



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

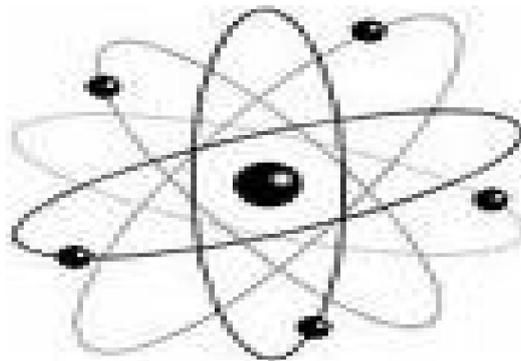


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

**Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques,  
élastiques et optiques des composés**

**III- P**

Presenté par:

**GATT FAYROUZ**

Devant le Jury Composé par :

*ATTAF Abdallah*

*LAKEL Said*

*RAHMANE Saad*

*Professeur*

*M.C. « A »*

*M.C. « A »*

*Université Med Khider- Biskra*

*Université Med Khider- Biskra*

*Université Med Khider - Biskra*

*Président*

*Rapporteur*

*Examineur*

Année Universitaire

2013-2014

# *Dédicace*

*Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire " Ya Kayoum". Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère ...*

*A mon père, , qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

*Que dieu les gardes et les protège.*

*A mon encadreur LakelSaïd.*

*A mes frères.*

*A mes sœurs*

*A mes amies.*

*A tous ceux qui me sont chères.*

*A tous ceux qui m'aiment.*

*A tous ceux que j'aime.*

*Je dédie ce travail.*

*FAYROUZ*



## *Remerciements*

*Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.*

*Je remercie mon encadreur Monsieur Lakel Saïd, Maître de conférence "A" à l'université de Biskra, pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.*

*Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur Attaf Abdallah, Professeur à l'université de Biskra, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire.*

*Mes remerciements les plus élogieux à Monsieur Saïd Rahmane, Maître de conférences "A" à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*Je remercie également tous mes amis avec qui j'ai divisé tant de moments de la vie, contente et difficile, et qui m'ont aidé à croiser certains essais au cours de cette période.*

## TABLE DES MATIÈRES

---

Liste des tableaux.....	III
Liste des figures.....	V
Introduction général .....	1

### *Chapitre I : Propriétés des composés III-V*

I.1.Introduction.....	3
I-2.Définition des semi-conducteurs III-V à base de phosphore.....	3
I-3.Les composés binaires, ternaires et quaternaires des S/C III/V.....	4
I-3-1.Les composés binaires.....	4
I-3-2.Les composés ternaires et quaternaires.....	5
I-4 Structure cristalline.....	6
I-5. Réseau réciproque. La zone de Brillouin.....	7
I-6. Propriétés électroniques .....	8
I-6.1. Structure de bande d'énergie électronique.....	9
I-6.2. Gap direct – Gap indirect .....	10
I-7. Les avantages des semi-conducteurs III-V.....	11
I-8. Motivations et applications .....	12
I-9.conclusion.....	12

### *Chapitre II : La méthode ab-initio (DFT)*

II-1.Introduction.....	13
II-2.Historique de la DFT .....	13
II-3. Equation de Schrödinger .....	14
II-3-1..Approximation de Born-Oppenheimer ( <i>adiabatique</i> ).....	15
I-3-2. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock .....	17
II-4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	21
II-4-1.Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	21
II-4-2. Les équations de Kohn et Sham.....	22
II-4-3. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	24

## TABLE DES MATIÈRES

II-4-3-1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	24
II-4-3-2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	26
II-5. En pratique .....	26
II-5-1. Les pseudopotentiels .....	26
II-5-1-1.Pseudopotentiels de Vanderbilt Ultrasoft (USP) .....	27
II-5-2.Méthodes des ondes planes .....	27
II-5-3. L'énergie de coupure .....	28
II-5-4. Les grilles de points k .....	29
II-6. Le code de CASTEP .....	29
I-7. Conclusion .....	31

### *CHAPITRE III : Les propriétés élastiques et optiques*

III-1.Introduction .....	32
III-2.les propriétés élastiques.....	32
III-2-1.Introduction .....	32
III-2-3. Energie et tenseur des constantes élastiques .....	33
III-2-4. Le tenseur de déformation.....	33
III-2-5. Le tenseur des contraintes .....	34
III-2-6.Relation contrainte-déformation.....	34
III-2-7.Cristal à symétrie cubique .....	36
III-2-8.Extension uni-axiale(Module de Young).....	37
III-2-9.Contraction latérale et coefficient de poisson .....	37
III-2-10.Cisaillement simple .....	38
III-2-11.Compression uniforme:( <i>module de compressibilité</i> ).....	38
III-2-12.Formules des modules d'élasticité pour des solides polycristallins .....	39
III-2-12-1.Les conditions de stabilité mécanique .....	40
III-2-12-2.Les factor anisotropies .....	40
III-2-13. La température de Debye .....	40
III-3. Les propriétés optiques .....	41
III-3-1.La réponse linéaire au champ électrique.....	42

## *TABLE DES MATIÈRES*

---

III-3-2.La polarisabilité.....	45
III-3-3.L'indice de réfraction complexe.....	46
III-3-4.La réflectivité.....	47
III-3-5.Le coefficient d'absorption .....	47
III-4.Conclusion.....	47

### *CHAPITRE IV : Résultats et discussions*

IV-1.Introduction .....	49
IV-2.Propriétés structurales des composés BP, AlP, GaP etInP.....	49
IV-3.Détails de calculs .....	49
IV-3-1. Paramètre d'entrée .....	49
IV-3-2.1.convergence de Ecut et NK-point .....	51
❖ Pour le composé BP .....	51
❖ Pour le composé AlP .....	52
❖ Pour le composé GaP .....	53
❖ Pour le composé InP .....	54
IV-3-2.2.Optimisation de la structure .....	56
IV-3-2.2.1Détermination des paramètres de maille .....	56
IV-3-2.2.2.Optimisation du volume .....	57
❖ Pour le composé BP .....	57
❖ Pour le composé AlP .....	58
❖ Pour le composé GaP .....	59
❖ Pour le composé InP .....	60
IV-3.Les propriétés élastiques .....	61
IV-3.1.Introduction .....	61
IV-3.2.Les constantes élastiques.....	62
❖ Le composé BP .....	62
❖ Le composé AlP .....	63
❖ Le composé GaP .....	63
❖ Le composé InP .....	64
IV-3.3.Les modules d'élasticité .....	64

*TABLE DES MATIÈRES*

---

❖ Le composé BP .....	64
❖ Le composé AlP .....	65
❖ Le composé GaP .....	65
❖ Le composé InP .....	66
IV-3.3.Température de Deby .....	67
IV-4.Les propriétés électroniques des composés XP(X :B, Al ,Ga ,In).....	68
IV-4.1.La structure de bandes .....	68
❖ Pour BP ,AlP et GaP .....	68
❖ Le composé InP .....	70
IV-4.3.La densité d'états électronique .....	71
❖ Pour BP .....	71
❖ Pour AlP .....	73
❖ Pour GaP .....	74
❖ Pour InP .....	76
IV-5. Les propriétés optiques .....	77
IV-5.1.Fonction diélectrique les composés XP (X :B,Al,Ga,In).....	78
❖ Pour BP .....	78
❖ Pour AlP .....	78
❖ Pour GaP .....	79
❖ Pour InP .....	79
IV-5.2.L'indice de réfraction .....	80
IV-5.3.Absorption .....	83
IV-5.4.La réflectivité .....	86
IV-6.Conclusion .....	88
Conclusion générale .....	89
<i>Référence</i> .....	90

## Liste des tableaux

<i>Chapitre I</i>		
<b>Tableau I-1</b>	Extrait de la classification périodique des éléments	4
<b>Tableau I-2</b>	Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K	5
<b>Tableau I-3</b>	Type d'énergie de gap des semi-conducteurs III-V	11
<i>Chapitre III</i>		
<b>Tableau III-1</b>	Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline avec leur groupe ponctuel	36
<i>Chapitre IV</i>		
<b>Tableau IV-1</b>	Les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du composée III-V à base de phosphore	50
<b>Tableau IV-2</b>	Les valeurs de convergence de BP , AlP ,GaP et InP par l'approximation LDA et GGA	56
<b>Tableau IV-3</b>	Valeurs des paramètre optimisée par le code CASTEP du matériau BP, AlP , GaP et InP	57
<b>Tableau IV-4</b>	Les propriétés structurales de BP ; paramètre du maille, le module de compressibilité $B_0$	58
<b>Tableau IV-5</b>	Les propriétés structurales de AlP; paramètre du maille, le module de compressibilité $B_0$	59
<b>Tableau IV-6</b>	Les propriétés structurales de GaP ; paramètre du maille, le module de compressibilité $B_0$	60
<b>Tableau IV-7</b>	Les propriétés structurales de InP ; paramètre du maille, le module de compressibilité $B_0$	61
<b>Tableau IV-8</b>	Les modules d'élasticité $C_{ij}$ en (GPa) du BP en LDA et GGA	62
<b>Tableau IV-9</b>	Les modules d'élasticité $C_{ij}$ en (GPa) du AlP en LDA et GGA	63
<b>Tableau IV-10</b>	Les modules d'élasticité $C_{ij}$ en (GPa) du GaP en LDA et GGA	63
<b>Tableau IV-11</b>	Les modules d'élasticité $C_{ij}$ en (GPa) du InP en LDA et GGA	64
<b>Tableau IV-12</b>	Le factor d'anisotropie ( A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour BP en GPa calculé par LDA et GGA	65
<b>Tableau IV-13</b>	Le factor d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour AlP en GPa calculé par LDA et GGA	65
<b>Tableau IV-14</b>	Le factor d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour GaP en GPa calculé par LDA et GGA	66
<b>Tableau IV-15</b>	Le factor d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour InP en GPa calculé par LDA et GGA	66

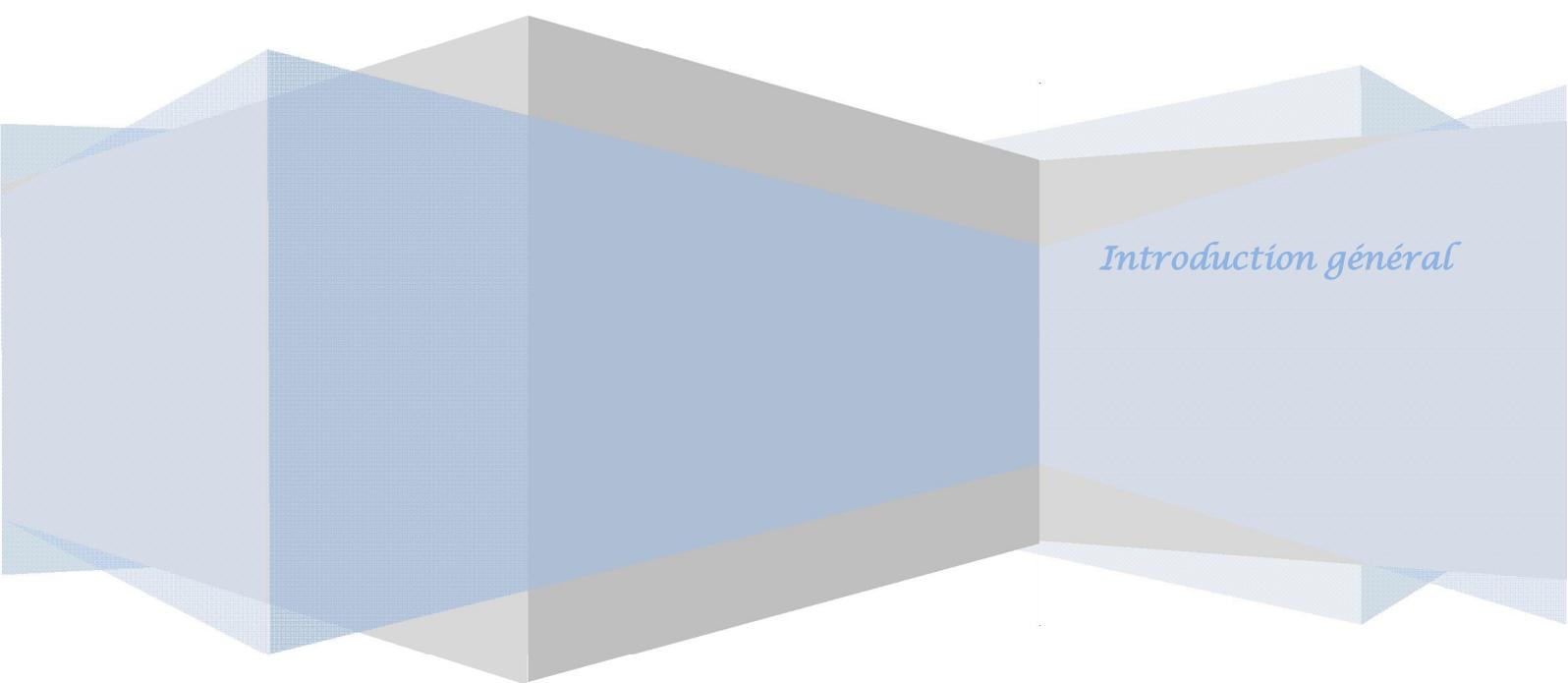
<b>Tableau IV-16</b>	calcul de la vitesse longitudinal $V_l$ (m/s), la vitesse transversale $V_t$ (m/s) et la vitesse moyenne $V_m$ (m/s) calculées à partir des modules élastiques la température Debye $\theta_D$ (K) calculées à partir de la vitesse moyenne du son pour BP, AlP, GaP et InP calculée par LDA et GGA.	67
<b>Tableau IV-17</b>	Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour BP, AlP, GaP	70
<b>Tableau IV-18</b>	Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour InP	71
<b>Tableau IV-19</b>	Les valeurs la partie réelle de $\epsilon(0)$ pour les composés XP (X : B, Al, Ga, In)	80
<b>Tableau IV-20</b>	Les valeurs des indices de réfraction $n_0$	83
<b>Tableau IV-21</b>	Les valeurs des coefficients d'absorption $\alpha_0$	85
<b>Tableau IV-22</b>	Les valeurs des coefficients de réflectivité $R(0)$	88

## Liste des figures

<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure I-1</b>	Réseau cristallin dans la structure Zinc-blende.	7
<b>Figure I-2</b>	Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc blende	8
<b>Figure I-3</b>	Structure de bande de InP	9
<b>Figure I-4</b>	Structure de bande d'énergie du :A-gap indirect et B-gap direct	10
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure III-1</b>	Les composantes du tenseur des contraintes.	34
<b>Figure III-2</b>	Allongement d'éprouvette.	37
<b>Figure III-3</b>	L'angle de cisaillement et la contrainte de cisaillement.	38
<b>Figure III-4</b>	compression uniforme	38
<b>Figure III-5</b>	les transitions optiques directes et indirectes	41
<b>Chapitre VI</b>		
<b>Figure VI-1</b>	la structure cristalline Zinc-blende des composés BP, AIP, GaP et InP	50
<b>Figure VI-2</b>	convergence de l'énergie totale de BP en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour NK-point (8 8 8) :a) GGA b) LDA	52
<b>Figure VI-3</b>	Convergence de l'énergie totale de BP en fonction du nombre de point K pour Ecut =800 : (a)GGA (b)LDA	52
<b>Figure VI-4</b>	convergence de l'énergie totale d'AIP en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour NK-point (8 8 8) :a) GGA b) LDA	53
<b>Figure VI-5</b>	Convergence de l'énergie totale d'AIP en fonction du nombre de point K pour Ecut =900 : (a)GGA (b)LDA	53
<b>Figure VI-6</b>	Convergence de l'énergie totale de GaP en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour NK-point (8 8 8) :a) GGA b) LDA	54
<b>Figure VI-7</b>	Convergence de l'énergie totale de GaP en fonction du nombre de point K pour Ecut =750 : a)GGA b)LDA	54
<b>Figure VI-8</b>	Convergence de l'énergie totale d'InP en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour NK-point (6 6 6) :a) GGA b) LDA	55
<b>Figure VI-9</b>	Convergence de l'énergie totale d'InP en fonction du nombre de point K pour Ecut =750 : a) GGA b) LDA	55
<b>Figure VI-10</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de BP	57
<b>Figure VI-11</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire d'AIP	58
<b>Figure VI-12</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de GaP	59
<b>Figure VI-13</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire d'InP	60
<b>Figure VI-14</b>	L'étape de calcul du tenseur élastique	62
<b>Figure VI-15</b>	La structure de bandes de BP	68
<b>Figure VI-16</b>	La structure de bandes de AIP	69
<b>Figure VI-17</b>	La structure de bandes de GaP	69
<b>Figure VI-18</b>	La structure de bandes d'InP	70
<b>Figure VI-19</b>	Profile de DOS partiel de phosphore	71
<b>Figure VI-20</b>	Profile de DOS partiel de Bore	72
<b>Figure VI-21</b>	Profile de DOS totale de BP	72

<b>Figure VI-22</b>	Profile de DOS partiel de phosphore	73
<b>Figure VI-23</b>	Profile de DOS partiel d'aluminium	73
<b>Figure VI-24</b>	Profile de DOS totale d' AIP	74
<b>Figure VI-25</b>	Profile de DOS partiel de phosphore	74
<b>Figure VI-26</b>	Profile de DOS partiel de Galium	75
<b>Figure VI-27</b>	Profile de DOS totale de GaP	75
<b>Figure VI-28</b>	Profile de DOS partiel de phosphore	76
<b>Figure VI-29</b>	Profile de DOS partiel d'In	76
<b>Figure VI-30</b>	Profile de DOS totale d'InP	77
<b>Figure VI-31</b>	La fonction diélectrique de BP pour l'approximation GGA et LDA	78
<b>Figure VI-32</b>	La fonction diélectrique de AIP pour l'approximation GGA et LDA	78
<b>Figure VI-33</b>	La fonction diélectrique de GaP pour l'approximation GGA et LDA	79
<b>Figure VI-34</b>	La fonction diélectrique de InP pour l'approximation GGA et LDA	79
<b>Figure VI-35</b>	L'indice de réfraction de BP pour l'approximation GGA et LDA	81
<b>Figure VI-36</b>	L'indice de réfraction de AIP pour l'approximation GGA et LDA	81
<b>Figure VI-37</b>	L'indice de réfraction de GaP pour l'approximation GGA et LDA	82
<b>Figure VI-38</b>	L'indice de réfraction de InP pour l'approximation GGA et LDA	82
<b>Figure VI-39</b>	L'absorption de BP pour l'approximation GGA et LDA	83
<b>Figure VI-40</b>	L'absorption de AIP pour l'approximation GGA et LDA	84
<b>Figure VI-41</b>	L'absorption de GaP pour l'approximation GGA et LDA	84
<b>Figure VI-42</b>	L'absorption de InP pour l'approximation GGA et LDA	85
<b>Figure VI-43</b>	La réflectivité de BP pour l'approximation GGA et LDA	86
<b>Figure VI-44</b>	La réflectivité de AIP pour l'approximation GGA et LDA	86
<b>Figure VI-45</b>	La réflectivité de GaP pour l'approximation GGA et LDA	87
<b>Figure VI-46</b>	La réflectivité de InP pour l'approximation GGA et LDA	87

# *Introduction général*



*Introduction général*

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques[1] ils mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses[2], et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des systèmes les plus complexes ainsi leur propriétés physique.[3] Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Cette simulation a été effectuée par le code CASTEP (Cambridge serial total Energy Package). Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) il a utilisé une technique de couplage entre « PW » l'approche des ondes planes et « PP » les pseudo-potentiels [4]. Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale a l'état fondamental du système.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés XP (X= B, Al, Ga, In).

Le travail que nous présentons dans ce travail comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique des propriétés physique des composés III-V et leurs applications.

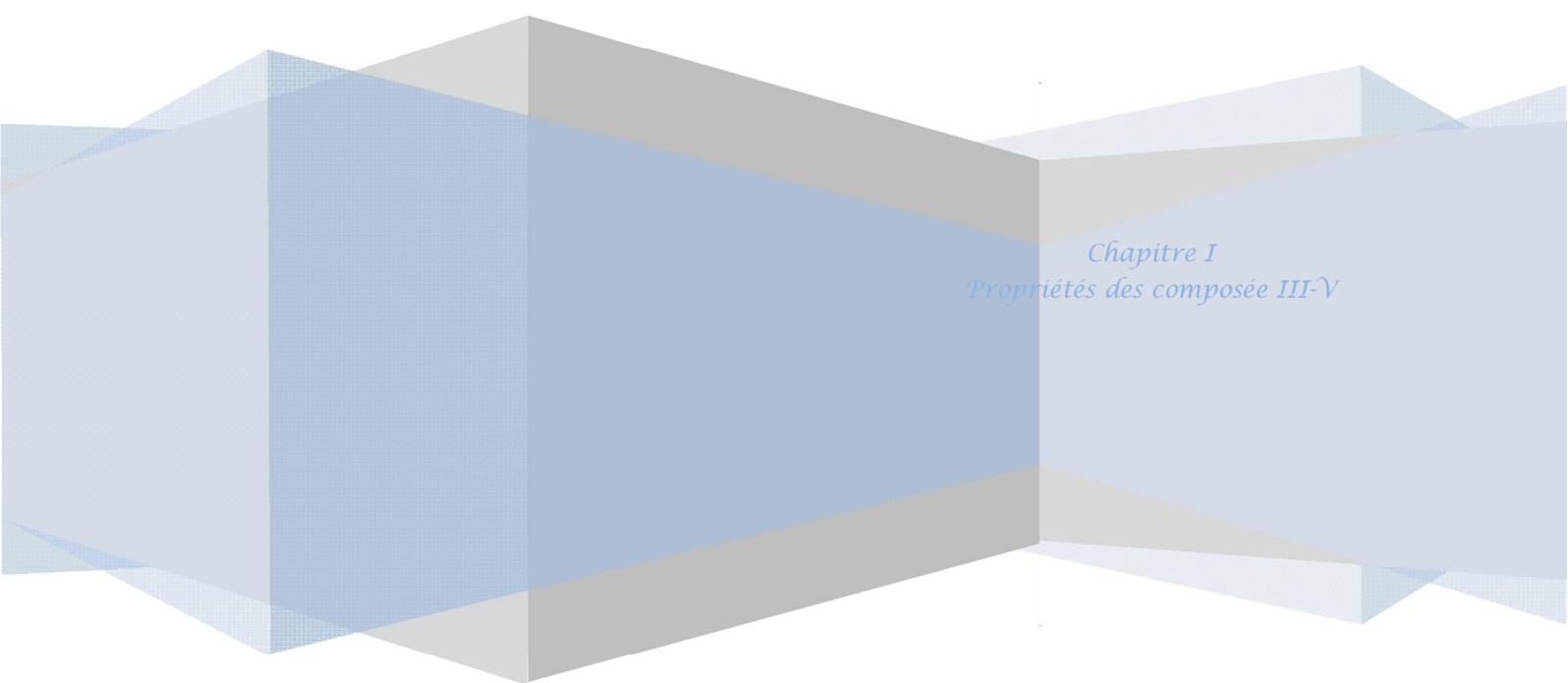
Dans le deuxième chapitre, nous rappelons le principe de la densité fonctionnelle de la théorie (DFT) [5] qui regarde la densité électronique comme variable fondamentale et toutes les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons, peuvent être exprimés comme une fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham [6], pour un système d'équation de Schrödinger mono électroniques par des approximations dite LDA [7] ou GGA [8].

Le chapitre trois présente les propriétés élastiques et optiques. Dans la première partie nous présentons les formules relatives aux constantes élastiques de tous les groupes ponctuels ainsi que les modules de rigidité, la fin de ce chapitre sera quelque formule sur les propriétés optique.

Le chapitre quatre a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Enfin, une conclusion résumera l'ensemble de ce que les calculs de premiers principes, lorsqu'ils sont couplés aux résultats expérimentaux et analysés, auront apporté à la connaissance des divers matériaux étudiés.

*Chapitre I*  
*Propriétés des composé III-V*



*Chapitre I*  
*Propriétés des composé III-V*

## I-1. Introduction :

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

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

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

En électronique rapide et en optoélectronique [9,10], les composés semi-conducteurs III-V sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes : mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). On citera pour exemple quelques composés binaires et ternaires, GaP, InP, GaAlAs, InGaAs,... Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

## I-2. Définition des semi-conducteurs III-V à base de phosphore :

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III<sup>ème</sup> colonne et d'un élément de la V<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le tableau I-1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.[11]

On peut obtenir un semi-conducteur si la somme des électrons des deux espèces est égale à 8 électrons.[12]

Les semi-conducteurs III-V à base de phosphore se sont des semi-conducteurs III-V formés à partir d'un élément de la II<sup>ème</sup> ligne de la V<sup>ème</sup> colonne et d'un élément de la III<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique de Mendeleïev, c-à-d le phosphore, par exemple AlP.

