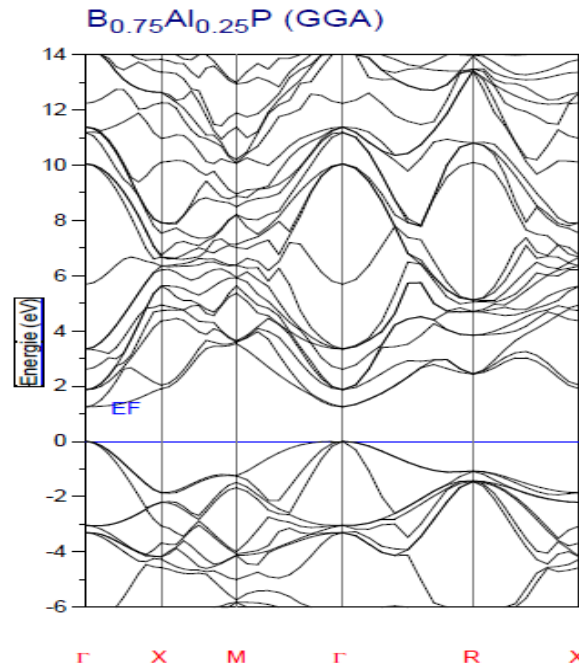


Figure III.9.e. Structure de bande de l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ par approximation GGA.

Les résultats numériques de l'énergie de gap obtenus en utilisant les approximations LDA et GGA sont donnés dans le **tableau III-5**.

Alliage	x	E_g (eV)				
		Nos calculs (LMTO)		Exp [19]	Calcul mbj	Autre résultat GGA [8]
		LDA	GGA			
$B_xAl_{1-x}P$	0	1,467	1,625	2,50	2.42	1,59
	0.25	1,000	1,007	-----	1.53	1,26
	0.5	0,804	0,897	-----	1.40	1,25
	0.75	1,159	1,246	-----	1.60	0,87
	1	1,360	1,499	2,10	1.82	1,19

Tableau III-5 valeurs des différents gaps énergétiques de l'alliage $B_xAl_{1-x}P$.

- ✓ A partir de ce tableau, on remarque qu'il y a une bonne concordance de nos résultats E_g avec ceux de l'expérimental, mais il existe une petite différence en raison des erreurs de self-interaction et la discontinuité de la dérivé de potentiel d'échange et de corrélation [20-21].

D'après nos résultats, nous constatons que les deux composés binaires AIP et BP présentent un gap indirect [22] suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$, par contre l'alliage ternaire

$B_xAl_{1-x}P$ ($x \neq 0$) présente un gap directe $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ce qui permet d'utiliser ce type de nouveau matériau en optoélectronique.

La variation du gap énergétique en fonction de la concentration de bore x de l'alliage étudié est montrée sur la figure suivante.

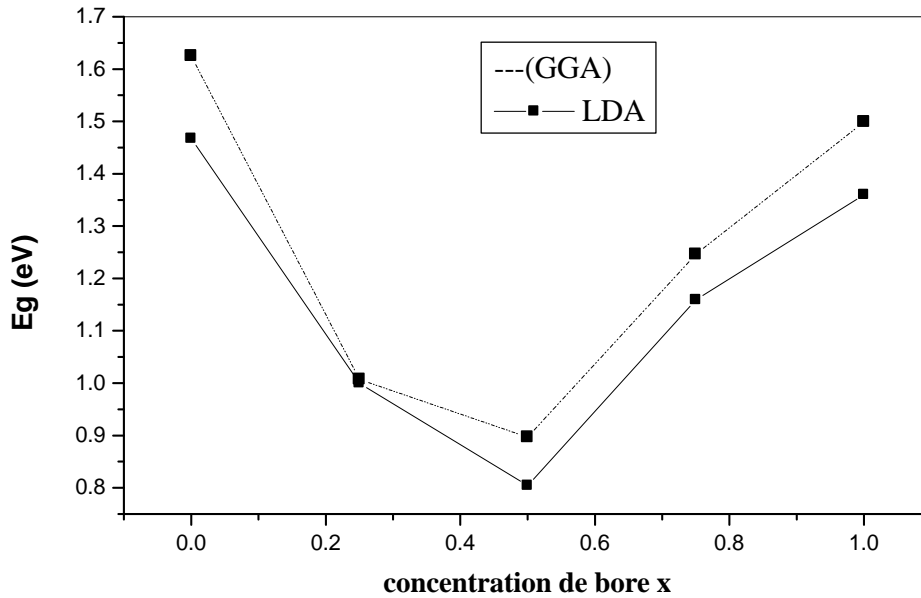


Figure. III- 10. Variation du gap énergétique de l'alliage $B_xAl_{1-x}P$ en fonction de la concentration de bore x .

En effet d'une manière générale, le gap d'un alliage $A_xB_{1-x}C$ est décrit en termes de gaps des composés binaires AC et BC, E_{AC} et E_{BC} par la formule :

$$E_g = xE_{AC} + (1 - x)E_{BC} - x(1 - x)b$$

Où la courbure b est généralement connue sous le nom de « paramètre de bowing ».

Nous avons calculé le paramètre de « bowing » [17] en ajustant la courbe obtenue à une fonction quadratique, et les résultats obtenus sont :

$$B_xAl_{1-x}P \rightarrow \begin{cases} LDA: E_g(x) = 1.43857 - 2.17857x + 2.15657x^2 \\ GGA: E_g(x) = 1.57183 - 2.52063x + 2.51543x^2 \end{cases}$$

Paramètre de bowing de l'alliage $B_xAl_{1-x}P$	Ajustement quadratique	
	LDA	GGA
	2.15657	2.51543

III-5-2. Densité d'état

Pour bien comprendre la structure électronique, nous avons étudié la densité d'état (DOS) et nous avons indiqué la contribution de chaque orbitale atomique dans chaque composé et alliage étudié. Les figures (III-11-a→III-15-e) montrent la topologie de la densité d'état de l'alliage $B_xAl_{1-x}P$ de chaque orbitale, pour différentes concentration de bore x .

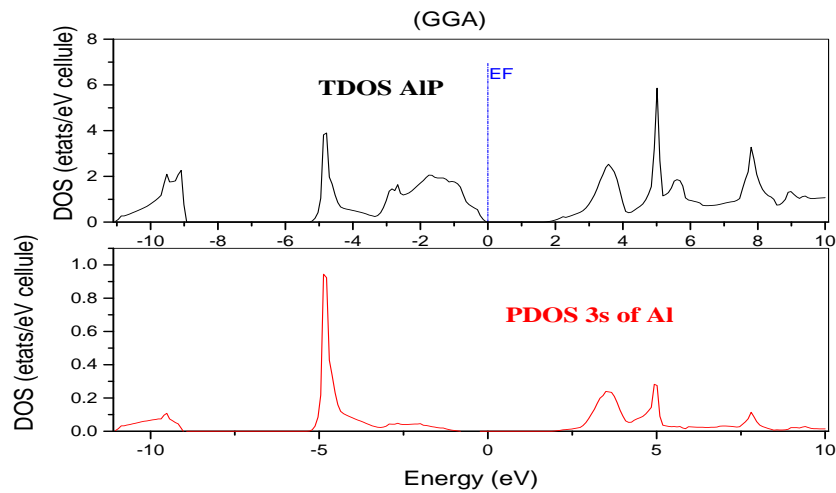


Figure III-11-a Densité d'état totale (TDOS) de AIP et partielle de l'orbitale 3s de l'aluminium (PDOS).

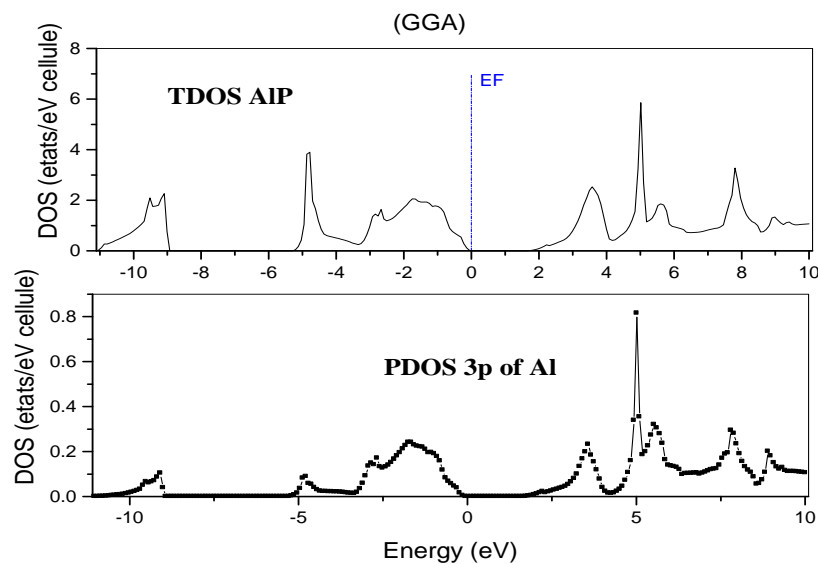


Figure III-11-b Densité d'état totale (TDOS) de AIP et partielle de l'orbitale 3p de l'aluminium (PDOS).

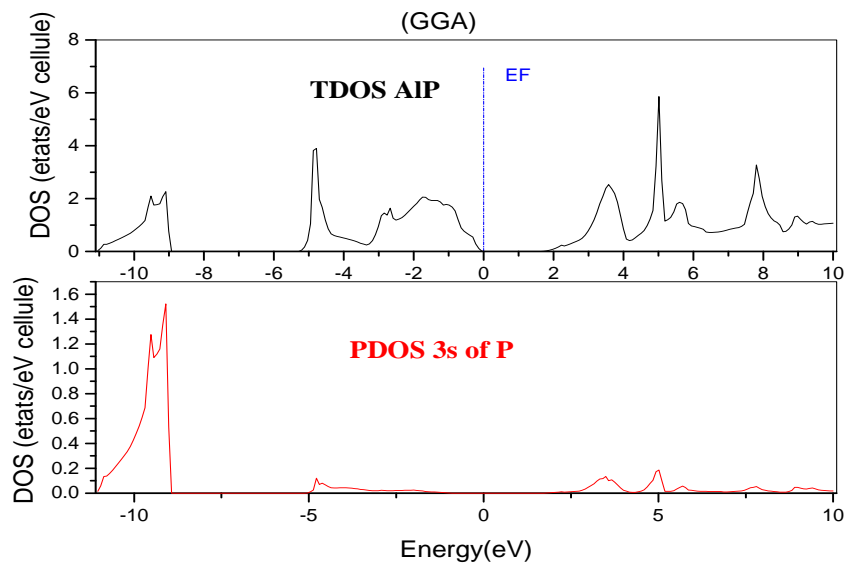


Figure III-11-c Densité d'état totale (TDOS) de AIP et partielle de l'orbitale 3s de phosphore (PDOS).

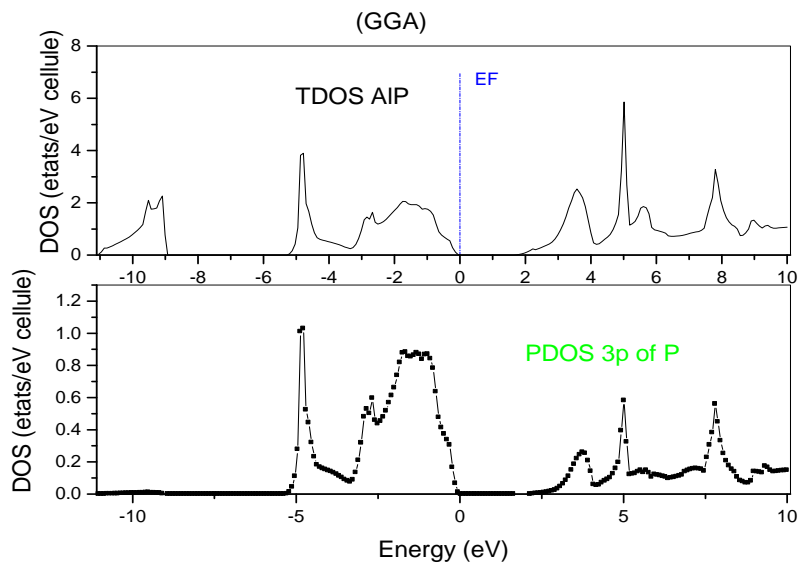


Figure III-11-d Densité d'état totale (TDOS) de AIP et partielle de l'orbitale 3p de phosphore (PDOS).

