

N° d'ordre : .....

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
DE SIDI BEL ABBES

FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par :* BENABDELLAH Ghlamallah

*Spécialité :* Sciences Physique

*Option :* Science Des Matériaux

*Intitulée*

**Investigation des propriétés optoélectroniques et  
structurales de l'alliage ternaire  $B_xAl_{1-x}As$ .**

*Soutenue le...* 12 /12/2018

*Devant le jury composé de :*

*Président :* Mr BENHELAL Omar Pr. U.D.L Sidi Bel-Abbés

*Examineurs :* Mr RACHED Habib M.C.(A) U. de Chlef  
Mr MANSOUR Omar M.C. (A) U. de Djelfa

*Directeur de thèse :* Mme BENKABOU Khadidja Pr. U.D.L Sidi Bel-Abbés

*Année universitaire* 2018/2019

N° d'ordre : .....

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
DE SIDI BEL ABBES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par :* Mr BENABDELLAH Ghlamallah

*Spécialité :* Sciences Physique

*Option :* Science Des Matériaux

*Intitulée*

**Investigation des propriétés optoélectroniques et structurales de l'alliage ternaire  $B_xAl_{1-x}As$ .**

*Soutenue le 12/ 12 /2018*

*Devant le jury composé de :*

*Président :* Mr BENHELAL Omar Pr. U.D.L Sidi Bel-Abbés

*Examineurs :* Mr RACHED Habib M.C.(A) U. de Chlef  
Mr MANSOUR Omar M.C. (A) U. de Djelfa

*Directeur de thèse :* Mme BENKABOU Khadidja Pr. U.D.L Sidi Bel-Abbés

*Année universitaire 2018/2019*





## *Remerciements*

Je tiens tout particulièrement à remercier  
Mme **BENKABOU Khadidja**, professeur d'enseignement supérieur de l'université de Sidi Bel  
Abbés, pour avoir supervisé mon travail de recherche.

Mes remerciements vont aussi à  
Mr **BENHELAL Omar**, professeur d'enseignement supérieur de l'université de Sidi Bel Abbés,  
pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Je remercie les membres de jury,  
**Mr RACHED Habib**, maître de conférences à l'université de Chlef, et  
**Mr MANSOUR Omar**, maître de conférences à l'université de Djelfa  
qui ont bien voulu accepter de faire partie de ce jury et  
d'examiner mon travail.

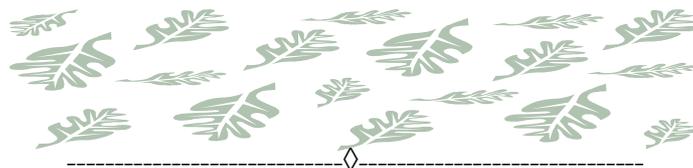
Je tiens à remercier tous particulièrement  
Mr **ABDICHE Ahmed**, professeur d'enseignement supérieur à l'université de Tiaret et  
Mr **MOUSSA RabeH**, maître de conférences à l'université de Djelfa  
pour leurs aides techniques et leurs encouragements.

Je n'oublie pas mes **enseignants** pour leurs participations à ma formation.

Je remercie aussi tous ceux qui ont contribué  
de près ou de loin  
à ma formation.

G. Benabdellah





## Dédicaces

Je dédie ce travail  
Tout d'abord à mon père et à ma mère,  
qui ont été toujours pour moi, un exemple de bonté et d'honnêteté,  
en hommage à leur grand sacrifice, leur amour et leur dévouement pour mon bonheur  
celui de toute la famille, qu'ils trouvent ici l'expression de toute mon  
affection et ma profonde gratitude pour la sollicitude jamais  
démentie qu'ils ont manifesté à mon égard,  
ma femme, mes frères et mes sœurs.

Ainsi mes amis et mes meilleurs amis les plus proches,  
Mes collègues.  
Ainsi que tous ceux qui ont contribué  
de près ou de loin  
à ma formation

G.Benabddellah



# Table Des Matières

Introduction générale .....	2
-----------------------------	---

## Chapitre 1 : Présentation des alliages étudiés

1.1. Introduction.....	6
1.2. Propriétés structurales des composés binaires III-V .....	6
1.2.1. Structure cristalline.....	6
1.2.2. Première zone de Brillouin.....	7
1.3. Propriétés électroniques de quelques composés III-V .....	8
1.3.1. Structure de bandes d'énergie.....	8
1.3.2. Propriétés électroniques de composé <i>GaAs</i> .....	9
1.3.3. Propriétés électroniques de composé <i>AlAs</i> .....	10
1.3.4. Propriétés électroniques de composé <i>BAs</i> .....	10
1.4. Transitions de phase structurale sous l'effet de la pression hydrostatique.....	11
1.4.1. Le paramètre du réseau en présence de la pression .....	11
1.4.2. Transition de phase en présence de la pression.....	12
1.4.2.1. Le composé binaire <i>AlAs</i> .....	12
1.4.2.1. Le composé binaire <i>BAs</i> .....	13
Bibliographie .....	14

## Chapitre 2: Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

2.1. Introduction.....	17
2.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin .....	17
2.3. Approximation de Born-Oppenheimer .....	18
2.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	19
2.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	19
2.4.2. Approche de Kohn et Sham.....	20
2.5. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	23
2.6. Fonctionnelle d'échange et corrélation.....	24
2.6.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	25
2.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	25
2.7. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées.....	26
2.7.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées.....	26
2.7.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées.....	29
2.7.3. Les rôles des énergies de linéarisation.....	30
2.7.4. Développement en orbitales locales .....	31
2.8. Le code <i>WIEN2k</i> .....	31
2.8.1. Sous-programmes de base.....	31
2.8.2. Considérations techniques du code <i>WIEN2k</i> .....	33
2.8.2.1. Paramètre de coupure.....	33
2.8.2.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	33
Bibliographie .....	35

## Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.1. Introduction.....	37
3.2. Détail de calcul.....	37
3.3. Etude des propriétés structurales et élastiques.....	38
3.3.1. Propriétés structurales.....	38
3.3.2. Propriétés élastiques.....	42
3.3.2.1. Rappel théorique.....	42
3.3.2.2. Résultats.....	44
3.4. Propriétés électroniques.....	47
3.4.1. Structure de bandes.....	47
3.4.2. Densité des états électroniques.....	51
3.5 Propriétés optiques.....	53
3.5.1. Rappel théorique.....	53
3.5.2. Résultats.....	54
3.5.2.1. La fonction diélectrique.....	54
3.5.2.2. L'indice de réfraction.....	55
3.6. Effet de pression sur les propriétés physiques.....	57
3.6.1. Construction du diagramme P-V.....	57
3.6.2. L'effet de la pression sur les constants élastiques.....	58
3.6.3. L'effet de pression hydrostatique sur les propriétés électroniques.....	61
3.6.4. L'effet de pression hydrostatique sur les propriétés optiques.....	65
3.6.4.1. Fonction diélectrique.....	65
3.6.4.1. L'indice de réfraction.....	67
Bibliographie.....	68
Conclusion générale.....	71

---

# Liste Des Figures

<b>Chapitre 1 :</b>	
<b>1.1 :</b> Réseau cristallin de la structure zinc-blende.....	6
<b>1.2 :</b> Première Zone de Brillouin de la structure zinc-blende.....	8
<b>1.3 :</b> Structure de bandes directe et indirecte d'un semi-conducteur.....	9
<b>Chapitre 2 :</b>	
<b>2.1 :</b> Schéma de comparaison entre un système réel et l'approche de Kohn-sham.....	20
<b>2.2 :</b> Organigramme du cycle auto-cohérent.....	24
<b>2.3 :</b> Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions.....	26
<b>2.4 :</b> Potentiel « <i>Muffin-Tin</i> ».....	27
<b>2.5 :</b> Organigramme de déroulement des programmes de code <i>WIEN2k</i> .....	32
<b>2.6 :</b> Approche d'échantillonnage utilisée pour le traitement des solides.....	34
<b>Chapitre 3 :</b>	
<b>3.1:</b> Variation de l'énergie totale <i>AlAs</i> et <i>BAs</i> en fonction du volume.....	39
<b>3.2:</b> Variation de l'énergie totale de $B_xAl_{1-x}As$ en fonction du volume.....	39
<b>3.3:</b> Variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration.....	40
<b>3.4:</b> Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration.....	42
<b>3.5:</b> Coefficients élastiques en fonction de concentration de bore.....	45
<b>3.6:</b> Structure de bandes des composés binaires <i>AlAs</i> et <i>BAs</i> .....	46
<b>3.7:</b> Structure de bandes des alliages ternaires $B_xAl_{1-x}As$ .....	48
<b>3.8:</b> Variation du gap énergétique en fonction de la concentration de bore.....	50
<b>3.9:</b> Densité d'états des composés binaire <i>AlAs</i> et <i>BAs</i> .....	51
<b>3.10:</b> Densité d'états de l'alliage $B_xAl_{1-x}As$ .....	52
<b>3.11:</b> La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique.....	55
<b>3.12:</b> L'indice de réfraction de l'alliage $B_xAl_{1-x}As$ .....	55
<b>3.13:</b> L'indice de réfraction en fonction de la concentration de bore.....	56
<b>3.14:</b> Variation de volume normalisé $V/V_0$ en fonction de la pression hydrostatique.....	58
<b>3.15:</b> Les constants élastiques en fonction de la pression de l'alliage $B_xAl_{1-x}As$ .....	59
<b>3.16:</b> Critères de stabilité mécanique généralisée en fonction de la pression.....	61
<b>3.17:</b> Structure de bandes des alliages $B_xAl_{1-x}As$ pour différentes valeurs de pression.....	62
<b>3.18:</b> Gap énergétique directe et indirect en fonction de pression.....	63
<b>3.19:</b> Fonction diélectrique des composés binaires <i>AlAs</i> et <i>BAs</i> et de l'alliage ternaire $B_{0.75}Al_{0.25}As$ pour différentes valeurs de pression.....	66
<b>3.20:</b> Indice de réfraction de $B_xAl_{1-x}As$ pour différentes valeurs de pression.....	67

# Liste Des Tableaux

## Chapitre 1 :

1.1 : Paramètre de réseau de quelques composés III-V .....	7
1.2 : La pression de transition de phase pour le composé $AlAs$ .....	12
1.3 : La pression de transition de phase pour le composé $BAs$ .....	13

## Chapitre 3 :

3.1: Constant de réseau, module de compressibilité de $B_xAl_{1-x}As$ .....	41
3.2: Coefficient élastique de $B_xAl_{1-x}As$ .....	46
3.3: Gap énergétique direct et indirect de $B_xAl_{1-x}As$ .....	48
3.4: L'indice de réfraction et le constant diélectrique stationnaire de $B_xAl_{1-x}As$ .....	48
3.5: Les coefficients de pression $\alpha$ et $\beta$ .....	64

---

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Les composés semi-conducteurs III-V jouent un rôle important dans le développement des nouvelles technologies en raison de certaines propriétés physiques extrêmes, en particulier les composés III-V à base de bore ont suscité un intérêt croissant pour la recherche pendant ces dernières années. Les composés de bore ont des propriétés physiques complètement différentes de celles des autres composés semi-conducteurs III-V. Ils peuvent être utilisés dans les dispositifs photoniques et optoélectroniques [1] en raison de leur large bande interdite, leur haute conductivité thermique, leur haute résistivité [2] et leur faible ionicité [3,4]. Ces propriétés inhabituelles s'expliquent par l'absence d'électrons de l'état  $p$  de l'atome de bore [5,6]. Un autre centre d'intérêt, c'est l'incorporation de bore dans les composés semi-conducteurs binaires (III-V) ordinaires qui donne des nouveaux matériaux avec des propriétés électroniques ajustables [7-13].

Dans des conditions normales, la plupart des composés semi-conducteurs III-V cristallisent dans la phase structurale zinc-blende. Parmi les composés III-V, nous s'intéressons dans ce travail seulement aux composés binaires  $AlAs$ ,  $BAs$  et leur alliage mixte  $B_xAl_{1-x}As$ . En raison des difficultés de synthèse des composés du bore, les méthodes théoriques sont devenues l'un des domaines de recherche les plus actifs pour l'étude des propriétés physiques des matériaux.

Récemment, plusieurs études théoriques ont été réalisées afin d'étudier les propriétés structurales [14-18], optiques [18,19], et électroniques [12,16,20,21] du composé binaire  $BAs$ . Ils ont montré, à partir de la structure de bandes, que le composé binaire  $BAs$  présente une bande interdite indirecte (gap indirecte)[12,16,20], il y a plus de cinquante ans, la mesure de la transmission optique indiquait que la valeur du gap énergétique était égal à 1.46 eV [21]. D'autres travaux théoriques et expérimentaux prédisent une transition de phase structurale (zinc-blende – rocksalte) à haute pression hydrostatique [6,17,19,22].

Le composé  $AlAs$  est parmi les matériaux les plus importants dans la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Les calculs de la structure de bandes du composé  $AlAs$  montre une bande interdite indirecte de valeur entre 2.16 et 2.24 eV [12,19,23] qui est sous-estimée par rapport à celle mesurée [24,25]. Le domaine de la technologie de fabrication des dispositifs optoélectroniques nécessite des matériaux avec un gap énergétique

ajustable, or les composés binaires n'offrent pas cette caractéristique. Les alliages ternaires sont les meilleures solutions à ce problème [26,27], les alliages ternaires sont réalisés par la combinaison des deux composés binaires ayant chacune des propriétés structurales et électroniques différentes ce qui permet d'obtenir un nouveau matériau.

Dans le présent travail, nous nous intéressons à l'étude de l'alliage ternaire  $B_xAl_{1-x}As$ , cet alliage est obtenu par l'incorporation du bore dans le composé  $AlAs$ , les deux composés binaires ont des propriétés complètement différentes, tel que le gap énergétique et le paramètre de réseau de  $AlAs$  qui sont légèrement plus grands que ceux du composé  $BAs$ . Les liaisons chimiques dans le composé  $AlAs$  ont des caractéristiques intermédiaires entre les liaisons covalentes et les liaisons ioniques [28], tandis que dans le composé  $BAs$  les liaisons chimiques sont fortement covalentes [5], ces différences entre les propriétés de ces deux composés binaires influent fortement sur les propriétés de leur alliage ternaire, cet effet est connu sous le nom « l'effet de désordre ».

L'alliage ternaire  $B_xAl_{1-x}As$  en phase zinc-blende a été réalisé expérimentalement avec succès par l'utilisation de la technique de dépôt chimique en phase vapeur organométallique à basse pression (LP-MOCVD) [7,9,11], selon une croissance orientée selon la direction (001) sur un substrat de GaAs pour différentes températures. Les matériaux utilisés sont le triéthylborane, triméthyl-aluminium et l'arsine pure ( $AsH_3$ ). A cause de la difficulté de la croissance, ces travaux expérimentaux ont été consacrés à améliorer la technique de croissance, la température optimale de dépôt et le taux maximale de bore incorporé dans le composé  $AlAs$ . Les autres paramètres physiques ne sont pas encore mesurées ce qui nous a motivé à faire une recherche théorique, par des calculs « *ab initio* », afin d'exploiter les propriétés de l'alliage ternaire  $B_xAl_{1-x}As$  dans le domaine technologique.

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous avons donné une généralité sur les composés binaires III-V. Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté le cadre théorique des calculs « *ab initio* » qui est celui du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que les principes de base de la méthode de calcul utilisée, c'est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), dans le troisième chapitre, nous avons exploité et interprété nos résultats concernant les composés binaires  $AlAs$ ,  $BAs$  et l'alliage ternaire  $B_xAl_{1-x}As$ . Enfin, ce travail a été achevé par une conclusion générale.

---

---

## Bibliographies

- [1] S. Kasap, P. Capper (Eds.), *Optoelectronic Devices and Materials*, Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials (2017) 897-932 , DOI: [10.1007/978-3-319-48933-9\\_35](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_35)
- [2] W.E. Pickett, S.C. Erwin, O. Mishima, W.R. Lambrecht, B. Segall, J.T. Glass, R. Messier, N. Fujimori, *Diamond Silicon and Related Wide Gap Semiconductors*(MRS Symp. Proc. No. 162), Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1989.
- [3] A. Garcia, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 4215-4220.
- [4] R. M. Wentzcovitch, K.J. Chang, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 1071-1078.
- [5] R. M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, *J. Phys. C: Solid State. Phys.* 19 (1986) 6791–6797.
- [6] R. M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, P.K. Lam, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 6058–6068.
- [7] V. Gottschalch, G. Leibiger, G. Benndorf, *J. of Crystal Growth* 248 (2003) 468-473.
- [8] S. Azzi, A. Zaoui, M. Ferhat, *Sol.State Commun.* 144 (2007) 245-248.
- [9] Q. Wang, X. Ren, H. Huang, Y. Huang, S. Cai, *J. Microelectronics* 40 (2009) 87- 91.
- [10] H. Meradji, S. Labidi, S. Ghemid, S. Drablia, B. Bouhaf, *phys. Procedia* 2(2009) 933
- [11] Q. Wang, X. Ren, L. Zhang, Y. Yang, T. Li, H. Huang, Y. Huang , S. Cai, *J. of Alloys and Compounds* 509 (2011) 5631-5636.
- [12] K. Boubendira, H. Meradji, S. Ghemid, F.E.H. Hassan, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 2063-2069.
- [13] M. Guemou, A. Abdiche, R. Riane, R. Khenata, *Physica B* 436 (2014) 33-40.
- [14] M. Sarwan, P. Bhardwaj, S. Singh, *Chem. Phys.* 426 (2013) 1-8.
- [15] S. Q. Wang, H.Q. Ye, *Phys. Stat. Sol. (b)* 240 (2003) 45-54.
- [16] H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhaf, A. Tadjer, *Phys. Status Solidi. B* 241(2004)2881.
- [17] S. Daoud, N. Bioud, N. Bouarissa, *Mater. Sci. Semi- cond. Proc.* 31 (2015) 124-130.
- [18] A. Zaoui, S. Kacimi, A. Yakoubi, B. Abbar and B. Bouhaf, *Physica B* 367 (2005) 195.
- [19] A. Boudjemline, Mazharul M. Islam, L. Louail, B. Diawara, *Physica B* 406 (2011) 4272.
- [20] R. Ahmed, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, M. Ahmed, F. e-Aleem, *Comput. Mater.Sci.* 39 (2007) 580.
- [21] S. M. Ku, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 813-816.
- [22] R. G. Greene, H. Luo, A.L. Ruoff, S. Trail, F.J. DiSalvo, *Phys. Rev. Lett.* 73(1994) 2476
- [23] M. Briki, M. Abdelouhaba, A. Zaoui, M. Ferhat, *Superlatt. Microstruct.* 45 (2009) 80-90.
- [24] K.-H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), “Semi-conductor, intrinsic properties of Group IV elements and III–V, II–VI and I– VII compounds”, *Landolt- Bornstein New Series, Group III*, vol. 22, Pt Springer, Berlin, 1982.
- [25] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869-4876.
- [26] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, *J. Appl.Phys.* 89 (2001) 5824.
- [27] A. Goossens, J. Schoonman, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1339-1344.
- [28] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semi-conductors*, John Wiley & Sons, Ltd (2009)1 , DOI: [10.1002/9780470744383](https://doi.org/10.1002/9780470744383)

**Chapitre 1 :**  
**« Présentation des alliages étudiés »**

## 1.1. Introduction

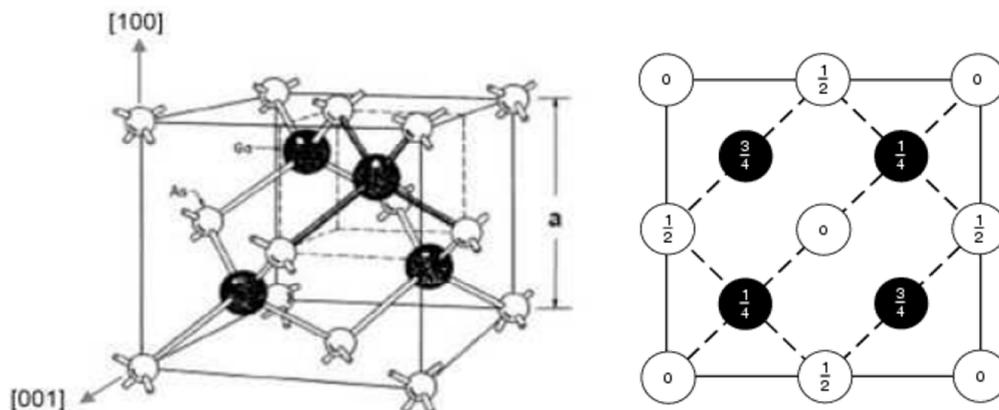
Les composés semi-conducteurs binaires III-V sont des matériaux composés d'un élément de la colonne III et d'un élément de la colonne V du tableau périodique de Mendeleïev. Parmi tous les composés possibles, les composés les plus légers à base de bore, d'aluminium ou d'azote présentent une structure de bandes à large bande interdite, par conséquent, leurs propriétés optiques varient dans une très large gamme de longueurs d'onde. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth donnent des composés à caractère métallique.

Dans ce chapitre, nous explorons de façon générale les différentes propriétés physiques des composés semi-conducteurs III-V, avec une attention particulière aux composés binaires *BAs* et *AlAs*. L'intérêt de ces composés est encore renforcé par la possibilité de réaliser des alliages ternaires de type  $B_xAl_{1-x}As$  par la combinaison des composés binaires *BAs* et *AlAs*.

## 1.2. Propriétés structurales des composés binaires III-V

### 1.2.1. Structure cristalline

La plupart des composés semi-conducteurs III-V cristallisent dans la structure zinc-blende. Ce réseau est constitué de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc) interpénétrés, l'un étant formé par les éléments III et l'autre par les éléments V. Ces deux sous réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube d'un vecteur  $a_0(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , ou  $a_0$  étant le paramètre cristallin à l'équilibre.



**Figure 1.1** : Réseau cristallin de la structure Zinc-Blende.

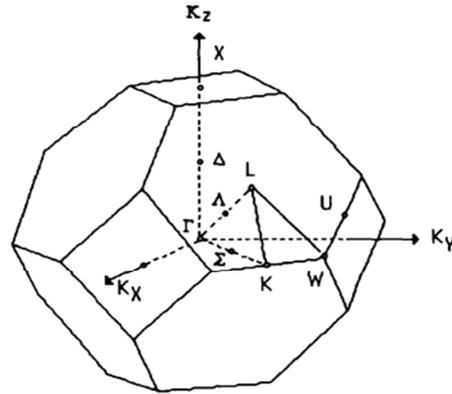
Chaque atome se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce. La maille élémentaire de cette structure zinc-blende est représentée sur la **figure 1.1**. Le paramètre de maille d'une telle structure dépend de la nature des éléments chimiques mis en jeu. Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments la constituant est grand, comme il est montré par des études théoriques et expérimentales [1], dont les résultats sont résumés dans le **tableau 1.1**.