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

III	IV	V
5      10.81 <b>B</b> Bore	6      12.01 <b>C</b> Carbone	7      14.01 <b>N</b> Azote
13     26.98 <b>Al</b> Aluminium	14     28.08 <b>Si</b> Silicium	15     30.97 <b>P</b> Phosphore
31     69.72 <b>Ga</b> Gallium	32     72.61 <b>Ge</b> Germanium	33     74.92 <b>As</b> Arsenic
49     114.82 <b>In</b> Indium	50     118.71 <b>Sn</b> Etain	51     121.75 <b>Sb</b> Antimoine

Le tableau I-1 montre une représentation simplifiée du tableau périodique de Mendeleïev permet tant de connaître les composés et alliages possible.

Par exemple :

- Ga : Le nombre d'électron de valence est 3 électrons.
- P : Le nombre d'électron de valence est 5 électrons.

Donc :  $\text{Ga} + \text{P} = \text{GaP}$  : est un semi-conducteur car la somme des électrons des deux espèces (Ga et P) est égale à 08 électrons.

### I-3. Les composés binaires, ternaires et quaternaires des S/C III/V :

#### I-3-1. Les composés binaires :

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes montre que les éléments les plus légers donnent des composés dont laquelle la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée.

Les composés contenant du bore, de l'aluminium ou de l'azote entrent dans cette catégorie; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [13], qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces [14]. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thulium ou le bismuth donnent des composés à base de Gallium (GaAs, GaSb) ou d'indium (InP, InAs, InSb) dont les propriétés sont les plus intéressantes. Le tableau I-2 résume quelques paramètres pour différents matériaux de la famille III-V.

**Tableau I-2** : Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K [13,15].

Composé III-V	$E_g$ (ev)	$m^*/m^0$	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /VS)	$a$ (A°)
BN	7.5	-	-	3.6150
AlP	2.45	-	-	5.4510
AlAs	2.16	-	-	5.6605
AlSb	1.58	0.12	200	6.1355
BP	2.0	-	-	4.5380
GaN	3.36	0.19	380	a = 3.189 b = 5.185
GaP	2.26	0.82	110	5.4512
GaAs	1.42	0.067	8500	5.6533
GaSb	0.72	0.042	5000	6.0959
InP	1.35	0.077	4600	5.8686
InAs	0.36	0.023	33000	6.0584
InSb	0.17	0.0145	80000	6.4797

### I-3-2. Les composés ternaires et quaternaires :

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante :

---

**Ternaires** : S'il y a substitution de 2 atomes sur l'un des sous réseaux, soit,

$A_x A'_{(1-x)}$  Exemple:  $Ga_x In_{(1-x)} P$  lorsque la composition exacte compte peu, on écrit tout court GaInP.

**Quaternaires 1+3** : S'il y a substitution de 3 atomes sur des sous réseaux soit :  $A_x A'_y A''_{(1-x-y)}$ . Exemple  $Ga_x In_y Al_{(1-x-y)} As$

**Quaternaires 2+2** : S'il y a substitution de 2 atomes sur chacun des deux sous réseaux, soit

$A_x A'_{(1-x)} B_y B'_{(1-y)}$ . Exemple  $Ga_x In_{(1-x)} P_y As_{(1-y)}$

La plupart des solutions solides ainsi réalisées sont complètes, la loi de Vegard (relation linéaire entre le paramètre de réseau et la composition) est approximativement suivie, et on observe une évolution progressive et régulière des propriétés (dont la bande interdite et les paramètres cristallins) en fonction du taux de substitution.

#### I-4 Structure cristalline :

La plupart des matériaux III-V se cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la figure I-1. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V [14,16,17,18,19] .

Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité  $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$ ,  $a_0$  étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire.

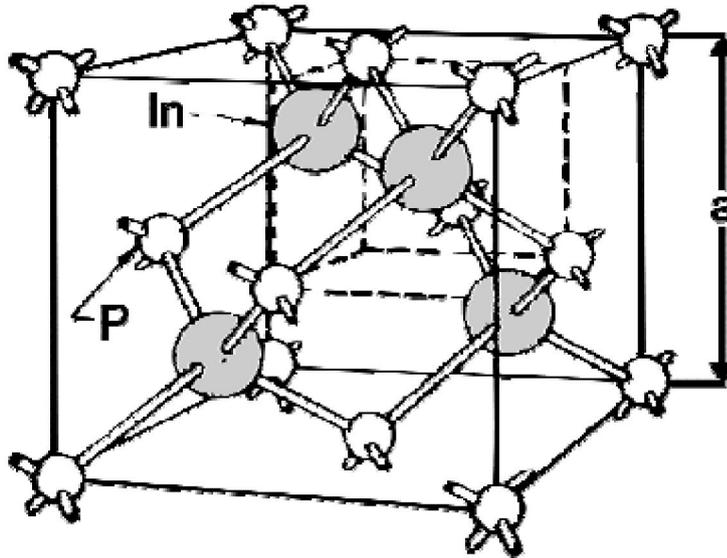


Figure I-1 Réseau cristallin dans la structure Zinc-blende.

De ce fait, dans les matériaux III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le Silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement covalent des liaisons (semi-conducteur polaires). Cette composante ionique de la liaison est importante, elle se manifeste par la présence de moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde, au même titre qu'il y a interaction entre les cristaux ioniques et la lumière infrarouge. [20]

### I-5. Réseau réciproque. La zone de Brillouin :

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont fonction du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi la structure de bandes d'énergie du semi-conducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde  $\bar{K}$ .

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 à la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Figure I-2.

Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté  $\Gamma$ ) et des axes de symétrie:

Les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre 4 ( $\Delta$ )

Les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre 6( $\Delta$ )

Les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre 2( $\Sigma$ )

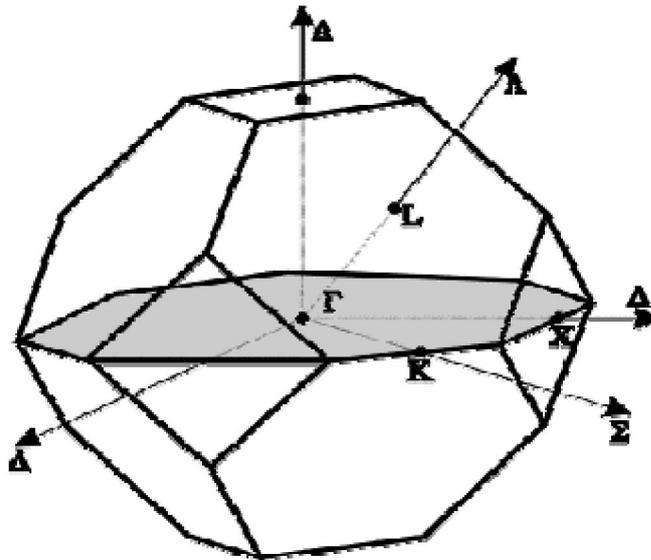


Figure I-2 Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc blende [16, 17,18,19].

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante:

Points X de coordonnées  $(2\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ .

Points L de coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ .

Points K de coordonnées  $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$ .

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule unitaires. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [19,20].

### I-6. Propriétés électroniques:

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple le

gallium Ga s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type  $sp^3$ : 4 orbitales liantes et 4 orbitales anti-liantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence.

Cette bande est pleinement occupée par des électrons à  $T=0K$ , pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales anti-liantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur  $E_g$  (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct [21] le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point  $\Gamma$ .

### I-6.1. Structure de bande d'énergie électronique :

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. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction Figure I-3. Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.[22]

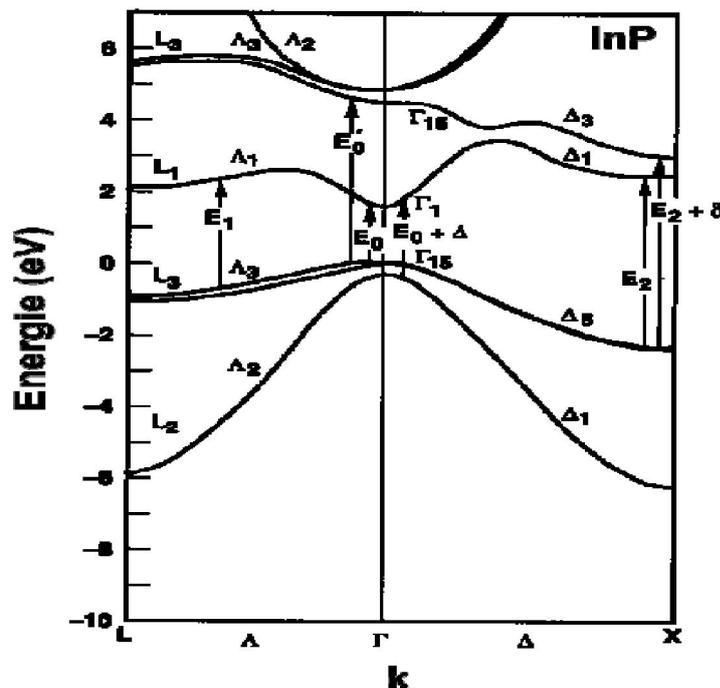


Figure I-3 : Structure de bande d' In P

### I-6.2. Gap direct – Gap indirect:

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans la figure I.4 font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur. Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des  $k$  et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des  $k$  (au centre de la zone de Brillouin, en  $k=0$ ).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité.

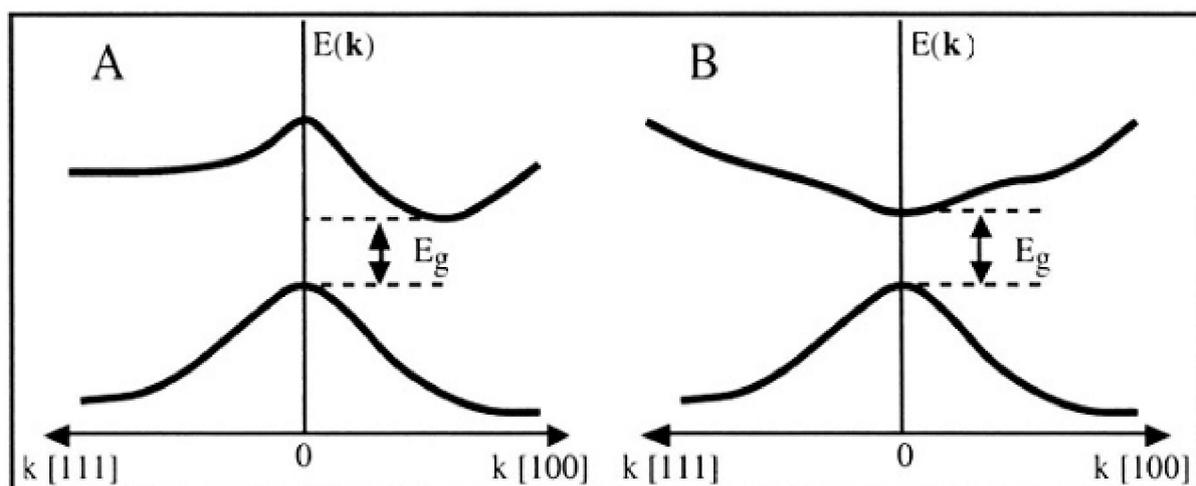


Figure I.4 Structure de bande d'énergie du :A-gap indirect et B-gap direct [23]

Le tableau I.3 résume les deux types d'énergie de gap de quelques semi-conducteurs III-V à base de phosphore:

**Tableau I.3:** Type d'énergie de gap des semi-conducteurs III-V

Semi-conducteur	Type d'énergie de gap
BP	Indirect
AlP	Indirect
GaP	Indirect
InP	Direct

L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composées à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celle des isolants, et à la structure de bande indirecte, comme le phosphure de gallium GaP, ils ont en générale peu d'intérêt pour l'optoélectronique où une structure de bande direct est nécessaire pour que les transitions optique soient efficaces. Le tableau résume les principales propriétés des semi conducteurs III-V à base de gallium [24].

### I-7. Les avantages des semi-conducteurs III-V:

Les principaux avantages des semi-conducteurs III-V sont les suivants :

- Leur propriété semi-isolant (substrat SI) permet la fabrication des circuits intégrés hyperfréquences.
- Leur résistance aux radiations.
- Leur capacité de travailler à des températures plus importantes que celle du silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires.
- Leurs performances vitesse/consommation nettement supérieure à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques).
- Leur très vaste domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de 1 GHZ à plus de 100 GHZ.

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz [25].

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son

---

développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium [26].

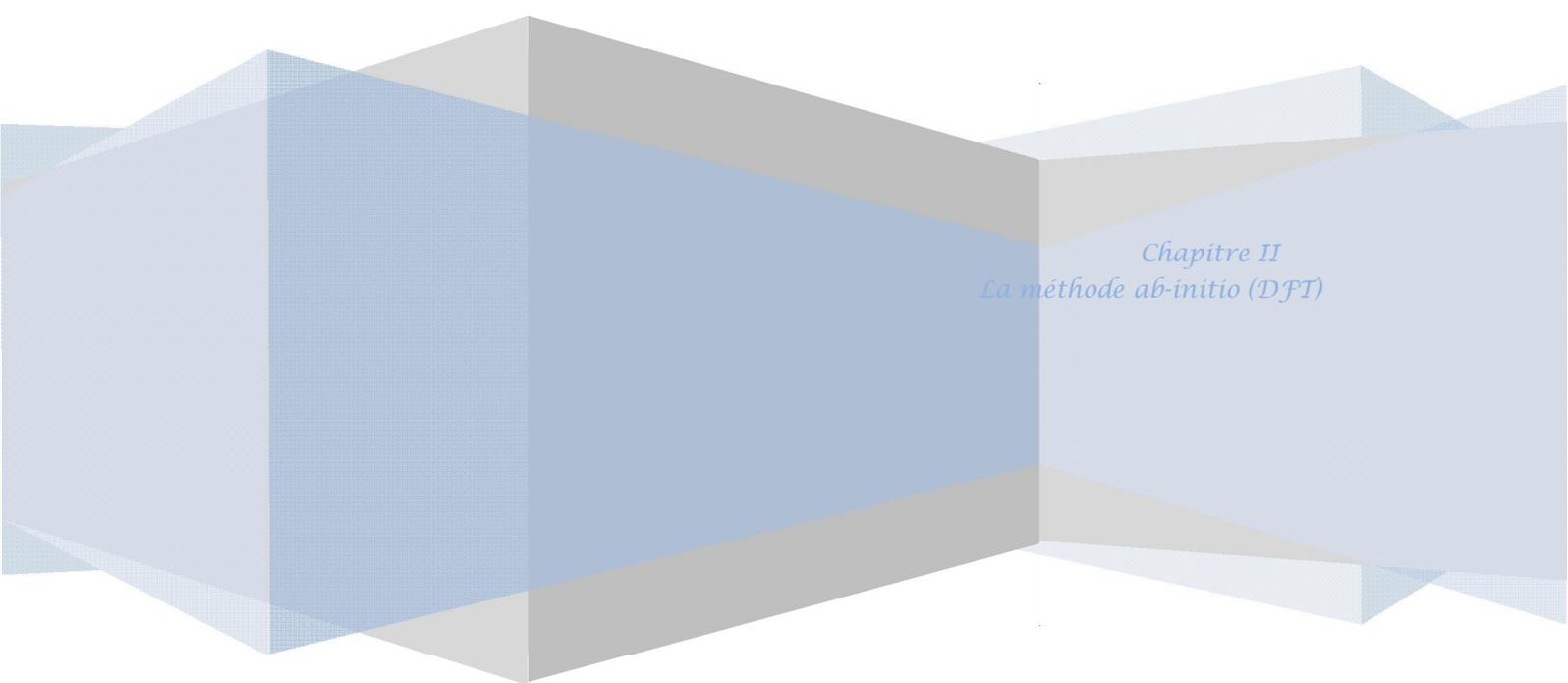
### **I-8. Motivations et applications :**

Ces propriétés singulières font en sorte que ces matériaux sont destinés à des applications technologiques variées telles que des dispositifs optoélectroniques pour les télécommunications et des cellules photovoltaïques.[27,28] Plus précisément, les dispositifs où ces alliages s'avèrent prometteurs sont les transistors bipolaires à hétérojonctions (HBT),[29] les photodiodes à avalanche (APD),[30] les lasers à émission de surface à cavité verticale (VCSEL), les photodétecteurs à cavités résonantes (RCE) et les diodes électroluminescentes (LED).

### **I-9. Conclusion**

Nous avons donc vu dans ce premier chapitre les caractéristiques et les propriétés des composés III-V tant sur le plan structurel, et électronique. Nous connaissons ses avantages et de cette composés

*Chapitre II*  
*La méthode ab-initio (DFT)*



*Chapitre II*  
*La méthode ab-initio (DFT)*

## II-1. Introduction :

**L**a théorie de la physique des semi-conducteurs repose en partie sur la mécanique quantique et en partie sur la thermodynamique. La prise en compte de la nature quantique des électrons est essentielle pour décrire leurs niveaux d'énergie et leur dynamique. La simulation numérique, dite *ab initio* reposant sur la DFT, a été appliquée avec succès au début des années 80 à des Petits systèmes (une dizaine d'atomes) pour prédire le comportement d'une jonction à base de semi-conducteurs (diode à base de semi-conducteurs III-V)[31]. Aujourd'hui la puissance de calcul disponible permet d'appliquer les calculs de DFT à des systèmes plus importants, Quelques centaines d'atomes, ce qui ouvre de nouvelles perspectives.

## II-2. Historique de la DFT :

Les méthodes physico-numériques employées dans ce travail sont issues principalement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT) qui s'appuie sur les lois de la mécanique quantique. Ces lois sont regroupées sous l'appellation de Premiers Principes (First Principles en anglais) de la physique, d'où le nom *ab initio* donné au calcul reposant sur ces principes.

L'une des premières méthodes de calcul de structure électronique a été dérivée à la fin des années 30 par Hartree et Fock. D'abord Hartree considéra les électrons indépendants les uns des autres dans un potentiel central dû aux autres électrons et au noyau [32] , puis Fock introduisit le principe d'exclusion de Pauli en mettant les fonctions d'ondes sous la forme d'un déterminant de Slater.[33]

Sans rentrer dans le détail de la méthode d'Hartree-Fock notons que cette méthode peut être affinée en écrivant la fonction d'onde comme une somme de déterminants de Slater (méthode appelée configuration d'interaction). Le système devient alors rapidement très lourd à calculer.[34]

L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [35,36] et Fermi en 1927 [37,38], puis améliorée par Dirac[39] en 1930 ,fut d'approcher l'équation de Schrödinger en remplaçant la fonction d'onde du système (fonction à N variables ,N étant le nombre de particules) par sa densité (fonction à une seule variable). Cette approche est plus facile à calculer mais s'est révélée moins précise que la méthode d'Hartree-Fock. Cependant

en 1964 Hohenberg et Kohn [40] ont tout d'abord démontré (par le théorème qui porte leurs noms) que la densité est suffisante pour décrire l'état fondamental d'un système électronique. Puis en 1965 Kohn et Sham [41] ont mis en place une méthode pour calculer cette densité, la théorie de la fonctionnelle de la densité est alors établie sur le plan théorique et sur le plan pratique. Cette méthode est devenue l'une des méthodes les plus populaires du traitement de l'interaction atomes-électrons dans la matière condensée, notamment grâce aux efforts effectués dans les années 80 pour l'amélioration de la fonctionnelle de la densité.

Afin de simplifier l'écriture des équations, on considérera dans la suite du manuscrit  $\hbar = 1$ ;  $m_e = 1$ ;  $e = 1$ ;  $4\pi\epsilon_0 = 1$ . [34]

### II-3. Equation de Schrödinger :

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour des noyaux lourds, dépendent de sa structure électronique [42]. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [43] :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{II - 1}$$

Où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons.  $E$  est l'énergie totale du cristal, et  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad \text{II - 2}$$

$r_i$  ( $i = 1 \dots N_e$ ) représente les coordonnées des électrons,  $N_e$  est le nombre d'électrons et  $R_i$  ( $i = 1 \dots N_a$ ) sont les coordonnées des noyaux,  $N_a$  est le nombre d'atomes dans le système. [44]. Cette équation de base, permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système. Il est nécessaire de faire un certain nombre de simplification.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

- 1) L'énergie cinétique totale des électrons:

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad \text{II - 3}$$

Avec  $m$  la masse de l'électron.

2) L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_Z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right) \quad \text{II - 4}$$

Avec M la masse du noyau.

3) L'énergie d'interaction des électrons entre eux:

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad \text{II - 5}$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux entre eux:

$$U_Z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad \text{II - 6}$$

$Z_{\alpha}$  et  $Z_{\beta}$  sont la charge des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$

5) L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$U_{eZ} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha} \quad \text{II - 7}$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_Z + U_e + U_Z + U_{eZ}) \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2) \quad \text{II - 8}$$

Cette équation contient  $3(Z+1) N_{\alpha}$  variables, et puisque on trouve dans un  $\text{cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $10^{22}$  atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu moyennant un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de **Born-Oppenheimer** ou **approximation adiabatique**.

### II-3-1. Approximation de Born-Oppenheimer (*adiabatique*) :

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifiée par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c'est-à-dire pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce

sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance. L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que  $T_z=0$  et  $U_z=0$ , nous pouvons définir une fonction d'onde  $\Psi_e$  comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$H_e = T_e + T_n + U_{Ez} \quad \text{II - 9}$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \text{II - 10}$$

$$\left[ \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad \text{II-11}$$

Dans cette équation comme dans l'expression de  $\Psi_e$ , le  $R_\alpha^0$  apparaît non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.  $E_e$  représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction  $\Psi$ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

### II-3-2. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock :

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer montrent que la fonction d'onde des électrons satisfait à l'équation (II-11). Cette dernière équation ne peut elle non plus, être résolue, à moins de la réduire à l'équation concernant une seule particule; il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des interactions entre les électrons tout en substituant un système d'électrons indépendants à un système d'électrons en interaction.

Supposons que nous pouvons trouver un champ qui crée à l'emplacement de l'électron  $i$  un champ identique à celui produit par tous les autres électrons et désignons par  $\Omega_i$  l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ. Il est évident que cette énergie ne dépend que des coordonnées  $r_i$  de l'électron  $i$  considéré,  $\Omega_i = \Omega_i(r_i)$ .

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie  $\Omega_i$ .

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i)$$

L'énergie potentielle  $\Omega_i(r_i)$  d'un électron  $i$  dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement. On peut déduire que le champ  $\Omega_i(r_i)$  non seulement détermine le mouvement de l'électron ( $i$ ), mais il en est à son tour une fonction.

Admettant que la valeur de ce champ soit déjà déterminée, nous pourrions alors mettre l'hamiltonien  $H_e$  sous la forme :

$$\hat{H}_e = \left[ \sum_i \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i\alpha} U_{i\alpha} \right] =$$

II -12

$$\sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^{N_e} (\sum_{\alpha} U_{i\alpha}) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{H}_i$$

Où  $\hat{H}_i$  est l'hamiltonien correspondant à l'électron  $i$  :

$$\hat{H}_i = \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad \text{II -13}$$

Puisque l'hamiltonien maintenant ne comprend plus de terme représentant l'énergie d'interaction entre électrons, la fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonctions d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est par conséquent égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(r_i) \quad \text{II-14}$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad \text{II-15}$$

Ceci montre que la mise en œuvre du champ self consistant permet de réduire le problème de plusieurs électrons à celui d'un seul électron.

En écrivant l'équation de Schrödinger de la partie électronique de l'hamiltonien du cristal sous les deux formes équivalentes, l'équation (II-12), compte tenu du fait que  $\Omega_i(r_i)$  ne doit être fonction que des coordonnées de l'électron  $i$ , en multipliant par  $\Psi_e^*$  et en intégrant par rapport aux coordonnées de tous les électrons, on obtient:

$$\sum_i \int \Psi_e^* \Omega(r_i) \Psi_e d\tau_e = \sum_i \int \Psi_e^* \frac{1}{2} \sum_{j(j \neq i)} U_{ij} \Psi_e d\tau_e \quad \text{II-16}$$

Avec  $\Psi_e = \prod_i \Psi_i(r_i)$  et  $d\tau_e = d\tau_1 d\tau_2 \dots$

Nous trouvons:

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \int \frac{|\Psi_j(r_j)|^2 e^2}{|r_i - r_j|} d\tau_j \quad \text{II-17}$$

Le sens physique de cette équation est le suivant:

$e |\Psi_j(r_j)|^2$  Représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron  $j$  en un point de coordonnée  $r_j$ .

Le produit  $|\Psi_j(r_j)|^2 e^2 d\tau_j$  est l'élément de la charge électronique qui détermine le potentiel au point  $r_i$ , en intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron  $j$ .

L'équation définissant les fonctions  $\Psi_i(r_i)$  devient:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(r) + \left[ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\Psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi_i(r_i) + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots) \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i) \quad \text{II-18}$$

Cette équation, dite de Hartree est une équation integro-différentielle dont la solution ne peut être trouvée que par approximations successives.