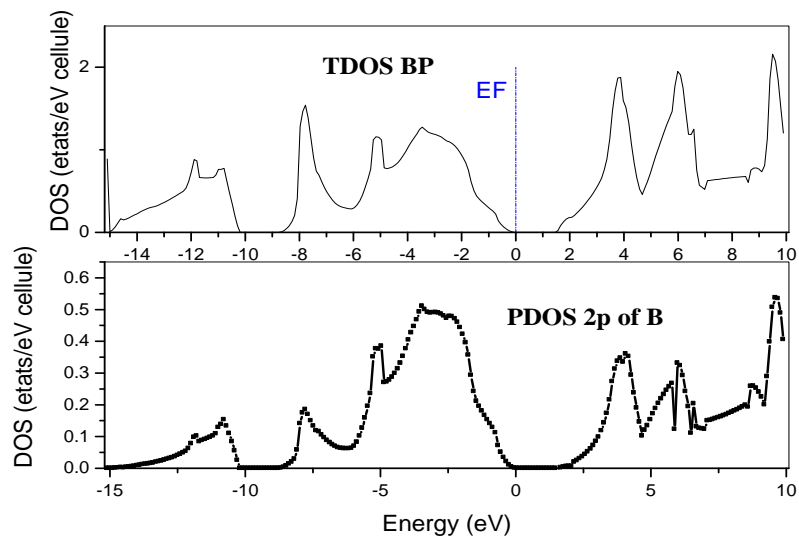


Figure III-12-a Densité d'état totale (TDOS) de BP et partielle de l'orbitale 2p de bore (PDOS).

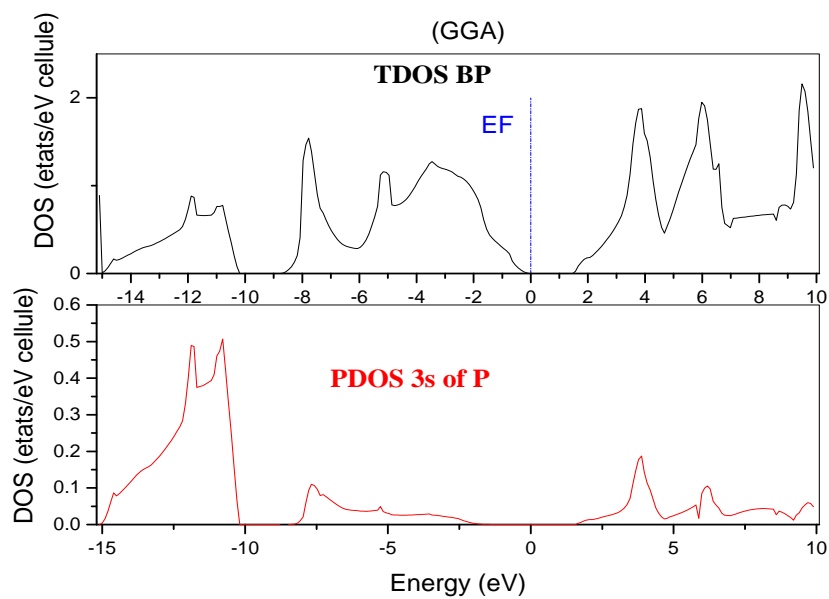


Figure III-12-b Densité d'état totale (TDOS) de BP et partielle de l'orbitale 3s de phosphore (PDOS)

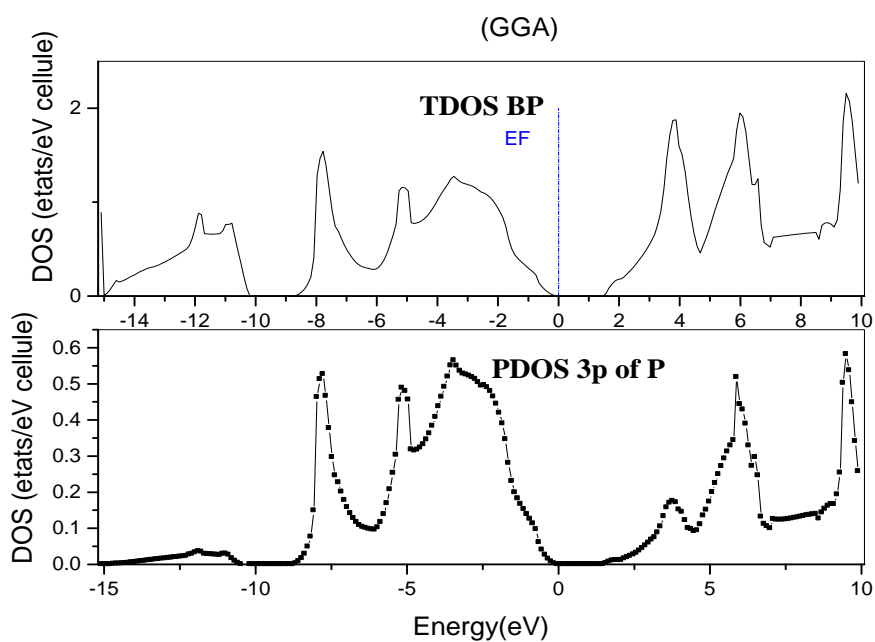


Figure III-12-c Densité d'état totale (TDOS) de BP et partielle de l'orbitale 3p de phosphore (PDOS)

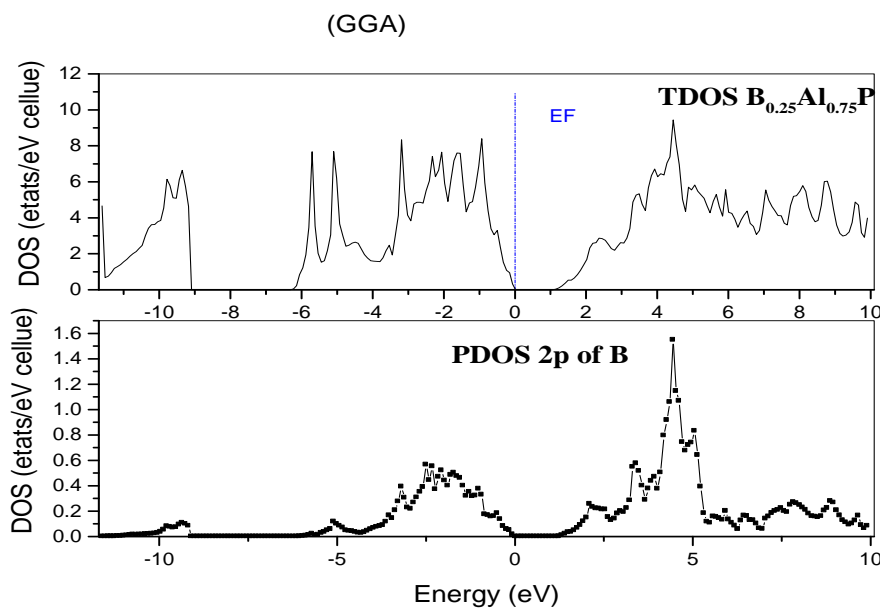


Figure III-13-a Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ et partielle de l'orbitale 2p de bore (PDOS).

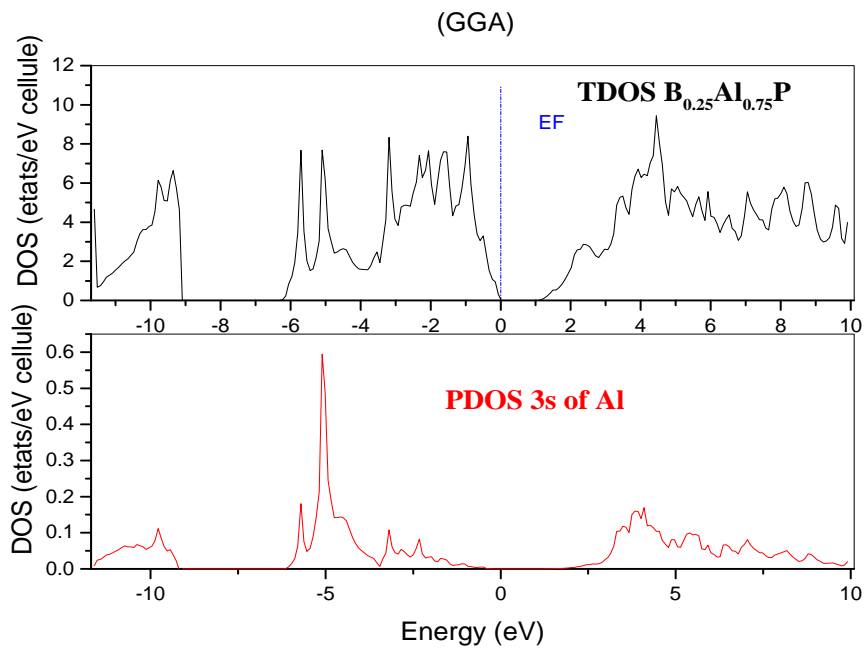


Figure III-13-b Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ et partielle de l'orbitale 3s de l'aluminium (PDOS).

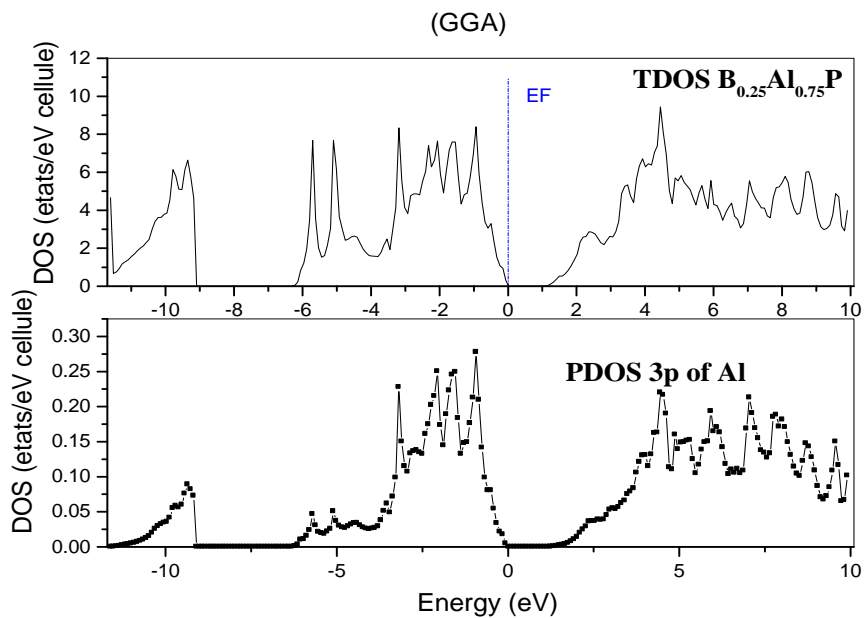


Figure III-13-c Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ et partielle de l'orbitale 3p de l'aluminium (PDOS).

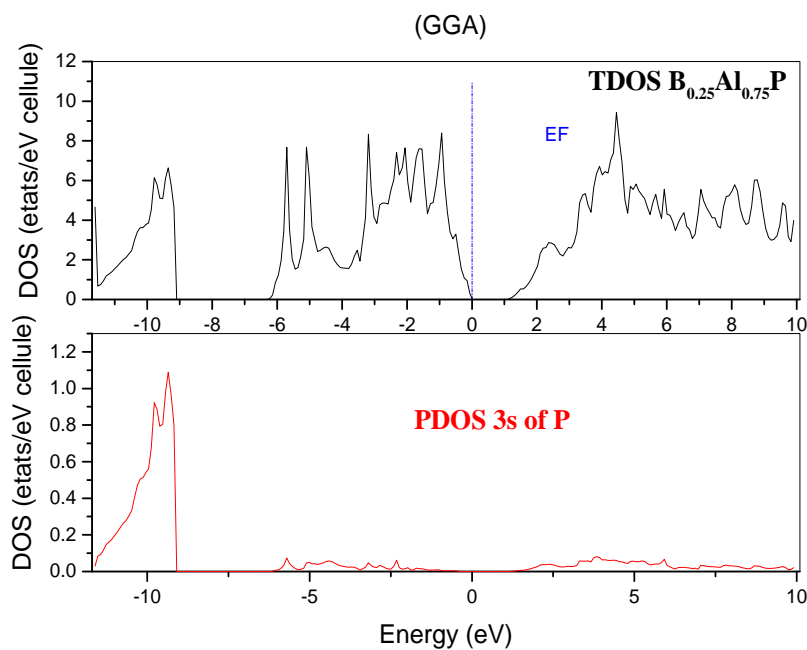


Figure III-13-d Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ et partielle de l'orbitale 3s de phosphore (PDOS).