Composés III-V	M(u. m. a)	$a_0$ (Å)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
<i>BN</i>	24.818	3.615	3.488
<i>BP</i>	41.785	4.538	2.969
<i>BA<sub>s</sub></i>	85.733	4.777	5.224
<i>AlP</i>	57.955	5.463	2.360
<i>AlAs</i>	101.903	5.661	3.730
<i>AlSb</i>	148.748	6.135	4.277
<i>GaP</i>	100.696	5.450	4.129
<i>GaAs</i>	144.645	5.650	5.317
<i>GaSb</i>	191.483	6.095	5.614

**Tableau 1.1 :** Paramètre de réseau de quelques composés III-V en structure zinc-blende ( $M$ (u. m. a) : Masse moléculaire ;  $a_0$  : Paramètre de réseau à l'équilibre;  $\rho$  : Densité volumique). [1]

### 1.2.2. Première zone de Brillouin

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est un système de coordonnées [énergie - vecteur d'onde] dans lequel on peut représenter les variations de fréquence de vibration du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$  caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique) . Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc-blende est cubique centré, sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la **figure 1.2**. Elle présente un centre de symétrie  $\Gamma$  à l'origine ( $\vec{k} = \vec{0}$ ), et un certain nombre d'axes de symétrie : il existe trois axes équivalents  $\langle 100 \rangle$  coupant le bord de la zone de Brillouin aux points  $X$ , et quatre axes équivalents  $\langle 111 \rangle$ , avec les points correspondants  $L$ .



Les points de haute symétrie:

$$\Gamma : k_{\Gamma} = (0,0,0)$$

$$X : k_x = \frac{2\pi}{a_0} (\mp 1, 0, 0)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a_0} (0, \mp 1, 0)$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a_0} (0, 0, \mp 1)$$

$$L : k_l = \frac{2\pi}{a_0} (1, 1, 1)$$

$$W : k_w = \frac{2\pi}{a_0} (0, \frac{1}{2}, 1)$$

**Figure 1.2:** Première Zone de Brillouin de la structure zinc-blende

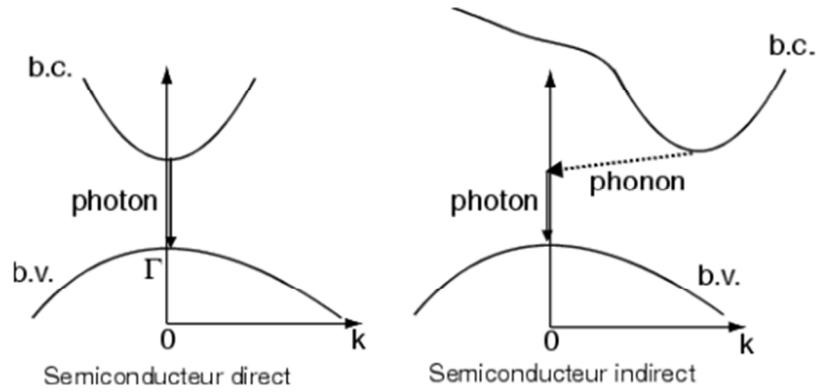
### 1.3. Propriétés électroniques de quelques composés III-V

#### 1.3.1 - Structure de bandes d'énergie

Les composés semi-conducteurs binaires III-V ont des liaisons essentiellement covalentes avec la mise en commun d'électrons entre l'atome « élément III » et l'atome « élément V » dans des orbitales hybridées de type  $sp^3$ . La périodicité dans le cristal conduit à une distribution des états énergétiques sous la forme de bandes définies par la relation de dispersion. L'allure générale des bandes est la même pour tous les composés III-V considérés.

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque, et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin décrites ci-dessus. Elles se décomposent en bandes de valence (b.v.) et bandes de conduction (b.c.) séparées par une bande interdite ( gap énergétique) qui peut être directe ou indirect (**figure 1.3**). Le gap énergétique détermine principalement les propriétés électroniques et optiques du semi-conducteur, par ce que les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction seront alors le plus souvent radiatives. Cette caractéristique confère des propriétés optiques remarquables comme:

- L'émission de photons par recombinaison « bande à bande » des porteurs en excès permet leur utilisation pour la fabrication de diodes lasers ou électroluminescentes.
- Le bon rendement de conversion de photons en électrons peut être utilisé dans la photodétection (10% dans le cas du *GaAs* utilisé en photovoltaïque).



**Figure 1.3 :** Structure de bandes directe et indirecte d'un semi-conducteur.

La largeur de la bande interdite (gap) diminue lorsque la température augmente. Varshini [2] a proposé une formule empirique qui donne le gap énergétique en fonction de la température selon l'expression suivante :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1.1)$$

Tel que  $\alpha$  et  $\beta$ , les coefficients de Varshini sont définies par fittage.

### 1.3.2. Propriétés électroniques de composé *GaAs*

Le composé semi-conducteur binaire *GaAs* est le matériau le plus étudié et le plus utilisé dans le domaine de technologie [3]. La plupart des paramètres de la structure de bandes pour ce matériau sont connus avec une grande précision, en comparaison avec les autres composés de semi-conducteur.

Le composé binaire *GaAs* a un petit gap énergétique direct de valeur  $E_g^{\Gamma\Gamma} = 1.519 \text{ eV}$  à température zéro absolu (0 K) [4], le gap varie en fonction de la température selon la formule empirique (1.1) avec les coefficients  $\alpha = 0.5405 \text{ meV/K}$  et  $\beta = 204 \text{ K}$  [5]. Sur la base de nombreuses expériences, Aspnes [6] a trouvé la valeur du gap indirect et les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  de la formule empirique (1.1). Les valeurs trouvées de  $\alpha$  et  $\beta$  selon les directions  $\Gamma L$  et  $\Gamma X$  sont :

$$E_g^{\Gamma L}(T = 50 \text{ K}) = 1.815 \text{ eV} \quad ; \quad \alpha_L = 0.605 \text{ meV/K} \quad ; \quad \beta = 204 \text{ K}$$

$$E_g^{\Gamma X}(T = 0) = 1.981 \text{ eV} \quad ; \quad \alpha_X = 0.460 \text{ meV/K} \quad ; \quad \beta = 204 \text{ K}$$

### 1.3.3. Propriétés électroniques de composé *AlAs*

En raison de son incorporation fréquente dans les hétéro-structures à base de composé *GaAs*, le composé binaire *AlAs* est devenu l'un des matériaux électroniques et optoélectroniques les plus importants [3,7,8]. Contrairement au composé *GaAs*, le composé binaire *AlAs* est un semiconducteur à gap indirect selon la direction  $\Gamma X$ , le minimum de la bande de conduction (au point de haute symétrie  $X$ ) est situé à un vecteur d'onde :  
 $k = (0.9; 0.0; 0.0)$ .

Le gap énergétique direct  $E_g^{\Gamma\Gamma}$  a été mesuré par Monemar [9]. La valeur trouvée est :  
 $E_g^{\Gamma\Gamma}(T = 4 K) = 3.13 eV$  et  $E_g^{\Gamma\Gamma}(T = 300 K) = 3.03 eV$  à température 4 et 300K, respectivement. Les mesures directes sur le composé *AlAs* sont difficiles en raison de l'oxydation rapide lorsqu'il est exposé à l'air, ses paramètres sont estimés généralement à partir de ceux de l'alliage *AlGaAs* qui eux sont mesurables [10]. La dépendance du gap énergétique à la température a été donnée sous forme extrapolée par Logothetidis et al. [11], en utilisant la formule empirique de Varshini [2]. Des résultats similaires ont été obtenus par Monemar [9], ils peuvent être obtenus en augmentant la valeur de  $\beta$  jusqu'à 530 K.

La valeur mesurée du gap énergétique indirect  $E_g^{\Gamma X}$  du composé *AlAs* à basse température se situe dans l'intervalle  $\{ 2.23 - 2.25 eV \}$  [9,12,13]. Les coefficients suggérés [10] de la dépendance du gap à la température sont  $\alpha = 0.70 meV/K$  et  $\beta = 530K$ , ces valeurs sont différentes de la suggestion empirique de Guzzi et al. [13] mais, sont en accord avec les résultats expérimentaux de Monemar [9].

### 1.3.4. Propriétés électroniques de composé *BAs*

L'arséniure de bore *BAs* est un semi-conducteur ayant une petite constante de réseau, de l'ordre  $4.777 \text{ \AA}$  [14]. Il y a plus de cinquante ans, la mesure de la transmission optique indiquait une valeur du gap énergétique indirect égal à  $1,46 eV$  [15]. Le composé *BAs* peut être mixé avec de l'arséniure de gallium *GaAs* pour fabriquer des alliages ternaires et quaternaires [16]. L'arséniure de bore a été proposé comme un matériau pour la fabrication de cellules solaires [16,17].

Des calculs théoriques « *ab initio* » ont prédit que la conductivité thermique du composé binaire *BAs*, dans la phase zinc-blende, est très élevée (environ de  $1000 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ) à la

température ambiante, qui est comparable à celle du diamant et le graphite [18], dans ce cas là, le composé binaire *BAs* sera parmi les matériaux les plus efficaces pour la fabrication des dispositifs électroniques que le diamant qu'il est le conducteur thermique le plus connu à ce jour. À mesure que les dispositifs microélectroniques deviennent plus petits, plus rapides et plus puissants [18]. La valeur mesurée est seulement d'environ de  $190 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et aucune conductivité thermique élevée n'a jamais été observée expérimentalement [19,20].

#### 1.4. Transitions de phase structurale sous l'effet de la pression hydrostatique

Lorsqu'un cristal est soumis à une pression hydrostatique, l'arrangement régulier des atomes est modifié. Ce phénomène est connu depuis longtemps mais c'est seulement durant les dernières années que les chercheurs ont commencé à comprendre précisément comment la structure cristalline se modifie d'une forme à l'autre en présence de la pression. En plus, il est intéressant de connaître l'effet de pression sur les propriétés électroniques des matériaux et plus spécialement les matériaux semi-conducteurs. La bande interdite peut être mesurée en utilisant l'absorption optique, qui est utilisée fréquemment à haute pression. On note qu'il existe d'autres effets de la pression sur les matériaux tels que la modification de la conductivité électrique et thermique.

Dans cette partie, on s'intéresse à l'effet de pression sur les propriétés physique des composés binaires *BAs* et *AlAs*.

##### 1.4.1. Le paramètre du réseau en présence de la pression

Sous l'effet d'une pression, la constante du réseau est décrite par l'équation d'état de Murnaghan [21]:

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{3B_0'} - 1 \right] \quad (1.2)$$

Tel que  $V_0$  et  $V$  sont respectivement les volumes de la maille élémentaire du réseau à pression normale (à l'équilibre) et sous l'effet d'une pression respectivement,  $B_0$  est le module de compressibilité et sa dérivée  $B_0'$ .

La constante du réseau sous pression sera donc :

$$a(P) = a_0 \left[ 1 + P \left( \frac{B'_0}{B_0} \right) \right]^{-\frac{1}{3B'_0}} \quad (1.3)$$

Tel que  $a_0$  est le paramètre de réseau à l'équilibre.

## 1.4.2. Transition de phase en présence de la pression

### 1.4.2.1. Le composé binaire *AlAs*

L'étude expérimentale de l'effet de pression sur le composé binaire *AlAs* est difficile en raison de l'oxydation rapide lorsqu'il est exposé à l'air d'une part, et d'autre part, à cause de leur toxicité élevée. Ces problèmes peuvent expliquer les difficultés expérimentales rencontrées pour caractériser leur phase à haute pression.

Une première étude théorique sur le composé *AlAs*, en utilisant la méthode pseudo potentiel, a été réalisée par Froyen et Cohen en 1983 [22], ils ont montré la présence d'une transition de phase de zinc-blende (*B3*) vers *NiAs*-phase (*B8<sub>1</sub>*) à haute pression. Cette transition de phase a été confirmée expérimentalement plus tard pour une pression de transition de  $P_t = (7 \pm 5) \text{ GPa}$  par Greene et al [23]. Le rapport ( $c/a$ ) entre les deux paramètres de réseau qui a été calculé est également en bon accord avec celui trouvé expérimentalement. Pendant la même année, en utilisant des mesures de diffraction des rayons X et de résistivité électrique, Onodera et al. [24] ont observé une transition de phase pour une pression  $P_t = 14,2 \text{ GPa}$ . Au cours de la dernière décennie, plusieurs études théoriques ont été réalisées sur ce sujet, dont les résultats sont résumés dans le [tableau 1.2](#).

Phases	$P_t$ (GPa)	
	Calculé	Mesuré
<i>ZB(B3) → NiAs(B8<sub>1</sub>)</i>	6.1 [25]	$7 \pm 5$ [23]
	5.34 [26]	14.2 [24]
	6.68 [27]	
	8.25 [28]	
	10.5 [29]	
	14.19 [30]	

**Tableau 1.2** : La pression de transition de phase structurale pour le composé binaire *AlAs*

### 1.4.2.1. Le composé binaire *BAs*

En 1987, Wentzcovitch et al [31] ont fait une étude théorique sur les composés *BN*, *BP* et *BAs* à haute pression, ils ont montré que pour le composé *BAs*, la transition de la phase « zinc-blende » à la phase « roksalte » a lieu pour une pression  $P_t = 110 \text{ GPa}$ . Plus tard, R.G. Greene et al [32] ont réalisé une étude expérimentale à haute pression sur la structure zinc-blende du composé *BAs*, ils ont observé que la transition de phase « zinc-blende » à la phase « amorphe » commence au-delà d'une pression  $P_t = 125 \text{ GPa}$ , et l'état amorphe persiste jusqu'à une pression de  $165 \text{ GPa}$ .

L'effet de pression sur le composé *BAs* qui est le composé III-V le plus covalent et ainsi que la transition de phase ont attiré l'attention des chercheurs au cours des dernières années, afin de prédire des nouveaux phénomènes pouvant se produire dans les matériaux fortement covalents lorsqu'ils sont soumis à une compression extrême. Le **tableau 1.3** résume quelques résultats théoriques trouvés dans la littérature sur la pression de transition.

Phases	$P_t \text{ (GPa)}$	
	Calculé	Mesuré
<i>ZB(B3) → NaCl(B1)</i>	110	[31,36]
	93	[33,40]
	98	[34]
	134	[35]
	113.42	[38]
	105	[39]
	141	[41]
	110.8	[42]

**Tableau 1.3** : La pression de transition de phase structurale pour le composé *BAs*

## Bibliographies

- [1] S. Adachi, "Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors", John Wiley & Sons, Ltd (2009) p 16-19 . DOI: 10.1002/9780470744383
- [2] Y. P. Varshni, Physica ( Amsterdam ) 34 (1967) 149.
- [3] S. Adachi, GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties (World Scientific, Singapore, 1994 ).
- [4] J. S. Blakemore, J. Appl. Phys. 53, (1983) R123, and references therein.
- [5] C. D. Thurmond, J. Electrochem. Soc. 122, (1975)1133.
- [6] D. E. Aspnes, Phys. Rev. B 14, (1976)5331.
- [7] V. Swaminathan and A. T. Macrander, "Materials Aspects of GaAs and InP Based Structures", Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1991 ) Chap. 1.
- [8] S. Adachi, « Properties of Aluminum Gallium Arsenide », INSPEC, Stevenage, Herts, UK, 1993.
- [9] B. Monemar, Phys. Rev. B 8, (1973) 5711.
- [10] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [11] S. Logothetidis, M. Cardona, and M. Garriga, Phys. Rev. B 43, (1991) 11950.
- [12] W. P. Dumke, M. R. Lorenz, and G. D. Pettit, Phys. Rev. B 5,(1972) 2978.
- [13] M. Guzzi, E. Grilli, S. Oggioni, J. L. Staehli, C. Bosio, and L. Pavesi, Phys. Rev. B 45 (1992) 10951.
- [14] O. Madelung (Ed.), Springer-Verlag, Berlin,( 1982) 69 . DOI: 10.1007/978-3-642-45681-7
- [15] S. M. Ku, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 813
- [16] J. F Geisz; D. J Friedman; J. M Olson; S. R. Kurtz; R. C. Reedy; A. B. Swartzlander; B. M. Keyes; A. G. Norman, Appl. Phy. Lett. 76 (2000)1443.
- [17] H. Chen;; G. Wang;; M. Dudley;; Z. Xu;; J. H. Edgar;; Batten, Appl. Phy. Lett. 92 (2008) 231917.
- [18] An unlikely competitor for diamond as the best thermal conductor, Phys.org news (July 8, 2013) : <https://phys.org/news/2013-07-competitor-diamond-thermal-conductor.html>
- [19] Lv Bing; Lan, Yucheng; Wang, Xiqu; Zhang, Qian; Hu, Yongjie; Jacobson, Allan J; Broido, David; Chen, Gang; Ren, Zhifeng; Chu, Ching-Wu, Appl. Phy. Lett. 106 (2015) 074105.
- [20] F. Tian, B. Song, Bing Lv, J. Sun, S. Huyan, Qi Wu, J. Mao, Yizhou Ni, Z. Ding, S. Huberman, Te-Huan Liu, G. Chen, S. Chen, Ching-Wu Chu, and Zhifeng Ren, Appl. Phy. Lett. 112 (2018) 031903
- [21] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 30, 244 (1944).
- [22] S. Froyen and M. L. Cohen Phys. Rev. B 28(1983)3258
- [23] R. G. Greene , H. Luo , T. Li. , A. L. Ruoff , Phys. Rev. Lett. 72(1994) 2045

- [24] A. Onodera , M. Mimasaka, I. Sakamoto , J. Okumura, K. Sakamoto, S. Uehara, K. Takemura, O. Shimomura, T. Ohtani, Y. Fujii , J. Phys. Chem. Sol. 60 (1999) 167
- [25] G. C. Liu, Z. W. Lu , B. M. Klein, Phys. Rev. B 51 (1994)5678
- [26] H. Y. Wang, X. S. Li, C. Y. Li, K. F. Wang Mater. Chem. Phys. 117(2009)373
- [27] Amrani, Sup. Micro. B 40 (2006)65.
- [28] J. Cai, N. X. Chen, Phys. Rev. B 75 (2007)174116.
- [29] R. K. Singh, S. Singh, Phys. Rev. B 45 (1992)1019.
- [30] L. Xing-Xiu, T. Xiao-Ma, C. Hong-Mei, O. Yi-Fang, D. Yong, Chin. Phys. B Vol. 22, No. 2 (2013) 026201
- [31] R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, P.K. Lam, Phys. Rev. B 36 (1987) 6058.
- [32] R.G. Greene, H. Luo, A.L. Ruoff, S.S. Trail, F.J. DiSalvo Jr, Phys. Rev. Lett.73 (1994) 2476.
- [33] A. Zaoui, F. El Haj Hassan, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 253.
- [34] B.Y. Thakore, M.J. Joshi, N.K. Bhatt, A.R. Jani, J. Optoelectron. Adv.Mater. 11 (2009) 461.
- [35] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, Y. Wang, Comput. Mater. Sci. 44(2009) 1386.
- [36] D. Varshney, G. Joshi, M. Varshney, S. Shriya, Solid State Sci. 12(2010) 864.
- [38] L. Bing, L.R. Feng, Y. Yong, Y.X. Dong, Chin. Phys. B 19 (2010) 076201.
- [39] M. Talati, P.K. Jha, Int. J. Mod. Phys. B 24 (2010) 1235.
- [40] M. Sarwan, P. Bhardwaj, S. Singh, Chem. Phys. 426 (2013) 1.
- [41] A. Boudjemline, Mazharul M. Islam, L. Louail, B. Diawara, Physica B 406 (2011) 4272-4277.
- [42] S. Daoud, N. Bioud, N. Bouarissa, Materials Science in Semiconductor Processing 31 (2015) 124-130

**Chapitre 2 :**  
**Théorie de la Fonctionnelle de**  
**Densité (DFT)**

## 2.1. Introduction

Les propriétés physiques des solides sont étudiées à partir de leur structure microscopique et des interactions entre les particules qui le composent. Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules, comme les électrons, les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques des solides. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de structures électroniques en utilisant divers formalismes mathématiques afin de résoudre l'équation fondamentale de la mécanique quantique (L'équation de Schrödinger).

## 2.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Un solide cristallin est composé de noyaux atomiques (de masse  $m_n$  et de nombre atomique  $Z_i$ ) en interaction mutuelle, et d'électrons (de spin  $\sigma_j$ , de masse  $m_e$  et de charge électrique  $e$ ) positionnés à  $R = \{R_i; i = 1, 2, \dots, N_n\}$  et à  $r = \{(r_j, \sigma_j); j = 1, 2, \dots, N_e\}$ , respectivement. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger suivante:

$$H\psi(R, r) = E\psi(R, r) \quad (2.1)$$

L'Hamiltonien  $H$  se compose de cinq termes:

$$H = T_n(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{nn}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.2)$$

- L'énergie cinétique des noyaux :  $T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_n}$
- L'énergie cinétique des électrons :  $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$ ,
- Ainsi que les énergies potentielles de l'interaction:

\*entre les noyaux : 
$$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

\*entre les électrons : 
$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

\*entre électrons-noyaux : 
$$V_{en} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$$

Pour déterminer l'énergie et la fonction d'onde du système il faut résoudre cette équation à plusieurs variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et c'est pratiquement impossible à résoudre même pour des systèmes d'un nombre de particules peu élevé. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptées.

### 2.3. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Openheimer [1] ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons, il est basé sur l'idée suivante : Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons (1836 fois pour l'hydrogène). Par conséquent, leurs vitesse est plus faible que celles des électrons, les noyaux peuvent donc être considérés comme « figés » et leurs positions deviennent invariables. Dans ce contexte, leur énergie cinétique peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle répulsive devient une constante. L'Hamiltonien de l'équation (2.2), en tenant compte de cette approximation se réduit à trois termes et devient ainsi ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique:

$$H = T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ext} \quad (2.3)$$

Tel que  $V_{ext} = V_{ne}(\vec{R}, \vec{r})$  le potentiel des noyaux

L'approximation de Born-Oppenheimer est dite adiabatique, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer, peut donc s'écrire sous forme d'un produit de deux fonctions d'onde, électronique  $\psi_e$  et nucléaire  $\psi_n$ :

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_n(\vec{R})\psi_e(\vec{r}) \quad (2.4)$$

Cette approximation ne suffit cependant pas à résoudre l'équation (2.3) de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est toujours couplée à l'approximation de Hartree [2], qui considère les électrons comme indépendants (c'est-à-dire, sans corrélation, chacun d'eux évoluant dans le champ moyen créé par tous les autres) et celle de Hartree-Fock [3], qui tient en compte de l'antisymétrie des fonctions d'ondes (à travers le déterminant de Slater).

L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock sont les plus utilisées en chimie quantique pour l'étude des atomes et des molécules, et elles peuvent donner des très bons résultats, comparativement aux ceux-ci de l'expérience; mais pour les solides, elles sont moins

précises [4]. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (**Density Fonctionnel Theory**).

## 2.4. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été établie en 1964 par Hohenberg-Kohn [5] et Kohn-Sham [6]. C'est une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème de  $N$  électrons en interaction, pour donner en principe une solution exacte à l'état fondamental de cette équation.