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock . Une combinaison convenable de fonctions d'onde des électrons prise à part est décrite par un déterminant de Slater :

$$\Psi_n(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{N_e}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \Phi_{N_e}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(x_n) & \dots & \dots & \Phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad \text{II-19}$$

Où  $N_e$  est le nombre d'électron.

Et  $\Phi_i(x_i)$  est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale. Dans cette notation la  $i^{\text{eme}}$  colonne du déterminant représente le  $i^{\text{eme}}$  électron décrit par différentes spin-orbitales et la  $j^{\text{eme}}$  ligne représente la même spin-orbitale décrivant les différents électrons.

En utilisant le déterminant de Slater pour exprimer  $\Psi_e$  , nous trouvons l'expression de l'énergie :

$$E = \int \Psi_e^* (x_1, x_2, \dots) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i, \dots R_i \dots) \right] \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^* (x_1, x_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e \quad \text{II-20}$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant de l'équation de Hartree, le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree.

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^* (x_1 \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1 \dots) dx_e = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{k\ell} (-1)^{k+\ell} \int \Phi_k^* (x_i) \Phi_\ell^*(x_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \Phi_k(x_j) \Phi_\ell(x_i) dx_i dx_j \quad \text{II-21}$$

Lorsque ( $k = \ell$ ) nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree  $E_H$ , et lorsque ( $k \neq \ell$ ) nous obtenons l'énergie d'échange  $E_x$

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{k,\ell} \int \frac{\Phi_k^*(x_i)\Phi_\ell^*(x_j)\Phi_k(x_i)\Phi_\ell(x_j)}{|r_i-r_j|} dx_i^3 dx_j^3 \quad \text{II-22}$$

$$E_X = \frac{1}{2} \sum_{k,\ell} \int \frac{\Phi_k^*(x_i)\Phi_\ell^*(x_j)\Phi_k(x_j)\Phi_\ell(x_i)}{|r_i-r_j|} dx_i^3 dx_j^3 \quad \text{II-23}$$

On voit donc que l'Hamiltonien monoélectronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien monoélectronique de façon **autocoherente** : à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède de la façon suivante:

1. On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.
2. On résout de façon cohérente les équations monoélectroniques (II -10).
  - Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes. A l'aide de cette base, on calcule les potentiels d'interactions  $V_H(r)$  et  $V_X(r)$  que l'on introduit dans les équations monoélectroniques.
  - La résolution des équations monoélectroniques est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions monoélectroniques à partir desquelles on réévalue les termes  $V_H(r)$  et  $V_X(r)$ .
  - On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions monoélectroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).

3. On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et l'on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (II-19) on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant  $\Psi$  comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs. [44]

#### II-4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree[32] et Hartree-Fock. [33]

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

##### II-4-1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn .[40]

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montrés qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit:

$$E = E [ \rho (r) ]$$

II-24

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonction de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montrés que : pour un potentiel  $\hat{V}_{\text{ext}}$  et un nombre d'électrons  $N$  donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(r)$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(r)$  :

$$E (\rho_0) = \min E (\rho) \quad \text{II-25}$$

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

$$E [(\rho) r] = F [\rho (r)] + \int V_{\text{ext}} (r) \rho(r) d^3r \quad \text{II-26}$$

Où  $\hat{V}_{\text{ext}}$  représente le potentiel externe agissant sur les particules et  $F [\rho(r)]$  représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F [ \rho ( \vec{r} ) ] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle \quad \text{II-27}$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de  $F [\rho(r)]$ .

#### II-4-2. Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [6] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité  $F[\rho(\mathbf{r})]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II-28}$$

Où  $T_0[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,  $E_H[\rho(\vec{r})]$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge),  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation et  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ .

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad \mathbf{i}=1, \dots, \mathbf{N} \quad \text{II-29}$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad \text{II-30}$$

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

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{II-31}$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{II-32}$$

Les équations (II.29) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation (II.28) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel

effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

### II-4-3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto-cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA. [1]

#### II-4-3-1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation), ou LDA [45]. Dans cette approximation, la fonctionnelle d'échange-corrélation est considérée comme totalement locale et la densité d'énergie d'échange-corrélation en un point  $r$  est prise comme étant celle d'un gaz homogène d'électrons possédant la même densité électronique [46]. Ce qui revient à poser les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point  $\vec{r}$ .
- La densité  $\rho(\vec{r})$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $\vec{r}$ .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad \text{II-33}$$

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 : [1]

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad \text{II-34}$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad \text{II-35}$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad \text{II-36}$$

Où :  $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en  $\rho$  par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = 0.4581/r_s \quad \text{II-37}$$

Avec  $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$  le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad \text{II-38}$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder et a été donnée par Perdew et Zunger[47] par :

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 0.3334r_s + 1.05 \sqrt{r_s}} \quad r_s > 1 \quad \text{II-39}$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad \text{II-40}$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham .Hedn[41] et Lundqvist et Perdew et Wang.[8]

### II-4-3-2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA (ou LSDA) pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [48]. Ainsi la fonctionnelle  $E_{xc} [\rho (\vec{r})]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

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

$$E_{xc}^{GGA} [\rho (\vec{r})] = \int \rho (\vec{r}) \varepsilon_{xc} [\rho (\vec{r}), |\nabla \rho (\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad \text{II-41}$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA 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.

### II-5. En pratique :

Nous nous sommes placés dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer et nous avons vu qu'il était nécessaire d'utiliser une forme approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation afin de pouvoir appliquer la DFT en pratique. Nous allons voir que le traitement numérique du problème conduit à une discrétisation des différentes grandeurs, ce qui introduit inévitablement des sources d'imprécisions supplémentaires. Il est néanmoins possible de contrôler les approximations que nous présenterons ci-dessous et d'effectuer des études de convergence. Si on désire comparer des résultats relatifs à des phases différentes, il est essentiel de choisir un jeu de paramètres commun.

#### II-5-1. Les pseudopotentiels :

Les électrons de valence déterminent presque toutes les propriétés physiques des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide. L'interaction

---

des électrons de valence avec les noyaux et électrons de cœur peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudopotentiel. [52]

La théorie du pseudopotentiel à été mise au point par Herring en 1940[51]

Comme nous l'avons dit précédemment, le but est de réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème. Nous avons déjà retiré avec l'approximation de Born-Oppenheimer toutes les variables liées aux noyaux des atomes. Il reste encore à traiter le nombre important d'électrons.[53,54]

L'approche du pseudopotentiel est actuellement l'approche la plus utilisée pour la détermination des structures de bandes électroniques et d'autres propriétés telles que la bande interdite, la dépendance de la température et de la pression avec la structure électronique, les propriétés chimiques...etc.[52].

#### **II-5-1-1. Pseudopotentiels de Vanderbilt Ultrasoft (USP) :**

Vanderbit(1990) a construit une nouvelle classe des pseudopotentiels dans lesquelles les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région de cœur [16], c'est pourquoi ceux-ci sont appelés par des pseudopotentiels ultrasoft. le but de ce pseudo réduire frottement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour le pseudo potentiel a norme conservée.

Les pseudopotentiels d'Ultra-Soft (US-PP) ont un autre avantage, ils sont beaucoup plus doux que les potentiels à norme conservée, ce qui a comme conséquence une transférabilité et une exactitude bien meilleures que pour d'autre pseudopotentiels. Mais le pseudopotentiel ultrasoft demande moins énergie de coupure et plus nombre de Kpoints par rapport à norme conservé.

Les potentiels d'Ultra-Soft (US-PP) traitent habituellement les états peu profonds de cœur comme valences. Ceci s'ajoute également a l'exactitude et a la transférabilité élevée des potentiels [17].

#### **II-5-2.Méthodes des ondes planes:**

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisées et celle des ondes planes augmentées.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger  $H \Psi = E \Psi$ , en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par Bloch.

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad \text{II-42}$$

Pour le calcul de la relation de dispersion  $E_n(\mathbf{k})$  on fait appel à l'équation séculaire où la connaissance de l'expression décrivant le potentiel cristallin est nécessaire. D'autre part, ce calcul exige que le nombre d'ondes planes utilisées soit suffisamment grand ce qui rend la tâche difficile, d'où on obtient une faible convergence.[16]

### II-5-3. L'énergie de coupure :

Pour un solide périodique infini avec des conditions périodiques de Born-von-Karman, le théorème de Bloch s'applique, de sorte que les fonctions d'onde des particules fictives (On omettra l'indice  $i$  pour ne pas alourdir les notations) peuvent s'écrire sous forme suivante :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad \text{II-43}$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{II-44}$$

La fonction de Bloch  $\psi_{\mathbf{k}}$  est le produit d'une onde plane par une fonction périodique dans l'espace réel qui peut donc être développée en série de Fourier. On obtient ainsi :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_G c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad \text{II-45}$$

$$= \sum_G c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad \text{II-46}$$

Théoriquement, il faudrait utiliser une base infinie d'ondes planes, mais en pratique, le développement en série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$ . Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à  $E_{\text{cut}}$ .

$$\frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m} < E_{\text{cut}} \quad \text{II-47}$$

Une augmentation de  $E_{\text{cut}}$  permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. L'énergie de coupure minimale permettant un traitement correct du problème dépend du pseudopotentiel

utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats.[49]

Cette coupure enlève les ondes planes de grande énergie cinétique, soit celles qui varient très rapidement et qui décrivent les détails les plus fins. L'énergie de coupure dépend fortement du matériau étudié : plus les fonctions d'onde sont localisées et varient rapidement, plus l'énergie de coupure est grande. C'est notamment le cas des électrons de cœur. On note ici que si  $E_{\text{cut}}$  est trop faible, le nombre des ondes planes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'onde et la densité de charge. Mais le temps de calcul augmente fortement avec la valeur de  $E_{\text{cut}}$ . On doit donc déterminer un  $E_{\text{cut}}$  réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée. [50]

#### II-5-4. Les grilles de points $k$ :

L'énergie totale du système n'est pas simplement égale à la somme des énergies des particules fictives, mais elle s'obtient par l'équation (II-29) et donc tout comme la densité électronique via des intégrales dans la zone de Brillouin (BZ). Théoriquement, il est nécessaire de calculer les valeurs propres de l'Hamiltonien en une infinité de points  $k$  afin de pouvoir déterminer l'énergie totale du système. Les symétries permettent déjà de simplifier le problème. En effet, il est possible de se limiter à la zone de Brillouin irréductible (IBZ), car les opérations de symétrie permettent de régénérer la BZ complète, mais les différents points considérés sont toujours infiniment proches les uns des autres. Une méthode proposée par Monkhorst et Pack[57] permet d'approcher l'intégrale par une somme de termes calculés sur une grille tridimensionnelle finie de points  $k$ . L'idée de base est que les fonctions d'onde ne varient pas très rapidement dans le voisinage d'un point  $k$ , de sorte qu'il est possible de condenser l'information sur toute une région de la BZ en un point unique. Ainsi, il sera possible de ramener les intégrales à des sommes discrètes, de sorte que la détermination des valeurs propres doit être effectuée en un nombre de points limité.[49]

Pour les calculs sur les composés (BP AlP GaP InP) nous avons systématiquement utilisé une grille de  $6 \times 6 \times 6$  points  $k$ , qui se réduit selon la phase étudiée à 28 points indépendants.

#### II-6. Le code de CASTEP :

Les codes de calcul dans tous les domaines et spécialement l'état de la matière, solide liquide ou gaz ont été mis en service ces deux ou trois dernières décennies. Devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément l'interaction des phases. Ces codes

---

utilisent les méthodes *Ab initio* ou le premier principe, utilisant les constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT (densité fonctionnelle théorie) implantée dans ces codes c'est imposée comme meilleur méthode, pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière.

L'utilisation des techniques de simulation par ordinateur est de plus en plus importante dans la compréhension des propriétés physiques des matériaux. Les calculs ont été effectués à partir des premiers principes avec des ondes planes (Plane Wave Pseudo Potential : PWPP). La méthode est mise en œuvre dans le programme de simulation CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package). [58]

Ce logiciel a été développé par le professeur M.C.Payne [59] et commercialisé par Accelrys. CASTEP développé dans le groupe de la théorie de la matière condensée à l'Université de Cambridge, Royaume-Uni, c'est un programme qui emploie la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides, et peut prédire les propriétés, y compris les constantes élastiques, les propriétés structurales, les structures de bande, la densité d'états, les densités de charge et les propriétés optiques. Ce code sert à simuler l'énergie total par l'utilisation de l'intégration spéciale des Kpoints dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes plans pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack [60].CASTEP fonctionne sous Windows, l'interface utilisateur est conforme aux normes de Microsoft, nous permettant d'interagir avec des modèles graphiques 3D et d'analyser les calculs à travers des boîtes de dialogue simples qui nous semblera familier à tout utilisateur de Windows.

CASTEP est un logiciel souple qui apporte certaines simulations des matériaux et la technologie de modélisation les plus avancés au monde. Il exploite la puissance de votre Microsoft Windows et les serveurs linux pour exécuter des calculs avancés et fournir des résultats directement sur votre ordinateur. Ce logiciel combine la mécanique quantique, mécanique moléculaire, modélisation, et la simulation comme instrument d'analyse et les corrélations statistiques dans un environnement de modélisation facile à utiliser. Il rend simple pour communiquer des idées liées à la structure des matériaux, aux propriétés et à résoudre des problèmes critiques dans les industries chimiques et des matériaux. Avec nous pouvons créer de meilleurs matériaux de par leur conception. CASTEP peut être utilisé efficacement pour étudier les propriétés des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, et les

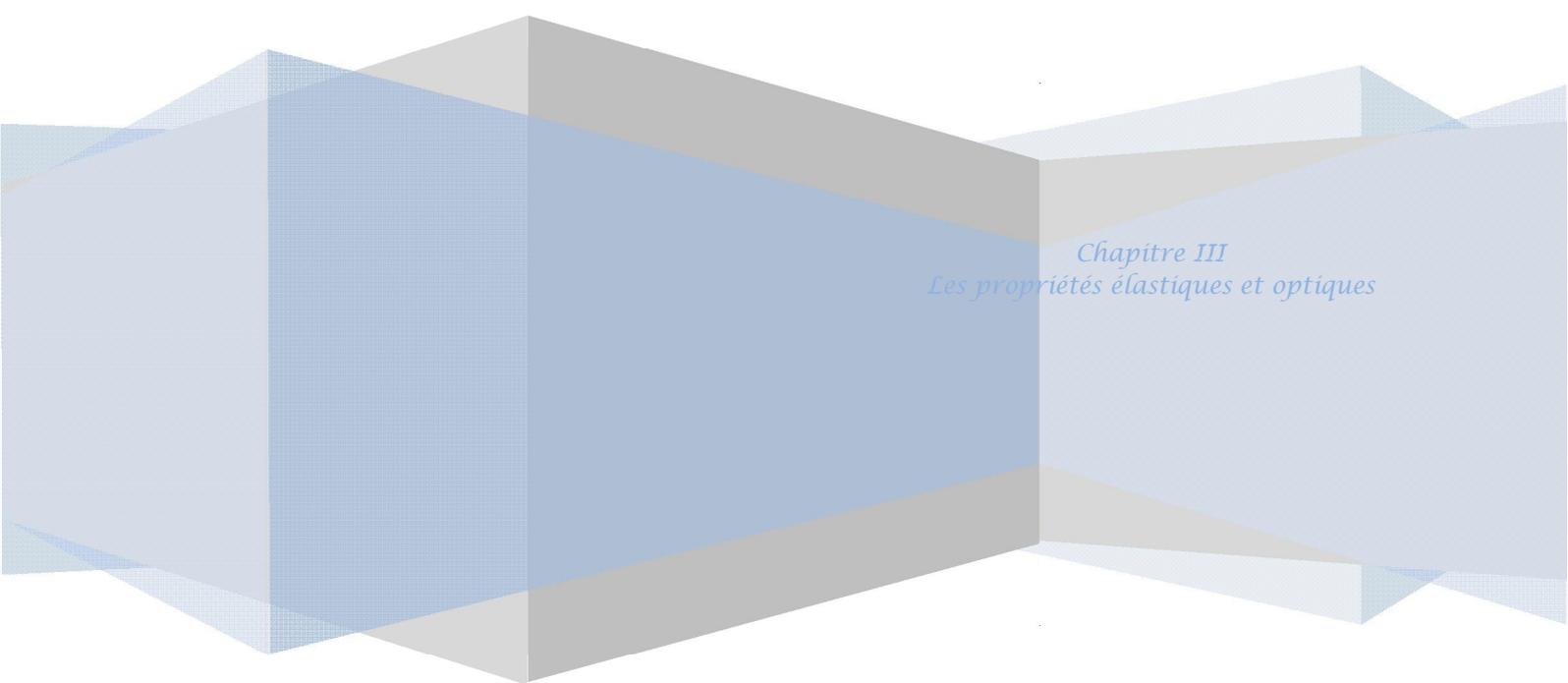
---

impuretés de substitution) et les défauts étendus (pour les joints de grains, par exemple et des dislocations) dans les semi-conducteurs et d'autres matériaux. [61]

### **I-7. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer quantiquement de tel système à moindre coût grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico-numériques employées d'autre part. Ainsi les pseudopotentiels permettent de réduire la taille de l'Hamiltonien en évitant de calculer les électrons du cœur de l'atome, c'est à dire en limitant les calculs aux électrons de valence. De plus les bases particulières employées permettent de faciliter les calculs. [34]

*Chapitre III*  
*Les propriétés élastiques et*  
*optiques*



*Chapitre III*  
*Les propriétés élastiques et optiques*

**III-1.Introduction :**

**D**ans ce chapitre on va présenté quelque aspect théorique sur les propriétés élastique et optiques. On va présenté les constantes élastiques et comment calculé les modules d'élasticité, la vitesse de son et la température de Debye. Pour les propriétés optiques en vas présenté une définition simple sur la fonction diélectrique, la polarisabilité, l'indice de réfraction, la réflectivité et le coefficients d'Absorption.

**III-2. Les propriétés élastiques :****III-2-1. Introduction :**

L'élasticité des solides c'est la réponse du matériau aux sollicitations appliquées, ces sollicitations peuvent provoquées des déformations réversibles (retour à l'état initial). La loi de Hooke s'applique seulement aux faibles déformations et établit que dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. Les forces sont décrites par des tenseurs ou tenseurs des contraintes. Les réponses sont appelés déformations qui sont données aussi par des tenseurs. Pour de petites contraintes, le rapport contrainte/déformation (module élastique) est constant, car la déformation se trouve dans le domaine linéaire.

Lorsque les déformations sont si élevées la loi de Hooke ne sera plus satisfaite. Donc on peut dire que dans le domaine linéaire, l'allongement est proportionnel à la force dans le cas d'un étirement, et l'angle est proportionnel au couple dans le cas d'une torsion.[62]

La théorie d'élasticité exige des connaissances mathématiques afin d'établir un modèle mathématique du problème de déformation, puis comprendre les procédés de formulation et de solution. [63]

En 1678 et pour la première fois, Robert Hooke a proposé le concept de la relation élastique de force-déformation donc la relation entre déformations et contraintes cependant, la formulation principale de la théorie mathématique d'élasticité n'a pas été développée jusqu'au 19ème siècle où Navier (1821) a présenté ses investigations sur les équations générales de l'équilibre. Il a été rapidement suivi par Cauchy qui a étudié les équations de base d'élasticité et il a développé la notation de déformation en un point. R Pendant les deux décennies après la deuxième guerre mondiale, la recherche d'élasticité a produit un grand nombre de solutions analytiques aux problèmes particuliers de la technologie. Les années 70 et les années 80 ont

inclus le travail considérable sur des méthodes numériques utilisant la théorie des éléments finis. Récemment, l'élasticité a été employée dans la modélisation micromécanique des matériaux avec des défauts ou l'hétérogénéité internes. [64]

### III-2-3. Energie et tenseur des constantes élastiques :

Soumettre un cristal idéal (cas du calcul ab-initio) à des contraintes externes afin d'estimer sa résistance à la déformation (dureté). La déformation dans ce cas est proportionnelle au module de cisaillement élastique, alors que dans le cas d'un solide réel cette résistance est déterminée par les défauts cristallins (dislocations et/ou défauts ponctuels). Le module de compressibilité et de cisaillement peuvent être exprimés comme une combinaison linéaire d'un ensemble de constantes d'élasticités  $C_{ij}$  et sont actuellement considérées comme les meilleurs prédicateurs de dureté pour les solides.

### III-2-4. Le tenseur de déformation :

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment [65]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position au repos de l'objet pour laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. Les éléments du tenseur des déformations  $\varepsilon_{ij}$  sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{III-1}$$

avec  $(x_1=x, x_2=y, x_3=z)$

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{III-2}$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions x, y ou z alors que les déformations notées  $\varepsilon_{xy}$ ,  $\varepsilon_{yz}$ ,  $\varepsilon_{zx}$  représentent les variations d'angles entre les axes Ox, Oy et Oz. Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension.

L'allongement relatif  $\left(\frac{\delta l}{l}\right)$  mesuré dans une direction quelconque indiquée par le vecteur unitaire  $\vec{d} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  est donné par le calcul ci-dessous :

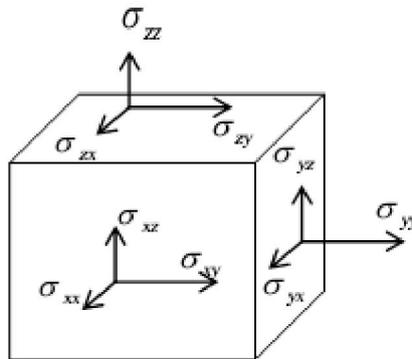
$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} \quad \text{III-3}$$

### III-2-5. Le tenseur des contraintes :

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes, noté  $\sigma$ , est également représenté par une matrice  $3 \times 3$  symétrique, comme le tenseur des déformations.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{III-4}$$

Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale à la facette sur laquelle s'applique la force (voir figure 2.4, ci-dessous).



**Figure III-1** : Les composantes du tenseur des contraintes.

Les composantes  $\sigma_{ii}$  sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale  $Ox$ ,  $Oy$  ou  $Oz$ . Les éléments  $\sigma_{ij}$  avec  $j \neq i$  sont les contraintes tangentielles puisque elles agissent dans le plan de la surface. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume.[66]

### III-2-6. Relation contrainte-déformation :

Deux tenseurs d'ordre 2 peuvent être définis : le tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$  et le tenseur des déformations  $\varepsilon_{ij}$ . Ils sont tous les deux symétriques, c'est à dire que  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  et  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ .

En théorie de l'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre  $\sigma_{ij}$  et  $\epsilon_{ij}$  donnée par la loi de Hooke généralisée [63]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \tag{III-5}$$

$C_{ijkl}$  est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices  $ijkl$  est de  $3^4 = 81$  éléments. Dans le cas le plus général et par raison de symétrie de  $\sigma_{ij}$  et de  $\epsilon_{kl}$  et en appliquant la relation de Maxwell  $C_{ijkl} = C_{klij}$  [63], les éléments  $C_{ijkl}$  se réduisent à 21 éléments indépendants. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre [67]. Les constantes  $C_{ijkl}$  sont donc notées par une nouvelle notation (notation de voigt), à savoir  $C_{\alpha\beta}$  [63,67], telles que les indices  $ij$  ou  $kl$  sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices initialement quadruplés par un seul indice  $\alpha$  ou  $\beta$ . Ainsi, les abréviations seront comme suit :

11 $\longrightarrow$ 1	32 ou 23 $\longrightarrow$ 4
22 $\longrightarrow$ 2	31 ou 13 $\longrightarrow$ 5
33 $\longrightarrow$ 3	21 ou 12 $\longrightarrow$ 6

Exemple :

$$C_{1111} = C_{11}, C_{1112} = C_{16}, C_{2232} = C_{24}$$

La loi de Hooke généralisée peut écrire sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} \\ \epsilon_{12} \end{pmatrix} \tag{III-6}$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{pmatrix} \tag{III-7}$$

Le nombre des coefficients  $C_{\alpha\beta}$  indépendants dépend de la symétrie du matériau. Il croît si la symétrie du cristal est réduite : 3 pour un cristal cubique, 5 pour un cristal hexagonal, 9 pour un cristal orthorhombique... etc

**Tableau III-1:** Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline avec leur groupe ponctuel [63].

Structure (avec groupe ponctuel)	Nombre des constants indépendant
Triclinique	21
Monoclinique	13
Orthorhombique	9
Tétragonal (4,-4,4/m)	7
Tétragonal (422,4mm,-4 2/m, 4/mmm)	6
Hexagonal et rhomboédrique (3,-3)	7
Hexagonal et rhomboédrique (32,3m,-32/m)	6
Hexagonal (6,-6,6/m, 622,6mm,-62m,-6/mmm)	5
Cubique	3

### III-2-7. Cristal à symétrie cubique :

- **Tenseur des constantes élastiques**

Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [68] et prend la forme suivante :

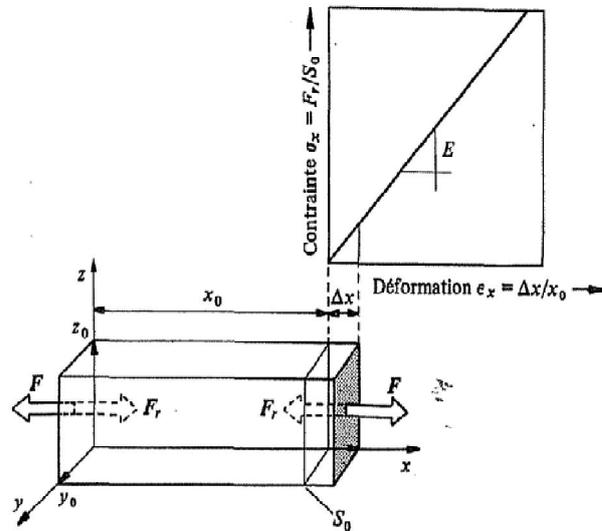
$$C_{(\alpha\beta)} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}$$

III-8

*Cubique* (Contient 3 constantes indépendantes)

**III-2-8. Extension uni-axiale : (Module de Yong)**

Si on applique une force de traction  $F$  sur une éprouvette prismatique figure III-2 on constate :



**Figure III-2 :** Allongement d'éprouvette.

- Un allongement de l'éprouvette proportionnel à sa longueur initiale  $x_0$ .  $\epsilon_x = \frac{\Delta x}{x_0}$
- Apparition d'une force de rétraction  $F_r$  qui est égale en valeur absolue et de sens opposée à la force appliquée  $F$ .