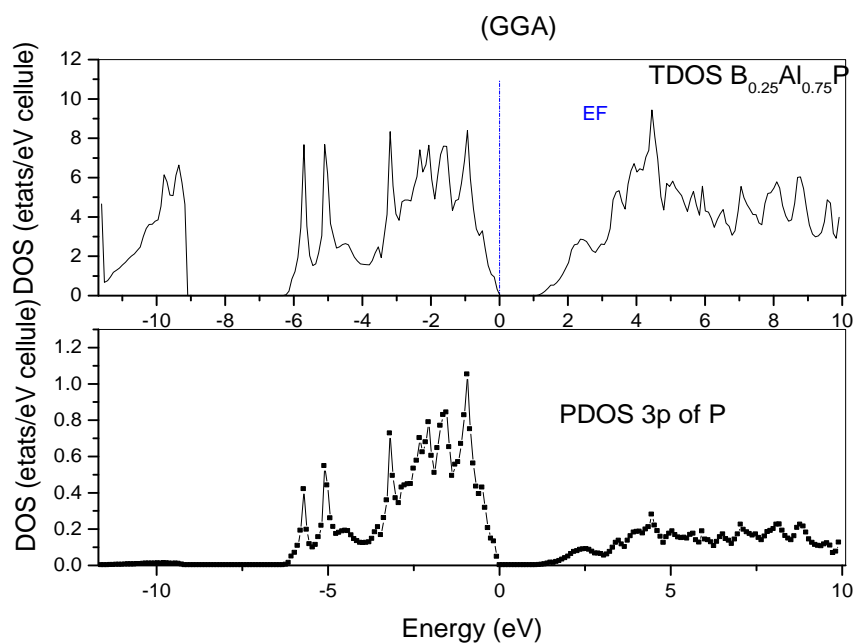


Figure III-13-e Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ et partielle de l'orbitale 3p de phosphore (PDOS).

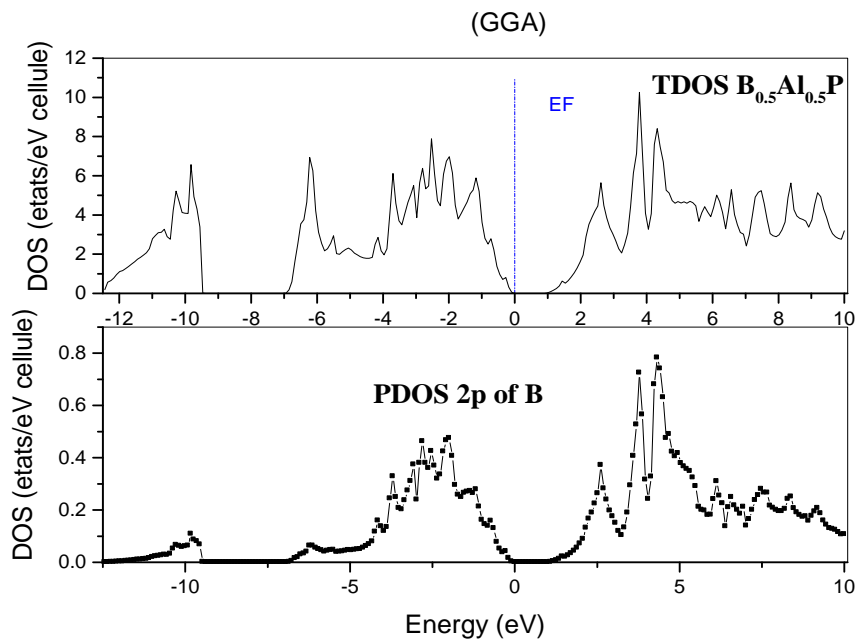


Figure III-14-a Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ et partielle de l'orbitale $2p$ de bore (PDOS).

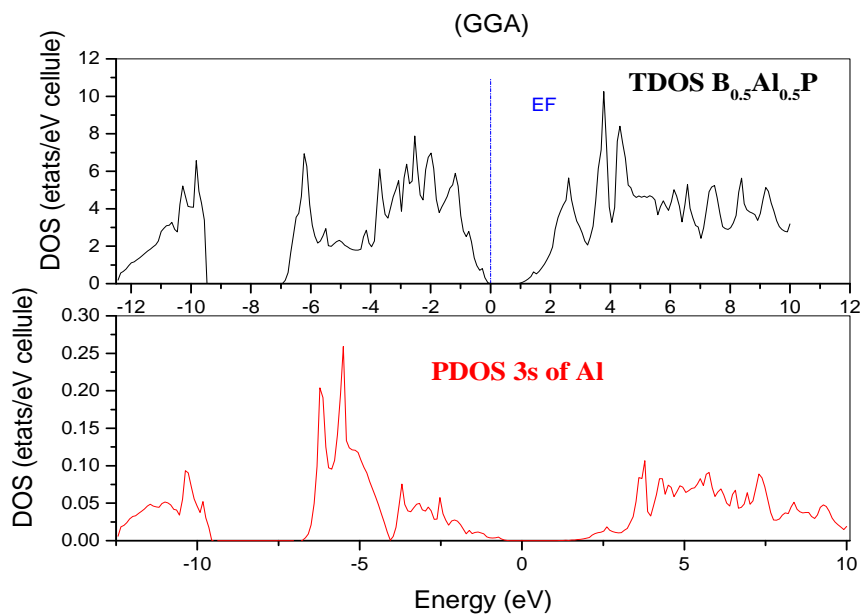


Figure III-14-b Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ et partielle de l'orbitale $3s$ de l'aluminium (PDOS).

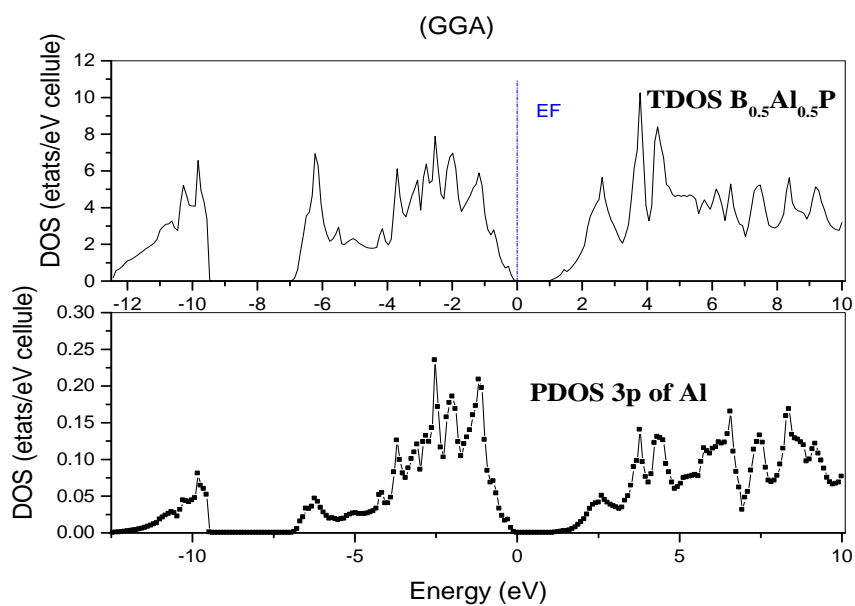


Figure III-14-c Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ et partielle de l'orbitale 3p de l'aluminium (PDOS).

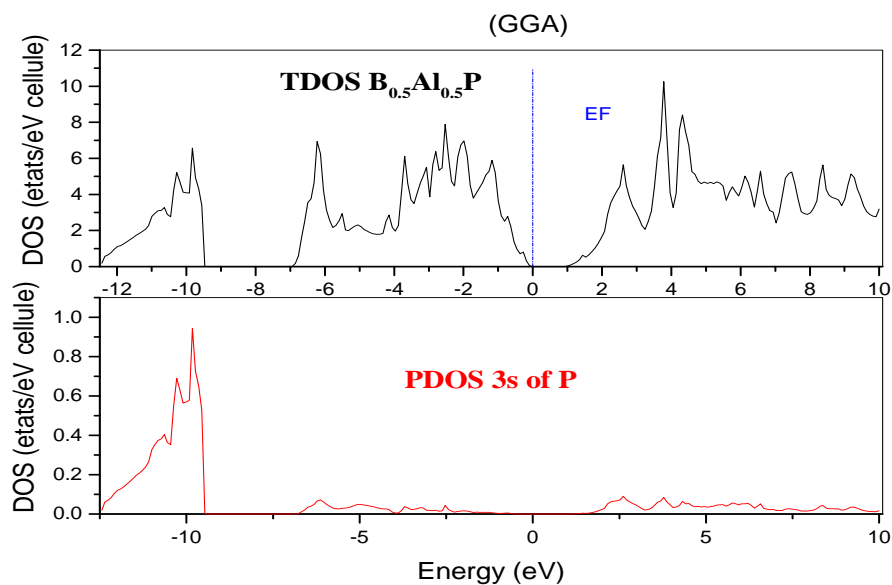


Figure III-14-d Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ et partielle de l'orbitale 3s de phosphore (PDOS).

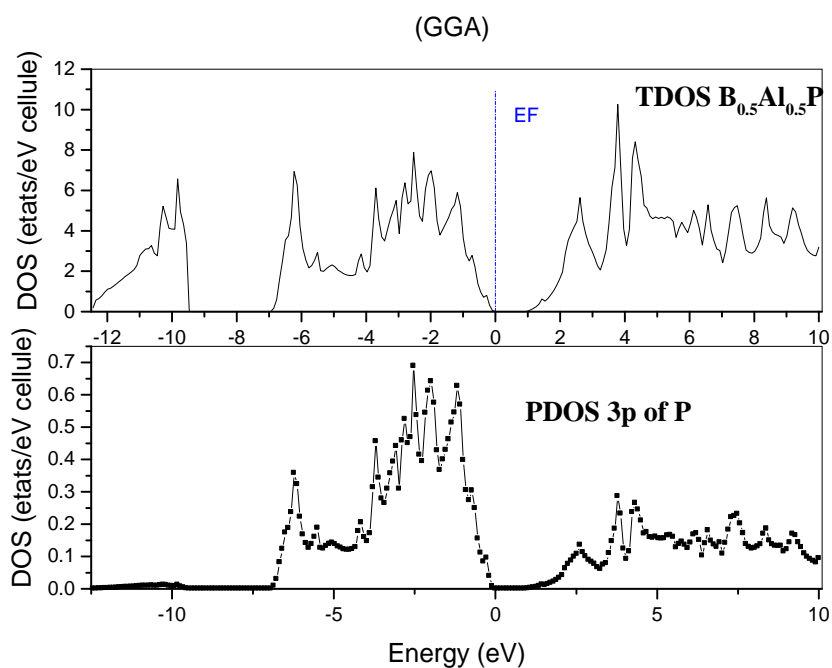


Figure III-14-e Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ et partielle de l'orbitale $3p$ de phosphore (PDOS).

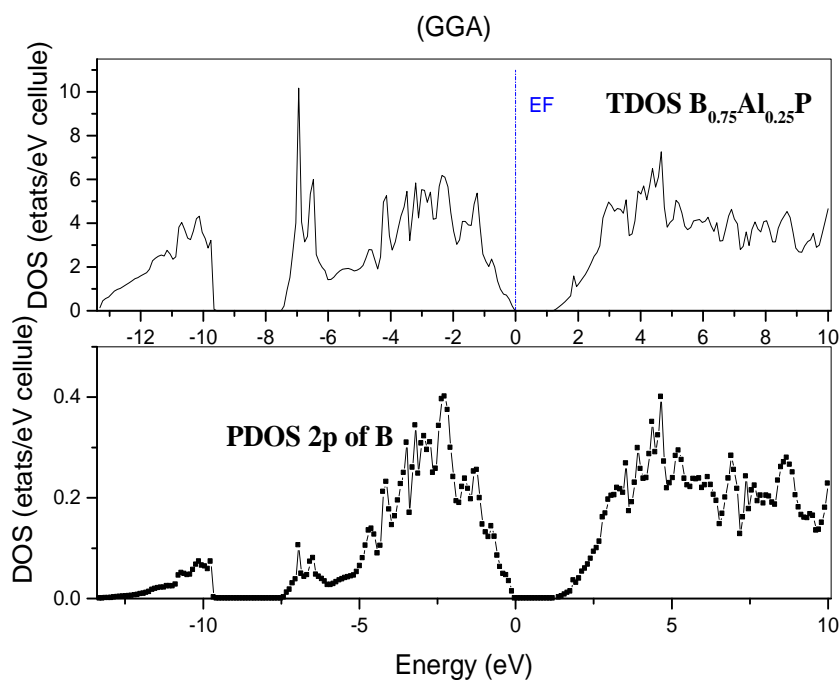


Figure III-15-a Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ et partielle de l'orbitale $2p$ de bore (PDOS).