L'idée principale de la DFT est de décrire un système d'électrons en interaction à travers sa densité et non pas à travers la fonction d'onde de chaque électron.

Dans la DFT, les états des  $N$  électrons du système sont déterminés en appliquant le principe variationnel à une fonctionnelle, c'est à dire une fonction d'une autre fonction, la première étant l'énergie totale et la deuxième la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . L'énergie totale doit être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental, cette dernière restant inconnue, on doit recourir à diverses approximations.

De nos jours, la DFT demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [6].

### 2.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT a pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes attribués à Hohenberg et Kohn [5] :

- Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  est déterminé de façon unique, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$  et toutes les propriétés du système sont déterminées en fonction  $\rho_0(\vec{r})$ . Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit:

$$E = E(\rho) \tag{2.5}$$

- L'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité d'état fondamental  $\rho_0$  par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électron.

$$E(\rho_0) = \min[E(\rho)] \quad (2.6)$$

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

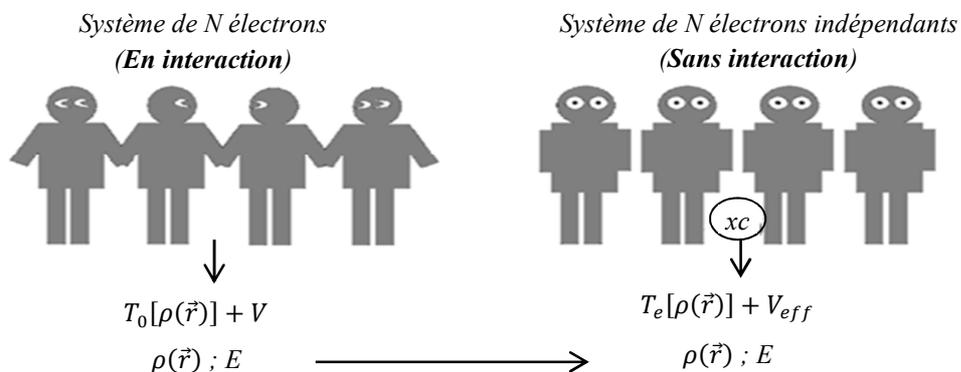
$$E[\rho(\vec{r})] = \underbrace{\langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle}_{F_{HK}} + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle \quad (2.7)$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(r) d\vec{r} \quad (2.8)$$

Tel que  $F_{HK}[\rho]$  est fonctionnelle universelle pour n'importe quel système d'électrons. La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  donné, en utilisant le principe variationnel. Comme on ne connaît pas l'expression de  $T$  et  $V_{ee}$  pour un système d'électrons en interaction, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de cette fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$ , cependant, Kohn et Sham [6] ont proposé une autre approche.

#### 2.4.2. Approche de Kohn et Sham (KS)

La théorie de Kohn-Sham proposée en 1965 [6] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de particules en interaction par un système fictif de  $N$  électrons indépendants, l'ensemble d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif (voir figure 2.1). Cette approche assure que la densité électronique à l'état fondamental du système fictif est la même que celle du vrai système d'électron en interaction.



**Figure 2.1 :** Schéma [7] de comparaison entre un système réel et l'approche de Kohn-sham

On calcule la fonctionnelle de l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interactions et de même densité électronique que le système réel ( $\rho^{ind}(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$ ), qu'on peut calculer en introduisant une description orbitale :

$$T_0[\rho(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) \quad (2.9)$$

Où  $\phi_i(\vec{r})$  sont les orbitales de KS.

Puisque l'énergie cinétique des particules indépendantes n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel (défini par l'énergie de corrélation due à l'interaction coulombienne et l'énergie d'échange due au principe d'exclusion de Pauli), Kohn et Sham [6] ont introduit le regroupement tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  contenant l'échange et la corrélation électronique (les corrections à l'énergie cinétique).

La fonctionnelle de la densité  $F[\rho(\vec{r})]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.10)$$

Ainsi, la fonctionnelle de l'énergie totale du système devient, après avoir tenu compte du terme  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , égale à :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.11)$$

Où :  $E_{ext}[\rho(\vec{r})]$  correspond à la fonctionnelle du potentiel externe en  $\vec{r}$ , il est donné par :

$$E_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(r) d\vec{r} \quad (2.12)$$

$E_H[\rho(\vec{r})]$  correspond au potentiel d'Hartree définissant l'interaction entre l'électron en  $\vec{r}$  et la densité moyenne du champ électronique en  $\vec{r}'$  (de facteur de correction  $\frac{1}{2}$  pour éviter le double comptage), il est donné par :

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \quad (2.13)$$

Le potentiel d'échange et corrélation dépend de la densité électronique, la densité électronique est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, il est donné alors par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.14)$$

Cette approche conduit donc à ce qu'on appelle la méthode du champ auto-consistant (self-consistent field) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable (convergence).

Pour déterminer l'état fondamental du système, il faut alors résoudre d'une manière auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham. Pour un gaz de  $N$  électrons, représenté par  $N$  particules fictives dans un potentiel externe effectif, les fonctions d'ondes  $\phi_i(\vec{r})$  sont solutions [8] des équations de Kohn-Sham suivantes:

$$[T_e(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Tel que  $T_e(\vec{r})$  est l'opérateur de l'énergie cinétique des particules fictives sans interaction et  $\varepsilon_i$  est l'énergie de l'état  $\phi_i(\vec{r})$ . Les particules fictives subissent un potentiel effectif :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées [6]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.17)$$

La résolution analytique des équations de Kohn-Sham est impossible puisque le potentiel  $V_{xc}(\vec{r})$  ne présente pas de formulation explicite. Plusieurs approximations existent pour cette fonctionnelle, On peut classer ces approximations selon :

- Le potentiel d'interaction électron-noyau  $V_{ext}(\vec{r})$  : Il existe deux grandes classes de potentiels :
  - Les pseudo-potentiels
  - Les potentiels tous électrons ( type Muffin-tin ou Full Potential)
- Le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}(\vec{r})$  : calculer en utilisant différentes approximations (*Local Density Approximation*), (*Generalized Gradient Approximation*) ...
- La base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde  $\phi_i(\vec{r})$ 
  - Base numérique de type ondes planes.
  - Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO),
  - Ondes planes augmentées (APW).

## 2.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

Dans l'approche de Kohn-Sham qui réduit le problème de  $N$  équations en simples équations d'électrons indépendants dites les équations de Kohn-Sham, mentionnée précédemment (équation 2.15), le potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$  dépend de la densité  $\rho(\vec{r})$  qui dépend à son tour, des orbitales  $\phi_i(\vec{r})$  qui seront recalculées. Le potentiel effectif est inséré dans l'équation de Schrödinger de  $N$  électrons indépendants pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham :

$$V_{eff}(\vec{r}) \rightarrow [T_e(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.18)$$

Les fonctions d'onde sont développées sur une base comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum c_{ij}\varphi_i(\vec{r}) \quad (2.19)$$

Où  $\varphi_i(\vec{r})$  sont les fonctions de base et les  $c_{ij}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $c_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **figure 2.2**. Nous commençons par injecter la densité de charge initiale  $\rho_0(r)$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

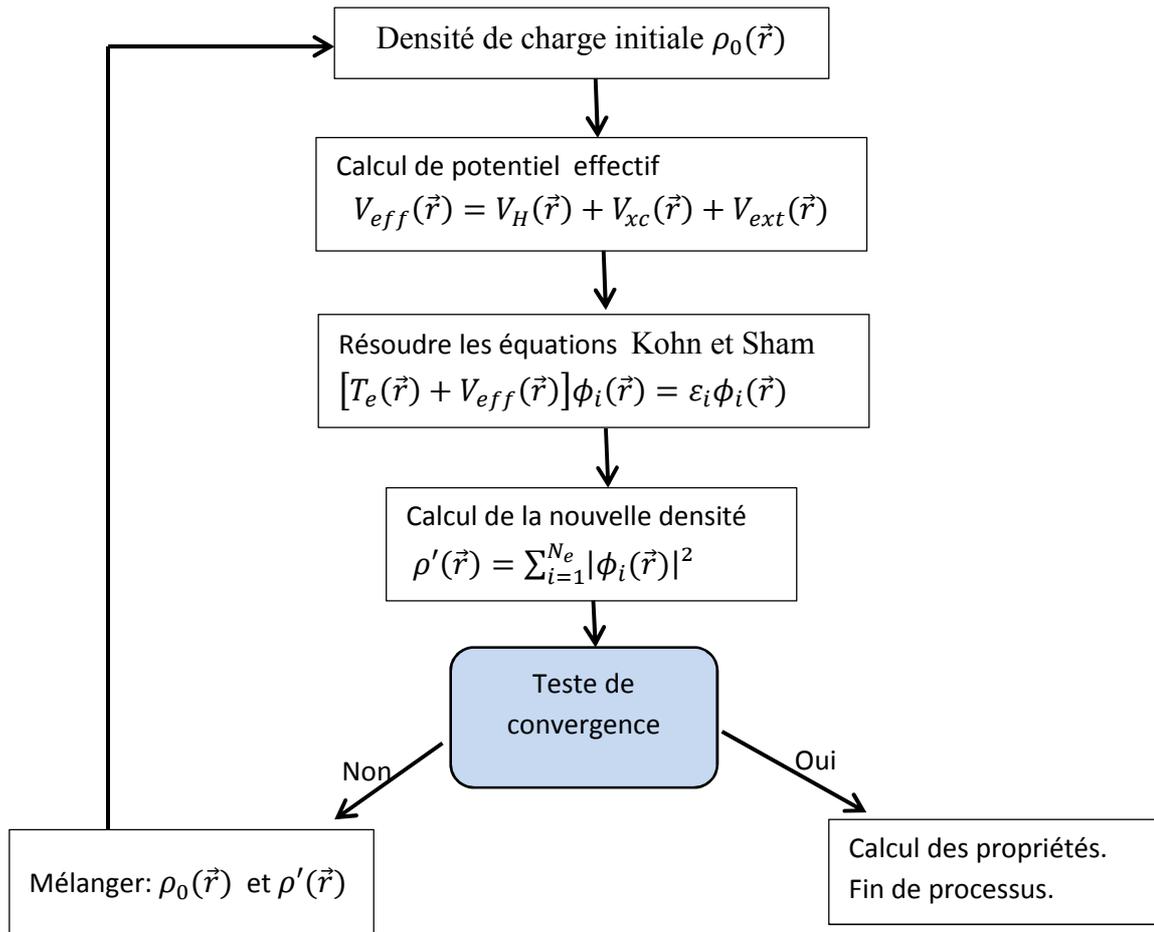
$$(H - \varepsilon_i S)c_i = 0 \quad (2.20)$$

où  $H$  représente la matrice Hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho(\vec{r})$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (équation 2.17). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_0(r)$  et  $\rho'(r)$  selon la formule suivante :

$$\rho_{0_{i+1}}(\vec{r}) = (1 + \alpha)\rho_{0_i}(\vec{r}) + \alpha\rho'_i(\vec{r}) \quad (2.21)$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



**Figure 2.2 :** Organigramme du cycle auto-cohérent destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham

Si la densité électronique est donnée, toutes les propriétés d'un système peuvent être calculées via l'approche de Kohn-Sham. Ceci est devenu possible grâce au modèle des électrons indépendants. Cependant, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation demeure inconnue et ne peut être exprimée d'une façon exacte. Il est donc nécessaire d'aboutir à des approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA) pour évaluer ce terme.

## 2.6. Fonctionnelle d'échange et corrélation

Pour pouvoir faire le calcul, il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisées.

### 2.6.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*). Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé, ceci a été fait au début des années 80 [10]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable; mais elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [11,12]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Vander waals sont en jeu.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \quad (2.22)$$

Dans laquelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \cdot \varepsilon_{xc}[\rho])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2.23)$$

### 2.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (Generalized Gradient Approximation) [13] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA surcorrigé parfois la LDA [14,15]. L'énergie d'échange-corrélation (GGA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \cdot \varepsilon_{xc}[\rho, |\nabla\rho|] \cdot d^3\vec{r} \quad (2.24)$$

Où :  $\varepsilon_{xc}[\rho, |\nabla\rho|]$  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 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 (1992) [16] et Perdew et al (1996) [13] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [17] et Perdew [18].

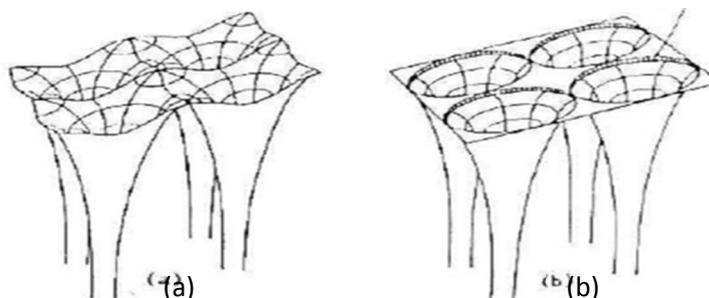
## 2.7. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

### 2.7.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

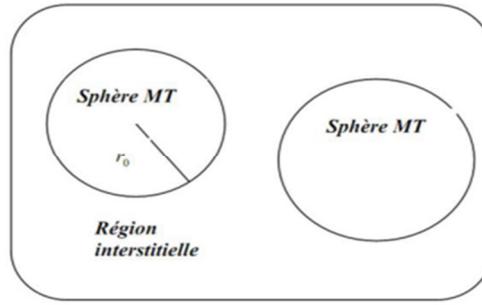
En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) [19], il a considéré que l'espace est divisé en deux types de régions de potentiel présentés dans les figures (2.3) ; (2.4):

- La première région au voisinage d'un noyau atomique (région de cœur), le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » ( $MT$ ) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère  $MT$  de rayon  $R_{MT}$ .
- La deuxième région entre les atomes (région interstitielle), le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée, solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère  $MT$  et ondes planes dans la région interstitielle



**Figure 2.3 :** Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimension  
(a) potentiel total (b) potentiel muffin-tin



**Figure 2.4 :** *Potentiel « Muffin-Tin »*

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{pour } r < R_{MT}^{\alpha} \\ \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_G \exp[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (2.22)$$

Où

$R_{MT}$  : représente le rayon de la sphère MT

$\Omega$  : le volume de la cellule

$\vec{r}$  : est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,

$\vec{k}$  : est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),

$\vec{G}$  : sont les vecteurs de l'espace réciproque,

$A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ , et la fonction  $U_l(\vec{r})$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} r U_l(\vec{r}) = 0 \quad (2.23)$$

$V(\vec{r})$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales  $U_l(\vec{r})$  sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [20] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} = (E_2 - E_1) r U_1 U_2 \quad (2.23)$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (2.23) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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

Pour assurer la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|\vec{k} + \vec{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (2.24)$$

Tel que  $j_l(x)$  la fonction de Bessel d'ordre  $l$ .

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$ . En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen [20] et par Koelling [21]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une

combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### 2.7.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l(\vec{r})$ , sont définies comme dans la méthode APW (l'équation (2.23)) et la fonction  $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} r\dot{U}_l(\vec{r}) = rU_l(\vec{r}) \quad (2.25)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l$ , et  $\dot{U}_l$ , assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{G}} = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & \text{pour } r < R_{MT}^{\alpha} \\ \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_G C_G \exp[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (2.26)$$

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

$$U_l(E, \vec{r}) = U_l(E_l, \vec{r}) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, \vec{r}) + O((E - E_l)^2) \quad (2.27)$$

Où  $O((E - E_l)^2) \sim$  représente l'erreur quadratique énergétique.

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

bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$ , est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$ , sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [22] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N - 1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_s$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N = 2$  et  $E_{l1}$ , proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N > 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode LAPW standard. Singh [23] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cutoff* des ondes planes.

### 2.7.3. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Pour obtenir un bon résultat, la valeur du paramètre  $E_l$  est choisie près de centre de la bande, généralement le choix du paramètre  $E_l$  correspond la valeur minimale de l'énergie total. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides. Comme mentionné, les fonctions augmentées  $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  et  $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même  $l$ .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (LAPW) sont sensibles aux choix de  $E_l$ . Le cas le plus critique est celui où il y a un chevauchement entre les bases (LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la

sphère et ont un caractère  $l$  de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $E_l$  égal à l'énergie de l'état du cœur.

#### 2.7.4. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [20]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. C'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  [24,25] et les métaux de transition [23,26]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### 2.8. Le code *WIEN2k*

Le code *WIEN2k* est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [27]. Le code *WIEN2k* est constitué de plusieurs sous-programmes indépendants en langage FORTRAN liés par le C-Shell script.

#### 2.8.1 Sous-programmes de base

Les sous-programmes de base calculent les différentes grandeurs fondamentales telles que la densité électronique, le potentiel, les fonctions propres et les énergies propres. Ils sont présentés par leur nom exécutable :

*structgen*: génère le fichier d'entrée, qui définit la structure et constitue le principal fichier d'entrée utilisé dans tous les programmes.

*nn*: calcule les distances entre les plus proches voisins

*sgroup* : détermine le groupe d'espace (space group), ainsi que le groupe ponctuel.

*symmetry* : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, le groupe ponctuel des différents sites atomiques, l'expansion LM pour les harmoniques sphériques et les matrices de rotation locale.

*lstart* : produit les densités électroniques des atomes libres.

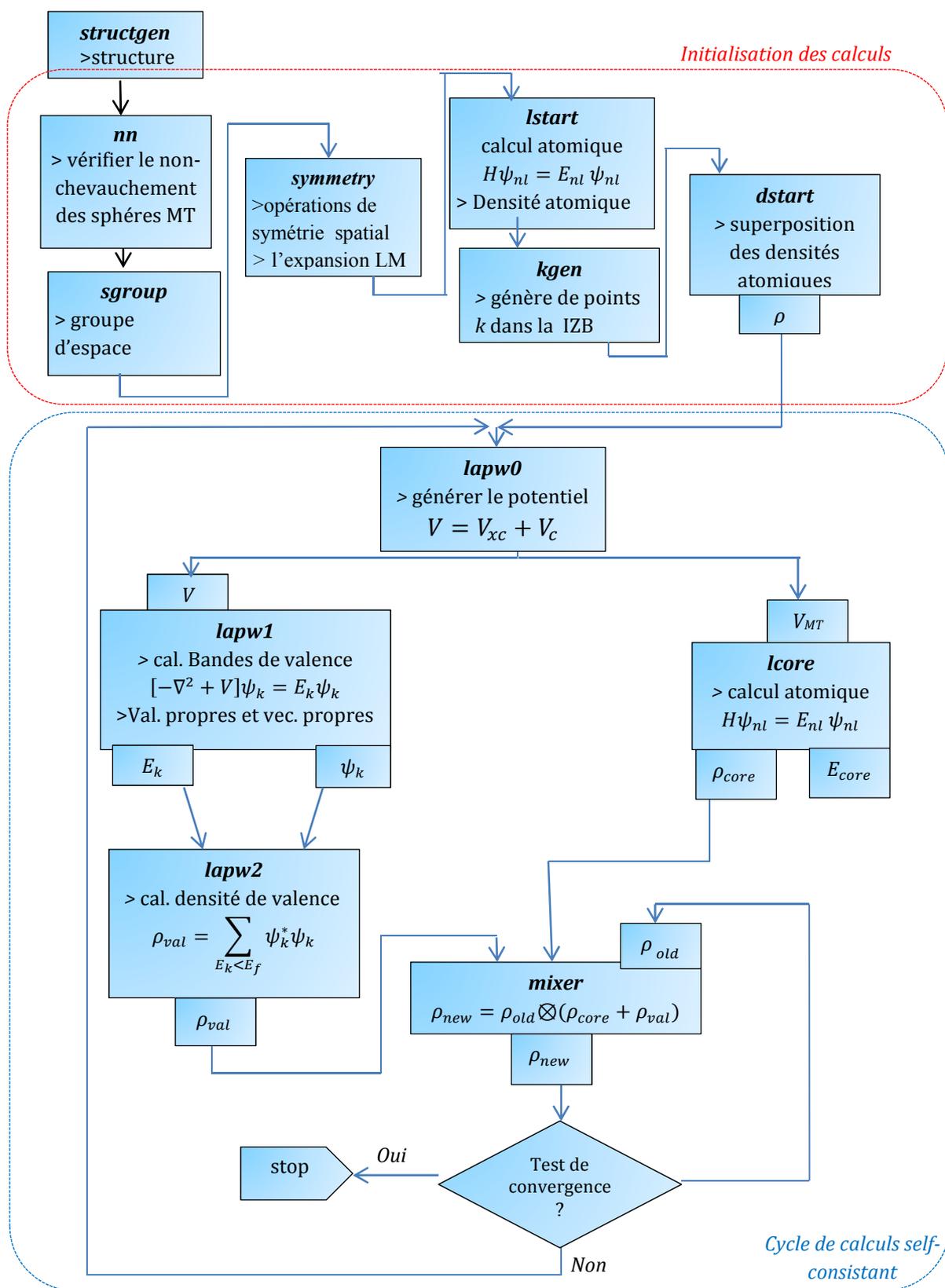


Figure 2.5 : Organigramme de déroulement des programmes d'initialisation et de cycle SCF du code WIEN2k [27]

*kgen* : génère une maille de points  $k$  dans la zone irréductible de Brillouin.

*dstart* : produit une densité initiale pour le cycle auto-cohérent par une superposition des densités atomiques générées par *lstart*.

*lapw0* : génère le potentiel à partir de la densité.

*lapw1* : calcule les bandes de valence.

*lapw2* : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres et l'énergie de Fermi.

*lcore* : détermine les énergies et les états du cœur.

*mixer* : additionne la densité initiale et la densité finale pour utiliser la densité totale comme densité initiale pour la prochaine itération

Le déroulement des différents programmes est montré sur la [figure \(2.5\)](#).