Si on se limite aux petites déformations (max 0.1%) :

$$\sigma_x = \frac{F_r}{S_0} = E \epsilon_x \quad \text{III-9}$$

Au  $E$  est le Module de Young ou d'élasticité caractérise la résistance du solide à la déformation uni axiale. Ce module dépend de : [18]

- L'énergie des liaisons entre atomes.
- La nature des forces élastiques de rappel.
- La structure du matériau (amorphe, cristallin).

**III-2-9. Contraction latérale et coefficient de poisson :**

L'allongement  $x$  de l'éprouvette dans le sens de la traction est accompagné d'une augmentation de volume. Si la déformation est élastique il y a une compensation partielle de cette augmentation du volume par contraction latérale de l'éprouvette ( $\Delta y$  et  $\Delta z$ ) suivant les

directions perpendiculaires à la traction. Les déformations relatives dans les directions  $y$  et  $z$  sont égaux pour un matériau isotropes et peuvent s'écrire sous la forme : [64]

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0}, \quad \varepsilon_z = \frac{\Delta z}{z_0} \quad \text{III-10}$$

On définit le coefficient de Poisson comme étant :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} \quad \text{III-11}$$

### III-2-10. Cisaillement simple :

Soit une tige prismatique fixée par une surface  $S_0$  sur un support rigide, on applique sur la face opposée une force transversale  $F$  parallèle au plan  $xy$ .

La relation liant l'angle de cisaillement  $\gamma = \frac{\Delta y}{z_0}$  et la contrainte de cisaillement  $\tau = \frac{F}{S_0}$  est :

$$\tau = G \cdot \text{tag}(\gamma) \approx G\gamma \quad \text{III-12}$$

$G$  est le module de cisaillement.

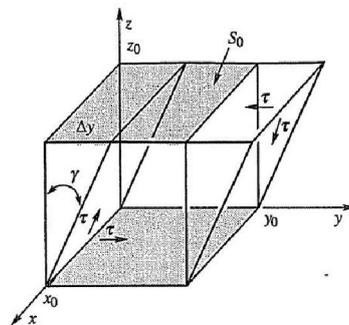


Figure III-3 : L'angle de cisaillement et la contrainte de cisaillement.

### III-2-11. Compression uniforme: (module de compressibilité)

Compression uniforme veut dire que solide est soumis à une pression hydrostatique

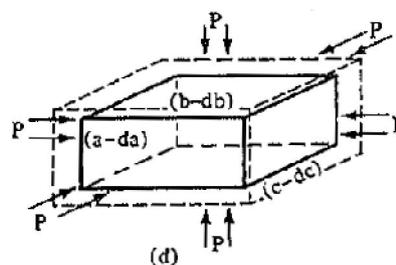


Figure III-4: compression uniforme

Le module de compressibilité  $B$  est la constante de proportionnalité entre la pression hydrostatique  $p$  et la variation relative de volume  $\Delta = -\frac{\Delta V}{V}$  soit:

$$p = -B\Delta = -B\frac{\Delta V}{V} \quad \text{III-13}$$

Le signe (-) indique que la pression et  $\Delta V$  sont dans deux direction opposé. Le module de compressibilité  $B$  permet donc de décrire la réponse d'un solide à un changement de volume. [64]

### III-2-12. Formules des modules d'élasticité pour des solides polycristallins :

Pour obtenir les grandeurs élastiques des solides polycristallins on utilise souvent deux approches de Voigt et de Reuss. Les modules de Voigt correspondent à faire une moyenne sur les  $C_{ij}$  dans toutes les orientations possibles des grains alors que les modules de Reuss correspondent à la moyenne sur la relation inverse en faisant intervenir les compliances. Le module de Voigt repose sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain, alors que le module de Reuss repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme. Hill [69] a montré que le module de rigidité  $B$  d'un solide polycristallin est forcément compris entre ces deux limites ; le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure :

$$B_R \leq B \leq B_V \quad \text{III-14}$$

Pour calculer les modules de rigidité  $B$  et de cisaillement  $G$  pour un solide cristallin, on prend la moyenne entre ces deux modules:

$$\begin{cases} G = \frac{G_V + G_R}{2} \\ B = \frac{B_V + B_R}{2} \end{cases} \quad \text{III-15}$$

Le module de Young et le coefficient de poisson sont calculés par les relations suivantes :

$$\begin{cases} Y = \frac{9GB}{G+3B} \\ \nu = \frac{1}{2} \left[ \frac{(B-\frac{2}{3}G)}{(B+\frac{1}{3}G)} \right] \end{cases} \quad \text{III-16}$$

Pour la symétrie cubique les formules qui nous permet de calculer le module de cisaillement et de rigidité sont données par les relations suivantes : [70]

$$\begin{cases} G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \\ G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \end{cases} \quad \text{III-17}$$

Ainsi le module de rigidité est :

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad \text{III-18}$$

### III-2-12-1. Les conditions de stabilité mécanique :

Pour les composés III-V la stabilité mécanique traditionnelle conditionne des constantes élastiques dans les cristaux cubiques est su être :

$$\begin{cases} C_{11}-C_{12}>0 \\ C_{11}>0 \\ C_{44}>0 \\ C_{11}+2C_{12}>0 \\ C_{12}<B<C_{11} \end{cases} \quad \text{III-19}$$

### III-2-12-2. Les factor anisotropies :

Et pour une symétrie cubique le factor d'anisotropie :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad \text{III-20}$$

### III-2-13. La température de Debye :

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion et l'énergie de vibration a point zéro.

Nous avons calculé la température de Debye  $\theta_D$  de nos composés PX (B, Al, Ga,In) en utilisant la vitesse du son moyenne  $V_m$ , par le suivant équation :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad \text{III-21}$$

où  $\hbar$  est la constante du Planck,  $k$  le constante du Boltzmann,  $N_A$  le nombre de l'Avogadro,  $n$  le nombre d'atomes par unité de la formule,  $M$  la masse moléculaire par unité de la formule, la densité  $\rho = \left(\frac{M}{V}\right)$ , la vitesse moyenne du son donnée par l'équation :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad \text{III-22}$$

Où  $v_l$  et  $v_t$ , est la vitesse longitudinale et transversale respectivement, et sont données par les expressions suivantes :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{et} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad \text{III-23}$$

### III-3. Les propriétés optiques :

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons [14]. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon.

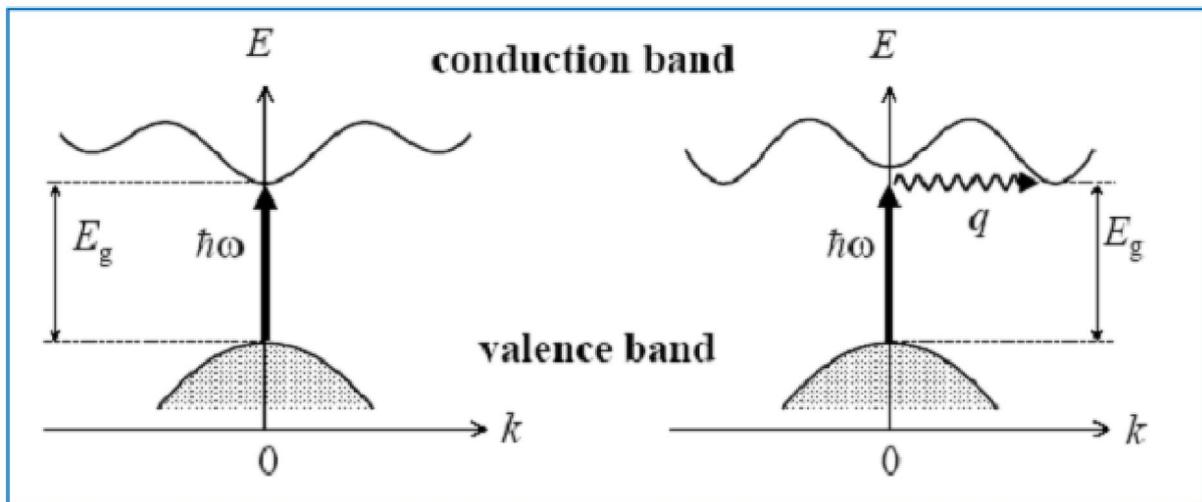


Figure III.5 les transitions optiques directes et indirectes

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Dans des structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence (énergie) dépendante des propriétés optiques.

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites au moyen de la fonction diélectrique complexe.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{III-24}$$

Où  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  est le réel et les parties imaginaires de la fonction diélectrique, respectivement.

### III-3-1. La réponse linéaire au champ électrique :

Sous l'action d'un champ électrique, un milieu diélectrique va être polarisé, c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives vont être décalés. Ce décalage induit un moment dipolaire  $\vec{P}$ . Dans le cas d'un solide, on peut définir la polarisation macroscopique en un point  $r$ ,  $\vec{P}(r)$  comme étant la densité de moment dipolaire : [71]

$$\vec{P}(r) = \frac{\vec{P}}{V} \quad \text{III-25}$$

Avec  $\vec{P}$  le moment dipolaire d'un volume unitaire et  $V$  le volume unitaire centré sur  $r$ . Cette formule n'est vraie que si le volume unitaire est petit par rapport à l'échelle de variation du moment d'un volume unitaire.

Dans le cas d'un diélectrique linéaire, homogène et non magnétique,  $\vec{P}$  est relié au champ électrique  $\vec{E}$  par l'équation :  $\vec{P} = \varepsilon_0 \tilde{\chi} \cdot \vec{E}$ ,  $\varepsilon_0$  étant la permittivité du vide et  $\tilde{\chi}$  le tenseur de la susceptibilité électrique.  $\chi$  représente donc la capacité du diélectrique à être polarisé par un champ électrique.

L'induction électrique dans le solide,  $\vec{D}$  est donnée par la relation suivante :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad \text{III-26}$$

Où  $\varepsilon_r = 1 + \chi$  est la permittivité électrique (ou constante diélectrique) relative.  $\varepsilon_r$  relie le champ total au sein du solide au champ extérieur appliqué et à la polarisation. De même que  $\chi$ , il dépend de la facilité du solide à être polarisé. Même si rigoureusement,  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ , nous

utiliserons la notation habituelle en omettant par la suite l'indice  $r$ , et le terme constante diélectrique sera employé pour signifier constante diélectrique relative [72].

Dans les expériences des mesures optiques certaines observables sont mesurées, telles que la réflectivité, la transmission et l'absorption de la lumière pour un diélectrique. A partir de ces mesures on déduit la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  et la conductivité optique  $\sigma(\omega)$ , toutes les deux sont des réponses de solide à un champ électrique  $\vec{E}$ :

Dans le cas d'un champ statique,  $\varepsilon$  est une grandeur réelle, alors que dans le cas d'un champ dynamique,  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  est une fonction complexe. Puis que les observables dépendent de la fréquence angulaire  $\omega$  du champ nous pouvons déduire  $\varepsilon$  à partir des équations de Maxwell [73] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \times \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t \\ \nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \partial \vec{D} / \partial t \\ \nabla \cdot \vec{E} = 0 \\ \nabla \cdot \vec{D} = \rho \end{array} \right. \quad \text{III-27}$$

$\vec{B}$  : la densité de flux magnétique (Tesla).

$\vec{H}$  : le champ magnétique.

$\vec{j}$  : la densité du courant.

$\rho$  : la densité de charge Electrique :

Si la densité de charge est nulle, les équations constitutives sont écrites comme suit:

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{D} = \varepsilon \vec{E} \\ \vec{B} = \mu \vec{H} \end{array} \right. \quad \text{III-28}$$

Où  $\varepsilon$  est permittivité électrique et  $\mu$  est perméabilité magnétique.

Le développement de la première équation de Maxwell est l'origine de la fonction diélectrique:

$$\nabla^2 = \mu_0 \sigma \frac{\partial E}{\partial t} + \mu_0 \sigma \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\varepsilon E) \quad \text{III-29}$$

Pour champs optiques, nous devant recherche une solution sinsoidale a l'équation :

$$E_x = E_0 \left[ i\omega \left( \frac{z}{v} - t \right) \right] = E_0 \exp[i\omega(k.z - t)] \quad \text{III-30}$$

Où  $k$  est la constante de propagation complexe et  $\omega$  la fréquence de la lumière. La partie réelle de  $k$  peut être identifiée comme un vecteur d'onde, tandis que la partie imaginaire traduit l'atténuation de l'onde à l'intérieur de solide. En substituant l'équation (III-30) la solution de la fonction d'onde dans, on obtient la relation suivante :

$$\begin{cases} k^2 = \mu_0 (\varepsilon \omega^2 + \sigma i \omega) \\ k = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right)^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad \text{III-31}$$

Où  $c = 1 / (\mu_0 \varepsilon_0)^{1/2}$

S'il n'y a aucune perte (atténuation),  $k$  serait égale à :

$$k_0 = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega n}{c} \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{1/2} \quad \text{III-32}$$

Une autre grandeur complexe liée à  $n$  est utilisée pour décrire le milieu, l'indice complexe :

$$N = n + ik_e \quad \text{III-33}$$

À partir de (III-30) et (III-31) on peut écrire :

$$k = \frac{\omega}{c} n_c = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right) \quad \text{Donc } n_c = \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right)^{1/2} \quad \text{III-34}$$

Et d'après la relation  $n^2 = \varepsilon$  :

$$\varepsilon_c = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon(k, \omega)}{\varepsilon_0} + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad \text{III-35}$$

$$\text{Ou : } \begin{cases} \varepsilon_1 = n^2 - k^2 = \frac{\varepsilon(k, \omega)}{\varepsilon_0} \\ \varepsilon_2 = 2nk_e = \frac{2n \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0}}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \end{cases} \quad \text{III-36}$$

En substituant l'équation (III-31) et (III-32) dans (III-30), on a la relation suivante:

$$E_x = E_0 \exp \left[ i\omega \left( \frac{nz}{c} - t \right) \right] \exp \left[ \left( \frac{-k_e \omega z}{c} \right) \right] \quad \text{III-37}$$

La description des mécanismes de polarisation à l'échelle atomique explique bien pourquoi les grandeurs que nous venons de citer ( $\alpha, \varepsilon, N$ ) sont fonction de la fréquence du champ électrique. Ajoutons que, pour toutes ces grandeurs, la limite de la partie réelle lorsque la fréquence tend vers 0; correspond à la valeur statique. La présence de la partie imaginaire rend compte l'atténuation de la réponse du système lorsque la fréquence de l'excitation devient trop importante.

Ce pendant, la constante optique généralement mesurée dans un solide n'est pas le coefficient d'extinction  $k_e$ , mais le coefficient d'absorption optique qui est relié au vecteur de Poynting de l'écoulement d'énergie du vecteur d'onde E.M par la relation suivante:

$$S(z) = S_0 \cdot e^{-\alpha z}$$

Où  $S(z)$  est le vecteur de Poynting, qui est proportionnel au double de l'amplitude des ondes électriques (c.-à-d.  $|E_x|^2$ ). Ainsi, de (III-36), on déduit le coefficient d'absorption optique [40] :

$$\alpha = \frac{2\omega k_e}{c} = \frac{4\pi k_e}{\lambda_0} = \frac{\sigma_0}{nc\varepsilon_0(1 + \omega^2\tau^2)} \quad \text{III-38}$$

Nous pouvons montrer que le coefficient de réflexion pour l'incidence normale est donné par:

$$R = \frac{(n-1)^2 + K_e^2}{(n+1)^2 + K_e^2} \quad \text{III-39}$$

### III-3-2.La polarisabilité :

La polarisabilité de transition d'un électron passant d'un état occupé de la bande de valence  $E_v(\vec{K}_v)$  vers un état vide de la bande de conduction  $E_c(\vec{K}_c)$  est alors [71] :

$$w(\omega, t, k_v, k_c) = \frac{e^2}{m^2} \left| \int_0^t dt' \int d\vec{r} \psi_c(\vec{k}_c, \vec{r}, t) \vec{A} \cdot \vec{P} \psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}, t) \right|^2 \quad \text{III-40}$$

Tel que  $\psi_v$  et  $\psi_c$  sont des fonctions propres de type Bloch correspondants à  $E_v$  et  $E_c$ , respectivement. On peut écrire [7] :

$$\psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}, t) = \exp[-iE_v(\vec{k}_v)t] \exp(i\vec{k}_v \cdot \vec{r}) \cdot u_v(\vec{k}_v, \vec{r}) \quad \text{III-41}$$

Et par conséquence de la même manière pour  $\psi_c$  :

$$\psi_c(\vec{k}_c, \vec{r}, t) = \exp[-iE_c(\vec{k}_c)t] \exp(i\vec{k}_c \cdot \vec{r}) \cdot u_c(\vec{k}_c, \vec{r}) \quad \text{III-42}$$

Tel que : 
$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad \text{III-43}$$

Nous obtenons :

$$w(\omega, t, k_v, k_c) = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \omega^2} \left| \int_0^t dt' \exp[i(E_c - E_v - \omega)t'] \cdot \vec{e} \overline{M}_{cv} \right|^2. \quad \text{III-44}$$

Avec l'élément de matrice [73] :

$$\vec{e} \overline{M}_{cv} = \int d\vec{r} \exp[-i(\vec{k}_c - \vec{k})\vec{r}] u^* \vec{e} \cdot \vec{\nabla} \exp(i, \vec{k}, \vec{r}) u_c. \quad \text{III-45}$$

Ici l'élément de matrice va disparaître à moins que  $\vec{k}_v - \vec{k} = \vec{k}_v + \vec{k}_n$  ou  $\vec{k}_n$  est le vecteur réciproque du réseau. Comme  $k = 2\pi/\lambda$  est très faible par rapport aux dimensions linéaires de la zone de Brillouin il peut être négligé. On obtient ainsi la règle de la première sélection en disant que seules les transitions verticales sans changement du vecteur d'onde sont autorisées ; elles sont dénommées comme des transitions directes ; en intégrant l'équation (III-44) sur  $t$  on obtient la probabilité de transition par unité de temps [71].

$$w_{cv} = \frac{e^2 E_0^2}{2\pi^2 m^2 \omega^2} \int d\vec{k} |\vec{e} \overline{M}_{cv}|^2 \delta(E_c - E_v - \omega). \quad \text{III-46}$$

La fonction  $\delta$  contient la seconde règle de sélection. La polarisabilité de transition est différente de zéro que si la différence d'énergie entre les états finaux et initiaux est égale à l'énergie des photons. Nous pouvons maintenant obtenir les diverses constantes optiques comme : la fréquence de la conductivité optique, donnée par :

$$\sigma(\omega) = 2W_{cv} \frac{\omega}{E_0^2} \quad \text{III-47}$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4e^2}{\pi^2 m^2 \omega^2} \int d\vec{k} |\vec{e} \overline{M}_{cv}|^2 \delta(E_c - E_v - \omega). \quad \text{III-48}$$

La partie réelle de la fonction  $\varepsilon(\omega)$  peut être de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramer-Kronig [74] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{III-49}$$

### III-3-3. L'indice de réfraction complexe :

Dans un semi-conducteur, le constant diélectrique s'écrit en fonction de la fréquence sous la forme:

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m^* (-\omega^2 - j\Gamma\omega)} \quad \text{avec } \omega = 2\pi\nu \quad \text{III-50}$$

ou  $\Gamma$  caractérise l'absorption du milieu.  $\varepsilon$  est une grandeur complexe.

De la même façon, l'indice de réfraction est complexe:

$$\tilde{n} = n - jk \quad \text{III-51}$$

Ou  $k$  est le coefficient d'extinction, relie au coefficient d'absorption  $\alpha$  par l'expression:

$$\alpha = \frac{4\pi\nu k}{c} \quad \text{III-52}$$

Les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction sont liées par les relations de Kramers Kronig:

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \chi(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{III-53}$$

(P=partie principale)

En haute fréquence, l'indice de réfraction est lié à la constante diélectrique par la relation:

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad \text{III-54}$$

Le coefficient de réflexion du matériau s'écrit:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{III-55}$$

#### III-3-4. La réflectivité :

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont liés à la réflexion sous incidence normale par la relation :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{III-56}$$

#### III-3-5. Le coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption indique la fraction de l'énergie perdue par la vague quand il traverse le matériel. [73]

$$I(\omega) = \frac{2\omega k}{c} \quad \text{III-57}$$

#### III-4. Conclusion :

La DFT permet le calcul ab-initio des constantes élastiques des milieux cristallins. La stabilité mécanique du cristal face aux déformations peut aussi être estimée à partir de ces constantes. Finalement les  $C_{ij}$  permettent aussi, par les formules de Voigt et de Reuss, le

calcul des modules d'élasticité tels que les modules de compression, de cisaillement et de Young ainsi que le coefficient de Poisson des solides polycristallins.

Dans la deuxième partie on a présenté une petite introduction sur les propriétés optiques des solides on a exposé le développement mathématique.

# *Chapitre IV*

## *Résultats et discussions*

*Chapitre IV*  
*Résultats et discussions*

**IV-1.Introduction :**

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés XP (X : Al , B , Ga, In), dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory) [40-6]. Les calculs ont été réalisés par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)[75] en utilisant la méthode pseudo-potentielle (PP-PW). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation LDA et GGA [8].

**IV-2.Propriétés structurales des composés BP, AlP, GaP et InP :**

L'étude des propriétés structurales est un point de départ à cause de leurs importances dans la compréhension d'autres propriétés électroniques, élastiques et optique.

**IV-3.Détails de calculs :**

Nos calculs ab-initio sont exécutés avec la technique pseudo-potentielle couplée avec la méthode de la base des ondes planes [76] (PW –PP) et cela afin de résoudre les équations de Khon-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ou la fonctionnelle d'énergie d'échange- corrélation est traité avec les deux approximations : la densité locale (LDA ; locale Densité Approximation) et l'approximation gradient généralisée (GGA ; Generalized Gradient Approximation).

Le code CASTEP est capable de simuler la relaxation électronique à l'état fondamental pour des métaux, des isolants, ou des semi-conducteurs. Il calcule les forces agissantes sur les atomes et l'effort sur la maille primitive. Les forces peuvent être employées pour trouver la structure d'équilibre.

**IV-3-1. Paramètre d'entrée :**

Des données d'entrées sont indispensables pour le code tels que :

Les éléments dans les matériaux.

Le système cristallin réseau de bravais, (groupe d'espace).