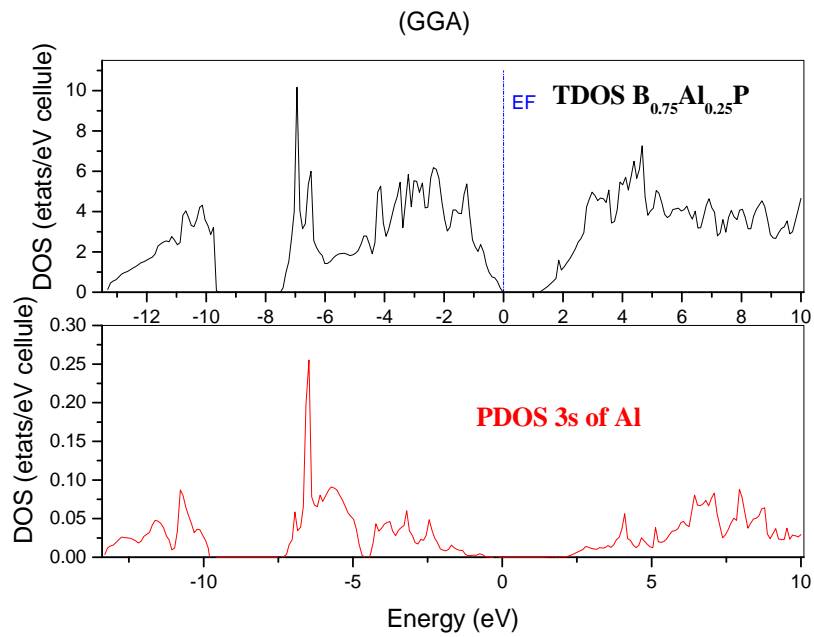


Figure III-15-b Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ et partielle de l'orbitale 3s de l'aluminium (PDOS).

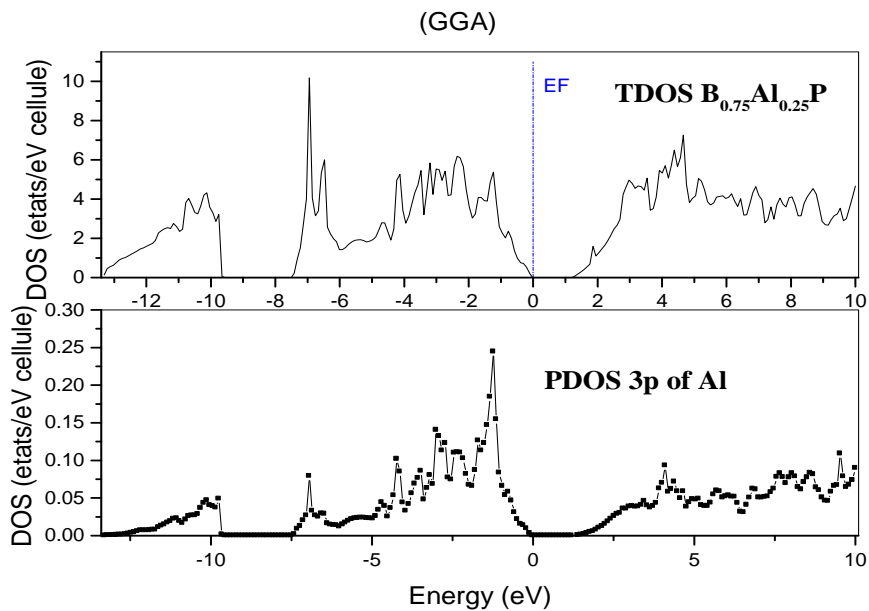


Figure III-15-c Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ et partielle de l'orbitale 3p de l'aluminium (PDOS).

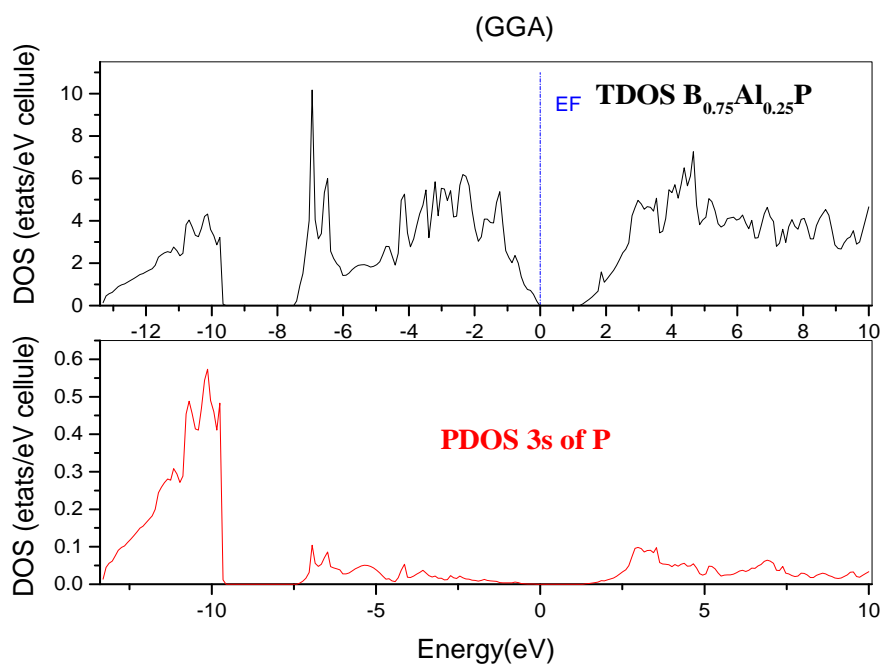


Figure III-15-d Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ et partielle de l'orbitale 3s de phosphore (PDOS).

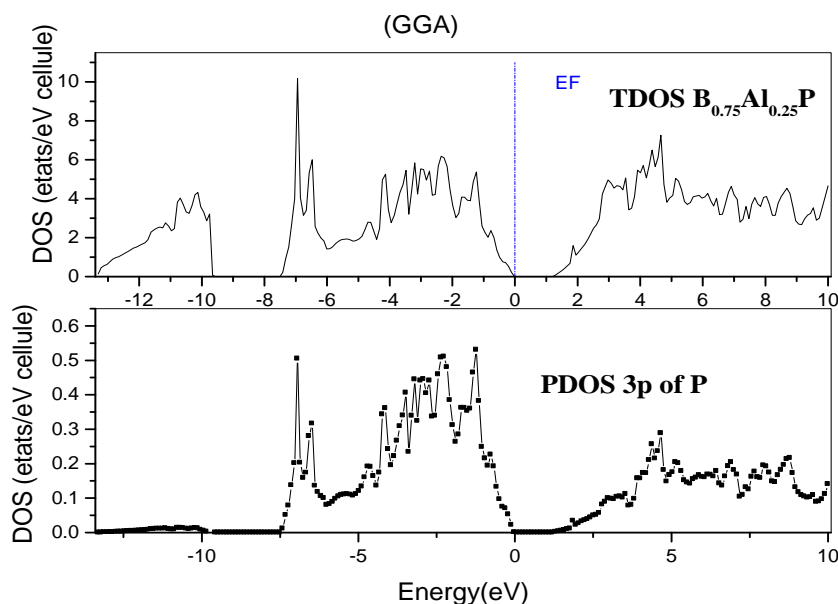


Figure III-15-e Densité d'état totale (TDOS) de l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ et partielle de l'orbitale 3p de phosphore (PDOS).

A partir de ces figures on peut distinguer deux parties de la bande de valence, la 1^{ère} partie entre -12eV et -9 eV est dominée par 3s de P et 3s de Al, puis la 2^{ème} partie entre -7eV et le niveau de fermi est dominée par 3p de P et 3p de Al.

Par contre la bande de conduction est dominée par 3p de Al et 3p de P et 2p de B. On remarque aussi que le comportement de la contribution pour l'alliage ternaire ou pour les composés binaires est presque le même.

III-6. Propriétés optiques

Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et la bande de conduction, les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts.

Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition.

III-6-1. Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique

Les **figures (III-16 a et b)** illustrent les variations de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires **AIP** et **BP** respectivement.

La partie imaginaire reflète l'absorption, les pics qui apparaissent dans les graphes donnant sa variation en fonction de l'énergie sont reliés à des transitions optiques. Les seuils d'absorption correspondent aux gaps optiques.

Les **figures (III-16 c, d et e)** illustrent les variations de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage **B_xAl_{1-x}P** de ces composés.

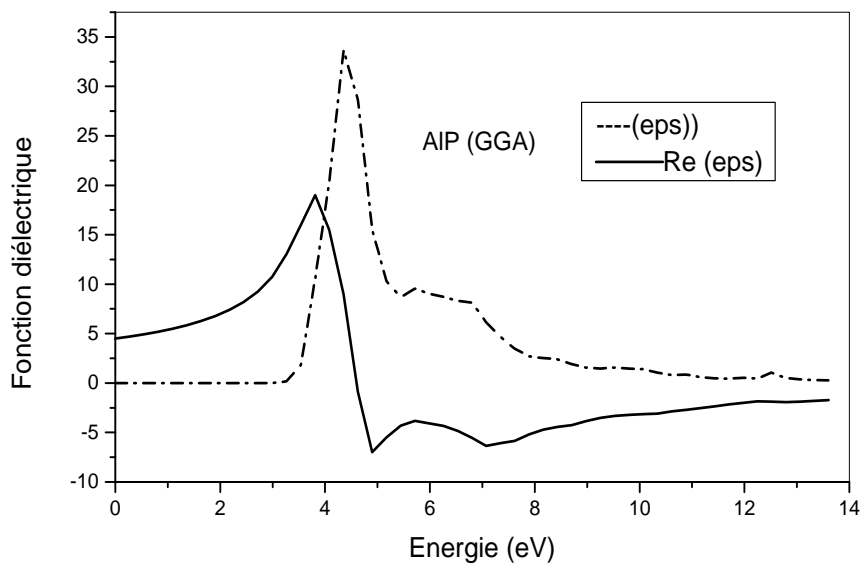


Figure III-16-a variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé **AIP** par l'approximation **GGA**.

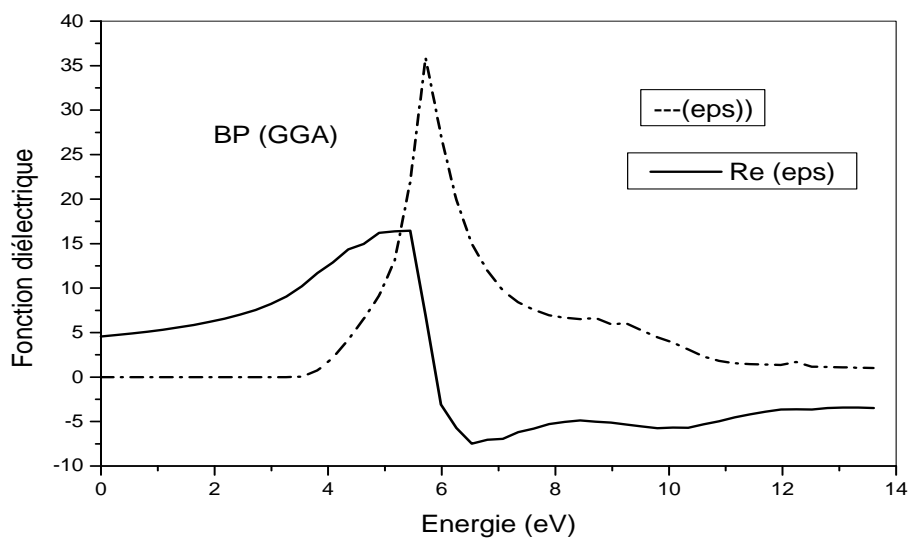


Figure III-16-b variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé **BP** par l'approximation **GGA**.