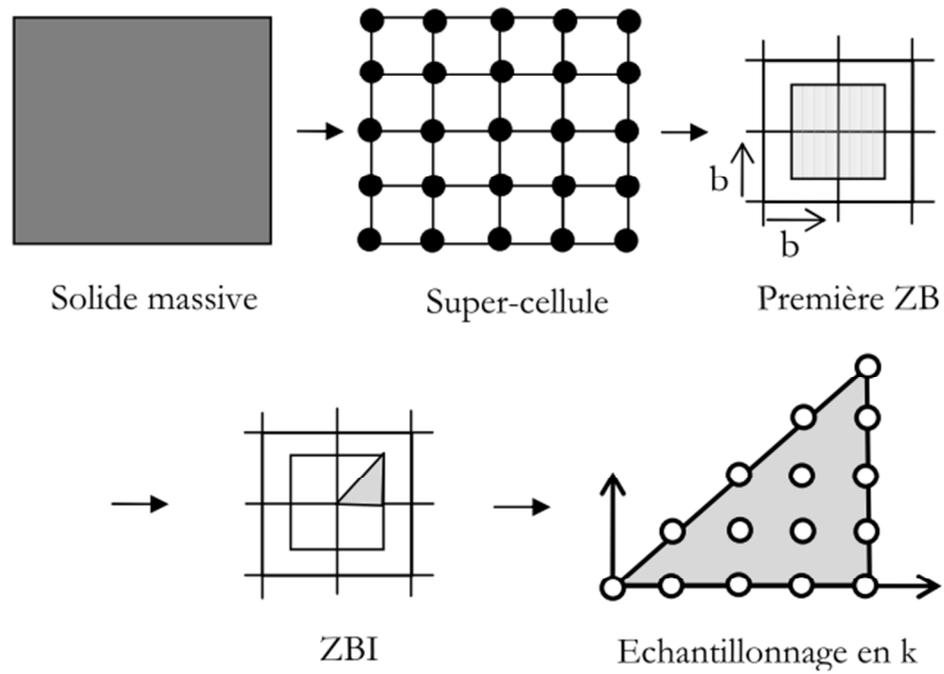
## 2.8.2 Considérations techniques du WIEN2k

### 2.8.2.1 Paramètre de coupure

Dans le code WIEN2k [27], la convergence des calculs est contrôlée par le paramètre de coupure qui égale au produit du plus petit rayon des sphères atomiques  $R_{mt}$  dans la maille unitaire et la grandeur du plus grand vecteur d'onde  $K$  noté  $K_{max}$  du deuxième terme de l'équation (2.25). Ce paramètre de coupure détermine le nombre des fonctions de base (la taille des matrices).

### 2.8.2.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin

Pour réduire le temps de calcul numérique de la densité et comme les solides sont caractérisés par des structures périodiques, le très grand nombre de vecteurs  $k$ , appartenant à la zone de Brillouin dans le réseau réciproque, est diminué par les opérations de symétrie du cristal et la première zone de Brillouin sera réduite en une Zone de Brillouin irréductible (ZBI). Finalement, cette (ZBI) sera échantillonnée en un certain nombre de points  $k$  plus petit que avant. La [figure 2.6](#) illustre schématiquement ces étapes de réduction du solide étudié. La méthode de Monkhorst et Pack [28] consiste à établir un échantillonnage dans les trois directions  $k_1 \times k_2 \times k_3$  de l'espace de la zone de Brillouin. Certains points pourront être équivalents suivant les symétries de la maille. En effet, un échantillonnage deux fois plus fin dans l'espace réciproque revient à considérer une maille deux fois plus grande dans l'espace réel. L'augmentation du nombre de points  $k$  correspond à une opération linéaire en temps de calcul.



**Figure 2.6.** Approche d'échantillonnage utilisée pour le traitement des solides [29]

**Bibliographies**

- [1] M. Born et, R. Oppenheimer, « Zur Quanten theorie der Molekeln », *Annealen der. Physik*, Vol. 389 (1927) 457.
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [3] V. A. Fock, *Z. phys.* 15 (1930) 126.
- [4] S. Cottenier, “Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction”, (2 nd edition) 2013; ISBN 978-90-807215-1-7
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phy Rev.* B136, (1964) 864.
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, *Phy Rev.* A 140, (1965) 1133
- [7] J. G. Lee, *Computational Materials Science*, CRC Press Taylor & Francis Group, ISBN: 978-1-4398-3616-3 (2012).
- [8] R. M. Martin, “Electronic Structure-Basic Theory and Practical Methods”, Cambridge University Press, (2004)
- [9] M. C. Payne, M. P. Teter, and D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. of Mod. Phys.* 64, (1992) 1045.
- [10] D. M. Ceperley, and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* 45, (1980) 566.
- [11] R. O. Jones, and O. Gunnarsson, *Rev. of Mod. Phys.* 61, (1989) 689.
- [12] J. Kubler and V. Evert, “Electronic structure calculation dams”, K. H. J. Buschow, VCH verlags gesells chaft, Weinheim, (1992).
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865.
- [14] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohem, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 9829.
- [15] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 11266.
- [16] 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, (1992) 6671.
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, (1986) 8800.
- [18] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, *Academie Verlag*, Berlin, 11(1991).
- [19] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [20] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [21] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, (1975) 2041.
- [22] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, (1979) 661
- [23] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 5849
- [24] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, (1991) 7451.
- [25] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, (1990) 8858.
- [26] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1441.
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k*, An Augmented Plane Wave +Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [28] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [29] S. Mamoun, « Etude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium stœchiométrique », thèse doctorat, LMO-PS, université de Lorraine, (2013) 69.

**Chapitre 3 :**  
**Résultats et discussions**  
**« Propriétés optoélectroniques et**  
**structurales de l'alliage ternaire**  
 **$B_xAl_{1-x}As$  »**

### 3-Résultats et discussions

#### 3.1. Introduction

Les composés semi-conducteurs binaires III-V sont utilisés comme base pour des nombreuses applications optoélectroniques, tel que les cellules solaires multi-jonctions, les diodes électroluminescentes, les transistors bipolaires à hétéro-structure et les diodes lasers [1]. En raison de leur application dans ces dispositifs, l'amélioration des matériaux existants et la recherche des nouveaux matériaux semi-conducteurs est un domaine d'étude important en science des matériaux. En effet, les alliages ternaires devenus l'un des domaines de recherche les plus actifs pour l'étude des propriétés physiques, en particulier, la bande interdite (gap énergétique) est d'une grande importance, car elle peut être contrôlée par la concentration de l'alliage.

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées basé sur le potentiel complète (FP-LAPW) pour traiter en détail les propriétés physiques des composés binaires  $AlAs$ ,  $BAs$  et leur alliage ternaire  $B_xAl_{1-x}As$ .

#### 3.2. Détail de calcul

Nous avons effectué les calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [2-4] basée sur la théorie fonctionnelle de densité (DFT), implémentée dans le code *WIEN2k* [5-7], qui est la méthode la plus efficace pour le calcul des propriétés à l'état fondamental des matériaux [8].

Pour obtenir les propriétés structurales, les effets d'échange et de corrélation sont traités à la fois avec l'approximation de gradient généralisé (GGA) sous la forme proposée par Perdew et al (PBEsol) [9] et l'approximation de la densité locale (LDA). Pour les propriétés électroniques en plus de l'approximation GGA-PBEsol et LDA, nous avons également utilisé le potentiel *TB-mBJ* (Tran and Blaha modified Becke-Johnson) [10], cette fonctionnelle est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke-Johnson en la combiné avec les paramètres de corrélation de Koller et al [11] et LDA, la méthode *TB-mBJ* a fourni une meilleure estimation du gap énergétique comparé aux résultats expérimentaux [11,12].

En utilisant la méthode LAPW, basé sur l'approche du potentiel complet (FP), la valeur maximale pour le nombre des ondes partielles dans les sphères atomiques est  $l_{max} = 10$ . Cette valeur représente la coupure des fonctions angulaires, l'énergie de coupure qui définit la séparation entre les états de cœur et les états de valence est de valeur :  $-6Ry$ . Le paramètre  $R_{mt} \times K_{max}$  est choisi égal à 7, où  $R_{mt}$  est le plus petit rayon muffin-tin et  $K_{max}$  est le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin, les valeurs des  $R_{mt}$  sont égales à 2.0, 1.91 et 1.72 unités atomiques (a.u) pour l'arsenic As, l'aluminium Al et le bore B, respectivement.

L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 1000 k-point, pour calculer les propriétés structurales, et 2000 k-point, pour les calculs des propriétés électroniques et optiques. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à la convergence de l'énergie pour une valeur inférieure ou égale à  $10^{-5} Ryd$ . Les orbitales de l'arsenic ( $3d^{10}4s^24p^3$ ), l'aluminium ( $3s^23p^1$ ) et le bore ( $2s^22p^1$ ) sont traitées comme des électrons de valence.

### 3.3. Etude des propriétés structurales et élastiques

#### 3.3.1. Propriétés structurales

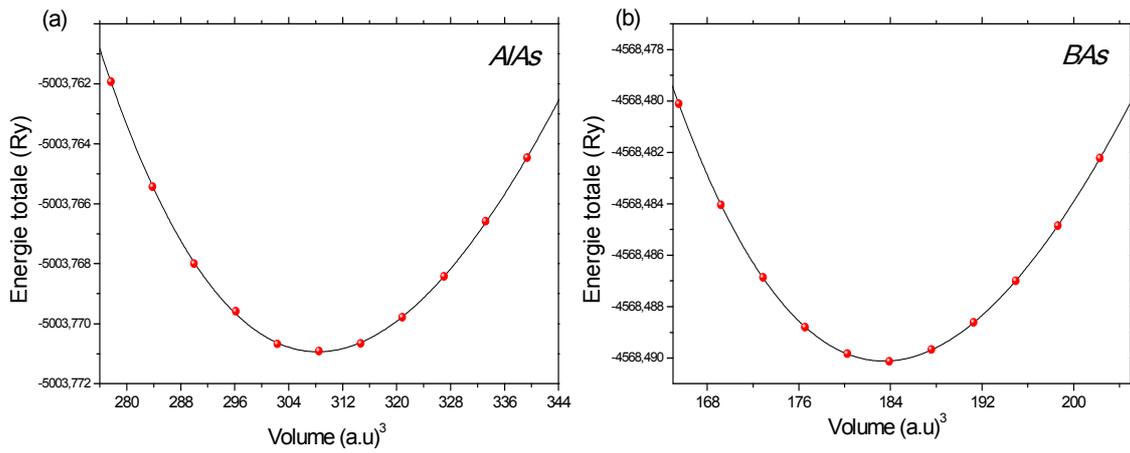
Les calculs ont été effectués pour déterminer les propriétés structurales des composés binaires  $AlAs$ ,  $BA_s$  et de leur cristal mixte  $B_xAl_{1-x}As$ . Nous avons considéré huit atomes distincts, 4 Al et 4 As, dans une cellule unitaire de la structure cubique à face centré du composé binaire  $AlAs$ , et nous avons remplacé les atomes de l'aluminium par des atomes de bore, pour différentes concentrations de bore  $x$  ( $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1.00$ ).

L'étude des propriétés structurales, en utilisant l'approche PBEsol et PW-LDA, a été initialisée par le calcul de l'énergie totale de composé binaire  $AlAs$ ,  $BA_s$  et l'alliage ternaire  $B_xAl_{1-x}As$  en fonction du volume unitaire, afin de déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et de sa dérivée  $B'$ . Les résultats obtenus ont été ajustés par l'équation d'état non linéaire de Birch-Murnaghan [13,14] :

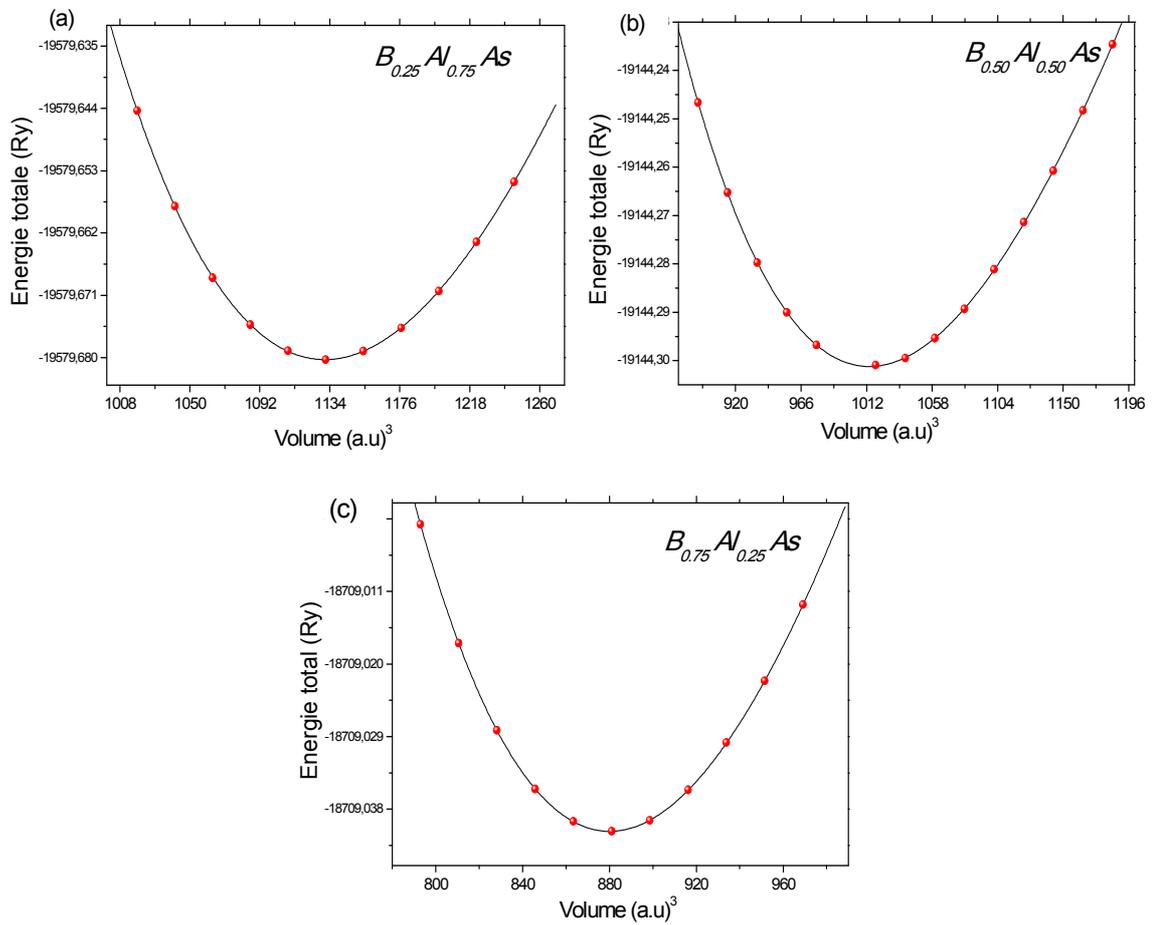
$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} B_0 V_0 \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 - \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 6 \right] \right\} \quad (3.1)$$

tel que  $V_0$  est le volume de la cellule élémentaire à l'équilibre correspond à l'énergie totale minimale, et  $B_0$  le module de compressibilité est défini par :

$$B_0 = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{P=0} \quad (3.2)$$



**Figure 3.1 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires AlAs et BAs, en utilisant l'approximation GGA-PBEsol.

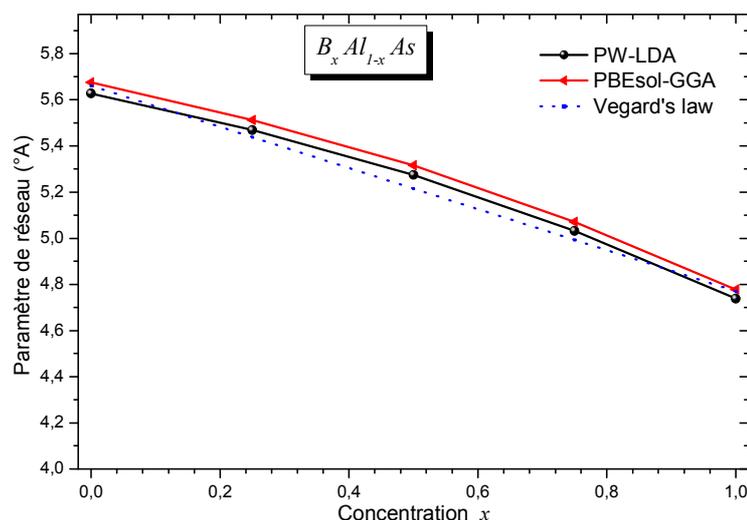


**Figure 3.2 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire B<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>As, en utilisant l'approximation GGA-PBEsol, pour différentes concentrations de bore ( $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$ )

Les **figures 3.1** et **3.2** présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les composés binaires et les alliages ternaires pour différentes concentrations de bore, l'ajustement (fit) de ces courbes en utilisant l'équation **(3.1)** nous a permis d'évaluer le paramètre de réseau et le module de compressibilité. Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau 3.1** avec des données expérimentales et d'autres résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques, les données expérimentales disponibles dans la littérature concernent que les composés binaires.

Le paramètre de réseau à l'équilibre et le module de compressibilité des composés binaires  $AlAs$  et  $BAs$ , en utilisant la PBEsol-GGA, sont en accord raisonnable avec les données expérimentales **[15-17]** et les résultats théoriques **[18,19]**. Nous pouvons constater à partir du **tableau 3.1** que la PBEsol donne des résultats plus précis pour le paramètre de réseau par rapport à celui obtenu par la LDA.

Pour les alliages ternaires  $B_xAl_{1-x}As$ , les paramètres de réseau à l'équilibre obtenus avec PBEsol-GGA et PW-LDA diminuent avec une loi non linéaire lorsque la concentration en bore augmente, comme il est montré sur la **figure 3.3**, cette décroissance est expliquée par le rayon ionique de l'atome de bore, qui est plus petit que celui de l'atome de l'aluminium. Notons que les paramètres de réseau obtenus avec PW-LDA sont inférieurs à ceux obtenus avec PBEsol-GGA.



**Figure 3.3 :** Variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration, en utilisant PBEsol-GGA et LDA

		Méthode	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$
<i>AlAs</i>					
Nos calculs		PW-LDA	5.628	74.681	4.501
		GGA-BEsol	5.675	72.031	4.211
Experimental			5.661 <sup>a</sup>	82.000 <sup>a</sup>	4.182 <sup>a</sup>
			5.661 <sup>b</sup>	74.000 <sup>c</sup>	5.000 <sup>c</sup>
Autres calculs		WC-GGA	5.680 <sup>d</sup>	72.250 <sup>d</sup>	
		FP-LDA	5.633 <sup>e</sup>	75.100 <sup>e</sup>	4.512 <sup>e</sup>
		FP-GGA	5.734 <sup>e</sup>	66.500 <sup>e</sup>	4.184 <sup>e</sup>
		PW91-GGA	5.690 <sup>f</sup>	71.000 <sup>f</sup>	7.250 <sup>f</sup>
<i>B<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>As</i>					
Nos calculs		PW-LDA	5.469	81.963	4.231
		GGA-BEsol	5.513	78.011	4.302
Autres calculs		WC-GGA	5.510 <sup>d</sup>	79.280 <sup>d</sup>	--
<i>B<sub>0.50</sub>Al<sub>0.50</sub>As</i>					
Nos calculs		PW-LDA	5.271	94.560	4.620
		GGA-BEsol	5.316	89.930	4.360
Autres calculs		WC-GGA	5.310 <sup>d</sup>	89.700 <sup>d</sup>	--
<i>B<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>As</i>					
Nos calculs		PW-LDA	5.032	113.640	4.200
		GGA-BEsol	5.071	108.050	4.180
Autres calculs		WC-GGA	5.070 <sup>d</sup>	110.410 <sup>d</sup>	--
<i>BAs</i>					
Nos calculs		PW-LDA	4.738	147.610	4.110
		GGA-BEsol	4.773	140.760	4.062
Experimental			4.777 <sup>g</sup>	--	--
Autres calculs			4.760 <sup>h</sup>	150.230 <sup>h</sup>	3.930 <sup>h</sup>
			4.812 <sup>i</sup>	130.910 <sup>i</sup>	3.070 <sup>i</sup>
			4.770 <sup>d</sup>	140.270 <sup>d</sup>	--
		FP-LDA	4.741 <sup>e</sup>	147.500 <sup>e</sup>	4.216 <sup>e</sup>
		FP-GGA	4.817 <sup>e</sup>	131.200 <sup>e</sup>	4.179 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>[16]; <sup>b</sup>[17]; <sup>c</sup>[20]; <sup>d</sup>[18]; <sup>e</sup>[21]; <sup>f</sup>[22]; <sup>g</sup>[15]; <sup>h</sup>[19]; <sup>i</sup>[23].

**Tableau 3.1** : Constant de réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivé  $B'$  de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$ .

Le paramètre du réseau  $a(x)$  de l'alliage ternaire  $B_xAl_{1-x}As$  peut être estimé à partir de la loi de Vegard [24]:

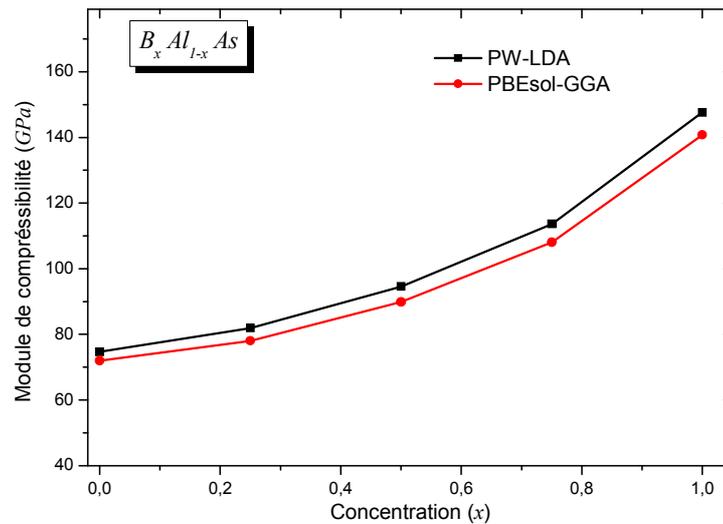
$$a(x) = x \cdot a_{BAS} + (1 - x) \cdot a_{ALAs} \quad (3.3)$$

Où  $a_{BAS}$  et  $a_{ALAs}$  sont les paramètres de réseau à l'équilibre des composés binaires,  $BAs$  et  $AlAs$  respectivement.

Le paramètre de réseau, calculé en fonction de la concentration de bore, dévie légèrement vers le haut par rapport à la loi linéaire de Vegard avec une courbure (bowing) de

valeur  $-0,3565$  et  $-0,3627$  via à l'approximation PBEsol-GGA et PW-LDA, respectivement, ces résultats concordent bien avec les résultats théoriques [18].

Notons que cette non-linéarité de la variation du paramètre de réseau avec la concentration de l'alliage a été observée expérimentalement et théoriquement [25] pour les alliages semi-conducteurs, cette déviation par rapport à la loi linéaire a été expliquée par les faibles discordances entre les constantes cristallines des composés binaires [26], qui forment l'alliage ternaire.



**Figure 3.4 :** Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration, en utilisant PBEsol-GGA et LDA

La diminution du paramètre de réseau est accompagnée par une augmentation du module de compressibilité lorsque la concentration de bore augmente, comme il est montré sur la [figure 3.4](#), ce qui signifie que l'alliage ternaire  $B_x Al_{1-x} As$  devient moins compressible et moins résistant à la fracture lorsque la concentration en bore augmente.