Les paramètres de maille (a, b , c ,  $\alpha$  ,  $\beta$  ,  $\gamma$  )

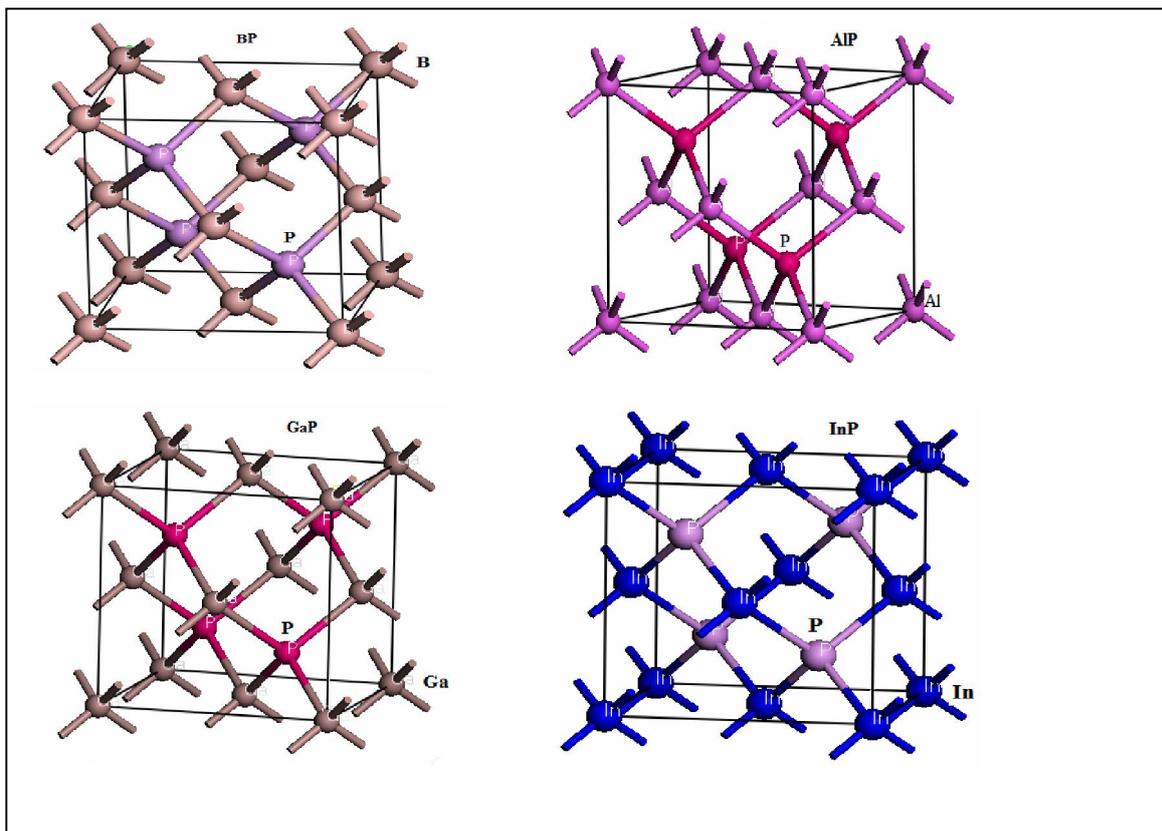
Les positions des atomes.

Ces paramètres d'entrée sont regroupés dans le tableau IV – 1

**Tableau IV -1** : les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du composé III-V à base de phosphore

Composé	paramètre	Angle	Groupe d'espace	Z	Etats de Valence
<b>BP</b>	a = 4,5380	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	F -4 3 m	B: 5 P: 15	B : $2s^2 2p^1$ P : $3s^2 3p^3$
<b>AlP</b>	a= 5,4510	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	F -4 3 m	Al :13 P :15	Al : $3s^2.3p^1$ P : $3s^2 3p^3$
<b>GaP</b>	a= 5,4512	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	F -4 3 m	Ga:31 P:15	Ga: $4s^24p^1$ P: $3s^2 3p^3$
<b>InP</b>	a= 5,8686	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	F -4 3 m	In:49 P:15	In: $5s^25p^1$ P: $3s^2 3p^3$

La structure cristalline des composés III-V à base de phosphore est représentée dans la figure suivante :



**Figure IV-1** : la structure cristalline Zinc-blende des composés BP, AlP, GaP et InP

Avant de calculer les propriétés élastiques, électroniques et optiques, il faut par d'optimisation structurale avec les paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure  $E_{cut}$  et l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

#### **IV-3-2.1.convergence de $E_{cut}$ et NK-point :**

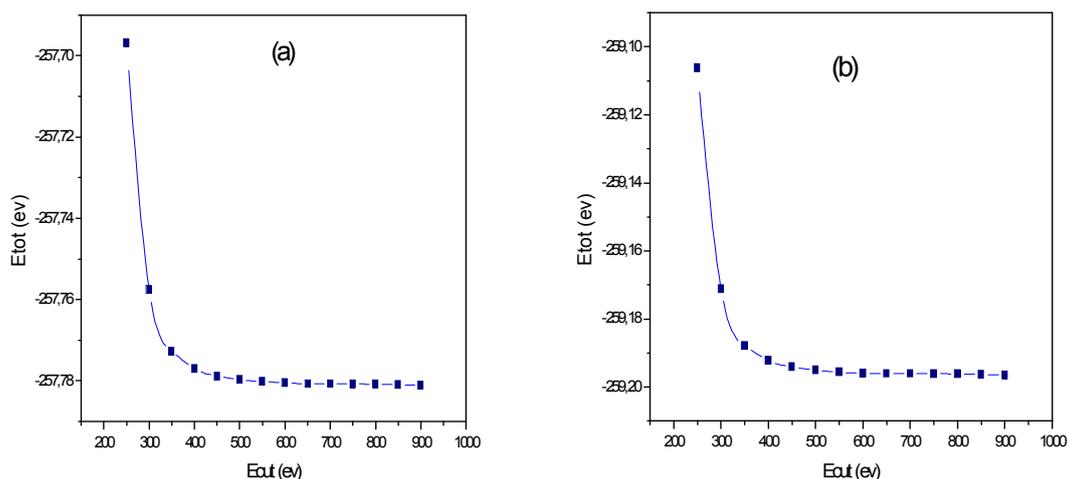
Dans le pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure  $E_{cut}$  et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée K-points. D'habitude, Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure  $E_{cut}$  et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus précision, on varie l'énergie ( $E_{cut}$ ) allant de 250 à 900 eV, pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction l'énergie cut-off.

Après avoir fixé la valeur d' $E_{cut}$ , Nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB. Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin :

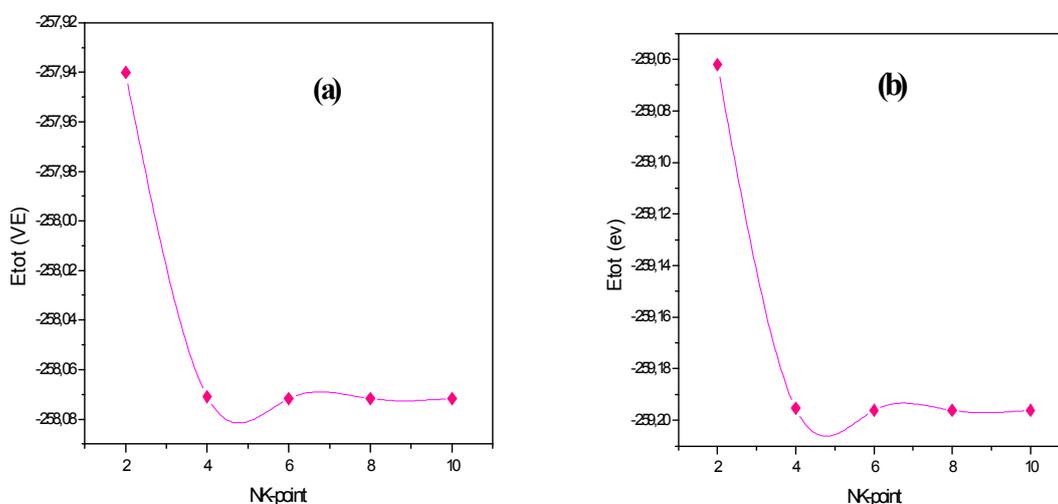
Les valeurs du nombre de points K ( $N_{kpt}$ ) sont variées de (2 2 2) à (10 10 10) pour tous les composés. Pour chacune de ces valeurs, nous calculons, ainsi l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des points K . Les deux approximations la LDA et la GGA sont utilisées pour la convergence.

#### **❖ Pour le composé BP :**

Les figures IV-2 et IV-3 montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie en fonction des NK-points pour les deux approximations LDA et GGA .



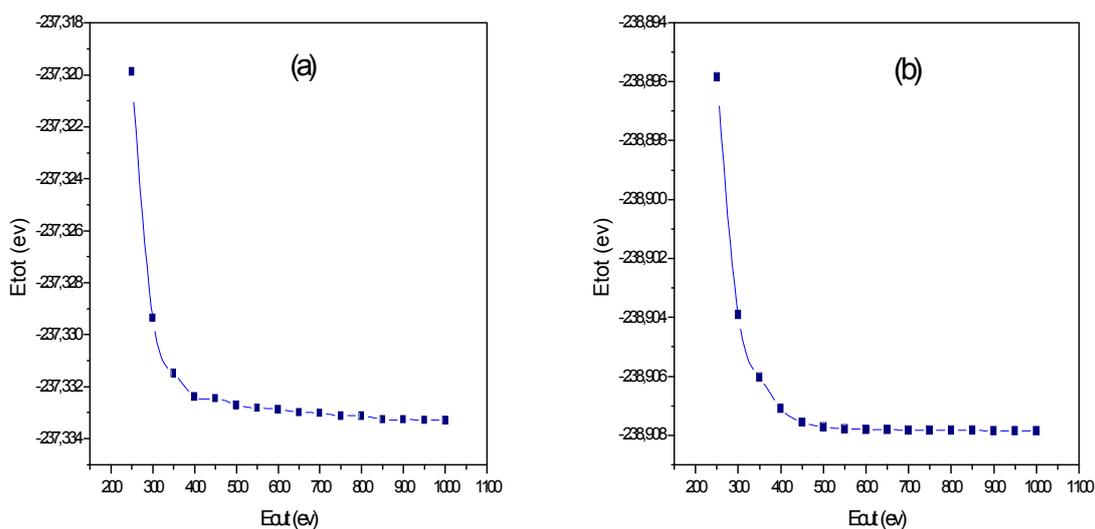
**Figure IV-2 :** Convergence de l'énergie totale de BP en fonction de l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) pour NK-point (8 8 8) : a) GGA      b) LDA



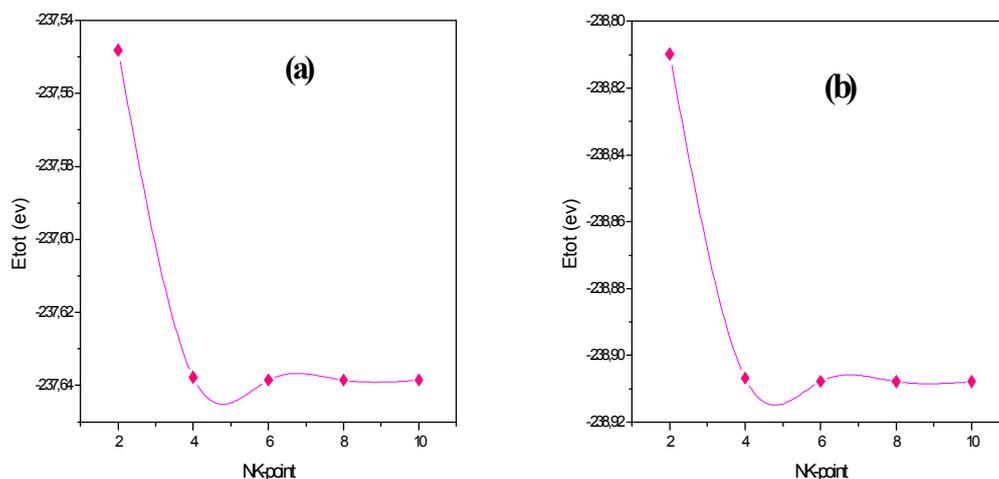
**Figure IV-3 :** Convergence de l'énergie totale de BP en fonction du nombre de point K pour  $E_{cut} = 800$  : (a)GGA      (b)LDA

#### ❖ Pour le composé AIP :

Les figures IV-4 et IV-5 montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie en fonction des NK-points pour les deux approximations LDA et GGA.



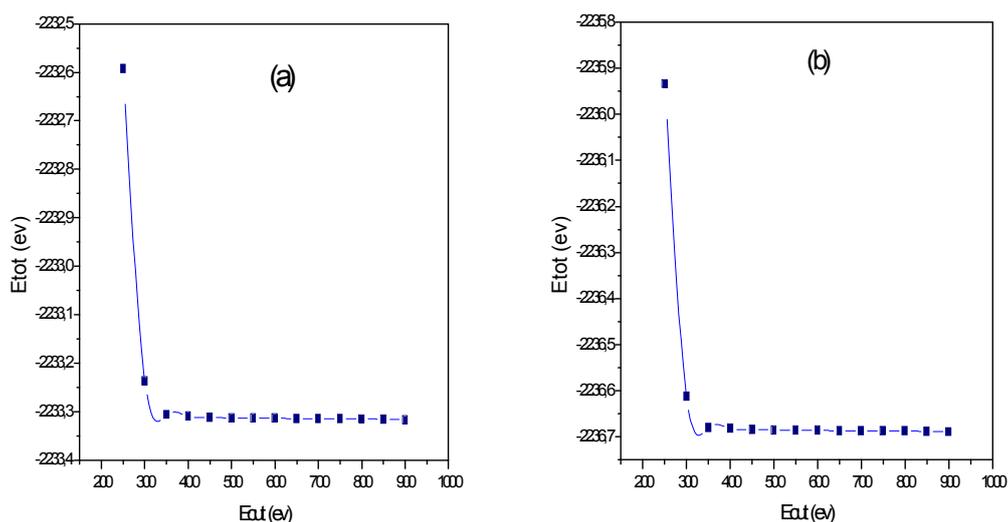
**Figure IV-4 :** Convergence de l'énergie totale d'AIP en fonction de l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) pour NK-point (8 8 8) : a) GGA      b) LDA



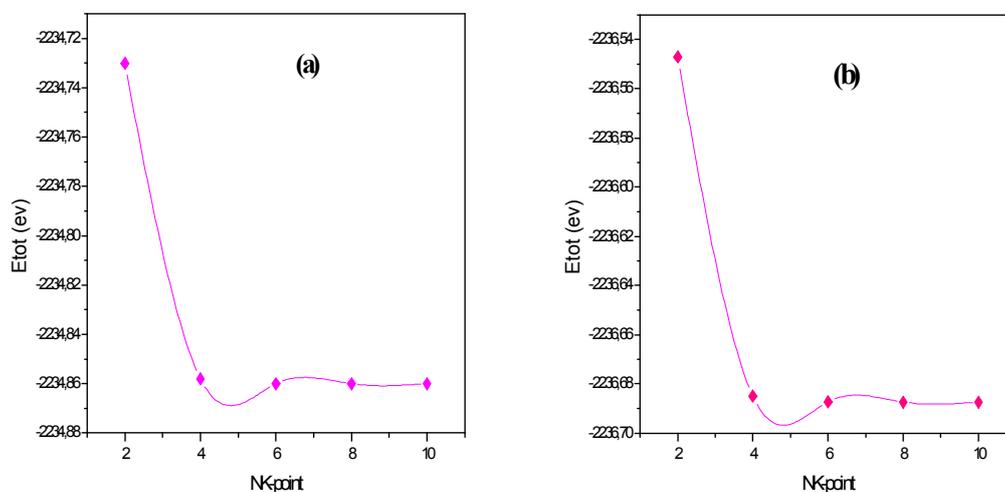
**Figure IV-5 :** Convergence de l'énergie totale de AIP en fonction du nombre de point K pour  $E_{cut} = 900$  : (a)GGA      (b)LDA

#### ❖ Pour le composé GaP :

Les figures IV-6 et IV-7 montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie en fonction des NK-points pour les deux approximations LDA et GGA.



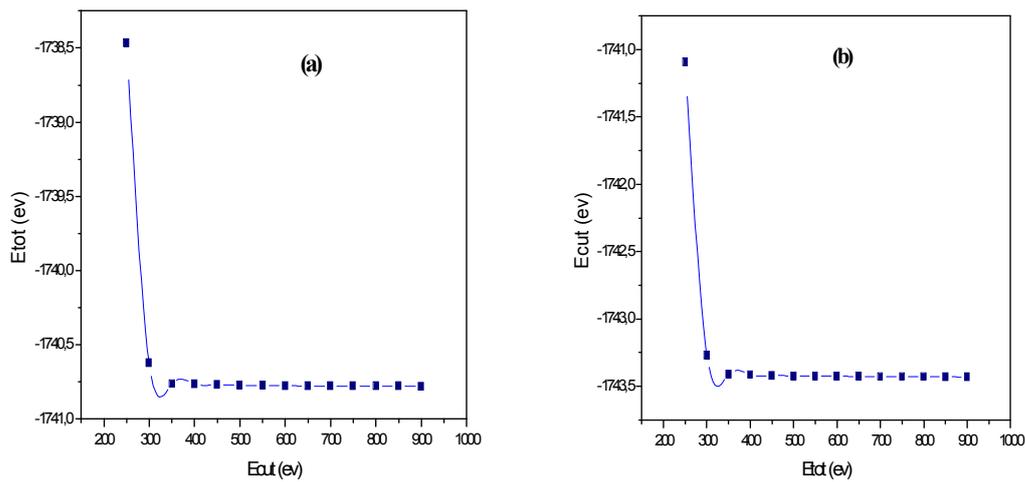
**Figure IV-6 :** Convergence de l'énergie totale de GaP en fonction de l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) pour NK-point (8 8 8) : a) GGA b) LDA



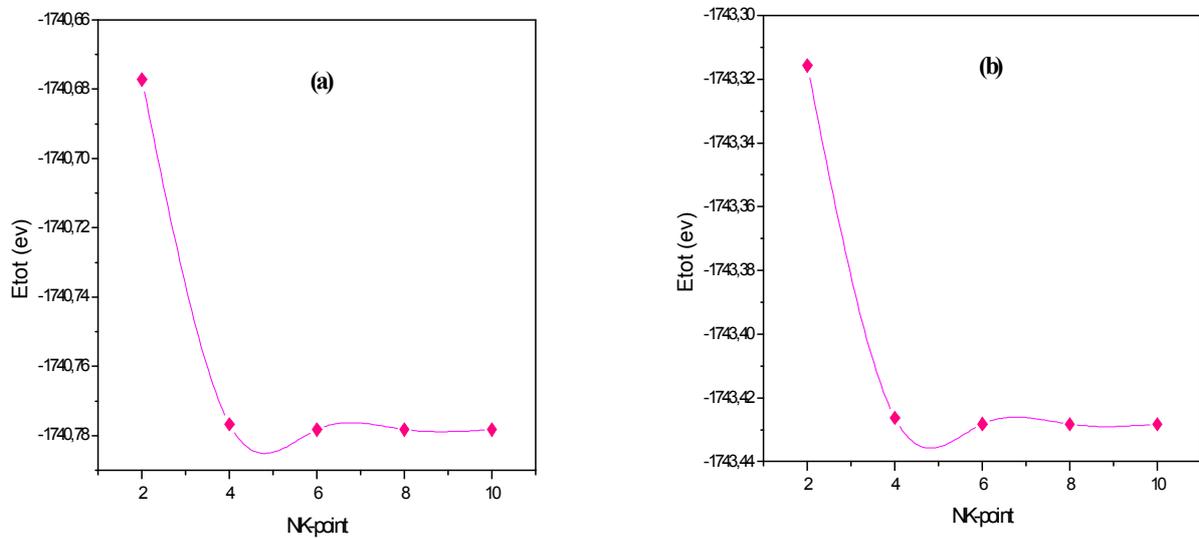
**Figure IV-7 :** Convergence de l'énergie totale de GaP en fonction du nombre de point K pour  $E_{cut} = 750$  : a)GGA b)LDA

#### ❖ Pour le composé InP :

Les figures IV-8 et IV-9 montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie en fonction des NK-points pour les deux approximations LDA et GGA.



**Figure IV-8 :** Convergence de l'énergie totale d' InP en fonction de l'énergie de coupure (Ecut) pour NK-point (6 6 6) :a) GGA      b) LDA



**Figure IV-9 :** Convergence de l'énergie totale d' InP en fonction du nombre de point K pour Ecut =750 : a) GGA      b) LDA

Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale égale à  $10^{-6}$  eV. D'après les derniers résultats de calcul de l'énergie demande une énergie cinétique de coupure Ecut et un nombre de point K pour optimiser la structure et les résultats de convergence dans le tableau IV-2 :

**Tableau IV-2** : Les valeurs de convergence de BP , AIP ,GaP et InP par l'approximation LDA et GGA

L'approximation	E <sub>cut</sub> ( eV)		NK point	
	LDA	GGA	LDA	GGA
BP	800	800	(6 6 6)	(6 6 6)
AIP	900	900	(8 8 8)	(8 8 8)
GaP	750	750	(6 6 6)	(6 6 6)
InP	750	750	(6 6 6)	(6 6 6)

### IV-3-2.2. Optimisation de la structure :

Pour déterminé les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau  $a_0$  , le module de compressibilité  $B_0$  ( Bulk modules) et sa dérivée par rapport à la pression  $P$  . Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale  $E_{tot}$  pour différentes valeurs du volume de la maille élémentaire. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'états de Murnaghan [77] donnée par :

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \left[ B \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right]$$

Ou,  $V_0$  est le volume d'équilibre statique de la maille primitive et  $E_0$  l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre sont donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$  .

Le module de compression  $B_0$  est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

#### IV-3-2.2.1 Détermination des paramètres de maille :

On doit varier les paramètres des atomes dans la maille, en fonction de l'énergie totale, et la valeur minimale de celle. Ci correspond aux paramètre et positions optimales.

Le code du calcul CASTEP, qu'utilise l'algorithme de Broyden-Fletcher- Goldfarb-Shanno « BFGS » [78]

#### Pour tout les composé :

Avec le code CASTEP et avec les critères suivant :

Force maximal = 0,001 eV /Å°

Energie = 1.10<sup>-6</sup> eV/atm « GGA » et 1.10<sup>-6</sup> eV/atm « LDA ».

Déplacement maximal = 5.10<sup>-4</sup> Å°

Les structures sont optimisées par l'algorithme de « BFGS » et le tableau IV-3 regroupe les résultats des opérations d'optimisations des composés BP, AlP, GaP, InP utilisant les deux approximations LDA et GGA.

**Tableau IV-3 :** Valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP du matériau BP, AlP, GaP et InP.

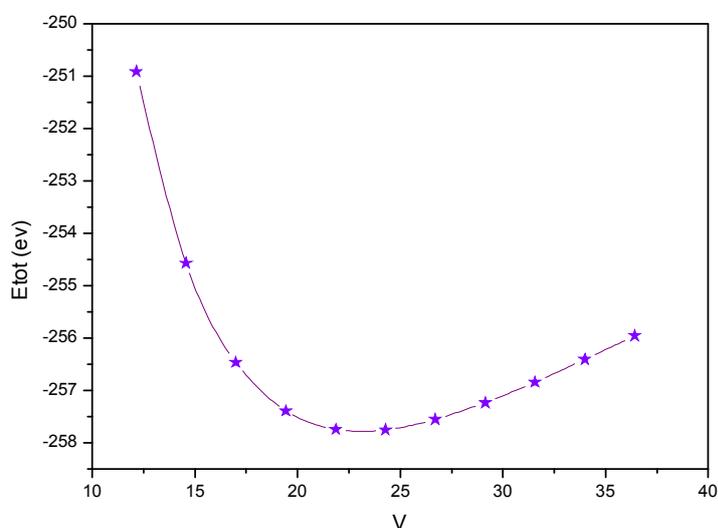
	Avant l'optimisation	Après l'optimisation	Après l'optimisation
		GGA	LDA
<b>BP</b>	4.5380	4,596692	4,54723
<b>AlP</b>	5.4510	5,510904	5,481622
<b>GaP</b>	5,4505	5,497461	5,379339
<b>InP</b>	5,86875	5,784868	5,770102

#### IV-3-2.2.2. Optimisation du volume :

Après avoir fixé les paramètres d'optimisation  $a$ , nous suivons la même procédure pour l'optimisation du volume et détermination des paramètres des mailles : On calcule l'énergie totale pour chaque valeur du volume et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les calculs sont effectués en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

##### ❖ Pour le composé BP :

Le graphe d'optimisation du volume de la maille est représenté dans la figure IV-10. Les paramètres de maille optimisés ainsi que le module  $B$  sont reportés dans le tableau IV-4.



**Figure IV-10 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de BP

Nous reportons dans le tableau IV-4 un récapitulatif des différentes valeurs des Paramètres  $a_0, V, B_0$  et une comparaison avec les résultats théoriques obtenus avec d'autres Auteurs.