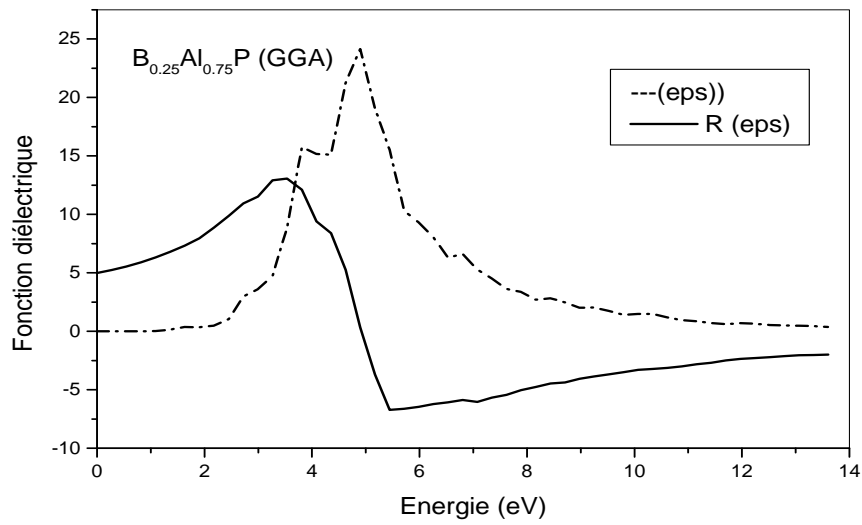


Figure III-16-c variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ par l'approximation GGA.

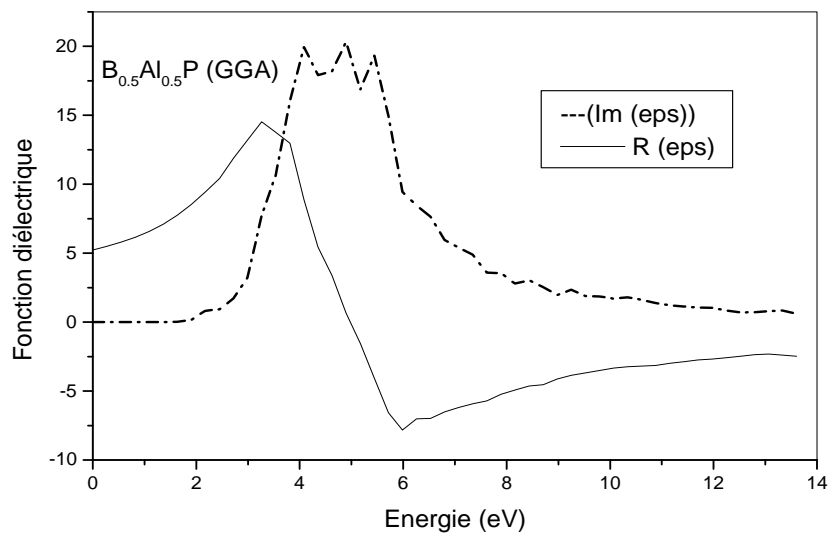


Figure III-16-d variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ par l'approximation GGA.

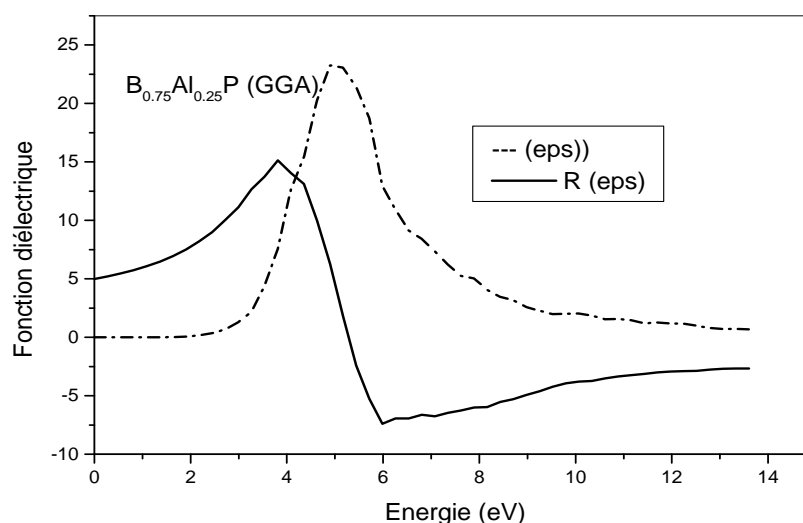


Figure III-16-e variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ par l'approximation GGA.

Les différentes transitions optiques décelées sont rassemblées dans le tableau suivant :

Composé et alliage	Pic LDA		Pic GGA		Transition
	ω (eV)	ϵ (fm ⁻¹)	W (eV)	ϵ (fm ⁻¹)	
AIP	$\omega = 3.81$	$\epsilon_r = 20.60$	$\omega = 3.81$	$\epsilon_r = 18.99$	Γ - Γ
	$\omega_A = 4.35$	$\epsilon_{im} = 35.69$	$\omega_A = 4.35$	$\epsilon_{im} = 33.67$	X-X
	$\omega_B = 5.98$	$\epsilon_{im} = 10.54$	$\omega_B = 5.71$	$\epsilon_{im} = 9.55$	K-K
BP	$\omega = 5.44$	$\epsilon_r = 17.60$	$\omega = 5.44$	$\epsilon_r = 16.46$	Γ - Γ
	$\omega_A = 5.98$	$\epsilon_{im} = 56.45$	$\omega_A = 5.71$	$\epsilon_{im} = 35.87$	X-X
$B_{0.25}Al_{0.75}P$	$\omega = 3.53$	$\epsilon_r = 13.46$	$\omega = 3.53$	$\epsilon_r = 13.07$	Γ - Γ
	$\omega_A = 3.80$	$\epsilon_{im} = 13.84$	$\omega_A = 3.80$	$\epsilon_{im} = 15.37$	X-X
	$\omega_B = 4.89$	$\epsilon_{im} = 26.08$	$\omega_B = 4.89$	$\epsilon_{im} = 24.17$	M-M
$B_{0.5}Al_{0.5}P$	$\omega = 3.26$	$\epsilon_r = 14.77$	$\omega = 3.26$	$\epsilon_r = 14.53$	Γ - Γ
	$\omega_A = 4.08$	$\epsilon_{im} = 19.51$	$\omega_A = 4.08$	$\epsilon_{im} = 19.95$	X-X
	$\omega_B = 4.89$	$\epsilon_{im} = 20.88$	$\omega_B = 4.89$	$\epsilon_{im} = 20.32$	R-R
$B_{0.75}Al_{0.25}P$	$\omega = 5.44$	$\epsilon_{im} = 20.21$	$\omega_C = 5.44$	$\epsilon_{im} = 19.33$	M-M
	$\omega = 4.35$	$\epsilon_r = 14.59$	$\omega = 3.81$	$\epsilon_r = 15.13$	Γ - Γ
	$\omega_A = 4.89$	$\epsilon_{im} = 27.36$	$\omega_A = 4.89$	$\epsilon_{im} = 23.26$	X-X

Tableau III-6 les différentes transitions optiques décelées dans non composés et ses alliages.

Nous remarquons qu'il y a trois pics principaux dans le spectre d'alliage $\mathbf{B}_{0.5}\mathbf{Al}_{0.5}\mathbf{P}$ mais on a deux principaux pics dans les alliages $\mathbf{B}_{0.25}\mathbf{Al}_{0.75}\mathbf{P}$ et $\mathbf{B}_{0.75}\mathbf{Al}_{0.25}\mathbf{P}$. Ensuite, $\varepsilon_1(\omega)$ devient négatif c'est-à-dire le passage à zéro de $\varepsilon_1(\omega)$ se situe aux valeurs énergétiques 4.35eV-5.98eV pour les composés binaires AIP et BP respectivement et 4.89eV pour ses trois alliages étudiés. A ces valeurs énergétiques, la dispersion est nulle et par conséquent l'absorption est importante.

Nous remarquons aussi que les valeurs de la fonction diélectrique aux pics par l'approximation GGA sont inférieures à celle de LDA. Mais le pic se situe aux mêmes valeurs énergétiques.

III-6-2. Indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est donné par :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{1/2}$$

Où : $\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle de la fonction diélectrique.

$\varepsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

Pour les faibles fréquences ($\omega=0$) la dernière relation devient :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$$

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie $n(\omega)$ est représentée à travers les figures (III-11-12) et (III-13-14) pour les composés binaires AIP et BP et ses alliages et pour les composés binaires AIA et BA et ses alliages respectivement.

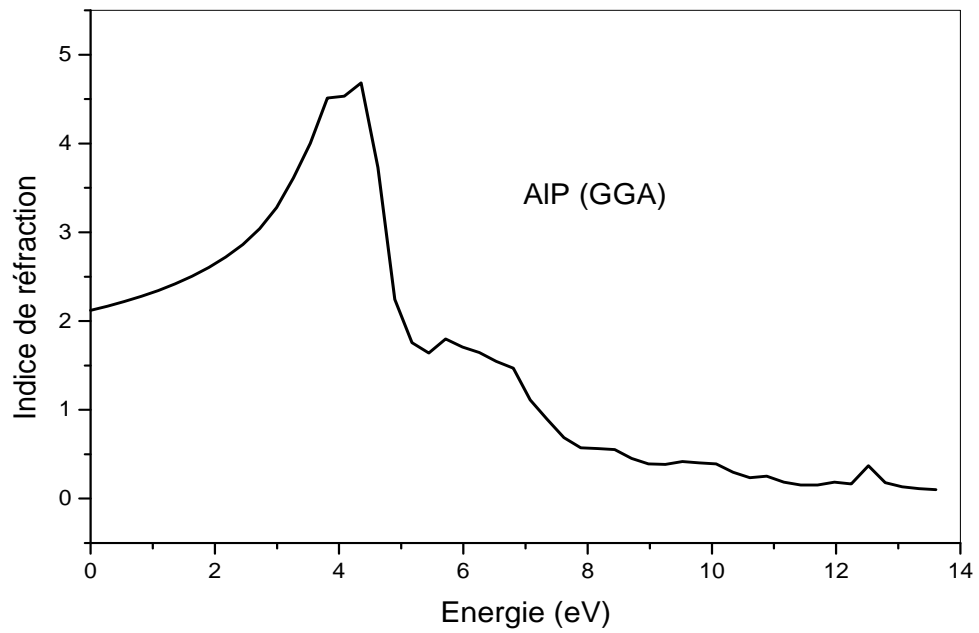


Figure III-17-a variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour Le composé **AIP** par l'approximation **GGA**.

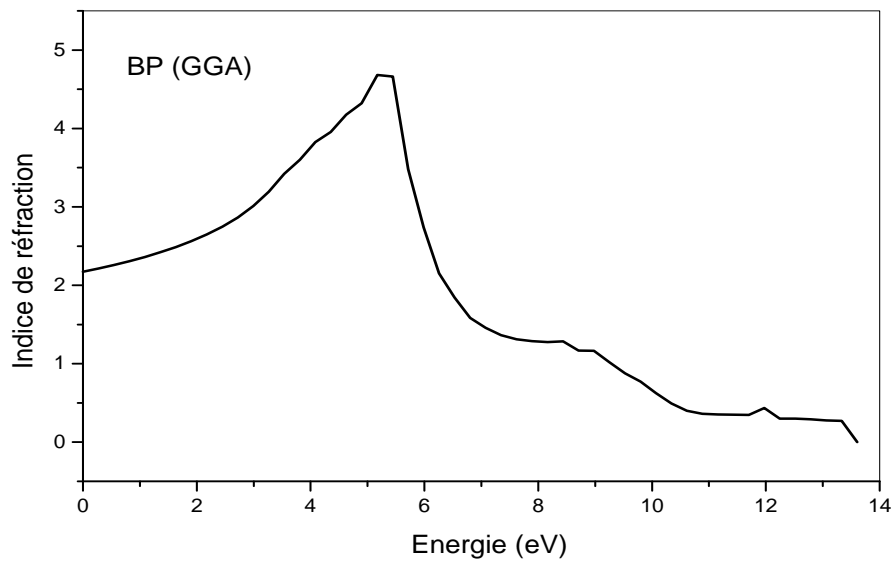


Figure III-17-b variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour Le composé **BP** par l'approximation **GGA**.