### 3.3.2. Propriétés élastiques

Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) d'un solide sont des paramètres importants puisqu'ils décrivent sa réponse sous forme de légère déformation sous l'effet de contraintes mécaniques extérieurs. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

### 3.3.2.1. Rappel théorique

Le calcul numérique des constantes élastiques est établi en appliquant une petite contrainte, puis, en déterminant les variations correspondantes de l'énergie totale. Dans ce travail, la méthode Thomas Charpin implémentée dans le code WIEN2k [5] est utilisée pour calculer les constantes élastiques où ils sont réduits à trois coefficients indépendants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  pour un cristal cubique, leur détermination nécessite trois équations à résoudre qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation. La première équation est la formule du module de compressibilité  $B$  en fonction des constantes élastiques selon la relation suivante:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (3.4)$$

La seconde consiste à appliquer une contrainte tétragonale à volume conservé, donnée par le tenseur suivant:

$$\begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} - 1 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

Lorsque cette déformation est appliquée, l'énergie totale varie par rapport à sa valeur initiale selon la formule suivante :

$$E(\delta) - E(0) = 3(C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (3.6)$$

Où  $V_0$  est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.

Finalement, pour déterminer le coefficient  $C_{44}$ , on applique une déformation rhomboédrique à volume conservé, présentée par le tenseur suivant:

$$\frac{\delta}{3} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

La variation de l'énergie totale est donnée par la relation suivante:

$$E(\delta) - E(0) = \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (3.8)$$

Selon Voigt-Reuss-Hill (VRH) [27-29], Plusieurs quantités macroscopiques peuvent être calculées directement à partir des constants élastiques par une formule simple.

Le module de cisaillement  $G$ , qui mesure la capacité résistance du matériau à la déformation transversale. Pour un cristal cubique, le module de cisaillement est donné par Voigt  $G_V$ , Reuss  $G_R$  et Hill  $G$  selon les formules suivantes:

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (3.9)$$

$$G_R = 5C_{44}(C_{11} - C_{12})/(4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})) \quad (3.10)$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (3.11)$$

- Et le module de Young  $E$  est donné par:

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (3.12)$$

- Le coefficient de Poisson  $\nu$ :

$$\nu = (3B - E)/(6B) \quad (3.13)$$

Le module de Young et le coefficient de Poisson sont fréquemment mesurés pour étudier la dureté des matériaux poly-cristallins.

### 3.3.2.2. Résultats

Les coefficients élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ), le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et l'indice de ductilité ( $G/B$ ) du matériau  $B_xAl_{1-x}As$ , sont calculés, en utilisant la méthode PW-LDA et PBEsol-GGA. Les résultats sont résumés dans le **tableau 3.2** avec d'autres résultats théoriques et expérimentales pour les composés binaires  $AlAs$  et  $BAAs$ .

Les valeurs obtenues de  $C_{ij}$  sont en accord raisonnable avec les valeurs expérimentales pour le composé binaire  $AlAs$ , ainsi que les valeurs théoriques pour les deux composés binaires  $AlAs$  et  $BAAs$  (avec une différence de moins 4%). Nous notons que les valeurs calculées  $C_{44}$  sont attribués avec la relaxation des positions atomiques lorsque la structure est déformée, puisque les valeurs de  $C_{44}$  sont plus sensibles à la relaxation des positions des atomes [30,31] suivant la direction  $\langle 001 \rangle$ .

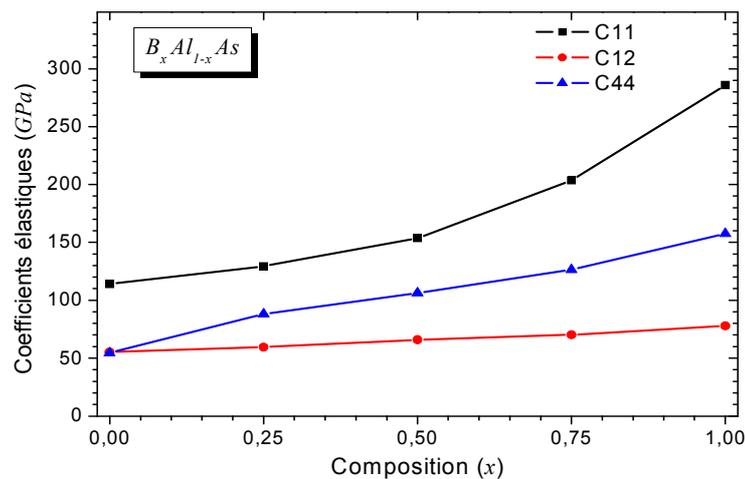
Pour les alliages ternaires, les valeurs des coefficients  $C_{ij}$  variaient de façon monotone entre les valeurs de ses composés binaires, avec une variation croissante quasi-linéaire lorsque la concentration de bore  $x$  augmente, comme il est montré sur la **figure 3.5**. On remarque aussi que la valeur calculée de  $C_{11}$  est plus grande que celle de  $C_{44}$ , ce qui signifie que l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$  ayant une faible résistance à la déformation par cisaillement et une résistance élevée à la compression unidirectionnelle, ce comportement devient plus important lorsque la concentration en bore augmente.

Habituellement, les constants d'élasticités sont utilisées pour tester la stabilité mécanique des solides. Les conditions de stabilité mécanique des cristaux cubiques à pression

nulle, implique que l'énergie de déformation doit être positive, ce qui s'exprime en fonction des constants d'élasticités comme suit [32]:

$$\begin{cases} C_{44} > 0 \\ C_{11} - |C_{12}| > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \end{cases} \quad (3.14)$$

Les coefficients élastiques calculés du matériau  $B_xAl_{1-x}As$  satisfont aux conditions de stabilité ci-dessus, indiquant que ces matériaux sont mécaniquement stables pour toutes les concentrations de bore étudiées.



**Figure 3.5 :** Coefficients élastiques en fonction de concentration de bore, en utilisant PW-LDA

Fartsevich et al. [33] ont relié la ductilité et la fragilité des matériaux au coefficient de Poisson  $\nu$ : pour  $\nu$  inférieur à la valeur critique de 0.33, le matériau est considéré comme matériau fragile, si non, le matériau se comporte comme un matériau ductile. Haines et al. [34] ont utilisé la valeur de  $\nu$  pour distinguer entre les matériaux ioniques et covalents, pour les matériaux covalents, la valeur du coefficient de Poisson est d'environ 0.1 tandis que pour les matériaux ioniques, la valeur typique de  $\nu$  est proche de 0.25. Un autre paramètre lié à la ductilité est le rapport de Pugh  $G/B$ , le matériau a un comportement fragile pour  $G/B$  supérieur à la valeur critique 0.57 sinon il devrait être ductile [35].

Il est claire à partir du tableau 3.2 que pour les composées binaires, le coefficient de Poisson calculé et le rapport de Pugh sont respectivement égaux à 0.26 et 0.57 pour  $AlAs$ , 0.15 et 0.90 pour  $BAs$ . Selon Haines et al. [34], le composé  $AlAs$  est un matériau ionique fragile, ce résultat est en accord avec le résultat mentionné dans la littérature que les liaisons du composé  $AlAs$  ont des caractéristiques intermédiaires à celles habituellement associées aux

termes covalents et ioniques [42]. Alors le composé  $BAs$  est un matériau purement covalent de nature ductile en accord avec le résultat trouvé par R. Ahmed et al [21].

Compounds	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G$	$E$	$\nu$	$G/B$
<i>ALAs</i>							
Nos calculs (PW-LDA)	114.22	55.25	54.64	42.67	107.57	0.26	0.57
Nos calculs (PBEsol- GGA)	110.31	55.17	54.42	41.42	104.28	0.26	0.58
Expérment.[36]	119.90	57.50	56.60				
Expérment.[37]	119.30	57.20	57.20			0.324	
Réf. [38]	123.50	53.50	57.50				
Réf. [39]	113.10	55.50	54.70				
Réf.[1]	125.00	53.40	54.2				
<i><math>B_{0.25}Al_{0.75}As</math></i>							
Nos calculs (PW-LDA)	129.39	59.61	88.15	66.85	157.67	0.18	0.82
Nos calculs (PBEsol- GGA)	122.02	55.96	85.17	64.31	151.35	0.18	0.82
<i><math>B_{0.50}Al_{0.50}As</math></i>							
Nos calculs (PW-LDA)	153.60	65.94	106.23	73.86	175.68	0.19	0.78
Nos calculs (PBEsol- GGA)	143.94	62.93	91.70	66.06	159.21	0.20	0.73
<i><math>B_{0.75}Al_{0.25}As</math></i>							
Nos calculs (PW-LDA)	203.63	70.30	126.35	102.48	225.84	0.10	1.08
Nos calculs (PBEsol- GGA)	193.47	66.43	122.58	98.96	217.20	0.10	1.10
<i>BAs</i>							
Nos calculs (PW-LDA)	285.88	77.89	157.57	133.38	307.33	0.15	0.90
Nos calculs (PBEsol- GGA)	284.11	73.02	152.82	131.76	302.67	0.15	0.92
Réf.[40]	289.00	70.00	160.00				
Réf.[39]	291.40	72.80	157.90				
Réf.[41]	295.00	78.00	177.00				

**Tableau 3.2:** Coefficients élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  (en unité GPa) et  $G$ ,  $E$ ,  $\nu$  et  $G/B$  de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$ .

Pour les alliages ternaires  $B_xAl_{1-x}As$  avec une concentration  $x = 0.25; 0.50; 0.75$  et  $1.00$  de bore, le coefficient de Poisson varie de  $0.1$  à  $0.2$  et le rapport de Pugh varie de  $0.73$  à  $1.08$ . Ces valeurs varient d'une manière croissante lorsque la concentration de bore augmente. Par conséquent, l'alliage ternaire  $B_xAl_{1-x}As$  est un matériau covalent de nature fragile. Nous notons que, en absence de données expérimentales et théoriques, nos résultats sur les propriétés élastiques de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$  sont purement prédictifs.

### 3.4. Propriétés électroniques

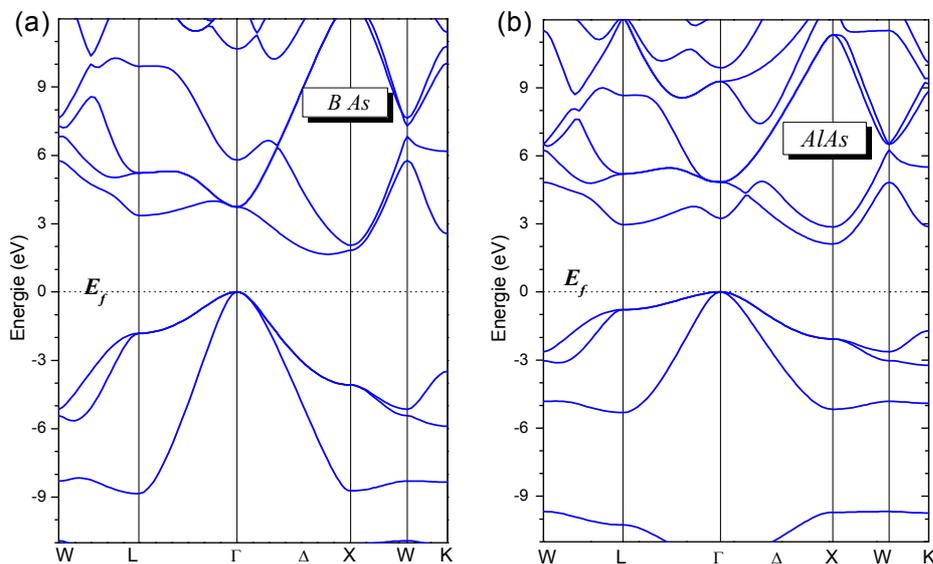
#### 3.4.1. Structure de bandes

La structure de bandes des composés binaires  $AlAs$  et  $BA_s$  et leurs alliages ternaires sont calculées selon les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin, en utilisant les approximations LDA, PBEsol et LDA-*TB-mBJ*.

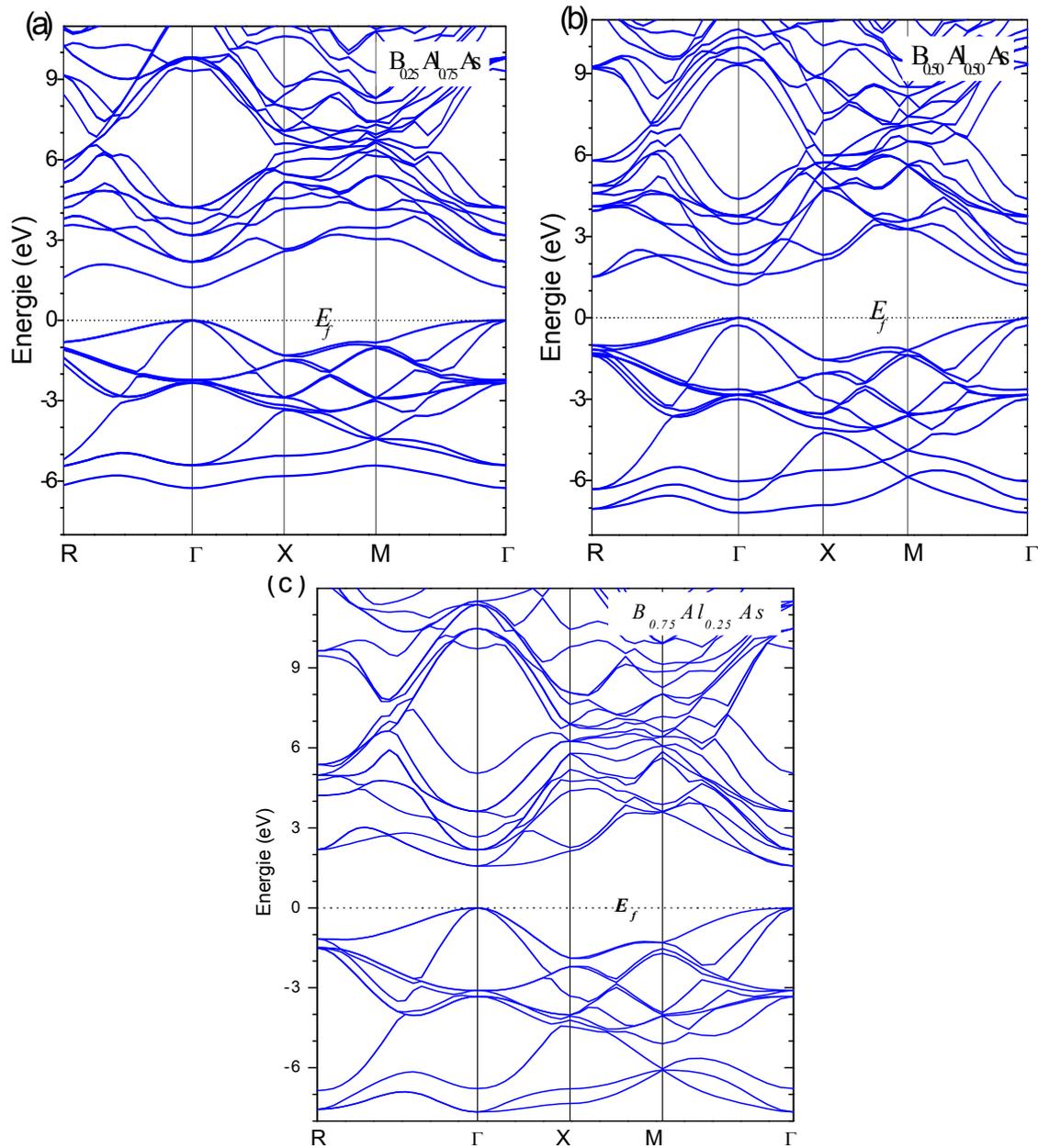
La structure de bandes des composés binaires est présentée dans les **figures 3.6-(a,b)**. on remarque bien que les composés binaires  $AlAs$  et  $BA_s$  ont une bande interdite (gap énergétique) indirecte selon la direction  $\Gamma \rightarrow X$  et  $\Gamma \rightarrow \Delta_{\min}$  respectivement, ce résultat est en bon accord avec les études théoriques rapportés dans la littérature **[18,21,43]**.

La structure de bandes des alliages ternaires  $B_xAl_{1-x}As$  pour  $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$  est illustrée dans la **figure 3.6-(a ,c)**, il est claire alors que les alliages ternaires  $B_xAl_{1-x}As$  ont une bande interdite directe selon la direction  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ .

Nous notons que les structures de bandes obtenues en utilisant différentes approximations ont même allure, l'approximation utilisée n'affecte pas la nature des bandes, mais elle a une influence sur les valeurs des gaps énergétiques.



**Figure 3.6:** Structure de bandes des composés binaires, en utilisant l'approche LDA - *TB-mBJ*.



**Figure 3.7:** Structure de bandes des alliages ternaires, en utilisant l'approche LDA-TB-mBJ.

Les valeurs obtenues du gap énergétique de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$  sont résumées dans le [tableau 3.3](#) avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans littérature. Les résultats obtenus à l'aide de l'approximation LDA-TB-mBJ pour les composés binaires sont surestimés (moins de 3% pour le composé  $AlAs$ ) en raisonnable accord avec les données expérimentales [1,17,22,41] par rapport à l'approximation PW-LDA et PBEsol-GGA.

	Nos calculs			autres calculs	Expérimental
	PBEsol	LDA	TB- <i>mBJ</i>		
<i>ALAs</i>					
$E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	1.906	1.980	3.035	2.72 <sup>a</sup>	3.099 <sup>b</sup> ; 3.01 <sup>c</sup>
$E_{(\Gamma \rightarrow X)}$	1.340	1.324	2.160	2.33 <sup>a</sup> ; 2.161 <sup>d</sup> ; 1.400 <sup>e</sup> ; 1.310 <sup>e</sup> ; 2.15 <sup>h</sup>	2.24 <sup>b</sup> ; 2.15 <sup>c</sup>
<i>B<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>As</i>					
$E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	0.685	0.735	1.236	1.221 <sup>d</sup>	
$E_{(\Gamma \rightarrow X)}$	2.011	2.340	2.594		
<i>B<sub>0.50</sub>Al<sub>0.50</sub>As</i>					
$E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	0.716	0.734	1.207	1.240 <sup>d</sup>	
$E_{(\Gamma \rightarrow X)}$	1.584	1.610	2.150		
<i>B<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>As</i>					
$E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	1.085	1.122	1.567	1.573 <sup>d</sup>	
$E_{(\Gamma \rightarrow X)}$	1.603	1.622	2.135		
<i>BAs</i>					
$E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	3.245	3.286	3.731		
$E_{(\Gamma \rightarrow X)}$	1.318	1.320	1.829	1.713 <sup>d</sup> ; 1.13 <sup>e</sup> ; 1.79 <sup>e</sup> ; 1.21 <sup>f</sup> ; 1.48 <sup>i</sup>	1.46 <sup>g</sup>
$E_{(\Gamma \rightarrow \Delta_{min.})}$	1.083	1.108	1.655		

<sup>a</sup>[41]; <sup>b</sup>[1]; <sup>c</sup>[17]; <sup>d</sup>[18]; <sup>e</sup>[21]; <sup>f</sup>[44]; <sup>g</sup>[45]; <sup>h</sup>[46]; <sup>i</sup>[48].

**Tableau 3.3:** *Gap énergétique direct et indirect de l'alliage B<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>As.*

Pour mieux comprendre l'effet du bore sur le gap énergétique, nous avons présenté dans la **figure 3.8**, la variation du gap énergétique directe ( $E_{\Gamma\Gamma}$ ) et indirecte ( $E_{\Gamma X}$ ) en fonction de la concentration en bore, par l'approximation LDA-*TB-mBJ* et PBEsol-GGA, le gap énergétique varie fortement avec la concentration en bore selon une loi non linéaire caractérisée par le paramètre de courbure (bowing), qui déduit par un fittage des courbes en utilisant un polynôme de seconde ordre:

*TB-mBJ:*

$$E_{\Gamma\Gamma}(x) = 2.996 - 8.778 x + 9.448 x^2 \quad (3.15)$$

$$E_{\Gamma X}(x) = 2.249 + 0.694 x - 1.112 x^2 \quad (3.16)$$

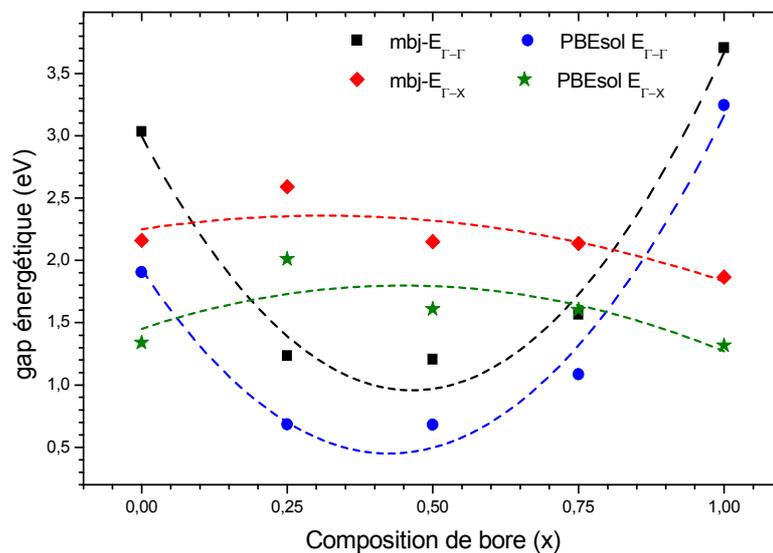
PBEsol-GGA:

$$E_{\Gamma\Gamma}(x) = 1.928 - 6.958 x + 8.189 x^2 \quad (3.17)$$

$$E_{\Gamma X}(x) = 1.449 + 1.554 x - 1.734 x^2 \quad (3.18)$$

La valeur du paramètre de courbure (bowing) pour le gap énergétique directe ( $E_{\Gamma\Gamma}$ ) est égale à 9.448 (et 8.189), et pour le gap énergétique indirecte ( $E_{\Gamma X}$ )  $-1.112$  (et  $-1.734$ ) en utilisant *TB-mBJ* (et PBEsol). On note alors que le matériau  $B_xAl_{1-x}As$  présente un grand paramètre de courbure (bowing).

L'origine du bowing est dû , d'une part, à l'aspect structural et désordre compositionnel qui sont très dominant dans les fluctuations de l'alliage ternaire, dans notre cas, la constante de réseau des composés binaires *AlAs* et *BAAs* est décalée l'un à l'autre environ 16% , d'autre part, il est dû à la grande différence dans la taille des atomes (*Al*, *B*) et la grande différence d'électronégativité entre eux [48].