**Tableau IV-4 :** Les propriétés structurales de BP; paramètre du maille, le module de compressibilité  $B_0$ .

Méthode	$a$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$B$ (Gpa)
<b>GGA ( nos calculs)</b>	4,596692	97.126	149.3875
<b>Autres calculs</b>	4.555 <sup>[80]</sup>		162
	4.546 <sup>[81]</sup>	81.273	161.0079

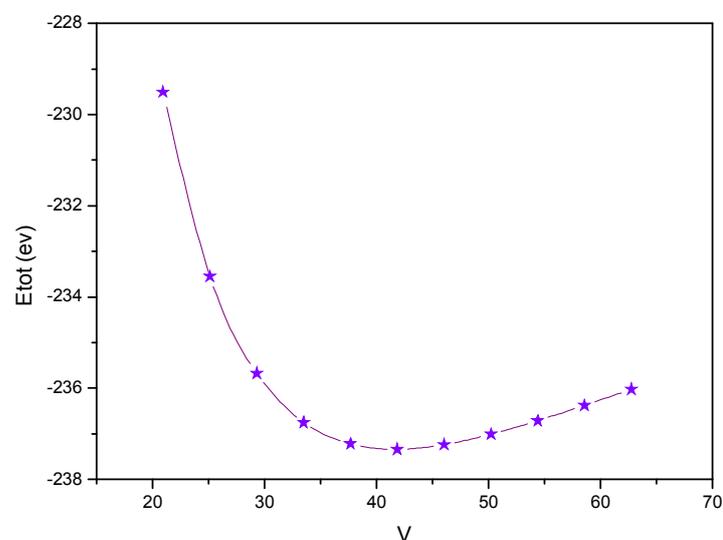
Remarque :

- Les valeurs de paramètre de maille est généralement bonnes et en accord avec celles calculées par d'autres auteurs [80-91].

❖ **Pour le composé AIP :**

Le graphe d'optimisation du volume de la maille est représenté dans la figure IV-11.

Les paramètres de maille optimisés ainsi que le module  $B$  sont reportés dans le tableau IV-5.



**Figure IV-11 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de AIP

Nous reportons dans le tableau IV-5 un récapitulatif des différentes valeurs des Paramètres  $a_0$ ,  $V$ ,  $B_0$  et une comparaison avec les résultats théoriques obtenus avec d'autres Auteurs.

**Tableau IV-5 :** Les propriétés structurales de AIP; paramètre du maille, le module de compressibilité  $B_0$ .

Méthode	$a$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$B$ (Gpa)
<b>GGA( nos calculs)</b>	5,510904	167.36	82.815
<b>Autre calcul</b>	5.506 <sup>[82]</sup>	150.28	82.6285
	5.511 <sup>[80]</sup>		82

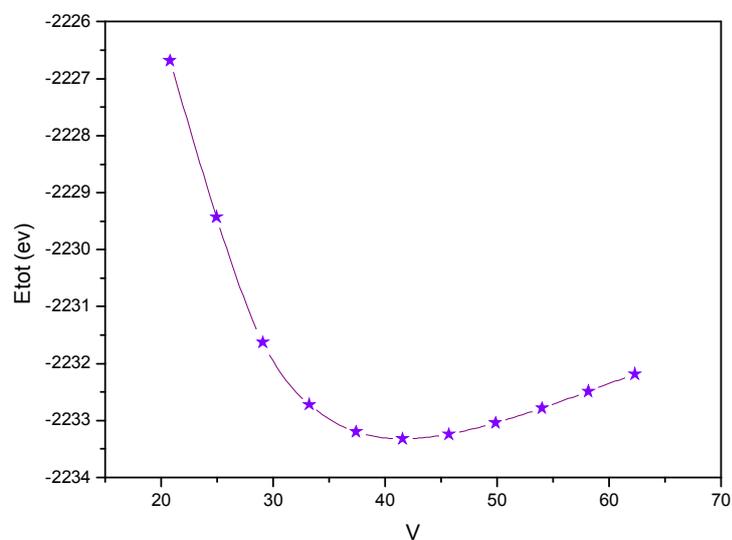
Remarque :

- La valeur de paramètre de maille est en accord avec les résultats des références [80].
- Le module de la compressibilité  $B$  est de l'ordre de 82.815 (GGA). Ce valeur est en excellent accord avec celles calculées dans les références [80-82].

#### ❖ Pour le composé GaP:

Le graphe d'optimisation du volume de la maille est représenté dans la figure IV-12.

Les paramètres de maille optimisés ainsi que le module  $B$  sont reportés dans le tableau IV-6.



**Figure IV-12 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de GaP.

Nous reportons dans le tableau IV-6 un récapitulatif des différentes valeurs des paramètres  $a_0, V, B_0$  et une comparaison avec les résultats théoriques obtenus avec d'autres auteurs.

**Tableau IV-6 :** Les propriétés structurales de GaP ; paramètre du maille, le module de compressibilité  $B_0$ .

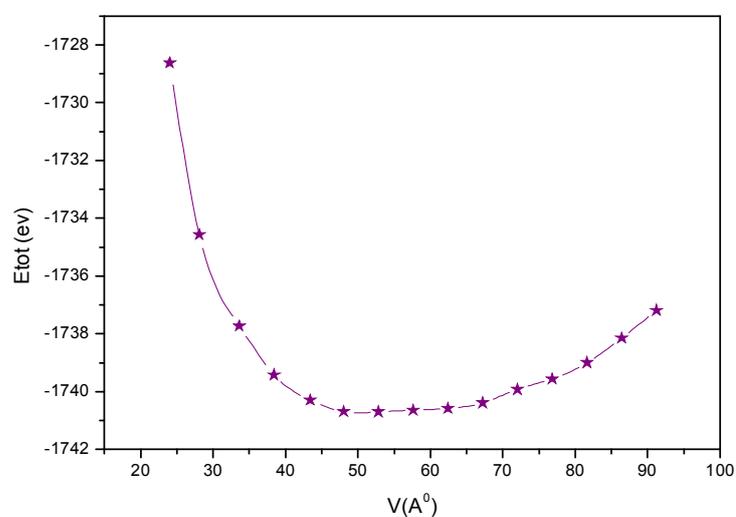
Méthode	$a$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$B$ (Gpa)
<b>GGA( nos calculs)</b>	5,497461	166.1446	76.77455
<b>Autre calcule</b>	5.512 <sup>[80]</sup>		76
	5.512 <sup>[82]</sup>	150.28	76.8234

Remarque :

- Les valeurs de paramètre de maille et le volume sont généralement bons celles calculées dans les références [80-82].
- Le module de la compressibilité  $B$  est de l'ordre de 76.774Gpa (GGA). Ce valeur est en excellent accord avec celles calculées dans les références [80-82].

❖ **Pour le composé InP :**

Le graphe d'optimisation du volume de la maille est représenté dans la figure IV-13. Les paramètres de maille optimisés ainsi que le module  $B$  sont reportés dans le tableau IV-7.



**Figure IV-13 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire d' InP

Nous reportons dans le tableau IV-7 un récapitulatif des différentes valeurs des Paramètres  $a_0, V, B_0$  et une comparaison avec les résultats théoriques obtenus avec d'autres Auteurs.

**Tableau IV-7** : Les propriétés structures d' InP ; paramètre du maille, le module de compressibilité  $B_0$ .

Méthode	$a$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$B$ (Gpa)
<b>GGA( nos calculs)</b>	5,784868	193.5888	76.11
	5.838 <sup>[80]</sup>		71
	5.842 <sup>[82]</sup>	191.04	70.97

Remarque :

- Les valeurs de paramètre de maille et le volume sont généralement bons celles calculées dans les références [80-82].

### IV-3.Les propriétés élastiques :

#### IV-3.1.Introduction :

Les constantes élastiques des solides fournissent un lien entre le mécanique et comportements dynamiques des cristaux et fournit information importante à propos de la nature des forces opérées dans les solides. Elles sont calculées par la méthodologie de Nye [68] et Aschcroft et Mermin [83]. Elles sont déterminées à partir d'ajustement linéaire effort –contraire selon la loi de Hook après optimisation de la géométrie.

Dans nos calculs, nous avons effectué une étude de convergence de ces constantes par rapport au nombre de points d'échantillonnage de la première zone de Brillouin Ngkpt. La figure IV-14 illustre les différentes étapes pour calculer les constantes élastiques.

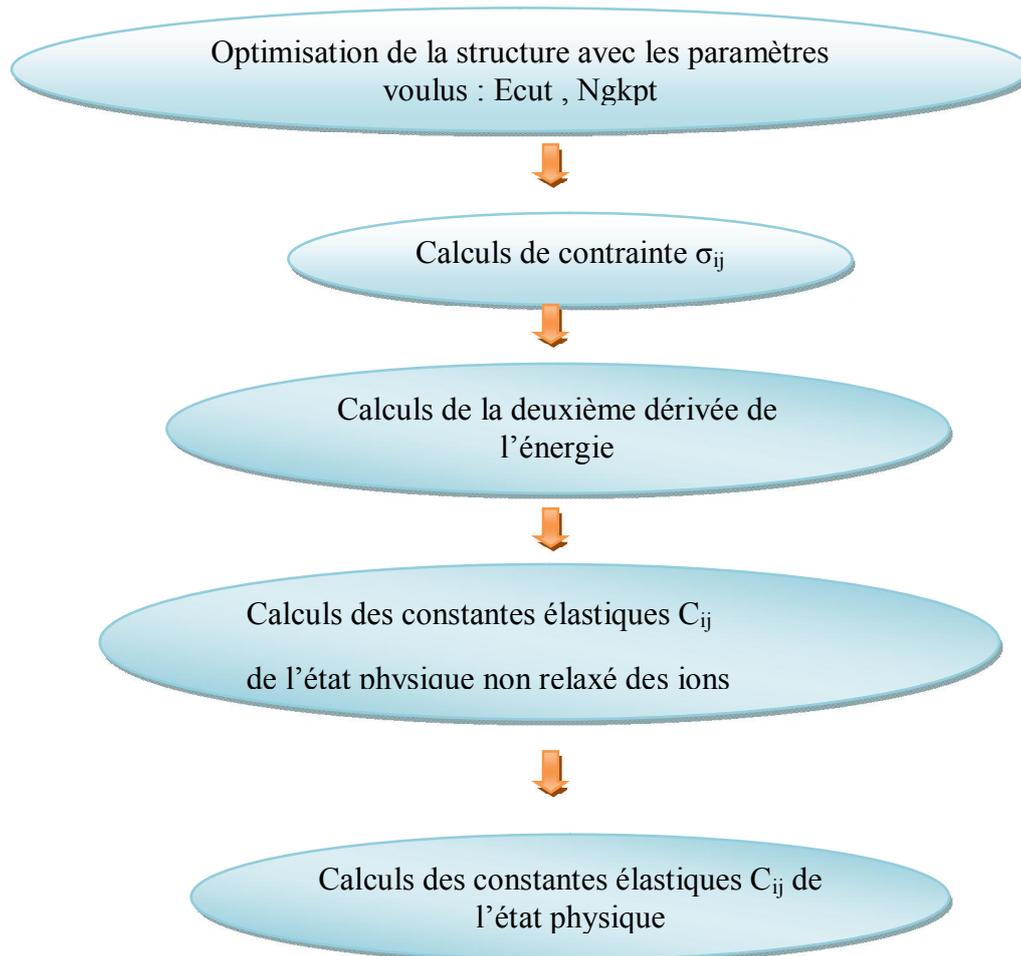


Figure IV-14 : L'étape de calcul du tenseur élastique.

### IV-3.2. Les constantes élastiques :

#### ❖ IV-3.2.1. Le composé BP :

Le tableau IV-8 contient les valeurs des  $C_{ij}$  calculées par GGA et LDA pour le composé BP

Tableau IV-8 : Les modules d'élasticité  $C_{ij}$  en (GPa) du BP en LDA et GGA.

Méthode	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
<b>GGA</b>	324.42	61.871	172.55100
<b>LDA</b>	340.66	59.60	175.266
<b>Autre calcul</b>	357 [84]	87	150

D'après ces résultats, on remarque que cette structure est stable mécaniquement vue les trois conditions de stabilité mécanique pour un système cubique (dans le chapitre III-2-12) que doivent être vérifiés.

On remarque les valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  est proche de les résultats théorique de référence. [84]

#### ❖ Le composé AIP :

Le tableau IV-9 contient les valeurs des  $C_{ij}$  calculées par GGA et LDA pour le compose AIP.

**Tableau IV-9 :** Les modules d'élasticité  $C_{ij}$  en (GPa) du AIP en LDA et GGA.

Méthode	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
<b>GGA</b>	131.04	58.70	62.49695
<b>LDA</b>	117.891	56.83	61.97940
<b>Autre calcul</b>	132 <sup>[85]</sup>	63	61.5
	132.2 <sup>[86]</sup>	67.5	76.5

D'après ces résultats, on remarque que cette structure est stable mécaniquement vue les trois conditions de stabilité mécanique pour un système cubique (dans le chapitre III-2-7) que doivent être vérifiés.

On remarque les valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  est très proche de les résultats théorique de référence [85-86 ].

#### ❖ Le composé GaP :

Le tableau IV-10 contient les valeurs des  $C_{ij}$  calculées par GGA et LDA pour le compose GaP.

**Tableau IV-10 :** Les modules d'élasticité  $C_{ij}$  en (GPa) du GaP en LDA et GGA .

Méthode	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
<b>GGA</b>	145.365	67.12	73.125
<b>LDA</b>	142.67240	63.15975	75.92700
<b>Autre calcul</b>	150.7 <sup>[87]</sup>	62.8	76.3
	140.5 <sup>[85]</sup>	62.03	70.3

D'après ces résultats, on remarque que cette structure est stable mécaniquement vue les trois conditions de stabilité mécanique pour un système cubique (dans le chapitre III-2-12) que doivent être vérifiés.

On remarque les valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  est très proche des résultats théoriques des références [85- 87]

#### ❖ Le composé InP :

Le tableau IV-11 contient les valeurs des  $C_{ij}$  calculées par GGA et LDA pour le composé InP

**Tableau IV-11** : les modules d'élasticité  $C_{ij}$  en (GPa) d' InP en LDA et GGA.

Méthode	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
<b>GGA</b>	113.341	57.495	46.75470
<b>LDA</b>	107.155	58.395	48.2682
<b>Autre calcul</b>	101.1[85]	56.1	45.6

D'après ces résultats, on remarque que cette structure est stable mécaniquement vue les trois conditions de stabilité mécanique pour un système cubique (dans le chapitre III-2-12) que doivent être vérifiés.

On remarque les valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  est très proche de les résultats théorique de référence [85]

#### IV-3.3.Les modules d'élasticité :

Le calcul des modules d'élasticité permet de calculer d'autres grandeurs liées aux ces derniers (Grandeurs Mécaniques) tels que le module de rigidité, le module de Yong, cisaillement et coefficient de poisson sont calculés à partir des constantes élastique par moyennant des formules présentées au chapitre III-2-.

#### ❖ Le composé BP :

Le tableau suivant présenté le factor d'anisotropie (A), le module de young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour BP dans les deux approximations LDA et GGA .

**Tableau IV-12** : Le factor d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour BP en GPa calculé par LDA et GGA.

Méthode	Le factor d'anisotropies	Méthodes d'élasticité (GPa)			
		A	G	B	E
<b>GGA</b>	1.314	154.866	149.38	304.6	0.1602
<b>LDA</b>	1.727	160.435	153.29	307.5	0.1489

Dont le but de classifier les composés comme des matériaux fragiles où ductiles, on a calculé le rapport B/G, avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile/ fragile égale à 1.75 ( fragile  $<1.75 <$  ductile) Donc on remarque que la valeur de B/G est de 0.964 pour GGA et de 0.955 pour LDA, alors le matériau est fragile.

#### ❖ Le composé AIP :

Le tableau suivant présenté le factor d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour AIP dans les deux approximations LDA et GGA.

**Tableau IV-13** : Le factor d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour AIP en GPa calculé par LDA et GGA.

Méthode	Le facteur d'anisotropie	Méthodes d'élasticité (Gpa)			
		A	G	B	E
<b>GGA</b>	1.727	50.883	82.815	86.50367	0.1324
<b>LDA</b>	2.030	48.348	77.190	87.30673	0.1405

On remarque que la valeur de B/G est de 1.627 pour GGA et de 1.596 pour LDA, alors le matériau est fragile.

#### ❖ Le composé GaP :

Le tableau suivant présenté le factor d'anisotropie (A), le module de young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour GaP dans les deux approximations ( LDA et GGA) .

**Tableau IV-14:** Le factor d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour GaP en (GPa) calculé par LDA et GGA.

Méthode	Le factor d'anisotropies		Méthodes d'élasticité (GPa)		
	A	G	B	E	$\nu$
<b>GGA</b>	1.869	56.89	76.77455	86.50367	0.1324
<b>LDA</b>	1.909	58.56	89.66397	87.30673	0.1405

On remarque que la valeur de B/G est de 1.349 pour GGA et de 1.531 pour LDA, alors le matériau est fragile.

#### ❖ Le composé InP:

Le tableau suivante présenté le factor d'anisotropie (A), le module de young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour InP dans les deux approximations LDA et GGA.

**Tableau IV-15 :** le factor d'anisotrope ( A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour InP en (GPa) calculé par LDA et GGA.

Méthode	Le factor d'anisotropie		Méthodes d'élasticité (GPa)		
	A	G	B	E	$\nu$
<b>GGA</b>	1.674	42.294	76.11	53.90600	0.3366
<b>LDA</b>	1.979	38.341	74.64	59.98447	0.3527

On remarque que la valeur de B/G est de 1.799 pour GGA et de 1.947 pour LDA, alors le matériau est ductile.

Les tableaux IV-12, IV-13, IV-14 et IV-15 nous permettent de tirer quelques conclusions :

- Le module de Young (E) calculé de InP est petit, c'est à dire qu'il est plus élastique par apport à celui de BP,AIP et GaP.
- Les valeurs de E et G de BP sont plus grands que ceux de AIP , GaP et InP, donc BP est plus résistant à la traction et au cisaillement que AIP , GaP et InP.

- La valeur de B (module de compressibilité) du composé BP est plus grande que celles des autres composés. Donc BP est plus compressible

### IV-3.3. Température de Deby :

Nous avons estimé la température de Debye  $\theta_D$  de BP, AlP, GaP et InP dans les deux approximations à partir de la vitesse moyenne du son  $V_m$  calculée à partir des modules élastiques (voir chapitre III-2-13)

Nos calculs sont représentés dans le tableau (IV-16) pour BP, AlP, GaP et InP en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Les vitesses longitudinale  $V_l$  et moyenne  $V_m$  sont calculées à partir des modules élastiques alors que la température de Debye  $\theta_D$  (K) est calculée à partir de la vitesse moyenne du son.

**Tableau IV-16 :** Calcul de la vitesse longitudinal  $V_l$  (m/s), la vitesse transversale  $V_t$  (m/s) et la vitesse moyenne  $V_m$  (m/s) calculées à partir des modules élastiques la température Debye  $\theta_D$  (K) calculées à partir de la vitesse moyenne du son pour BP, AlP, GaP et InP calculée par LDA et GGA.

Composés		$V_l$ (m/s)	$V_t$ (m/s)	$V_m$ (m/s)	$\theta_D$ (K)
<b>AlP</b>	GGA	8093.99	4703.83	5219.18	562.77
	LDA	7785.90	4548.66	5044.55	547.97
	Autre calcul				588 <sup>[88]</sup>
<b>BP</b>	GGA	11160.32	7362.15	8059.084	1043.69
	LDA	11154.97	7373.317	8056.32	1056.32
<b>GaP</b>	GGA	6481.047	3759.61	5109.42	553.24
	LDA	6248.934	3692.23	4090.626	452.659
					500 <sup>[89]</sup>
<b>InP</b>	GGA	5147.038	2907.94	3234.33	333.42
	LDA	4994.841	2757.908	3073.11	317.62
					420 <sup>[90]</sup>

- Les valeurs de température de Deby sont généralement bons celles calculées dans les rapports [88,89,90].

## IV-4. Les propriétés électroniques des composés XP (X :B, Al ,Ga ,In)

### IV-4.1. La structure de bandes :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Nous avons étudié la structure de bandes des composés PX (X :B, Al ,Ga ,In) en utilisant l'approximation GGA, avec les paramètres de maille optimisés obtenus dans le chapitre précédent.

Les figures IV-15, IV-16, IV-17 et IV-18 représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin associée à la structure zinc blende pour XP (X :B, Al ,Ga ,In). Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une topologie similaire pour l'ensemble des quatre semi-conducteurs étudiés.

#### ❖ Pour BP, AlP et GaP :

La structure de bande de nos calculs est représentée dans les figures suivantes :

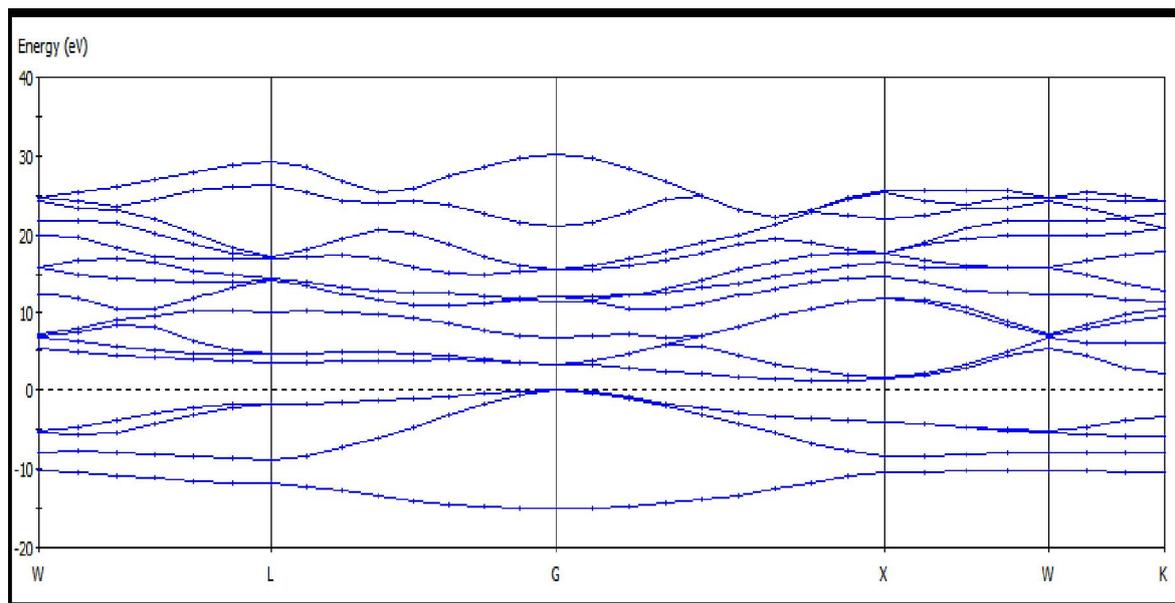
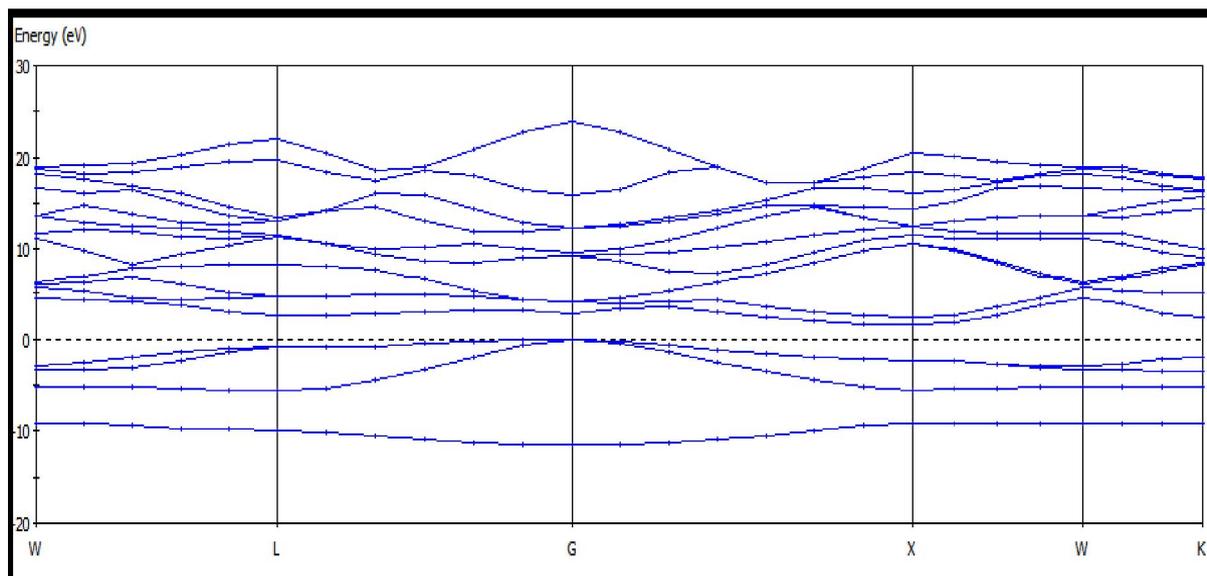
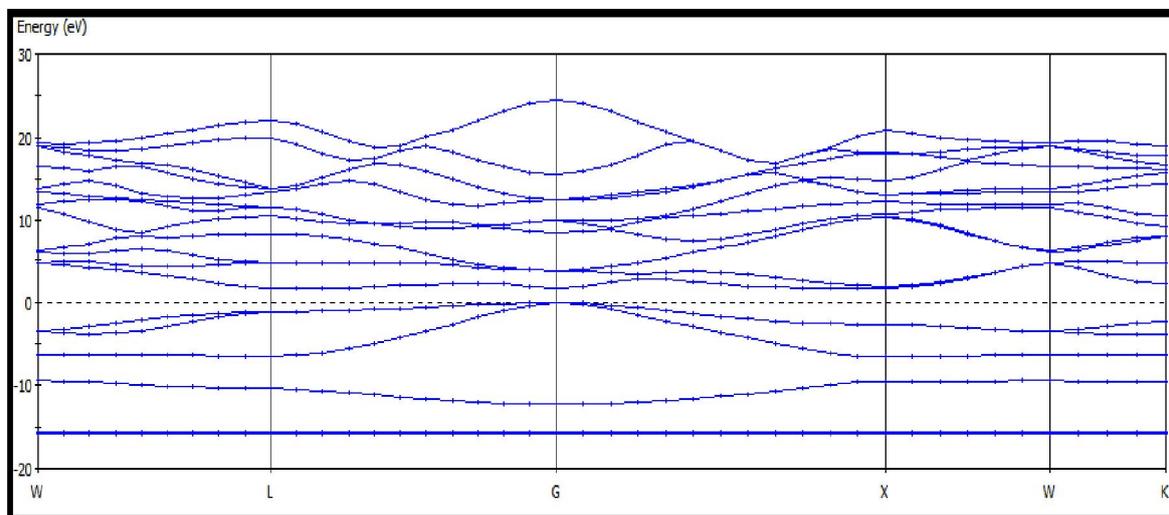


Figure IV-15: La structure des bandes de BP



**Figure IV-16:** La structure des bandes de AIP



**Figure IV-17:** La structure des bandes de GaP

Comme pour tous les semi-conducteurs, ils se caractérisent par leur bande interdite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction. Comme l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point  $\Gamma$  et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X ces composés sont des semi-conducteurs à gap indirect.