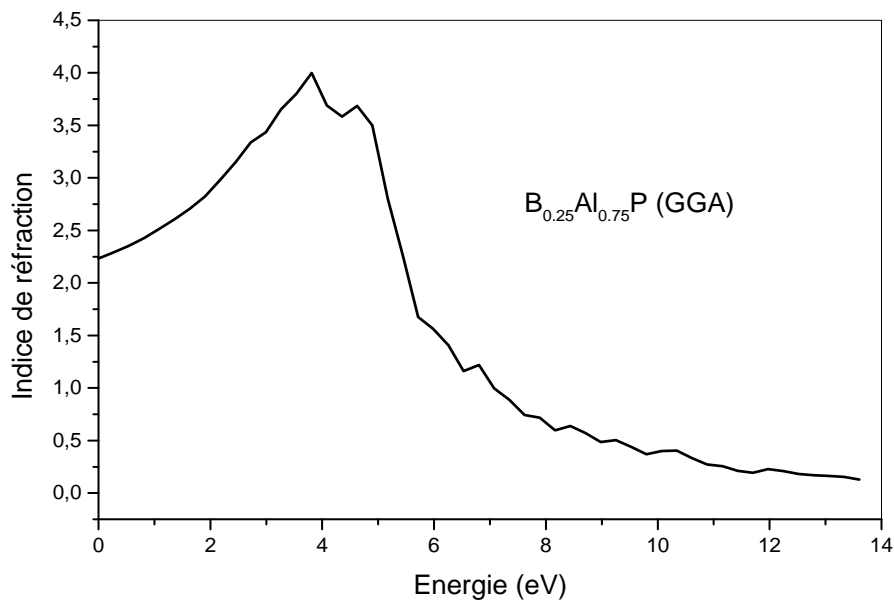


Figure III-17-c variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage $B_{0.25}Al_{0.75}P$ par l'approximation GGA.

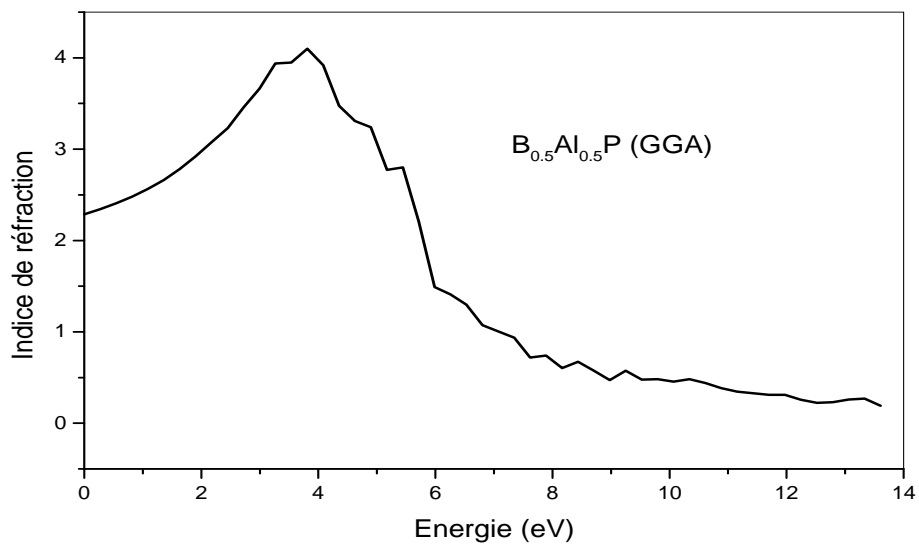


Figure III-17-d variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ par l'approximation GGA.

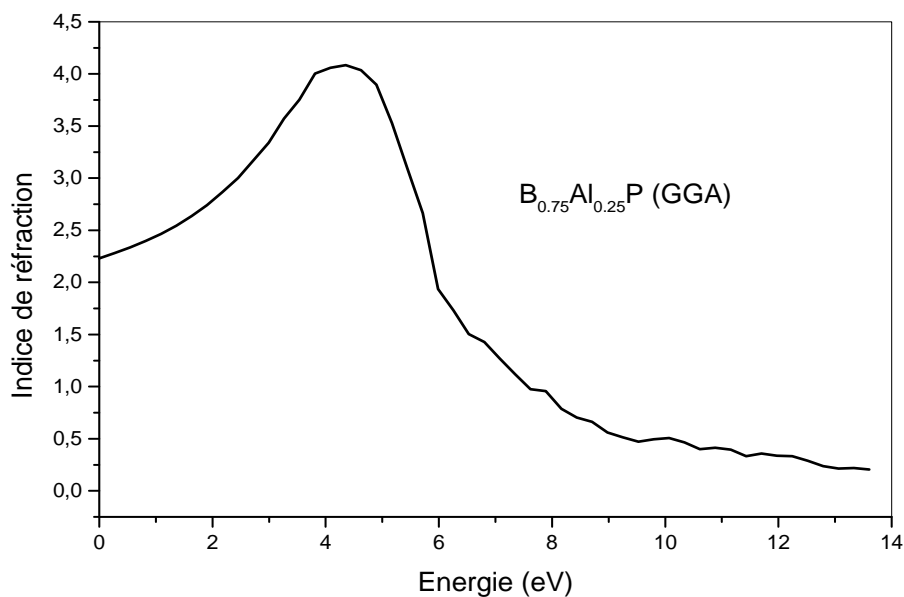


Figure III-17-e variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour l'alliage $B_{0.75}Al_{0.25}P$ par l'approximation GGA.

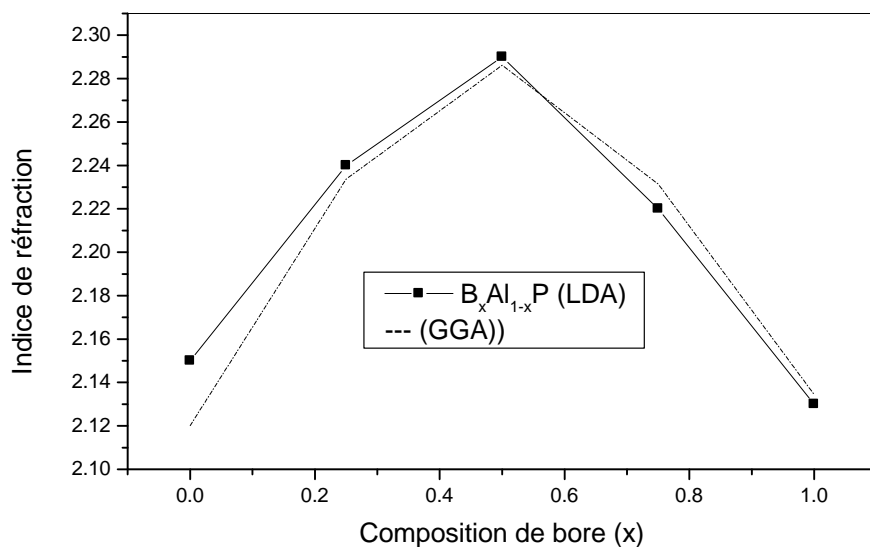


Figure III- 18 variation de l'indice de réfraction de l'alliage $B_xAl_{1-x}P$ en fonction de la concentration de bore X .

Nous remarquons que l'indice de réfraction augmente avec la croissance de la concentration de x (la croissance des atomes de Bore) jusqu'à $x=0.5$ puis il croît lorsque la concentration x augmente ($x \geq 0.5$).

III-7 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques peuvent être analysées par un modèle quasi-harmonique de Debye [19]. A partir de ce modèle on peut calculer des grandeurs thermodynamique à n'importe quelle température ou pression pour l'alliage $B_xAl_{1-x}P$.

Nous avons calculé le paramètre de réseau, le module de compressibilité, la capacité calorifique et le coefficient de dilatation thermique en fonction de température et en fonction de pression, avec la température T varie entre 0 K et 1000 K et la pression P varie entre 0 GPa et 15 GPa.

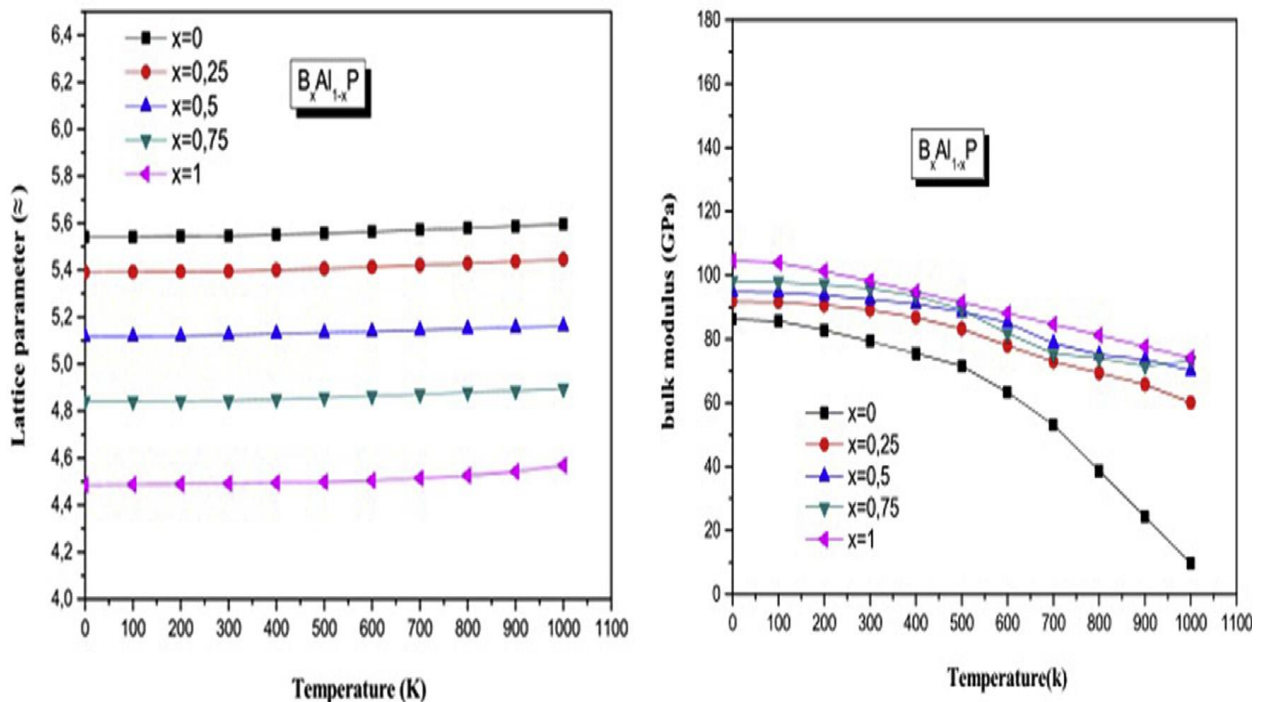


Figure III-19 Variation de paramètre de maille $a(A^0)$ et module de compressibilité $B(GPa)$ en fonction de température pour l'alliage $B_xAl_{1-x}P$.

A partir de la **figure III-19** on remarque que le paramètre de réseau est presque constant entre $T=0$ K et $T=600$ K, et il augmente légèrement après $T>700$ K. Par contre le module de compressibilité diminue rapidement avec l'augmentation de la température, c'est-à-dire la compressibilité augmente avec l'augmentation de la température.

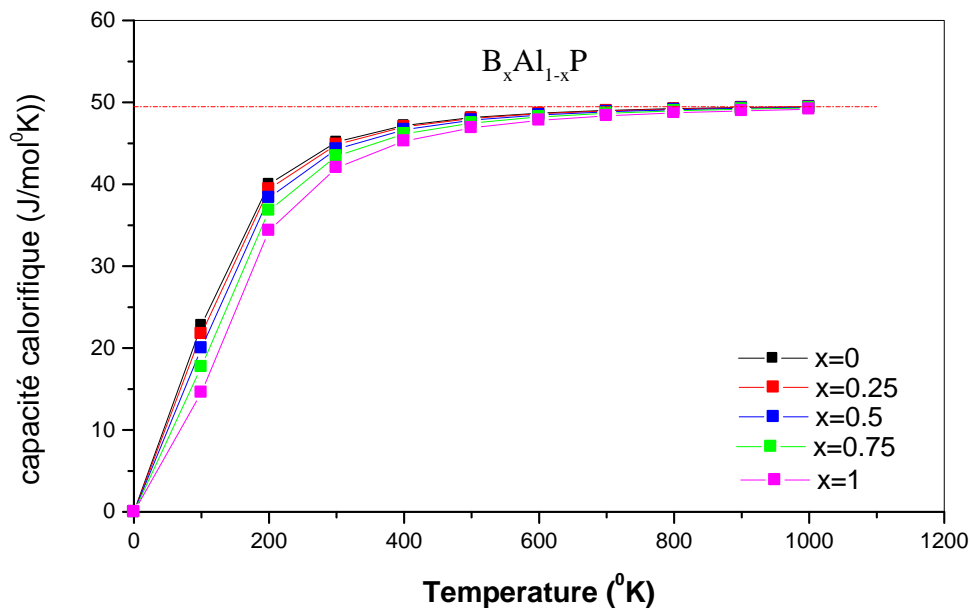


figure III-20 Variation de capacité calorifique en fonction de température pour l'alliage $B_xAl_{1-x}P$.