**Figure 3.8:** Variation du gap énergétique en fonction de la concentration de bore, en utilisant *TB-mBJ*

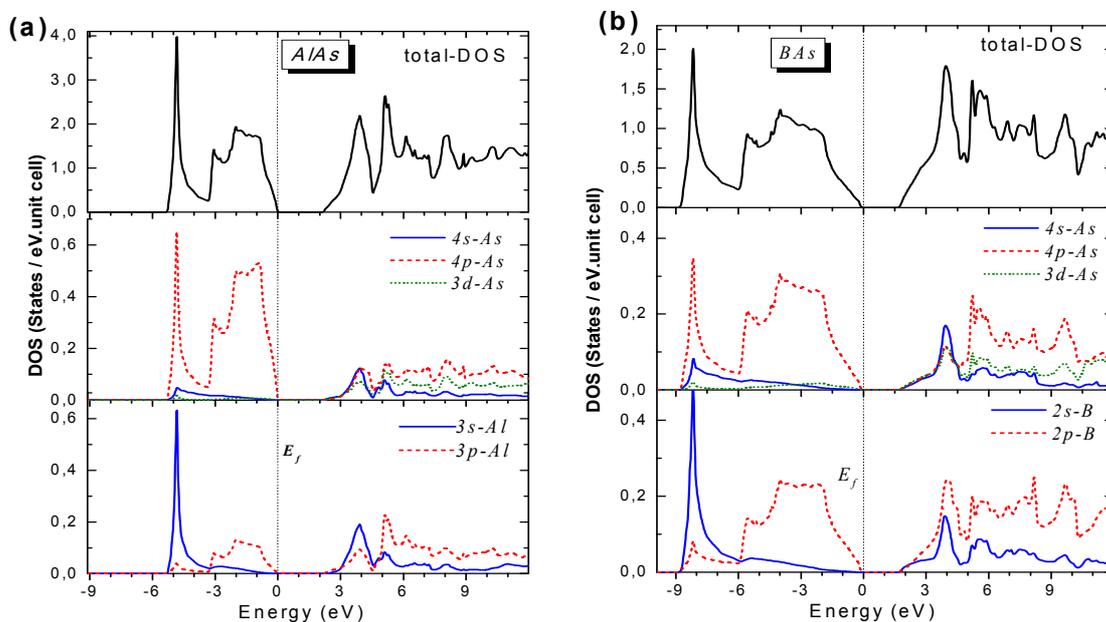
Pour les concentrations  $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$ , les alliages ternaires ont une bande interdite directe selon la direction ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ), la **figure 3.8** présente un double croisement entre les courbes ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) et ( $\Gamma \rightarrow X$ ) correspondant aux valeurs de concentration 0.087 (0.060) et 0.81 (0.79) avec l'approximation *LDA-TB-mBJ* (et PBEsol-GGA), qui indiquant ainsi une transition de gap directe  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  dans l'intervalle  $0.087 < x < 0.81$  ( $0.060 < x < 0.79$ ) et un gap indirecte ( $\Gamma \rightarrow X$ ) en dehors de cet intervalle avec l'approximation *LDA-TB-mBJ* (et PBEsol-GGA).

### 3.4.2. Densité d'états électroniques (DOS)

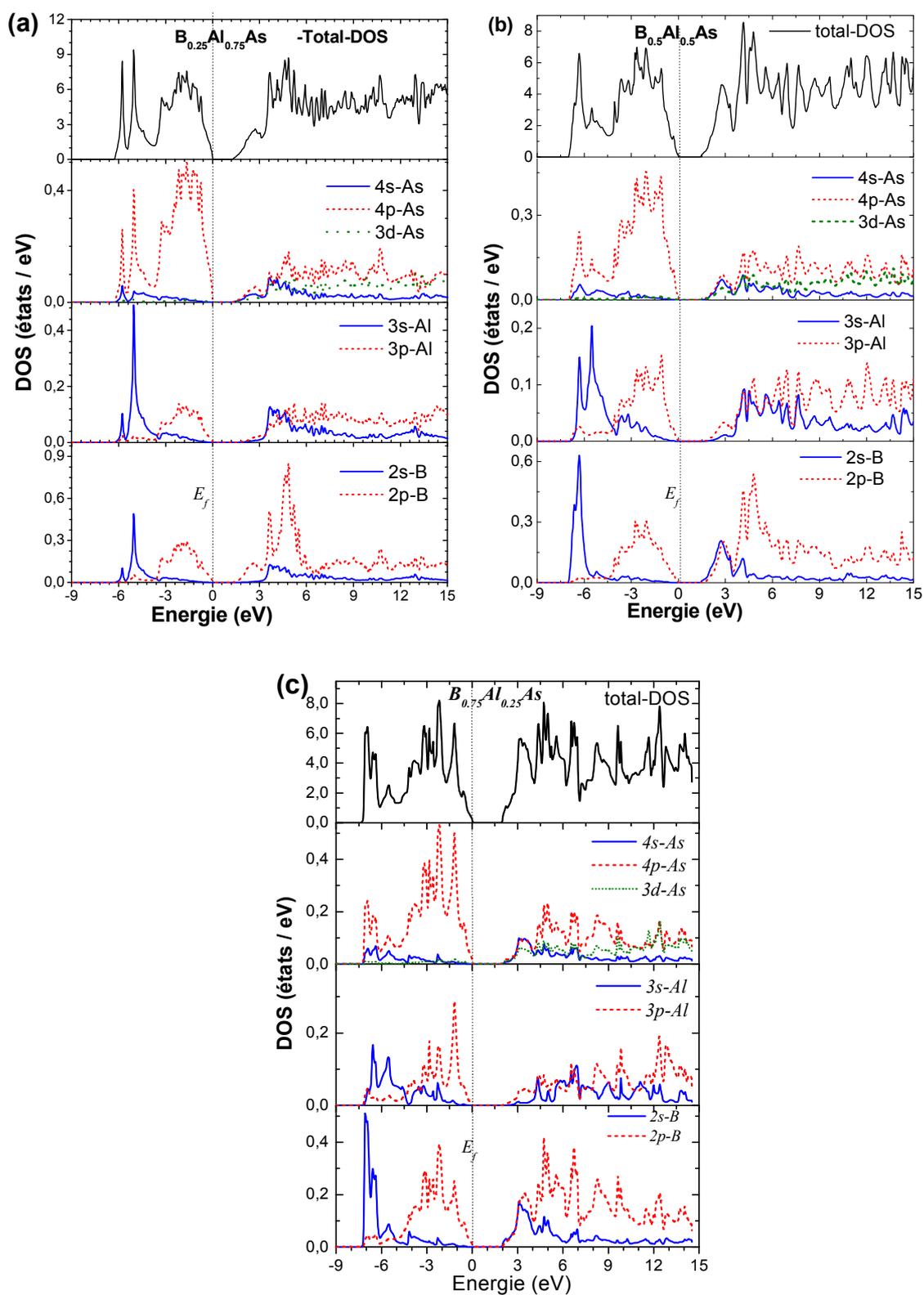
Dans les **figures 3.9** et **3.10**, sont présentées les différentes contributions à la densité d'états totale et la densité d'états partielle des systèmes  $AlAs$ ,  $BAs$  et  $B_xAl_{1-x}As$ . Les contributions qualifiées de densité d'états partielles caractérisent l'apport à la densité d'états totale des différentes orbitales atomiques, à partir des **figures 3.9** et **3.10**, nous pouvons distinguer deux régions d'états électroniques (la bande de valence et la bande de conduction) séparées par une bande interdite (gap).

Pour les composés binaires, et d'après la **figure 3.9- (a)**, la bande de valence de  $AlAs$  est dominée par les états  $4p - As$  avec une contribution des états  $3s - Al$  pour la première région (de basse énergie) et des états  $3p - Al$  avec une faible contribution des états  $3p - Al$  pour le reste de cette bande. Au-dessus du niveau de Fermi  $E_F$ , la bande de conduction est un mélange des états  $3s; 3p; -Al$  et  $4s; 4p; 3d - As$ .

Le spectre de la densité d'états du composé  $BAs$ , **figure 3.9- (b)**, montre que la bande de valence est dominée par les états  $2s - B$  avec une contribution des états  $4p - As$  pour la première région, alors pour la deuxième région de cette bande, elle est dominée par les états  $2p - B$  et  $4p - As$ . La bande de conduction est dominée par les états  $2p - B$  et  $4p - As$  avec une petite contribution de  $3d - As$  et  $4s - As$ .



**Figure 3.9:** La densité d'états totale et la densité d'états partielle des composés binaire  $AlAs$  et  $BAs$ , en utilisant l'approche LDA-TB-mBJ.



**Figure 3.10 :** La densité d'états totale et la densité d'états partielle de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$ , pour  $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$ , en utilisant le potentiel TB-mBJ avec l'approche LDA.

Pour les alliages ternaires  $B_x Al_{1-x}As$ , les spectres de la densité d'états dans les figures 3.10-(a ; c) pour la concentration de bore  $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$  ont presque la même allure, tel que la première région de la bande de valence est dominée par les états  $2s - B$  avec une petite contribution des états  $3s - Al$  et  $4p - As$ , tandis que la deuxième région est dominée par les états  $4p - As$  et  $2p - B$  et avec une petite contribution des états  $2p - B$ , la bande de conduction est essentiellement dominée par les états  $2p - B$  et  $4p - As$ .

### 3.5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction due à l'interaction photons-électrons. Les transitions peuvent être directes ou indirectes

#### 3.5.1. Rappel théorique

Les propriétés optiques peuvent être liées à la fonction diélectrique complexe:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (3.19)$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence peut être calculée directement à partir du calcul de la structure électronique à travers la densité des états joints et des éléments du moment de la matrice entre les états propres occupés et inoccupés, avec la méthode FP-LAPW, la partie imaginaire de la fonction diélectrique est donné par la relation suivante [50]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{\text{BZ}} |M_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta[\omega_{cv}(\mathbf{k}) - \omega] d^3\mathbf{k} \quad (3.20)$$

Où  $k$  est le vecteur d'onde irréductible dans la première zone de Brillouin (BZ),

$M_{cv}(\mathbf{k}) = \langle u_{c\mathbf{k}} | \epsilon \nabla | u_{v\mathbf{k}} \rangle$  sont les éléments de la matrice du moment dipolaire pour les transitions directes entre la bande de valence  $u_{v\mathbf{k}}(r)$  et la bande de conduction  $u_{c\mathbf{k}}(r)$ , où  $\epsilon$  est le vecteur potentiel définissant le champ électrique et  $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{c\mathbf{k}} - E_{v\mathbf{k}}$  est la transition correspondante.

Il est connu que la partie imaginaire de la fonction diélectrique décrit le comportement d'absorption, tandis que la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  est liée à la polarisation du milieu. La partie réelle de la fonction diélectrique peut être extraite à partir de la partie imaginaire, en utilisant la relation de Kramers - Kronig:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.21)$$

Où  $P$  est la valeur principale de l'intégrale de Cauchy et  $\omega$  est la fréquence.

Les autres propriétés optiques peuvent être dérivées de la fonction diélectrique complexe, comme l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , donné par la formule suivante [49-51]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right]^{1/2} \quad (3.22)$$

A basse fréquence ( $\omega \approx 0$ ), l'expression de l'indice de réfraction est réduite:

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad (3.23)$$

Quelques modèles empiriques relient l'indice de réfraction à la bande interdite  $E_g$  des matériaux semi-conducteurs. Moss [52] a proposé une formule simple basée sur le modèle atomique:

$$n^4 E_g = k \quad (3.24)$$

La valeur de  $k$  a été estimées par Ravindra et Srivastava [53]  $k = 108 \text{ eV}$

Herve et Vandamme [54] ont suggéré une relation empirique basée sur la théorie de l'oscillateur classique:

$$n = \sqrt{1 + \left( \frac{13.6}{E_g + 3.4} \right)^2} \quad (3.25)$$

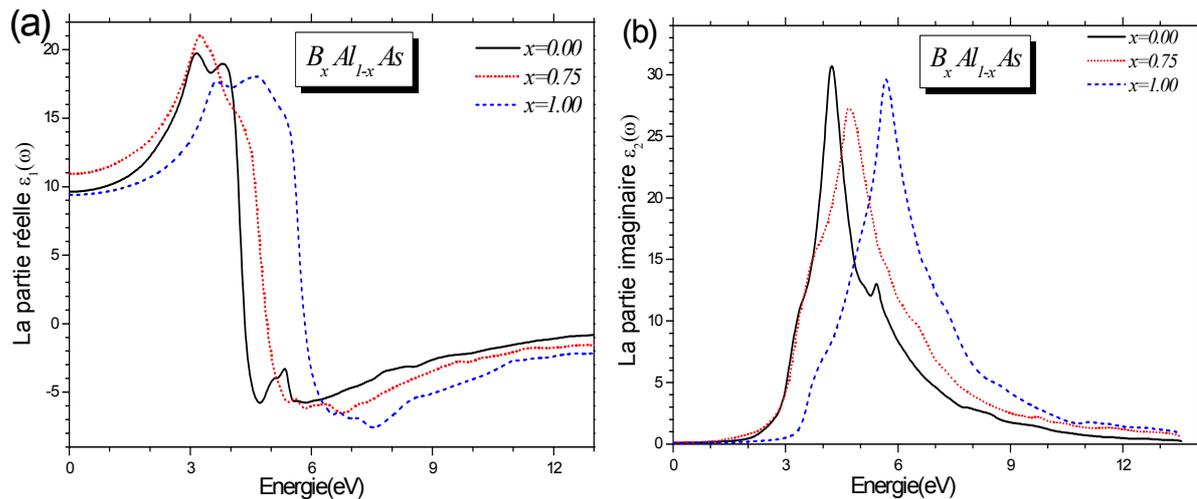
### 3.5.2. Résultats

#### 3.5.2.1. La fonction diélectrique

Les figures 3.(a ;b) illustrent les variations de la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de la structure zinc-blende des composés binaire  $AlAs$ ,  $BAs$ , et l'alliage  $B_{0.75}Al_{0.25}As$ .

Pour le composé  $AlAs$ , l'amplitude de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  diminue avec l'augmentation de l'énergie dans la région 3.0 à 4.7 eV, tandis que l'amplitude de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  augmente lorsque l'énergie des photons augmente dans la région de 2.10 à 4.23 eV. Le pic principal de  $\varepsilon_2(\omega)$  est situé à 4.23, 4.71 et 5.68 eV pour les concentrations en bore  $x = 0.00; 0.75$  et 1.0, respectivement.

Le comportement de la fonction diélectrique est attribué à la transition optique des électrons entre la bande de valence occupée et la bande de conduction non occupée. Notez que le pic observé dans le spectre de  $\varepsilon_2(\omega)$  ne correspond pas toujours à une seule transition inter-bandes, car de nombreuses transitions peuvent se produire avec une énergie correspondant au même pic.

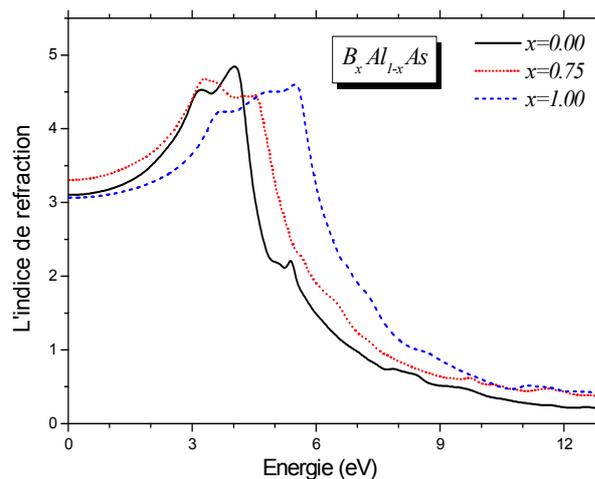


**Figure 3.11:** La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$  en fonction de l'énergie pour différentes concentrations

### 3.5.2.2. L'indice de réfraction:

Les courbes de dispersion de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  en fonction de l'énergie sont affichées sur la [figure 3.12](#), le pic principal du spectre  $n(\omega)$  est situé à 4.02, 3.27 et 5.5 eV pour  $x = 0.00$  ; 0.75 et 1.00 , respectivement.

A basses fréquences, les valeurs de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  et de la constante diélectrique statique  $\epsilon(0)$ , en utilisant FP-LAPW et les modèles empiriques donnés dans les équations (3.24) - (3.25) (Moss et Herve) sont résumés dans le [tableau 3.4](#) avec les données théoriques et expérimentales disponibles.



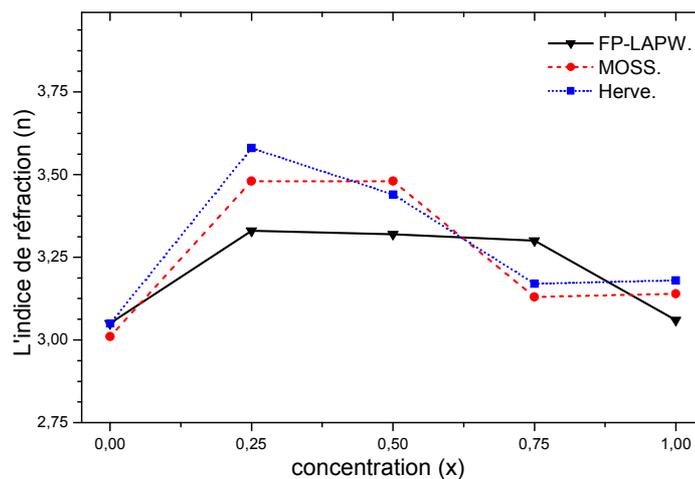
**Figure 3.12:** L'indice de réfraction de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$  pour différentes concentrations.

Nos valeurs obtenues de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique, avec les calculs (FP-LAPW) concordent bien avec celles obtenues avec la formule de MOSS et Herve, avec une petite déviation qui s'explique par la limite de ces modèles selon la valeur de l'énergie de bande interdite. **La figure 3.13** représente la dépendance de l'indice de réfraction en fonction de la concentration pour l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$ . En utilisant la FP-LAPW, l'indice de réfraction montre une faible dépendance non linéaire avec la concentration de bore, les matériaux ayant des grandes valeurs de l'indice de réfraction ont un petit gap énergétique comme d'autres composés III-V de semi-conducteurs [54].

	Nos calculs			Autres données	
	FP-LAPW	Moss.	Herve.	autres calculs	expérimental
$AlAs$	$n(0)$	3.05	3.01	3.05	2.829 <sup>a</sup> ; 3.00 <sup>a</sup>
	$\varepsilon(0)$	9.30	9.03	9.29	6.81 <sup>b</sup> ; 7.5 <sup>c</sup>
$B_{0.25}Al_{0.75}As$	$n(0)$	3.33	3,48	3.44	
	$\varepsilon(0)$	11.09	12.12	11.82	
$B_{0.50}Al_{0.50}As$	$n(0)$	3.32	3.48	3.44	
	$\varepsilon(0)$	11.02	12.12	11.82	
$B_{0.75}Al_{0.25}As$	$n(0)$	3.30	3.13	3.17	
	$\varepsilon(0)$	10.89	9.81	10.05	
$BAs$	$n(0)$	3.06	3.14	3.18	3.004 <sup>e</sup> ; 3.25 <sup>f</sup> ; 3.1 <sup>g</sup>
	$\varepsilon(0)$	9.36	9.87	10.10	9.74 <sup>e</sup> ; 11.0 <sup>g</sup> ; 10.55 <sup>h</sup>

<sup>a</sup>[55]; <sup>b</sup>[56]; <sup>c</sup>[57]; <sup>d</sup>[58]; <sup>e</sup>[26]; <sup>f</sup>[59]; <sup>g</sup>[60]; <sup>h</sup>[16]

**Tableau 3.4:** L'indice de réfraction et le constant diélectrique stationnaire de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$ .



**Figure 3.13:** L'indice de réfraction en fonction de la concentration de bore de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$ .

### 3.6. Effet de pression sur les propriétés physiques

Au cours de la dernière décennie, l'étude de l'effet de pression sur les matériaux est devenue un domaine très important. En effet, lorsqu'un matériau est destiné à une application technologique, il est nécessaire d'étudier son comportement sous l'effet de pression.

L'application de haute pression sur un matériau réduit son volume en provoquant d'énormes changements dans les distances inter atomiques [61], ces changements conduisent à des variations de la distribution de la charge dans les liaisons atomiques, et par conséquent ces changements agissent sur toutes les propriétés physiques du matériau, comme, le changement de l'arrangement des atomes (transition de phase structurale).

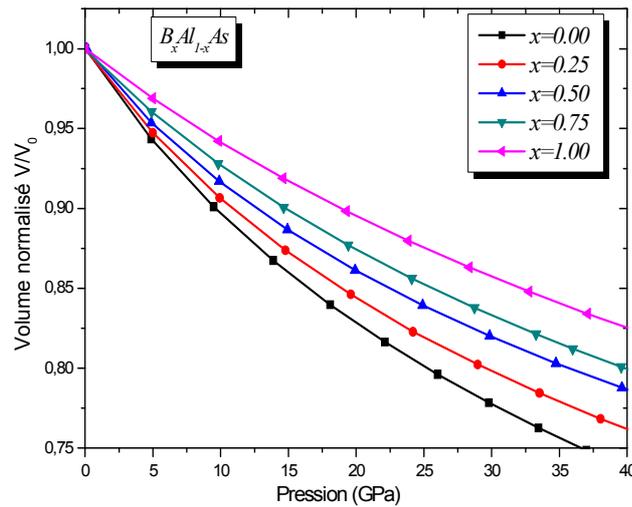
Dans notre étude, nous avons choisi la pression comme une perturbation extérieure. Sous l'effet d'une pression, le volume de la cellule élémentaire est décrit à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan du troisième ordre [13,14]:

$$P(V) = \frac{3}{2}B_0 \left[ \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{5}{3}} \right] \left[ 1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left\{ \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right\} \right] \quad (3.26)$$

Tel que  $V_0$ ,  $B_0$  et  $B'_0$  le volume de la cellule élémentaire, le module de compressibilité et sa dérivé à l'équilibre, respectivement.

#### 3.6.1. Construction du diagramme P-V:

Nous avons utilisé l'équation d'état de Birch-Murnaghan (3.26), pour calculer la variation de volume normalisé  $V/V_0$  de la cellule élémentaire en fonction de la pression hydrostatique appliquée pour des valeurs de pression entre 0 et 45 *GPa*. Les résultats sont présentés sur la **figure 3.14**, on remarque une légère diminution du volume normalisé  $V/V_0$  lorsque la valeur de la pression augmente pour toutes les valeurs de concentration de bore étudiées. Nous constatons plus la concentration de bore augmente, plus l'alliage ternaire  $B_xAl_{1-x}As$  devient moins compressible. Ce résultat est en bon accord avec le résultat de la **figure 3.4**.