L'examen de la structure de bande montre que la bande de valence se situe dans le domaine énergétique  $[-10 \text{ eV}, 0]$ ,  $[-9 \text{ eV}, 0]$ ,  $[-16 \text{ eV}, 0]$  respectivement pour BP, AIP, GaP.

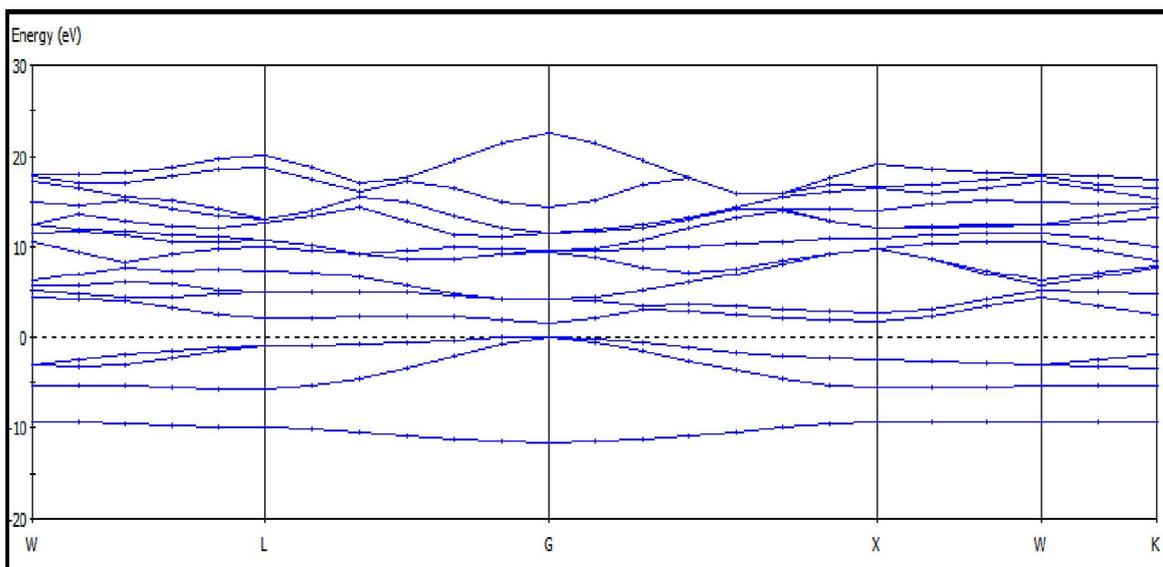
La bande de conduction débute à partir de 1.302, 1.63 et 1.609 eV respectivement pour BP, AlP, GaP. Ces valeurs représentent aussi la largeur de la bande interdite  $E_g$ . Les valeurs d'énergies de transition inter-bandes selon la direction de haute symétrie est reportées dans le tableau IV-17, et sont comparées à d'autres études théoriques utilisant la même approximation d'échange-corrélation (GGA) ainsi qu'aux résultats expérimentaux.

**Tableau IV-17** : Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour BP,AlP,GaP

	Gap (eV)	Notre calcul	Autre calcul	Expérimentale
<b>BP</b>	indirect	1.302	1.38 <sup>[21]</sup>	2.10 <sup>[93]</sup>
			1.24 <sup>[80]</sup>	2.00 <sup>[94]</sup>
<b>AlP</b>	indirect	1.630	1.73 <sup>[92]</sup>	2.500 <sup>[93]</sup>
<b>GaP</b>	indirect	1.609	1.62 <sup>[92]</sup>	2.350 <sup>[93]</sup>
			1.59 <sup>[80]</sup>	

#### ❖ Le composé InP :

La figure IV-18 représente la structure de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin associée à la structure zinc blend, pour InP.



**Figure IV-18**: La structure des bandes d'InP

La figure IV-18 montre que le gap est direct et de l'ordre de 1.443 eV, car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$  selon le vecteur d'onde  $k$  de la première zone de Brillouin de l'espace réciproque.

Le tableau IV-18 montre la valeur du gap d'InP comparée à d'autres études théoriques utilisant la même approximation d'échange-corrélation GGA ainsi qu'aux résultats expérimentaux.

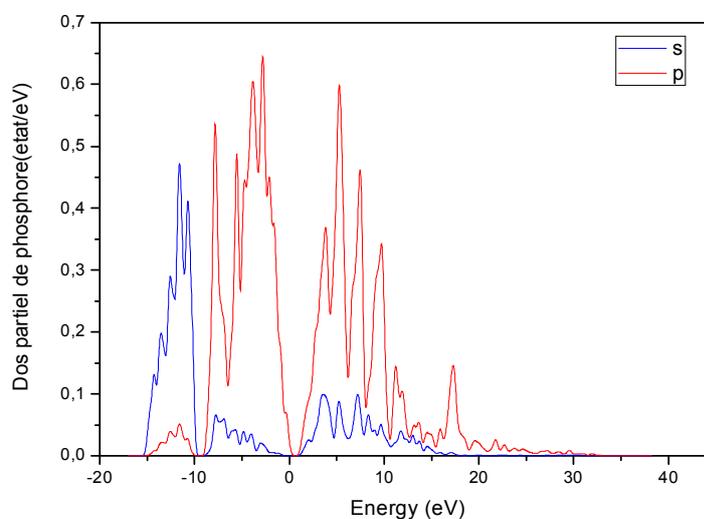
**Tableau IV-18** : Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour InP.

	Référence	Gap direct (eV)
<b>InP</b>	Nos calculs	1.443
	Autres calculs	1.86 <sup>[91]</sup>
	Expérimentale	1.424 <sup>[93]</sup>

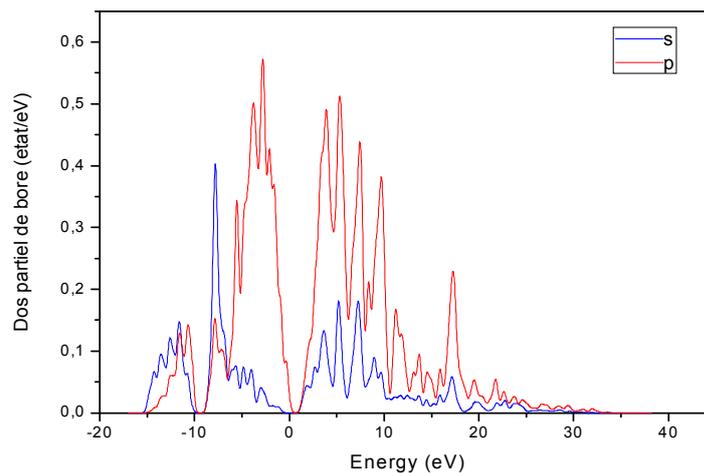
#### IV-4-3. La densité d'états électronique :

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) des composés XP (X : B,Al,Ga,In) en utilisant l'approximations GGA.

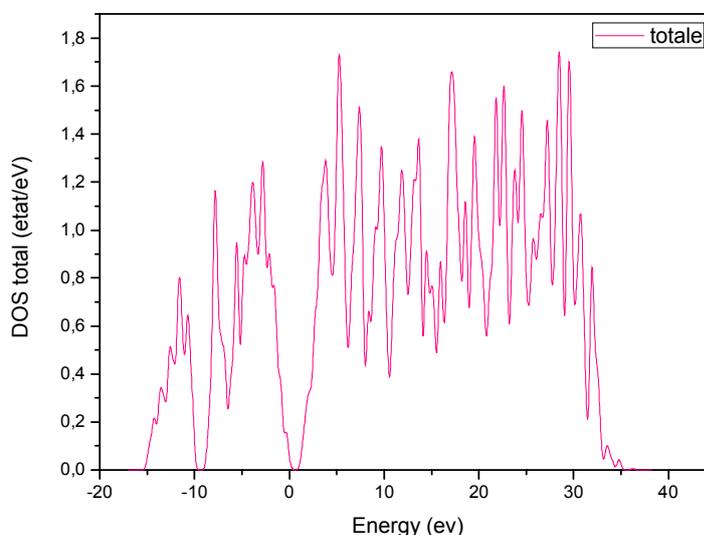
❖ **Pour BP** : La densité d'états totale (DOS) et partielle de BP à l'équilibre est exposée à les figures suivantes :



**Figure IV-19** Profile de DOS partiel de phosphore



**Figure IV-20** Profile de DOS partiel



**Figure IV-21** Profile de DOS totale de BP

D'après les figures IV-19, IV-20 et IV-21 nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importantes appelées : BV1 et BV2.

- La première bande de valence (BV1) est située entre (-16 eV, - 9 eV). Dans cette région la contribution de l'orbitale s et p de (P) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s et p de (B).
- La deuxième bande de valence (BV2) est située entre (-9 eV, 0 eV). Elle provient avec une forte participation de l'orbitale p de (P) et la deuxième est celle des deux orbitaux s et p de (B).
- La bande de conduction CB est formée principalement des orbitaux s et p de B et P.

## ❖ Pour AIP :

La densité d'états totale (DOS) et partiel de AIP à l'équilibre sont exposés dans les figures suivantes :

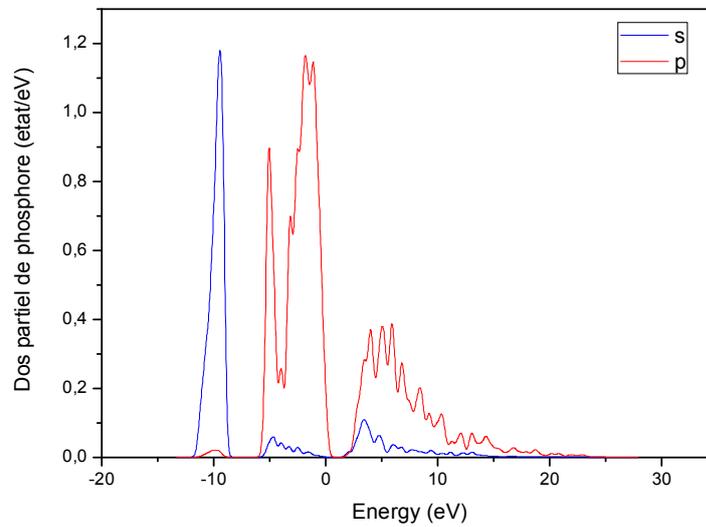


Figure IV-22 Profile de DOS partiel de phosphore

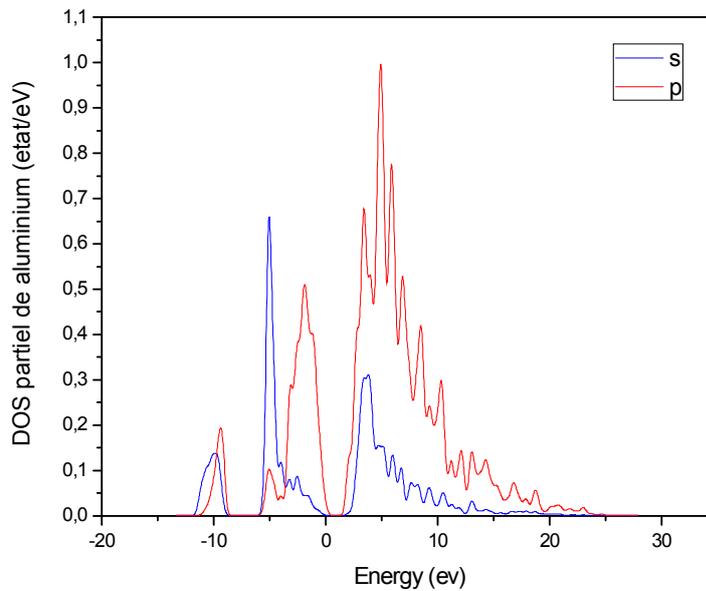
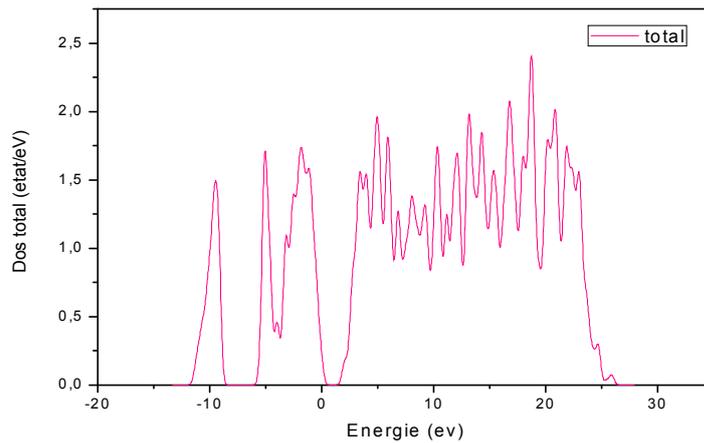


Figure IV-23 Profile de DOS partiel d'AIP



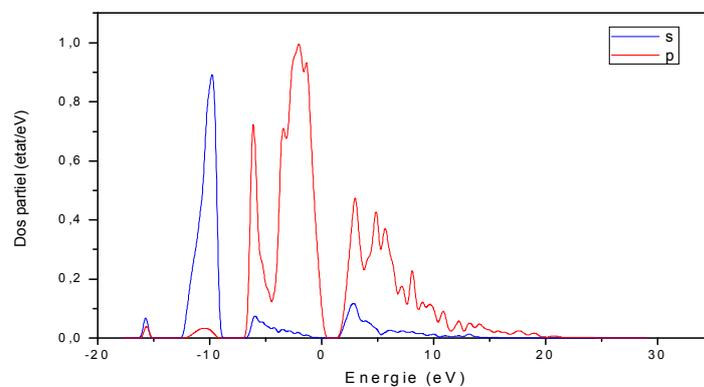
**Figure IV-24** : Profile de DOS total d'AIP

Les figures IV-22, IV-23 et IV-24 nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importantes appelées : BV1 et BV2.

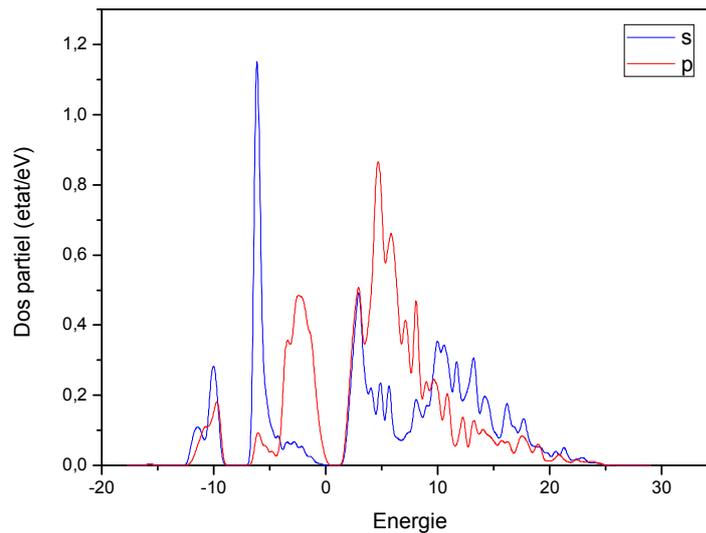
- La première bande de valence (BV1) est située entre -12 et -8 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale s de (P) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s et p de (Al).
- La deuxième bande de valence (BV2), située entre -6 eV et 0. Elle provient de deux participation : la première est de l'orbitale p de (P) et la deuxième est celle des deux orbitaux s et p de (Al).
- La bande de conduction CB est formée principalement des orbitaux s et p d'Al et P.

❖ **Pour GaP :**

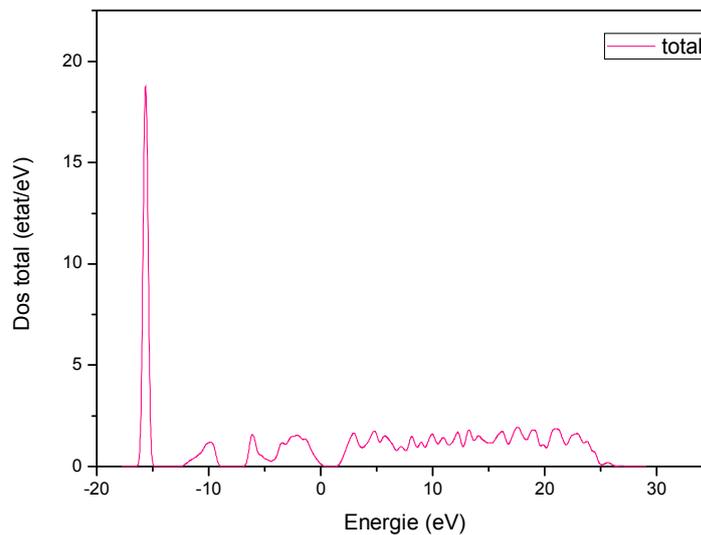
La densité d'états totale (DOS) et partiel de GaP à l'équilibre est exposée à les figures suivantes :



**Figure IV-25** Profile de DOS partiel de phosphore



**Figure IV-26** Profile de DOS partiel de Gallium



**Figure IV-27** Profile de DOS totale de GaP

Les figures IV-25, IV-26 et IV-27 nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importantes appelées : BV1 et BV2.

- La première bande de valence (BV1) est située entre -12.5 et -9 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale s de (P) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s et p de (Ga).

- La deuxième bande de valence (BV2) est située entre -7 eV et 0. Elle provient de deux participation : la première est de l'orbitale p de (P) et la deuxième est celle des deux orbitaux s et p de (Ga).
- La bande de conduction CB est formée principalement des orbitaux s et p de Ga et P.

❖ Pour InP :

La densité d'états totale (DOS) et partiel d'InP à l'équilibre est exposée à les figures suivantes :

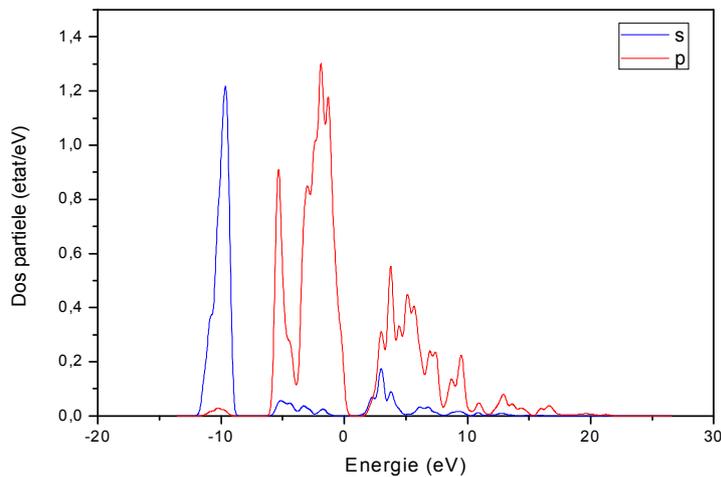


Figure IV-28 Profil de DOS partiel de phosphore

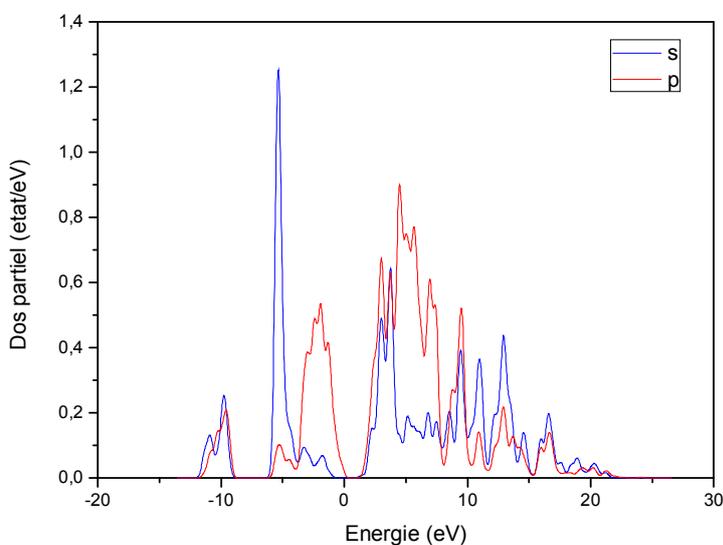
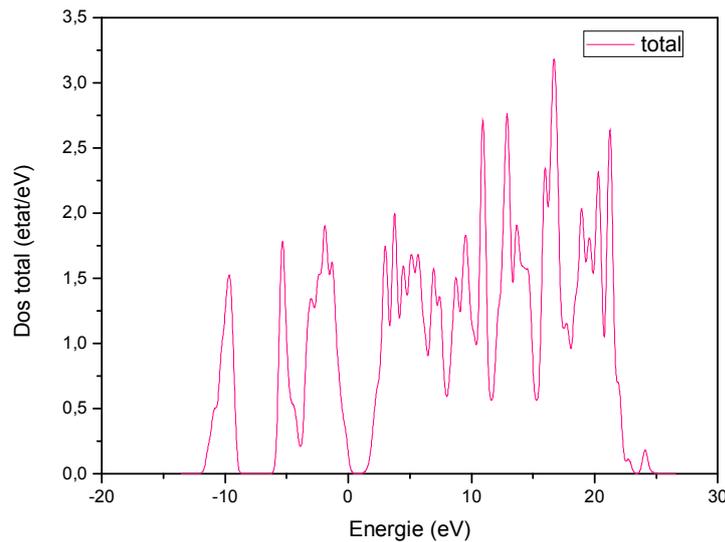


Figure IV-29 Profil de DOS partiel d'In



**Figure IV-30** Profile de DOS total d'InP

Les figures IV-28, IV-29 et IV-30 nous pouvons distinguer, deux régions de valence importantes appelées : BV1 et BV2.

- La première bande de valence (BV1) est située entre -12.5 et -9 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale s de (P) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s et p de In.
- La deuxième bande de valence (BV2) est située entre -6.5 eV et 0. Elle provient de deux participation : la première est de l'orbitale p de (P) et la deuxième est celle des deux orbitaux s et p de (In).
- La bande de conduction CB est formée principalement des orbitaux s et p d'In et P.

#### IV-5. Les propriétés optiques :

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission.

Le calcul direct des propriétés optiques basé sur les résultats de structure de bande en relié avec la compréhension plus profonde de la structure électronique. Toute fois, le calcul direct des propriétés optiques exige une grille dense de points k. Dans des structures particulières, la dépendance énergétique de propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence (énergie) dépendante des propriétés optiques. Ces

dernières sont automatiquement générées par le code de calcul ab-initio basé sur la méthode DFT et utilisés pour calculés les propriétés optiques des cristaux.

Le code CASTEP permet de calculer les propriétés optiques des solides qui sont dues aux transitions électronique et en utilisant l'approximation GGA et LDA- CA-PZ.

#### IV-5.1.Fonction diélectrique les composés XP (X :B,Al,Ga,In) :

Les figures IV-31, IV-32, IV-33 et IV-34, reportent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de  $\epsilon(\omega)$  respectivement pour les composés XP(X:B,Al,Ga,In) calculée dans la direction.