La capacité calorifique donne des informations très importantes sur les propriétés de vibration de l'alliage $B_xAl_{1-x}P$ qui sont nécessaire pour plusieurs applications.

Selon la **figure III-20**, on remarque qu'il y a une similarité de la capacité calorifique entre les alliages qu'elle que soit la concentration de bore avec la forme exponentielle de la variation. A des températures élevées $T > 700$ K, la capacité calorifique tend à la limite Dulong-Petit [23] qui est commune à tout les solides à haut température.

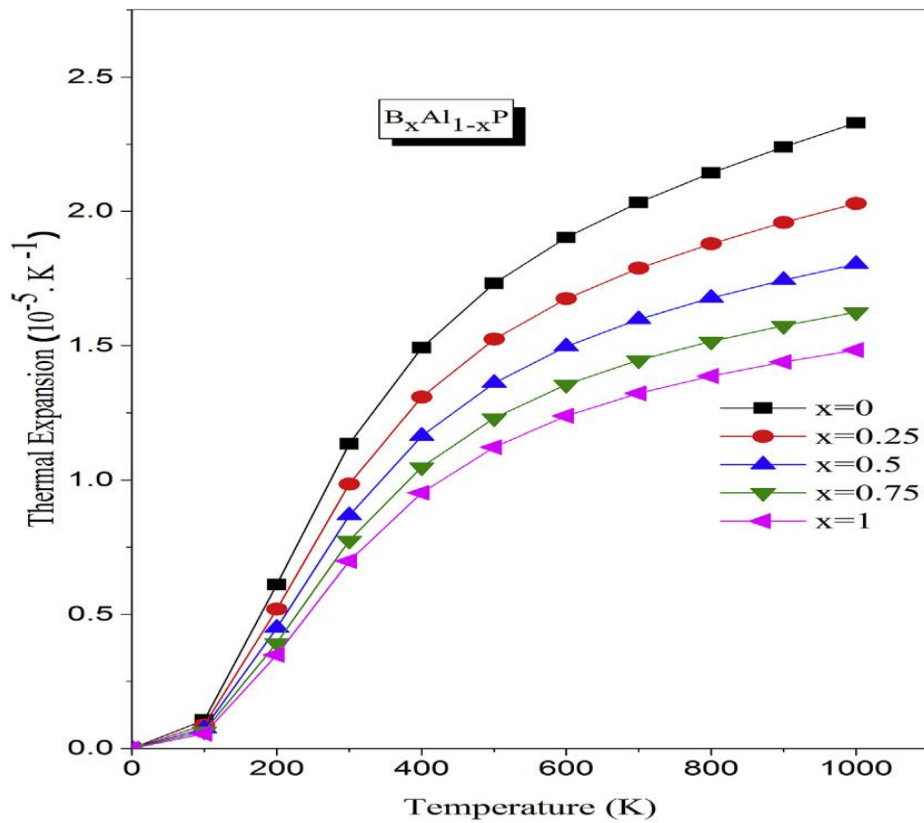


figure III-21 Variation de coefficient de dilatation thermique α en fonction de température pour l'alliage $B_xAl_{1-x}P$.

La dilatation thermique est l'expansion à pression constante du volume d'un corps occasionné par son réchauffement, généralement imperceptible.

Les solides se dilatent au chauffage et se contractent de façon inverse au cours de leur refroidissement

La **figure III-21** montre la variation de coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température.

A partir de la **figure III-21** on remarque qu'à des températures basses, les coefficients de dilatation thermique de l'alliage ternaire augmentent fortement avec l'augmentation de la température comme une fonction T^3 [24] jusqu'à **500 K**, puis à des températures élevées ($T > 500 K$), se rapproche progressivement de plus en plus avec une température linéaire et la propension de l'accroissement devient très modéré, ce qui signifie que la dépendance de α à la température est très faible à haute température.

A la température ambiante les coefficients de dilatation thermique de **BP**, **$B_{0.25}Al_{0.75}P$** , **$B_{0.5}Al_{0.5}P$** , **$B_{0.75}Al_{0.25}P$** , **AlP** sont **$0,697 \cdot 10^{-5} K^{-1}$** , **$0,769 \cdot 10^{-5} K^{-1}$** , **$0,869 \cdot 10^{-5} K^{-1}$** , **$0,986 \cdot 10^{-5} K^{-1}$** , **$1,130 \cdot 10^{-5} K^{-1}$** respectivement.

III-8 Propriétés piézoélectriques

Dans cette partie nous regroupons des généralités sur la piézoélectricité

III-8-1. Piézoélectricité

Le phénomène de la piézoélectricité a été découvert et quantifié en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie [25] dans le sel de la rochelle, la blende (ZnS) et le quartz. En 1881, W.Hankel suggère le terme de piézoélectricité. Le préfixe piézo vient du verbe grec qui signifie "presser" ou "serrer".

La piézoélectricité peut être définie comme étant la propriété qu'ont certains corps à se charger en surface lorsqu'on leur applique une contrainte, c'est l'effet piézoélectrique direct. La réciproque ou effet piézoélectrique inverse existe également : le même corps se déforme sous l'application d'un champ électrique (**figure III.22**). Ces propriétés sont anisotropes et impaires (une inversion du sens du champ électrique entraîne l'inversion du sens de la déformation piézoélectrique).

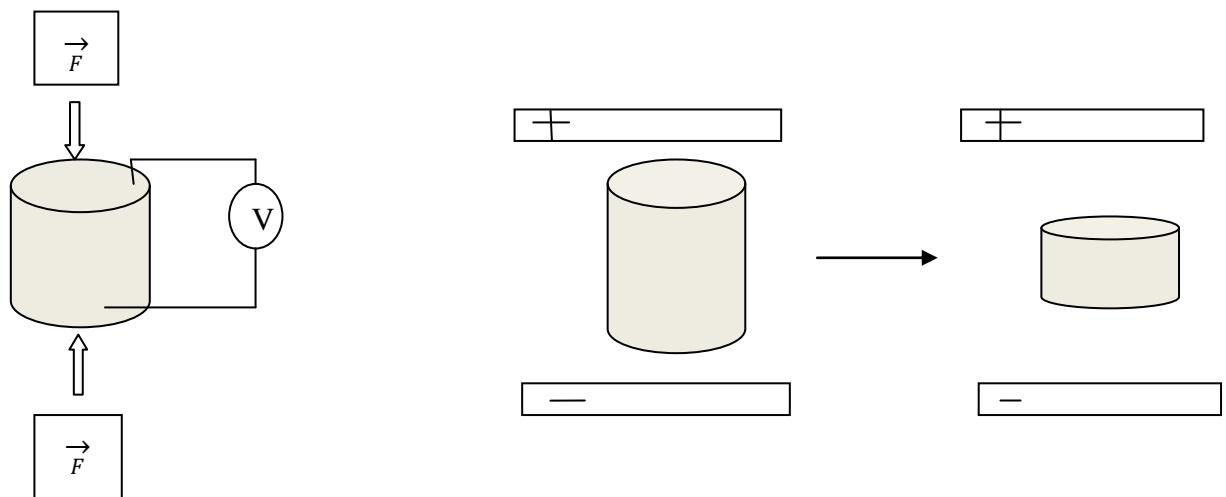


Fig. III.22 (a) *L'effet piézoélectrique direct*

(b) *L'effet piézoélectrique inverse*

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (**fig. III.23**) [26] :

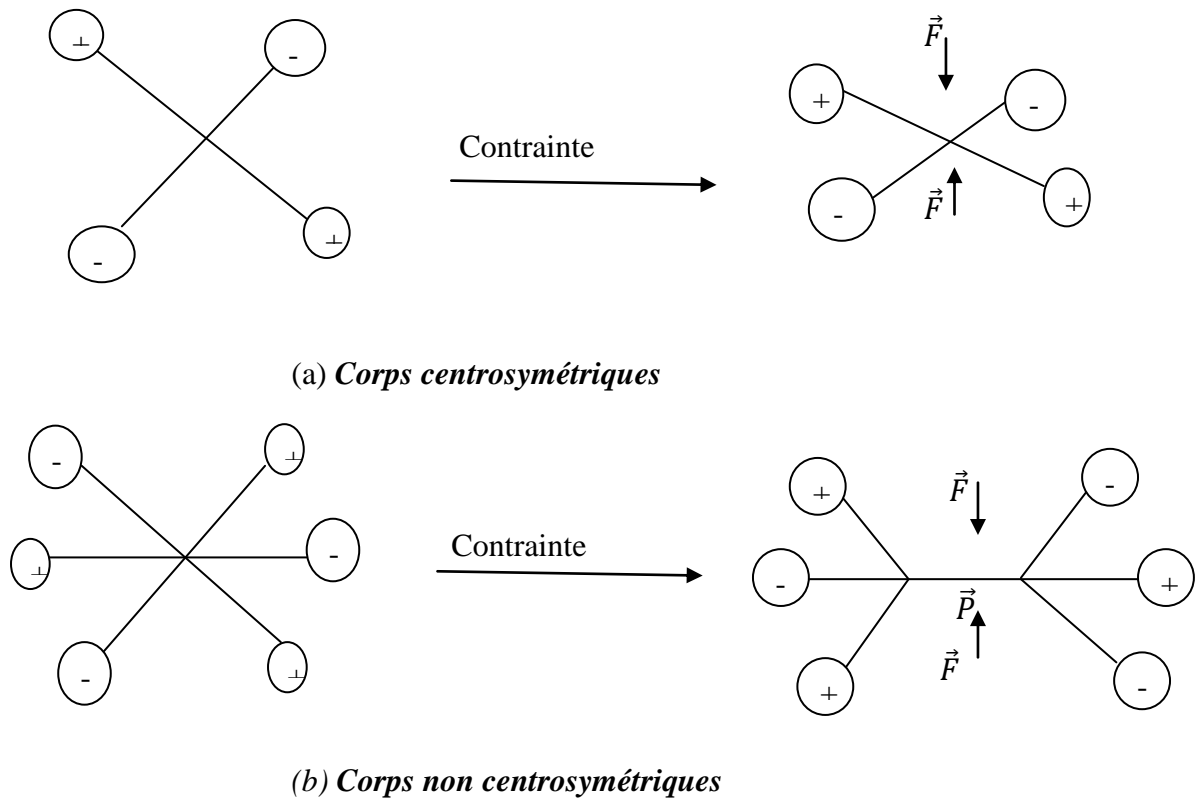


Fig. III.23. Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité

I-2. Les matériaux piézoélectriques :

L'effet piézoélectrique dans un cristal résulte essentiellement de l'existence de dipôles électriques internes. Ces dipôles sont créés par la séparation à l'échelle de la maille du centre de gravité des charges positives de celui des charges négatives sous l'effet d'une contrainte externe. Parmi les 32 classes cristallines existantes, 20 présentent l'effet piézoélectrique. Elles sont toutes dépourvues de centre de symétrie. Dix des vingt classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation électrique spontanée – ou moment dipolaire permanent – en l'absence de contrainte ou champ extérieur: elles sont dites polaires. Les cristaux appartenant à ces 10 classes sont appelés pyroélectriques en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température.

Parmi les différents types de matériaux piézoélectriques, on peut distinguer :

- Les céramiques : ce sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires possédant une structure pérovskite déformée. Les premiers matériaux piézoélectriques de synthèse à base de titanate de baryum sont apparus après 1945. Les titano-zirconates de plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954 et se sont répandus très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés.

- Les cristaux : nous citerons seulement le quartz et certains cristaux à base de bismuth et de lithium (comme le niobate de lithium et le tantale de lithium) découverts en 1949. Ces matériaux sont très stables mais ont de faibles coefficients piézoélectriques. Il est actuellement possible de fabriquer de nombreux monocristaux de même composition que les céramiques citées précédemment mais les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses.

- Les polymères : découverts en 1969, les films polymères semi-cristallins de type polyfluorure de vinyle PVDF présentent des propriétés piézoélectriques lorsqu'ils sont étirés sous un champ électrique. Les premières applications comme filtres à ondes de surface sont apparues au début des années 80.

- Les composites : ce sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines.

Les applications des matériaux piézoélectriques sont très diverses du fait de l'existence des effets direct et indirect. On peut distinguer 4 grands groupes d'applications des céramiques piézoélectriques [27] :

- Générateurs de puissance : utilisation de l'effet direct à partir de contraintes mécaniques.