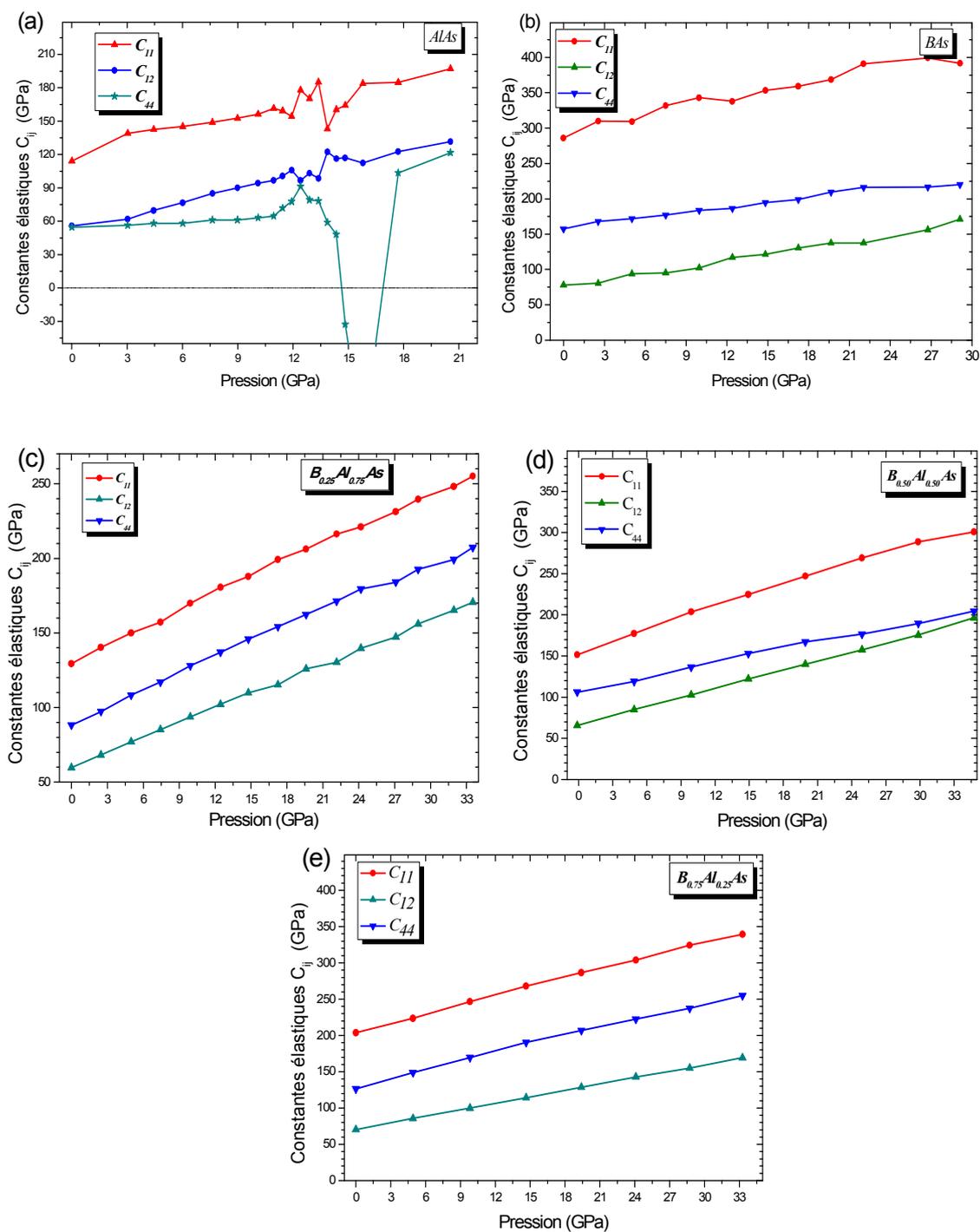
**Figure 3.14:** La variation de volume normalisé  $V/V_0$  de la cellule élémentaire de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$  en fonction de la pression hydrostatique.

### 3.6.2. L'effet de la pression sur les constants élastiques:

Pour étudier la ductilité des composés étudiés, nous nous intéressons à l'effet de la pression hydrostatique sur les coefficients élastiques. Nous présentons sur la **figure 3.15**, la variation des constantes élastiques des composés binaires  $AlAs$ ,  $BA_s$  et de l'alliage ternaire  $B_xAl_{1-x}As$  pour  $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$  en fonction de la variation de pression. En général, dans l'intervalle de pression considérée, les constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) augmentent lorsque la pression augmente avec une dépendance quasi linéaire, sauf que pour le composé binaire  $AlAs$ , il y a une forte fluctuation des coefficients  $C_{ij}$  dans l'intervalle de pression  $12 - 18GPa$ , comme il est montré sur la **figure 3.15-a**, cette fluctuation signe que la structure devient instable lorsque la valeur de la pression appliquée augmente.

En effet, nous avons calculé les paramètres de critères de stabilité mécanique généralisée pour un cristal cubique sous l'effet de la pression hydrostatique, qui sont exprimés selon J. Wang et al [62] par la formule suivante:

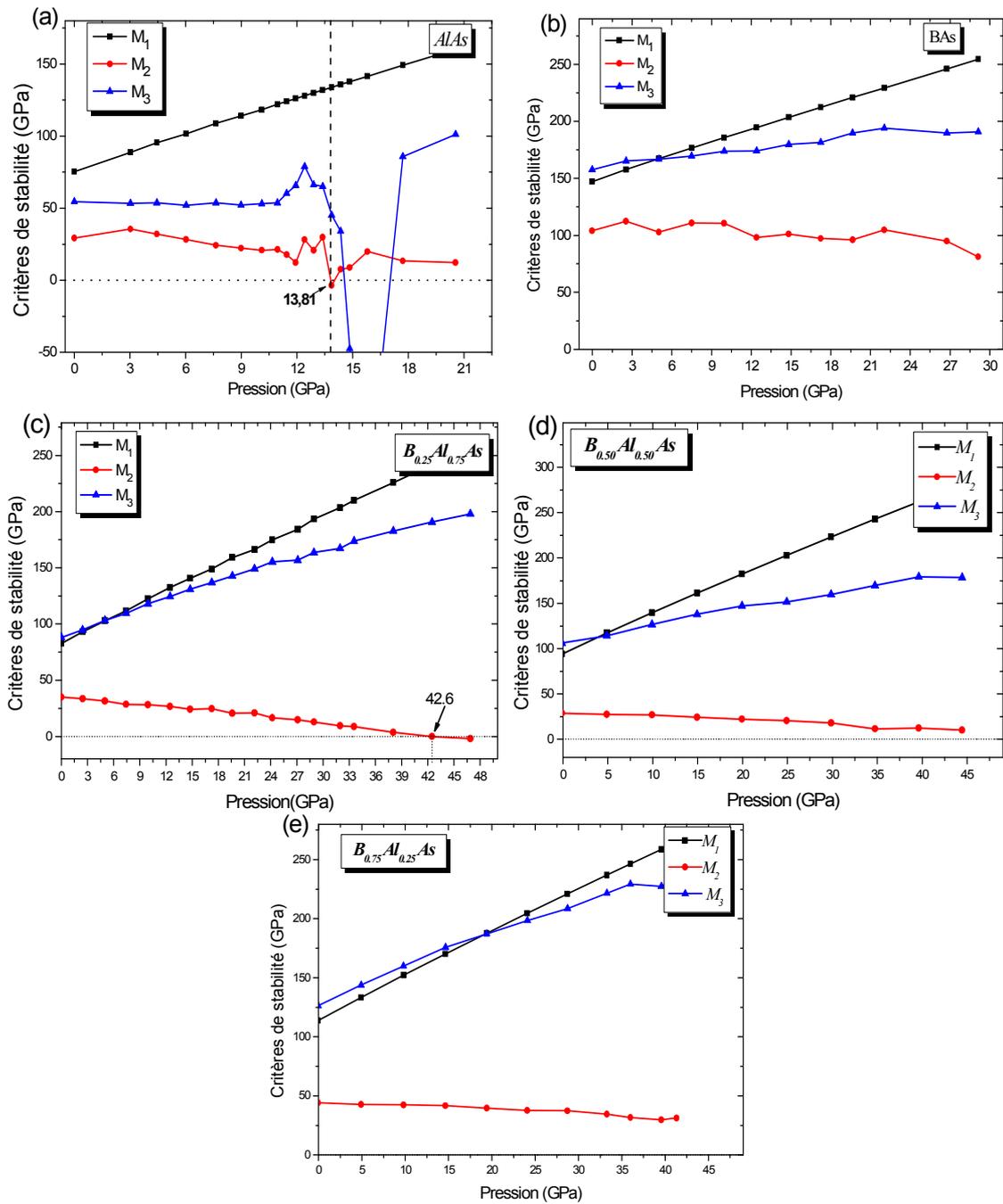
$$\begin{cases} M_1 = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 \\ M_2 = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) - P > 0 \\ M_3 = C_{44} - P > 0 \end{cases} \quad (3.27)$$



**Figure 3.15:** Les constantes élastiques en fonction de la pression de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$ : ( $x=0; 0.25; 0.50; 0.75$  et  $1.00$ ), en utilisant l'approche LDA .

Les résultats sont illustrés sur la **figure 3.16**. On remarque une augmentation monotone de  $M_1$  et  $M_3$  lorsque la pression augmente pour toutes les valeurs de concentration  $x$  considérées. Alors que pour  $M_2$ , qui représente la différence entre la constante élastique de cisaillement  $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$  et la pression hydrostatique appliquée, diminue progressivement avec la pression. Pour le composé binaire  $AlAs$ , les paramètres  $M_3$  et  $M_2$  oscillent au-delà de la valeur de pression  $12\text{GPa}$ , comme il est montré sur la **figure 3.16-a**, la valeur de  $M_3$  diminue brusquement jusqu'à atteindre une valeur négative. A partir de l'équation (3.27), on constate que la condition de stabilité mécanique n'est pas vérifiée, ce qui signifie que le composé binaire  $AlAs$  en phase zinc-blende perd sa stabilité mécanique, par conséquent une transition de phase se produit lorsqu'on applique une pression d'environ  $P_t \sim 13,8\text{ GPa}$ . Cette valeur de pression est en accord avec le récent calcul [63] et les données expérimentales [64], qui montrent que la transition de phase du *zinc – blend* à *NiAs* structural phase a lieu pour une pression  $P_t \sim 14,2\text{ GPa}$ .

Pour l'alliage  $B_{0.25}Al_{0.75}As$ , la pression de transition est d'environ  $P_t \sim 42,6\text{ GPa}$ , les valeurs de la pression de transition de l'alliage  $B_{0.5}Al_{0.5}As$  et  $B_{0.75}Al_{0.25}As$  sont  $P_t \sim 66.67$  et  $P_t \sim 131.9\text{GPa}$ , respectivement. Ces deux dernières valeurs sont estimées par une interpolation linéaire. Au-delà de ces valeurs de pression critique, les composés perdent la capacité d'endurance à la pression externe et deviennent instables.

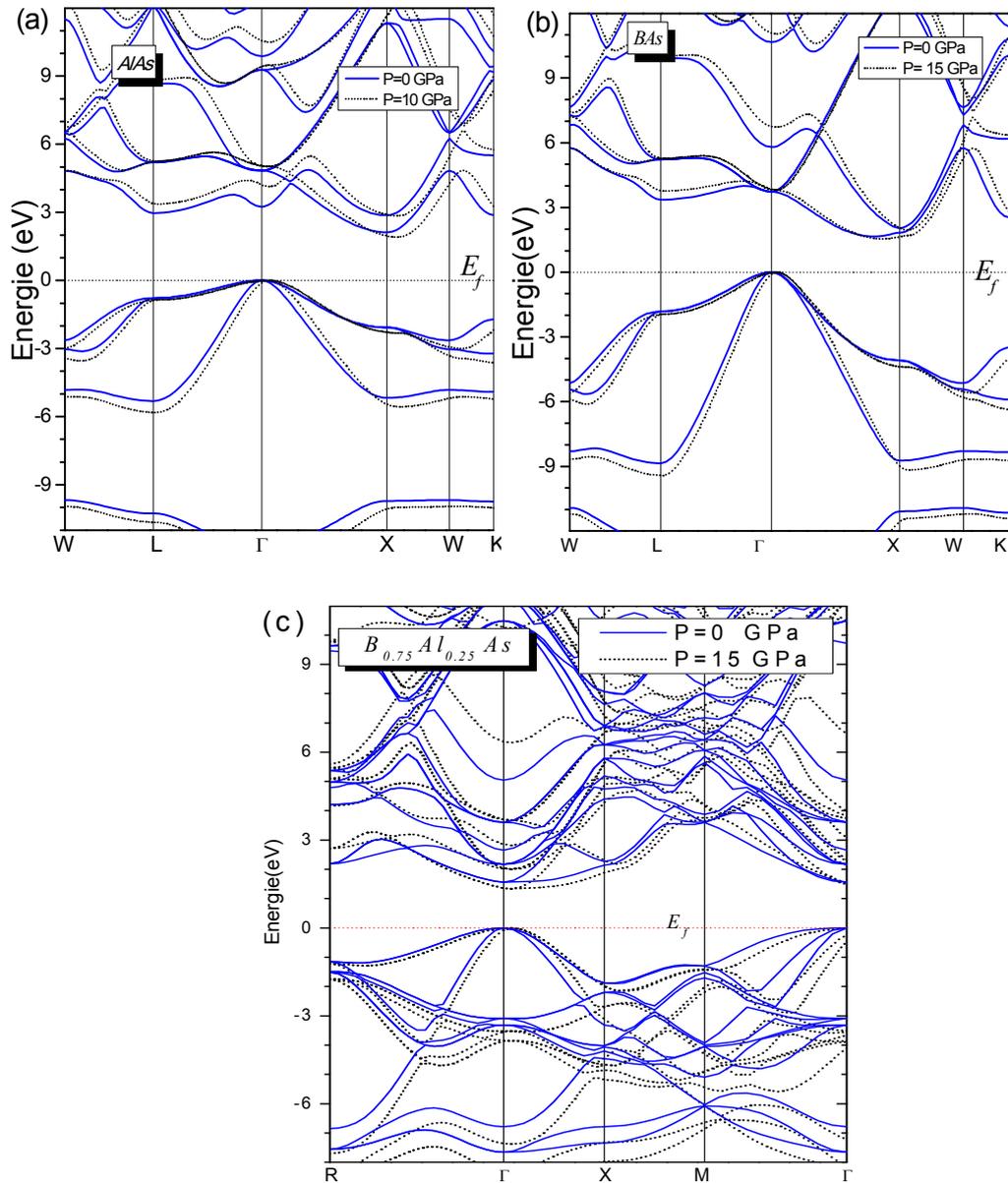


**Figure 3.16:** Paramètre de de critères de stabilité mécanique généralisée en fonction de la pression du matériau  $B_xAl_{1-x}As$ : ( $x = 0; 0.25; 0.50; 0.75$  et  $1.0$ ).

### 3.6.3. L'effet de pression hydrostatique sur les propriétés électroniques

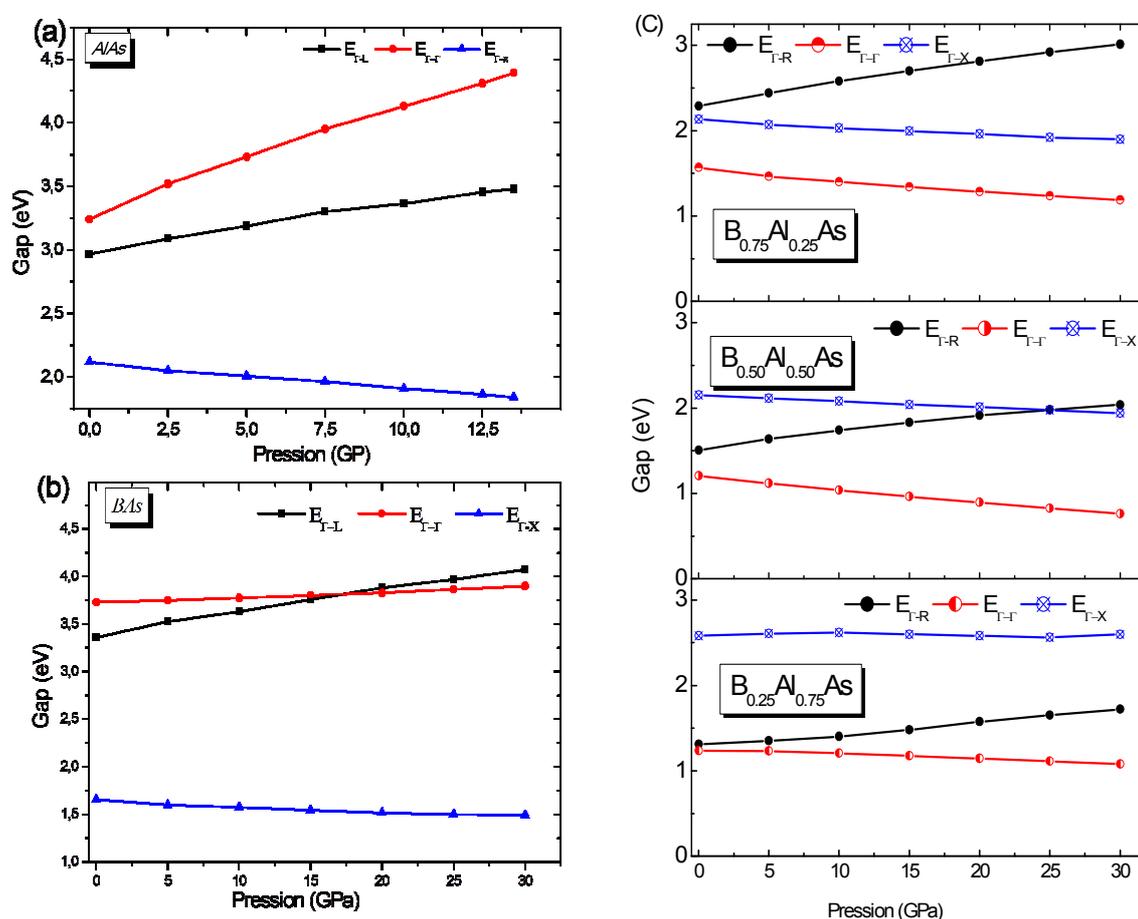
Dans ce paragraphe, nous présentons nos résultats sur les propriétés électroniques du matériau  $B_xAl_{1-x}As$  sous pression hydrostatique. La structure de bandes calculée en utilisant le potentiel  $TB-mBJ$  avec l'approximation LDA, est présentée sur la figures 3.17 pour différentes valeurs de pression.

A partir de ces figures, on remarque que les bandes de conduction sont décalées légèrement vers le haut et que les bandes de valence sont décalées vers le bas lorsque la pression augmente alors que le profil des bandes reste inchangé. Le même comportement a été observé dans la plupart des alliages semi-conducteurs. Egalement, on remarque que le sommet de la bande de conduction reste inchangé, mais le bas de la bande de conduction diminue au niveau de certaines directions et augmente au niveau des autres directions, par conséquent la valeur de gap est proportionnel à la valeur de pression.



**Figure 3.17:** Structure de bandes des alliages  $B_xAl_{1-x}As$  ( $x=0.0$  ;  $0.25$  et  $1.0$ ) en utilisant le potentiel TB-mBJ avec l'approche LDA, pour différentes valeurs de pression.

Les valeurs obtenues du gap énergétique selon les directions de symétrie  $L, \Gamma, X$  et  $R$  dans la première zone de Brillouin et pour différentes valeurs de pression, sont présentés sur les **figures 3.18-(a-c)**. Les **figures 3.18- (a,b)** montre que les composés binaires  $BA_s$  et  $AlAs$  ont un gap indirecte selon la direction  $\Gamma \rightarrow X$ , il est diminué avec l'augmentation de la pression, alors que le gap indirect selon  $\Gamma \rightarrow L$  et le gap direct selon  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  augmentent lorsque la pression augmente. Il convient de noter, que la variation observée du gap énergétique est plus visible dans le composé  $AlAs$  que dans le composé  $BA_s$ , cette variation du gap énergétique correspond à la diminution du volume lorsque la pression augmente. Le composé  $AlAs$  est plus compressibles que le composé  $BA_s$ , comme il est montré sur la **figure 3.14**.



**Figure 3.18:** *Gap énergétique directe et indirect en fonction de pression du matériau  $B_xAl_{1-x}As$ , en utilisant le potentiel TB-mBJ avec l'approche LDA,*

D'après les **figures 3.18-b**, on constate que les alliages ternaires  $B_xAl_{1-x}As$  (pour  $x = 0,25,0,5$  et  $0,75$ ) ont un gap directe selon  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  et il est diminué légèrement lorsque la pression appliquée augmente. On observe la même comportement pour le gap indirecte selon  $\Gamma \rightarrow X$ , par contre, le gap indirecte selon  $\Gamma \rightarrow R$  montre une augmentation significative avec la pression. Généralement pour ce matériau, l'application d'une pression hydrostatique n'affecte pas sur le type de gap mais influe sur sa valeur selon la formule empirique [65] suivante:

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2 \quad (3.28)$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les coefficients de pression du premier et du second ordre, respectivement.

Ces deux coefficients sont obtenus par un ajustement quadratique des courbes de gap en fonction de la pression. Les valeurs des coefficients de pression obtenues sont résumées dans le **tableau 3.5**, les résultats obtenus dans ce travail pour les composés  $AlAs$  et  $BAs$  sont en raisonnable accord avec les données expérimentales [65] et les résultats théoriques [43]. Pour les alliages ternaires  $B_xAl_{1-x}As$ , il n'existe aucun résultat dans la littérature, le présent calcul peut être considéré comme une première prédiction théorique pour ce matériau.

Alliages	gap énergétique(eV)	$\alpha$	$\beta$
<i>AlAs</i>	$E_{(\Gamma \rightarrow L)}$	-4.40	-5.01
	$E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	10.20; 10.50 <sup>a</sup>	-14.20
	$E_{(\Gamma \rightarrow X)}$	-2.30	1.91
<i>B<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>As</i>	$E_{(\Gamma \rightarrow R)}$	2.71	-2.55
	$E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	-0.28	6.44
	$E_{(\Gamma \rightarrow X)}$	0.05	-0.35
<i>B<sub>0.50</sub>Al<sub>0.50</sub>As</i>	$E_{(\Gamma \rightarrow R)}$	2.56	4.78
	$E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	-1.77	2.13
	$E_{(\Gamma \rightarrow X)}$	-0.72	3.33
<i>B<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>As</i>	$E_{(\Gamma \rightarrow R)}$	3.10	-2.30
	$E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	-1.73	1.68
	$E_{(\Gamma \rightarrow X)}$	-1.09	8.63
<i>BAs</i>	$E_{(\Gamma \rightarrow L)}$	2.90	-1.96
	$E_{(\Gamma \rightarrow \Gamma)}$	0.39	-0.60
	$E_{(\Gamma \rightarrow X)}$	-0.93; -0.47 <sup>b</sup>	1.32; 1.11 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>[65]; <sup>b</sup>[60].

**Tableau 3.5:** Les coefficients de pression  $\alpha$  ( $10^{-2}eV \cdot GPa^{-1}$ ) et  $\beta$  ( $10^{-4}eV \cdot GPa^{-2}$ ).