- Actionneur : utilisation de l'effet indirect, de légers mouvements sont provoqués sous l'application d'un champ.

- Génération de vibrations acoustiques et ultrasoniques : utilisation de l'effet indirect, l'application d'un champ alternatif permet d'engendrer des vibrations.

- Contrôle de fréquence : l'utilisation du phénomène de basse impédance à la fréquence de résonance du matériau permet la sélection de bandes de fréquence.

Le tableau **III.7** rassemble pour chaque domaine les applications les plus courantes [27].

Générateurs (application du millivolt au kilovolt)	Moteurs (application du microvolt au millivolt)
Hydrophone. Microphone. Accéléromètre. Allumage de gaz. Capteur de choc (air bag). Bouton poussoir.	Haut parleur. Buzzer. Imprimante à jet d'encre. Micro positionnement (actionneur). Moteurs ultrasonores Autofocus. Pompe. Nébulisateur. Transducteur sonar.
Moteur/générateur (effet combiné)	Application en résonance (kHz ou MHz)
Transducteur ultrason pour l'application médicale (échographie). Détecteur de présence. Transformateur piézoélectrique. Mesures de distances et de débits.	Nettoyage ultrasons. Filtres fréquentiels (SAWs). Ligne à retard.

Tableau III.7 Applications des matériaux piézoélectriques.

III-8-2. Tenseur piézo-électrique [28]

La piézo-électricité est représentée par un tenseur de rang trois, e_{ijk} qui relie déformations ε et polarisation P dans un cristal :

$$P_i = e_{ijk} \varepsilon_{jk} \quad (\text{III-5})$$

(on utilise la convention usuelle de sommation sur les indices répétés).

Le même tenseur intervient dans l'effet piézo-électrique inverse pour relier le champ électrique appliqué F aux contraintes σ subies par le cristal :

$$\sigma_{jk} = e_{ijk} F_i \quad (\text{III-6})$$

Pour l'effet piézo-électrique direct, qui est celui qui nous intéresse dans les puits quantiques contraints, en utilisant les notations matricielles, on a la relation:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{III-7})$$

$$\text{Avec} \quad \begin{cases} \varepsilon_1 = \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_2 = \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_3 = \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_4 = \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_5 = \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_6 = \varepsilon_{xy} \end{cases} \quad (\text{III-8})$$

Les propriétés de symétrie du cristal jouent un rôle important dans la détermination des 18 composants de la représentation matricielle du tenseur. Pour tous les cristaux possédant un centre d'inversion $\vec{P} = -\vec{P} = \vec{0}$ et tous les e_{ij} sont nuls. Pour les autres classes de symétrie une partie des e_{ij} sont nuls. Les différentes symétries possibles sont traitées de manière exhaustive dans la référence [28]. Pour les cristaux cubiques blende de zinc, $e_{14} = e_{25} = e_{36}$ et tous les autres termes sont nuls.

III-8-3. Piézo-électricité dans les cristaux de structure blende de zinc Les modèles ioniques.

III-8-3-1. Le modèle le plus simple

Rappelons tout d'abord qu'un matériau A-B de structure blende de zinc est un cristal à réseau cubique à faces centrées avec un atome A en (0, 0, 0) et un atome B en (1/4, 1/4, 1/4). Un motif élémentaire de ce réseau est un site tétraédrique avec au centre du tétraèdre un atome A

et à chacun des sommets un atome B (chaque atome B participe à parts égales à quatre motifs voisins)

III-8-3-2. Résultats théoriques sur e_{14}

Le **tableau III.8** rassemble quelle que références pour les composés binaires [29-30].

composé	Coefficient piézoélectrique e_{14}	composé	Coefficient piézoélectrique e_{14}
AlP	0.11	AlAs	-0.03
GaP	-0.18	GaAs	-0.35
InP	0.12	AlSb	-0.13

Tableau III.8 Résultats théoriques des constantes piézoélectriques e_{14} .

Références

- [1] K. Iga, S. Kinoshita, Process Technology for Semiconductor Lasers, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [2] M. Quillec, Materials for Optoelectronics, Kluwer Academic Publ., Boston, 1996.
- [3] T. Ohnuma, M. Nagano, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L972.
- [4] WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/.
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30, 5390 (1944).
- [6] Semi-conductor, intrinsic properties of group IV elements and III-V, II-VI compounds, in: K.-H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), Landolt-Bornstien New Series Group III, vol. 22, Pt Springer, Berlin, 1982
- [7] B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll, Phys. Rev. B Condens. Matter 54 (1996) 2556
- [8] S. Lakel, F. Okbi, H. Meradji, Optik 127 (2016) 3755
- [9] W. Wetzling J. Windscheif, Solid State Commun. 50 (1948) 33
- [10] Muhammad Nasir Rasul, Asifa Anam, M. Atif Sattar, Alina Manzoor, Altaf Hussain, Chin. J. Phys. 56 (2018) 2659 –2672.
- [11] D.M. Hoat, J.F. Rivas Silva, A. Mendez Blas, Phys. Lett. 382 (2018) 1942-1949.
- [12] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, Phys. Rev. B 41 (1990) 10311.
- [13] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak, M. Rabah, Phys. Status Solidi B 246 (2009) 1580–1586.
- [14] H. Rached, D. Rached, S. Benalia, A.H. Reshak, M. Rabah, R. Khenata, S. Bin Omran, Mater. Chem. Phys. 143 (2013) 93-108.
- [15] Se Landolt-Börstein, iconductors, Physics of Group IV Elements Qnd III-V Compounds, III/17 a, Springer-verlag, Berlin, 1992
- [16] S.Q. Wang, H.Q. Ye, J. Phys. Condens. Matter 14 (2002) 9579
- [17] D.M. Hoat, J.F. Rivas Silva, A. Mendez Blas, Phys. Lett. 382 (2018) 1942-1949.
- [18] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823.
- [19] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [20] M. Boucharef, S. Benalia, D. Rached, M. Merabet, L. Djoudi, B. Abidri, N. Benkhetou, Superlattice. Microst. 75 (2014) 818.
- [21] M. Caid, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, S. Bin Omrn, D. Vashney, B. Abidri, N. Benkhetou, A. Chahed, O. Benhellel, Mater. Sci.-Poland 34 (2016) 115.

- [22] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Certier, J. Phys. Condens. Matter 12 (2000) 5655.
- [23] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendas, A. Costales. "Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF₂" J. Phys. Chem., 102:1595, 1998.
- [24] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 789
- [25] P. Curie, J. Curie. Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. C.R. Acad. Sci, Paris, Tome 91, p.294, (1880).
- [26] Stéphanie DEVEMY. Synthèse de céramiques PZT à microstructure contrôlée. Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, 2008.
- [27] G.H. HAERTLING. Ferroelectric ceramics: history and technology. J. Am. Ceram. Soc. Vol.82N°4, pp.797-818, (1999).
- [28] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals (Oxford Uni. Press, Oxford, England, 1957).
- [29] S. de Gironcoli, S. Baroni, and R. Resta, Phys. Rev. Lett. 62, 2853 (1989).
- [87] A.E. Merad, M.B. Kanoun, H. Aourag, J. Cibert and G. Merad, Superlattices and Microstructures 32, 25 (2002).

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude *ab-initio* sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés semi-conducteurs binaires **AIP**, **BP**, et leurs alliages ternaires $B_xAl_{1-x}P$ par la méthode linéaire FP-LMTO: (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), en utilisant deux approximations, l'approximation de la densité locale (**LDA**), et des gradients généralisés (**GGA**).

L'investigation des propriétés structurales des composés binaires AIP et BP a montré une bonne concordance de nos résultats avec ceux de l'expérimental et ceux des autres méthodes théoriques. Cependant pour les alliages ternaires, nos résultats sont prédictifs et peuvent servir comme référence pour de futurs travaux. Concernent le paramètre de maille et le module de compressibilité sont corrélés de façon inverse avec la croissance de bore **B**. l'étude des propriétés élastique a confirmé la stabilité mécanique de l'alliage ternaire $B_xAl_{1-x}P$ pour les différentes concentrations de bore.

La structure de bande des composés binaires **AIP**, **BP** montre que ces matériaux ont un gap indirect $\Gamma \rightarrow X$. Par contre la structure de bande de l'alliage ternaire $B_x Al_{1-x} P$ ($x \neq 0$) présente un gap directe $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ce qui permet d'utiliser ce type de nouveau matériau en optoélectronique. L'investigation de la variation du gap énergétique en fonction de la concentration a montré celui-ci varie non linéairement ce qui est traduit par un facteur de désordre "bowing", et $B_{0.5}Al_{0.5}P$ a une énergie de gap minimale.

La densité d'état a indiqué la contribution des orbitales de chaque élément avec sa concentration dans la bande de valence ainsi que dans la bande de conduction.

La partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique a été analysée pour identifier les transitions optiques responsables de l'apparition des différentes structures. L'indice de réfraction a été également étudié et analysé, et nous avons remarqué que l'alliage $B_{0.5}Al_{0.5}P$ a une valeur maximale de l'indice de réfraction.

Finalement, les propriétés thermodynamiques de l'alliage ternaire $B_xAl_{1-x}P$ ont été étudiées par le programme GIBBS2 basé sur le modèle de quasi-harmonique de Debye. La dépendance du volume de la cellule primitive **V**, le module de compressibilité **B**, la capacité calorifique C_v et le coefficient de dilatation α ont été obtenus avec succès. Nous avons remarqué qu'à haut température, la capacité calorifique tend à la limite Dulong-Petit. Le paramètre de maille est presque constant avec l'augmentation de la température, par contre la compressibilité augmente avec l'augmentation de la température. Le coefficient de dilatation

α augmente fortement avec l'augmentation de la température à des températures basses, puis il augmente de façon linéaire à des températures élevées.

Cette étude est prédictive en raison de l'absence de données expérimentales concernant ces alliages.

ملخص

لقد قمنا في هذا العمل بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية و الحرارية للخليط $B_xAl_{1-x}P$ الأكثر استقرارا في الشبكة البلورية zinc-blende باستخدام الطريقة الخطية (FP-LMTO) التي تعتمد على نظرية كثافة الدالة (DFT). لحساب كمونات التبادل و الارتباط استعملنا مقاربتين، مقارنة الكثافة المحلية (LDA) و مقارنة التدرجات المعممة (GGA). أهم خصائص الخليط $B_xAl_{1-x}P$ حسبت بالمقاربتين المذكورتين و تم مقارنتها مع النتائج التجريبية و النظرية الموجودة. بيان الشريط الطاقوي تم رسمه و شرحه بالتفصيل. الثوابت البصرية المحصورة في دالة العازل الكهربائي $\epsilon(w)$ و قرينة الإنكسار $n(w)$ قد تم حسابها و توصلنا إلى أن هذا الخليط مفيد جدا للإستعمال في المجال الكهروضوئي. بالإضافة إلى ذلك تم حساب و تحليل الخصائص الحرارية باستعمال نموذج Debye.

Abstract

The structural, optoelectronic and thermodynamic properties of the ternary alloys $B_xAl_{1-x}P$ are investigated using the Full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method within density functional theory (DFT) in the zinc-blende structure. The exchange and correlation potentials are treated by the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximations (GGA). The ground state properties of $B_xAl_{1-x}P$ are determined and compared with the available data. The electronic structure have been investigated and discussed in details. The optical constants, including the dielectric function $\epsilon(w)$ and the refractive index $n(w)$ are calculated and we found that our compounds are potential usefulness in optoelectronic applications. Furthermore, we have analyzed the thermodynamic properties by the quasi-harmonic model.

Résumé

Nous avons calculé les propriétés structurales, optoélectroniques et thermodynamiques de l'alliage ternaire $B_xAl_{1-x}P$ qui est plus stable dans la structure zinc-blende par la méthode Full-potential linéaire muffin-tin orbital (FP-LMTO) basée sur la théorie de la fonction de densité (DFT). Les potentielles d'échange et de corrélation ont été calculés par deux approximations, l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradients généralisés (GGA). Les principales propriétés de l'alliage ternaire $B_xAl_{1-x}P$ ont été calculées et comparées avec les résultats expérimentaux et théoriques. La structure électronique est étudiée et discutée. Les constantes optiques telles que la fonction diélectrique $\epsilon(w)$ et l'indice de réfraction $n(w)$ ont été calculées, et nous

avons remarqué que ces alliages sont très intéressants dans le domaine optoélectronique. En outre, pour les propriétés thermodynamiques, nous avons utilisé le modèle quasi-harmonique de Debye.