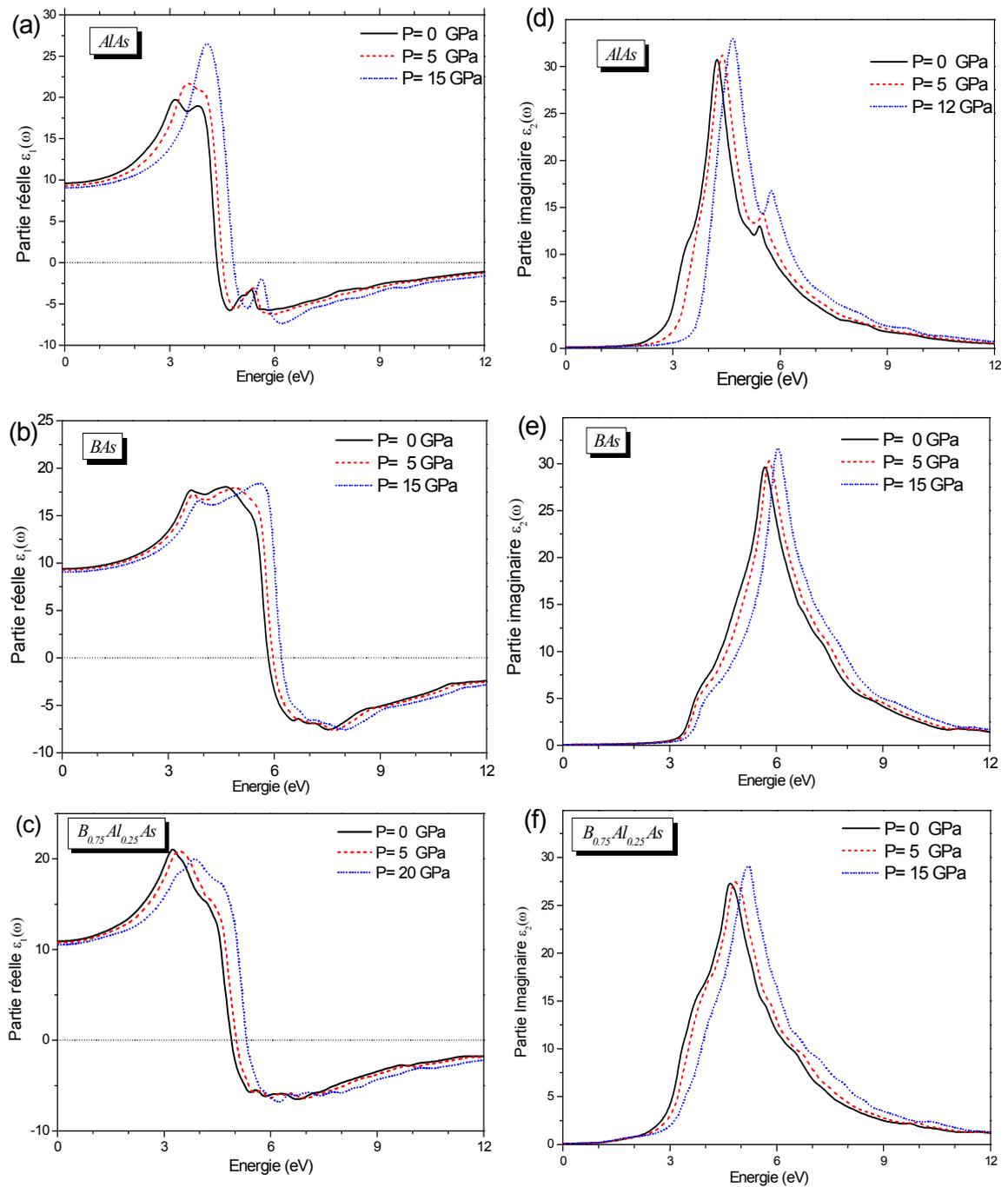
### 3.6.4. L'effet de pression hydrostatique sur les propriétés optiques

#### 3.6.4.1. Fonction diélectrique

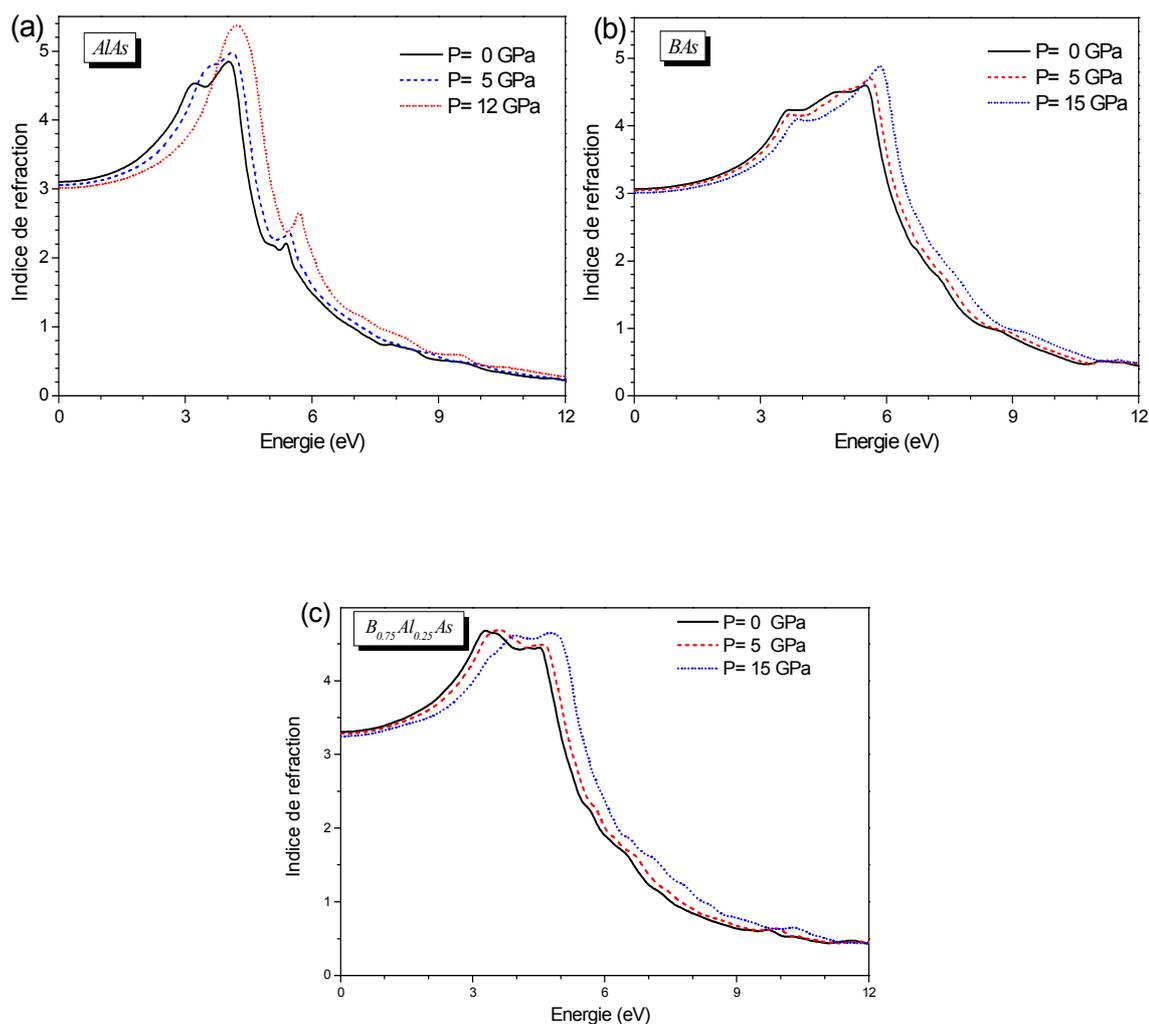
Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'effet de la pression sur la fonction diélectrique, les spectres de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique des composés binaires *ALAs* et *BAs* et comme échantillon l'alliage ternaire  $B_{0.75}Al_{0.25}As$  pour différentes valeurs de pression sont présentés dans les **figures 3.19-(a-c)**. Les spectres de  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sous pression montrent des formes similaires à celles obtenues à pression nulle avec quelques différences de détails observées lorsque la pression appliquée augmente, les spectres de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  sont légèrement décalés d'une valeur d'énergie plus élevée.

En outre, les petits pics ont disparu à haute pression, le pic principal de  $\varepsilon_1(\omega)$  du composé binaire *ALAs* devient étroit, ce comportement n'est pas observé dans le spectre des composés *BAs* et  $B_{0.75}Al_{0.25}As$ , comme il est montré sur les **figures 3.19(a, b, c)**, l'amplitude du pic principal de  $\varepsilon_1(\omega)$  montre une petite augmentation pour les composés binaires et une petite diminution pour l'autre alliage ternaire à haute pression.

Dans les **figures 3.19(d, e, f)**, les spectres des parties imaginaires  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique montrent un pic principal, sa position est décalée d'environ  $0,13 \text{ eV} / 5 \text{ GPa}$  vers les énergies plus élevées lorsque la pression augmente, et l'intensité du pic principal de  $\varepsilon_2(\omega)$  augmente. Pour le composé binaire *ALAs*, l'intensité du pic le plus faible à gauche du pic principal de  $\varepsilon_2(\omega)$  augmente légèrement lorsque la pression est augmentée.



**Figure 3.19:** La fonction diélectrique des composés binaires ALAs et BAS et de l'alliage ternaire  $B_{0.75}Al_{0.25}As$  pour différentes valeurs de pression.



**Figure 3.20:** Indice de réfraction de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$  ( $x = 0 ; 0.75$  et  $1$ ) pour différentes valeurs de pression

### 3.6.4.1. L'indice de réfraction

Les courbes de dispersion de l'indice de réfraction des composés binaires *ALAs* et *BAs* ainsi que de l'alliage ternaire  $B_{0.75}Al_{0.25}As$  sont représentés sur les **figures 3.20** pour différentes valeurs de pression. On remarque des formes similaires à celles des spectres de fonction diélectrique, l'indice de réfraction statique diminue légèrement pour de hautes pressions.

**Bibliographies**

- [1] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5824.
- [2] D. D. Koelling, B. N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10 (1977)3107-3114.
- [3] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys.Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [4] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147(2002) 71-76.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59, (1990) 403.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbital program for calculating crystal properties (Vienna University of Technology: Vienna, 2001).
- [7] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater.Sci.* 28, (2003)266.
- [8] K. M. Wong, S. M. Alay-e-Abbas, A. Shaikat, Y. FangandLei, *J. Appl. Phys.* 113(2013) 014304.
- [9] J. P. Perdew, A Ruzsinszky, G I Csonka, O A Vydrov, G E Scuseria, L A Constantin, X Zhou, K Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100(2008) 136406 – 9.
- [10] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [11] D. Koller, F. Tran, and B. Plaha, *Phys. Rev.B* 85 (2012) 1-8.
- [12] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 205102.
- [13] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl.Acad.Sci.USA* 30(1947)2.
- [14] F. Birch, *J. Geo, Phys. Res.* 83 (1978) 1257.
- [15] O. Madelung (Ed.), *Semiconductors: Group IV Elements and III-V Compounds*, Springer-Verlag, Berlin,( 1991) 68-69 . DOI: [10.1007/978-3-642-45681-7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-45681-7)
- [16] K.-H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), *Semi-conductor, intrinsic properties of Group IV elements and III-V, II-VI and I- VII compounds*, Landolt- Bornstein New Series, Group III, vol. 22, Pt Springer, Berlin, 1982.
- [17] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869-4876.
- [18] K. Boubendira, H.Meradji, S.Ghemid, F.E.H. Hassan, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 2063-2069.
- [19] M. Guemou, A. Abdiche, R. Riane, R. Khenata, *Physica B* 436 (2014) 33-40.
- [20] Raymond G. Greene, Huan Luo, Ting Li, and Arthur L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* 72(1994) 2045
- [21] R. Ahmed, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, M. Ahmed, F. e-Aleem, *Comput. Mater. Sci.* 39 (2007) 580.
- [22] P. P. Rushton, Stewart J. Clark, David J. Tozer, *Phys. Rev. B* 63(2001) 115206.
- [23] M. Ustundag, M. Aslan, Battal G. Yalcin, *Computational Materials Science* 81 (2014) 471-477.
- [24] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [25] J. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard and G. Landwehr, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996)97
- [26] H. Meradji, S. Labidi, S. Ghemid, S. Drablia, B. Bouhaf, *phys. Procedia* 2(2009) 933-940.
- [27] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [28] A. Reuss, *Z. Angew, Math Mech.* 9 (1929) 49.
- [29] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65 (1952) 349.
- [30] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, A. Dellin, *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) 9615.
- [31] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, *Compu. Materials Science* 45 (2009) 474-479.
- [32] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon, Oxford, 1956)

- [33] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bokuta, Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook, in: I.N. Frantsevich (Ed.), Naukuva Dumka, Kiev, 1983, pp. 60-180.
- [34] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1.
- [35] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45(1954)823.
- [36] M. Krieger, H. Sigg, N. Herres, K. Bachem, K. Kohler, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 682.
- [37] S. Gehrsitz, H. Sigg, N. Herres, K. Bachem, K. Kohler, F.K. Reinhart, *Phys. Rev. B* 60 (1999)
- [38] N. Y. Aouina, F. Mezrag, M. Beoucenna, M. El-Farra, N. Bouarissa, *Materials Science and Engineering B* 123(2005)87-93.
- [39] S.Q. Wang, H.Q. Ye, *Phys. Stat. Sol. (b)* 240 (2003) 45-54.
- [40] M. Sarwan, P. Bhardwaj, S. Singh, *Chem. Phys.* 426 (2013) 1-8.
- [41] M. Briki, M. Abdelouhaba, A. Zaoui, M. Ferhat, *Superlatt. Microstruct.* 45 (2009) 80-90.
- [42] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, Ltd (2009)1, DOI: [10.1002/9780470744383](https://doi.org/10.1002/9780470744383)
- [43] A. Boudjemline, Mazharul M. Islam, L. Louail, B. Diawara, *Physica B* 406 (2011) 4272-4277.
- [44] H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhafs, A. Tadjer, *Phys. Status Solidi B* 241 (2004) 2881
- [45] S.M. Ku, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 813-816.
- [46] H. Jin, G. L. Zhao, and D. Bagayoko, *Phys. Rev. B* 73, (2006) 245214.
- [47] Ifeanyi H. Nwigboji, Y. Malozovsky, L. Franklin, and D. Bagayoko, *J. Appl. Phys.* 120 (2016)
- [48] T. Sandu, R. I. Iftimie, *Sol. State Commun.* 150 (2010) 888-892.
- [49] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006)1.
- [50] Wooten F 1972 *Optical Properties of Solids* (New York: Academic)
- [51] Shena Y and Zhou Z *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 074113.
- [52] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. B*63, (1950) 167.
- [53] N. M. Ravindra and V.K. Srivastava, *Infrared Phys.* 19 (1979) 603.
- [54] J. P. L. Herve, L. K. J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35 (1994) 609.
- [55] R. R. Reddy, Y. N. Ahammed, K. Rama Gopal, D.V. Raghuram, *Optical Materials* 10(1998)95
- [56] M. Z. Huang, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 9449;  
M. Z. Huang, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 9464.
- [57] A. H. Reshak, S. Auluck, *Physica B* 395 (2007) 143-150.
- [58] R. E. Fern, A. Onton, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 349.
- [59] A. Zaoui, S. Kacimi, A. Yakoubi, B. Abbar and B. Bouhafs, *Physica B* 367 (2005) 195-204.
- [60] E. Schroten, A. Goossens, J. Schoonman, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 1660.
- [61] G. J. Ackland, *Rep. Prog. Phys.* 64(2001) 485
- [62] J. Wang, S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 4182.
- [63] L. Xing-Xiu, T. Xiao-Ma, C. Hong-Mei, O. Yi-Fang and D. Yong, *Chin. Phys. B* Vol. 22, No. 2 (2013)026201
- [64] A. Onodera, M. Mimasaka, I. Sakamoto, J. Okumura, K. Sakamoto, S. Uehara, K. Takemura, O Shimomura, T. Ohtani and Y. Fujii, *J. Phys and Chim. sol* 60(1999)167-179
- [65] S. Adachi, *Properties of Group- IV, III -V and II-VI Semiconductors* (New York: Wiley, 2005) (Chapter 2).

# **Conclusion générale**

---

## Conclusion générale

Nous avons présenté une étude théorique, sans et avec l'effet de pression hydrostatique, sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$  en utilisant la méthode FP-LAPW basée sur la théorie fonctionnelle de la densité. Les résultats obtenus sont résumés par les points suivants:

- Le constante du réseau à l'équilibre, et le module de compressibilité des composés binaires  $AlAs$  et  $BAAs$  ainsi que leur alliage ternaire ont été calculés, les résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales disponibles pour le composé binaire. L'incorporation de bore dans  $AlAs$  s'accompagne d'une diminution du comportement non linéaire du paramètre de réseau, tandis que le module de compressibilité augmente par le même comportement indiquant que l'incorporation de bore dans l'arséniure d'aluminium réduit la compressibilité de ce matériau.
- Nous avons prédit certaines propriétés élastiques telles que les constantes élastiques, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et le rapport  $B/G$ . Les résultats montrent que les alliages ternaires  $B_xAl_{1-x}As$  sont stables avec une nature fragile.
- L'énergie de la bande interdite (gap) de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$  varie selon une loi non linéaire avec la composition du bore  $x$ , le gap énergétique est direct pour  $x$  variant de 0.087 à 0.81, en dehors de cet intervalle le gap est indirect. En outre, la densité d'états calculée de l'alliage  $B_xAl_{1-x}As$  montre que le haut de la bande de valence incluant la première bande de conduction est principalement constituée par les états  $4p - As$ ,  $2p - B$  et  $3p - Al$ .
- Sous pression, l'analyse des coefficients élastiques et les critères de stabilité mécanique montrent que le composé binaire  $AlAs$  et l'alliage  $B_{0.25}Al_{0.75}As$  sont instables lorsque la valeur de pression dépasse une valeur de  $12GPa$  et  $42.6GPa$  respectivement.

- L'application de pression hydrostatique sur le matériau  $B_xAl_{1-x}As$  n'affecte pas le type de gap énergétique mais influe sur sa valeur selon une fonction quadratique.
- Les propriétés optiques sont étudiées par l'analyse de la courbe de la fonction diélectrique et de l'indice de réfraction, les résultats montrent que l'indice de réfraction a une dépendance non linéaire avec la composition du bore.
- Enfin, le matériau  $B_xAl_{1-x}As$  peut être utilisé pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques à cause de leur bande interdite directe contrôlable selon la composition en bore.

---

**ملخص:**

انجز هذا البحث لدراسة الخصائص البنيوية و المرونية للهيكال البلوري وكذا الخصائص الإلكترونية والبصرية للسبائك الثنائية BAS و AIAs و الثلاثية  $B_xAl_{1-x}As$  باستخدام حسابات المبدأ الاساسي (الاول) و اعتمادا على أساس نظرية كثافة الدالة (DFT). حيث تمت دراسة ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاط ، ثوابت المرونة، معاملات الصلابة و ليونة لهذه المواد.

من خلال الحسابات التي اجريناها، وجدنا أن فجوة الطاقة (gap) للمركبات الثنائية AIAs و BAS تكون غير مباشرة في حين أن سبائك الثلاثية  $B_xAl_{1-x}As$  لها فجوة الطاقة مباشرة من اجل قيمة  $x$  محصورة بين القيمتين 0.081 و 0.80. كما تمت مقارنة الخصائص البصرية مثل وظيفة العزل المركبة و معامل الانكسار مع نماذج تجريبية مختلفة.

وقد تم ايضا دراسة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على هذه الخصائص. حيث وجدنا ان عند لضغط العالي ، تنخفض فجوة الطاقة و انسحاب طفيف لأطياف العازل المركب إلى طاقة أعلى. كما وجدنا ايضا ان السبائك  $B_xAl_{1-x}As$  تفقد استقرارها الميكانيكي بعد تخطي قيم محددة للضغط.

**كلمات المفتاحية:** مركبات البور ، AIAs ، BAS ،  $B_xAl_{1-x}As$  ، سبائك أشباه الموصلات.

---

**Résumé :** 

---

*Une étude théorique sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés binaires BAs, AlAs et de leur alliage ternaire  $B_x Al_{1-x} As$  a été réalisée à l'aide de calculs de premiers principes basés sur la théorie fonctionnelle de la densité. Le paramètre de réseau, le module d'élasticité, les constantes élastiques, la fragilité et la ductilité de ces matériaux ont été étudiés.*

*Notre calcul montre que le gap énergétique des composés binaires AlAs et BAs est indirecte tandis que leur alliage ternaire  $B_x Al_{1-x} As$  a une bande interdite directe pour une valeur de  $x$  entre 0,081 et 0,80. Les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique complexe et l'indice de réfraction sont également comparées avec différents modèles empiriques.*

*L'effet de la pression hydrostatique sur ces propriétés a été étudié. A haute pression, le gap énergétique diminue et les spectres de la partie complexe de la fonction diélectrique sont déplacé légèrement vers les énergies les plus élevées. Au-delà d'une valeur critique de pression, le matériau  $B_x Al_{1-x} As$  perd sa stabilité mécanique.*

**Mots clés:** *Composés de bore, BAs, AlAs,  $B_x Al_{1-x} As$ , Alliages semiconducteurs.*

---

**Abstract :** 

---

*An investigation of the structural, elastic, electronic and optical properties of binary compounds BAs, AlAs and their ternary alloy  $B_xAl_{1-x}As$  has been performed using first-principles calculations based on density functional theory. Lattice parameter, bulk modulus, elastic constants, brittleness and ductility of these materials were studied.*

*Our calculation shows that the energy band gap of the binary compounds AlAs and BAs is indirect while their ternary alloy  $B_xAl_{1-x}As$  has a direct band gap for  $x$  greater than 0.081 and lower than 0.80. The optical properties such as the complex dielectric function and refractive index are also compared with different empirical models.*

*The hydrostatic pressure effect on these properties has been investigated. At high pressure, the band gap decreases and the spectra of the complex dielectric shifted slightly to higher energy. Beyond a critical value of pressure, the material  $B_xAl_{1-x}As$  loses its mechanical stability.*

**Keywords:** *Boron compounds, BAs, AlAs,  $B_xAl_{1-x}As$ , Semiconductor alloys.*

---

# Publication

**G. Benabdellah, K. Benkabou** : « *Structural, elastic, and optoelectronic properties of ternary alloy  $B_x Al_{1-x} As$*  ». **Physica B: Condensed Matter** **Vol. 544** (2018) 52–60

**Résumé :**

---

Une étude théorique sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés binaires BAs, AlAs et de leur alliage ternaire  $B_x Al_{1-x} As$  a été réalisée à l'aide de calculs de premiers principes basés sur la théorie fonctionnelle de la densité. Le paramètre de réseau, le module d'élasticité, les constantes élastiques, la fragilité et la ductilité de ces matériaux ont été étudiés.

Notre calcul montre que le gap énergétique des composés binaires AlAs et BAs est indirecte tandis que leur alliage ternaire  $B_x Al_{1-x} As$  a une bande interdite directe pour une valeur de  $x$  entre 0,081 et 0,80. Les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique complexe et l'indice de réfraction sont également comparées avec différents modèles empiriques.

L'effet de la pression hydrostatique sur ces propriétés a été étudié. A haute pression, le gap énergétique diminue et les spectres de la partie complexe de la fonction diélectrique sont déplacé légèrement vers les énergies les plus élevées. Au-delà d'une valeur critique de pression, le matériau  $B_x Al_{1-x} As$  perd sa stabilité mécanique.

**Mots clés:** Composés de bore, BAs, AlAs,  $B_x Al_{1-x} As$ , Alliages semiconducteurs.

---