##### ❖ Pour BP :

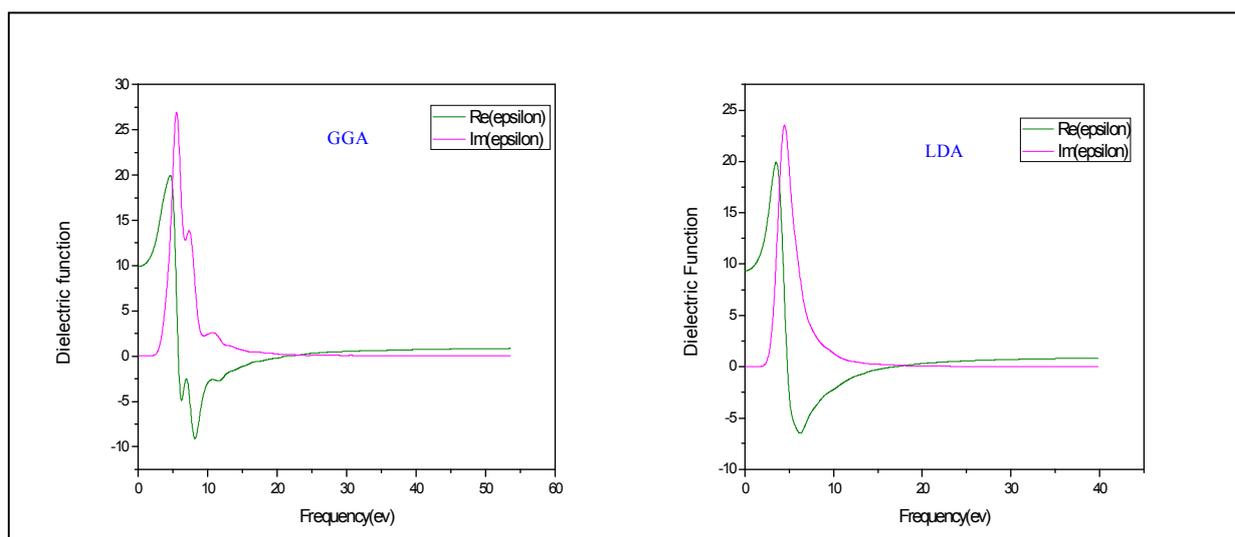


Figure IV-31 : La fonction diélectrique de BP pour l'approximation GGA et LDA.

##### ❖ Pour AIP :

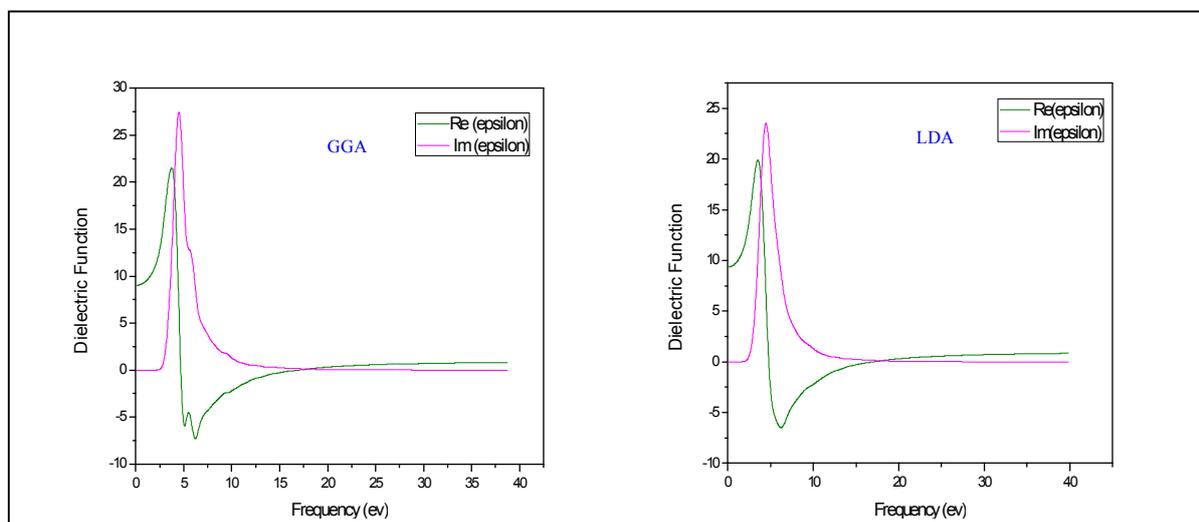


Figure IV-32 : La fonction diélectrique de AIP pour l'approximation GGA et LDA

❖ Pour GaP :

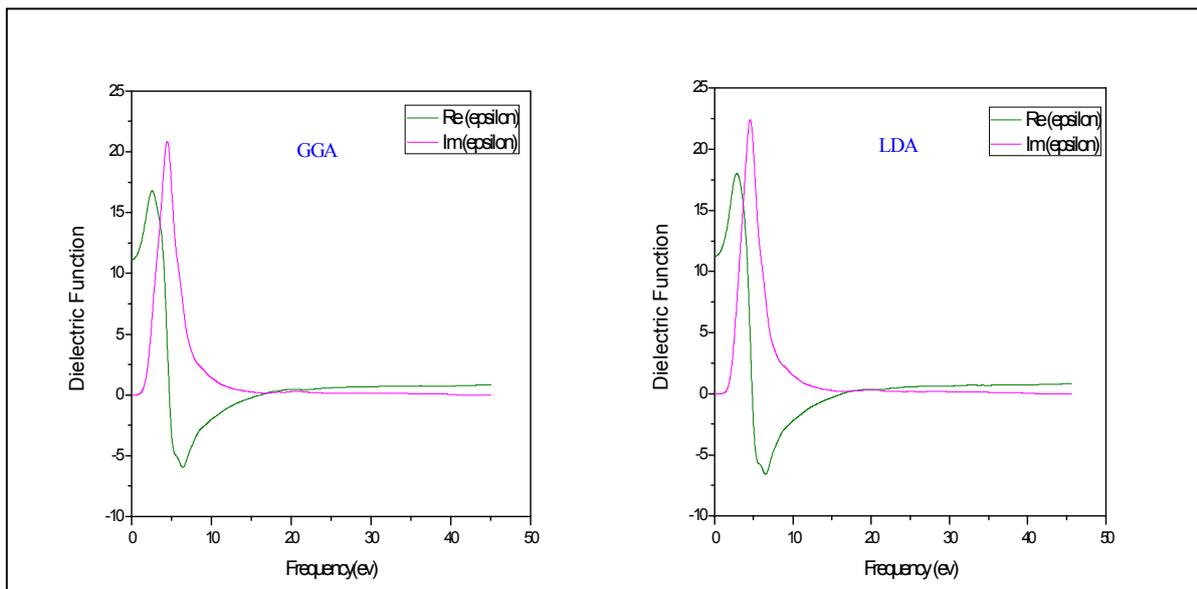


Figure IV-33 : La fonction diélectrique de GaP pour l’approximation GGA et LDA

❖ Pour InP :

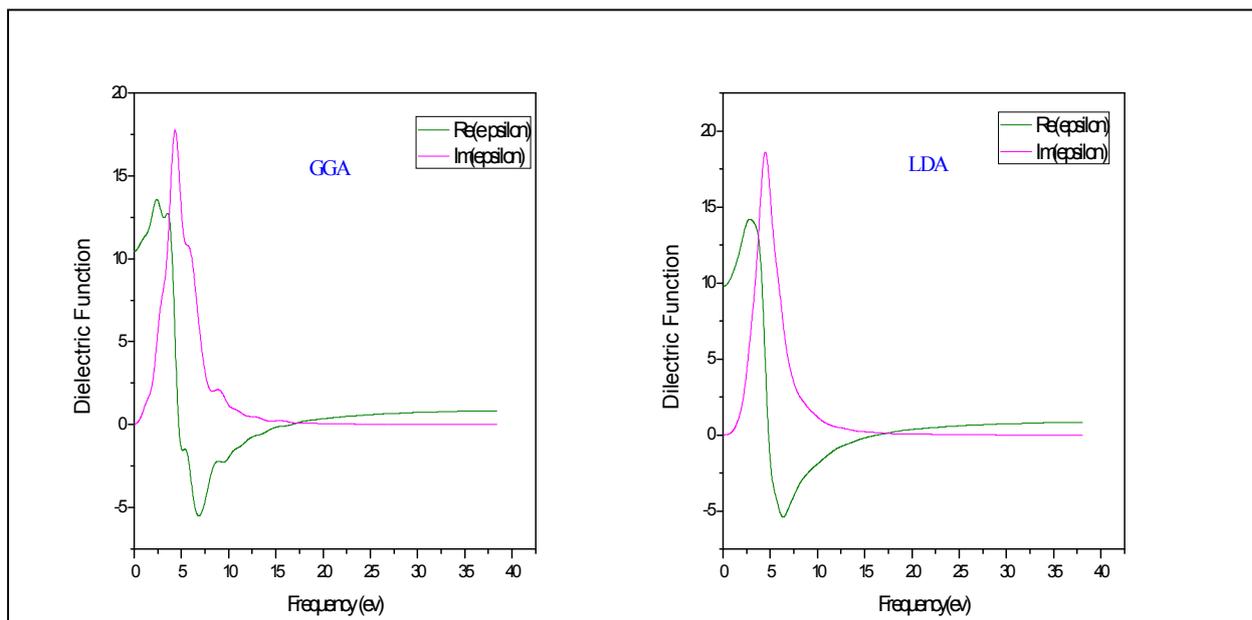


Figure IV-34 : La fonction diélectrique de InP pour l’approximation GGA et LDA

Les valeurs de la partie réelle  $\epsilon(0)$  pour chaque composé sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau IV-19** : Les valeurs la partie réelle de  $\varepsilon(0)$  pour les composés XP(X :B,Al,Ga,In)

Composes	$\varepsilon(0)$		
	GGA	LDA	Autres calculs
BP	9,872337	9,735836	7.902 <sup>[80]</sup>
AlP	9,024844	9,345798	6.924 <sup>[80]</sup>
GaP	11,106683	11,228675	8.523 <sup>[80]</sup>
InP	10,4842	9,7699	8.196 <sup>[80]</sup>

A partir des courbes précédentes de la fonction diélectrique et les équations commentées dans chapitre (III-3), on calcule les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction.

#### IV-5.2.L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction complexe qui est obtenu par la fonction diélectrique explique l'interaction de la lumière avec le milieu.

La variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction est en fonction de l'énergie de photon incident. Ces grandeur sont calcules pour des propagation parallèle a la direction cristallographique a,b,c (100) .

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour XP(X :B,Al,Ga,In) est représentée respectivement sur les figures suivant :

❖ **BP :**

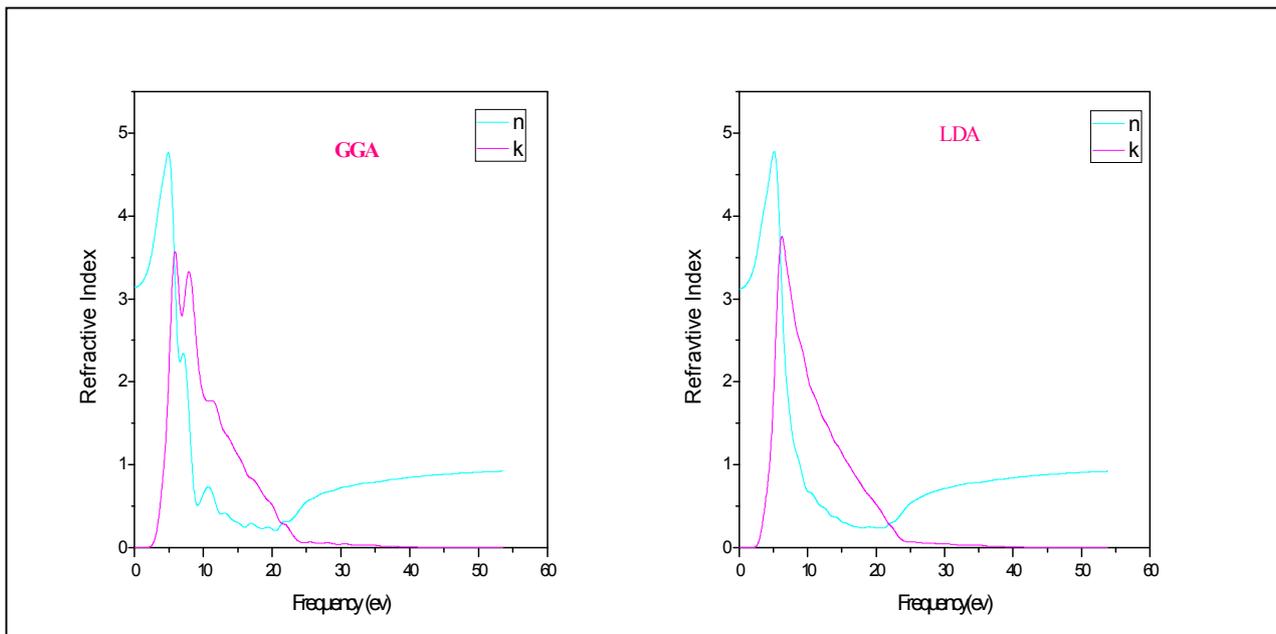


Figure IV-35 : L'indice de réfraction de BP pour l'approximation GGA et LDA

❖ AIP

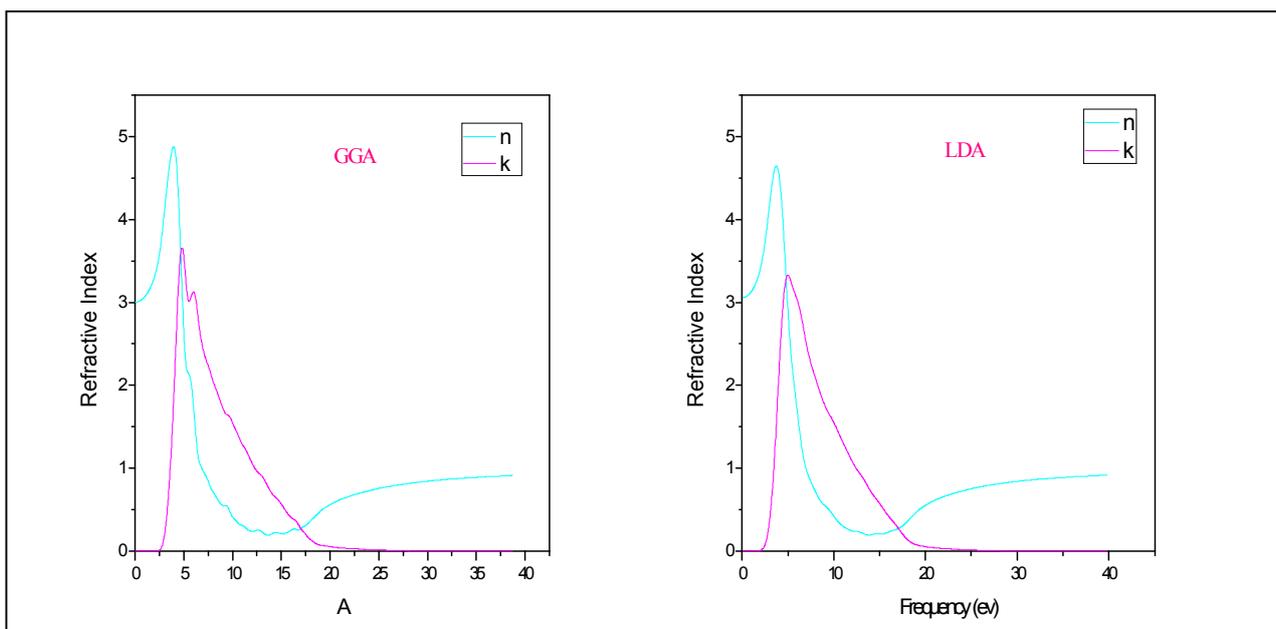


Figure IV-36 : L'indice de réfraction de AIP pour l'approximation

❖ GaP

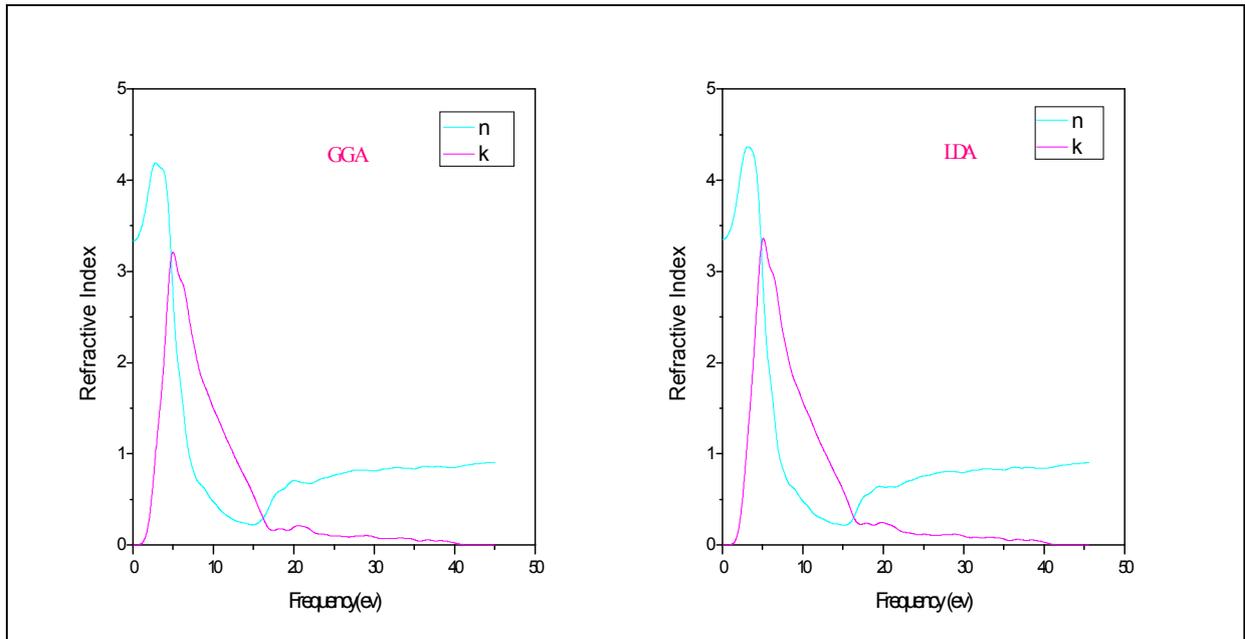


Figure IV-37 : L'indice de réfraction de GaP pour l'approximation GGA et LDA

❖ InP

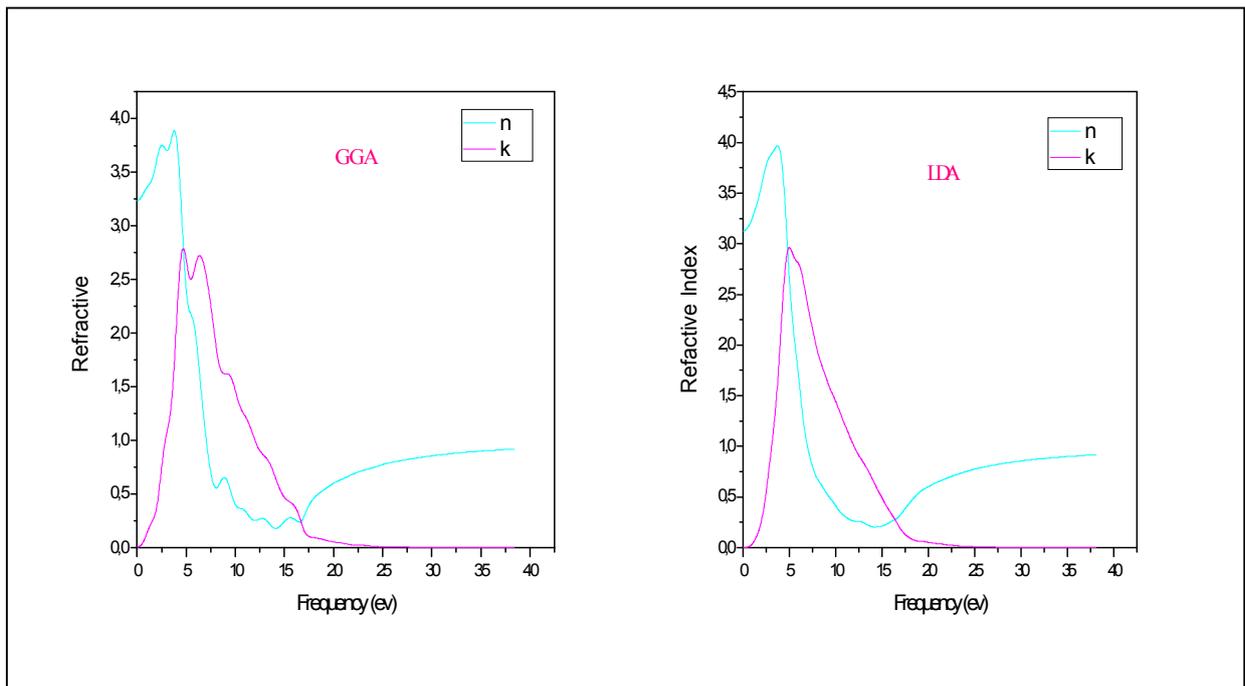


Figure IV-38 : L'indice de réfraction de InP pour l'approximation GGA et LDA

Les valeurs des indices de réfraction  $n_0$  sont regroupées dans le tableau suivant :

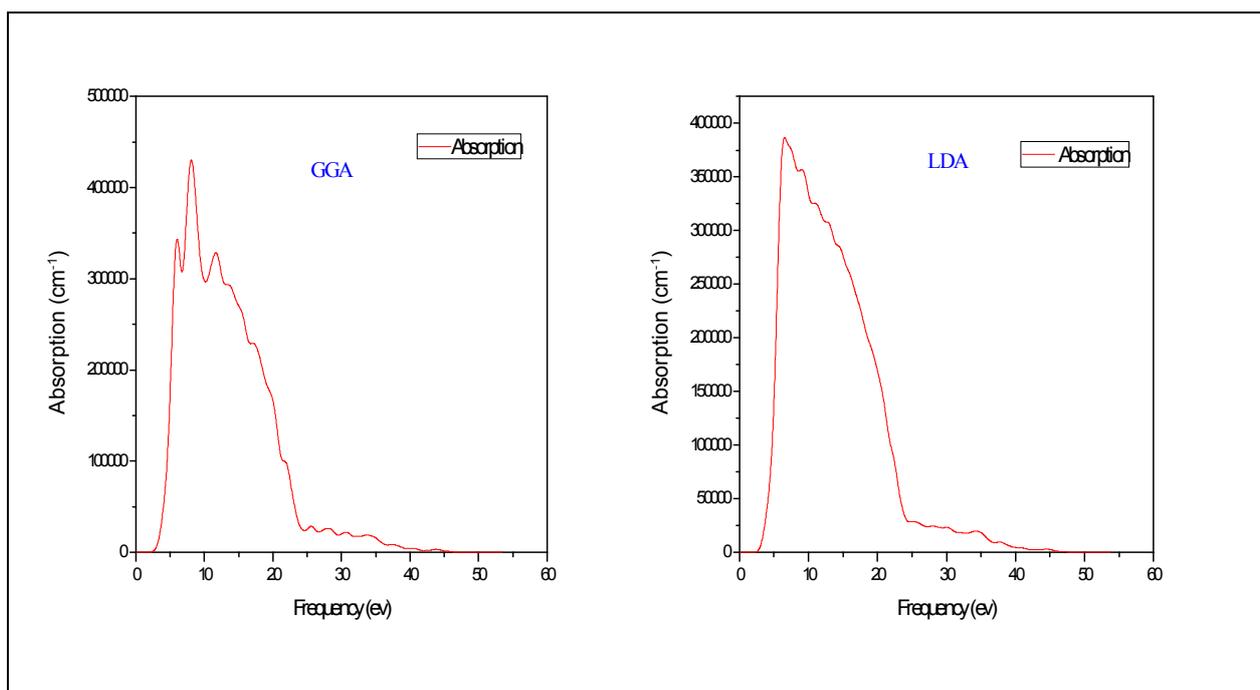
**Tableau IV-20** : les valeurs des indices de réfraction  $n_0$ .

n(0)			
Composes	GGA	LDA	Autres calculs
BP	3,14202753	3,12023012	2.8116 <sup>[80]</sup>
AlP	3,00413781	3,05708979	2.631 4 <sup>[80]</sup>
GaP	3,33266905	3,35092152	2.919 5 <sup>[80]</sup>
InP	3,23793322	3,12568393	2.863 <sup>[80]</sup>

### IV-5.3. L'absorption :

Dans les figures suivantes nous montre le spectre du coefficient d'absorption calculé le long d'une direction pour BP, AlP, GaP, InP dans la structure cubique.

#### ❖ BP



**Figure IV-39** : L'absorption de BP pour l'approximation GGA et LDA

## ❖ AIP

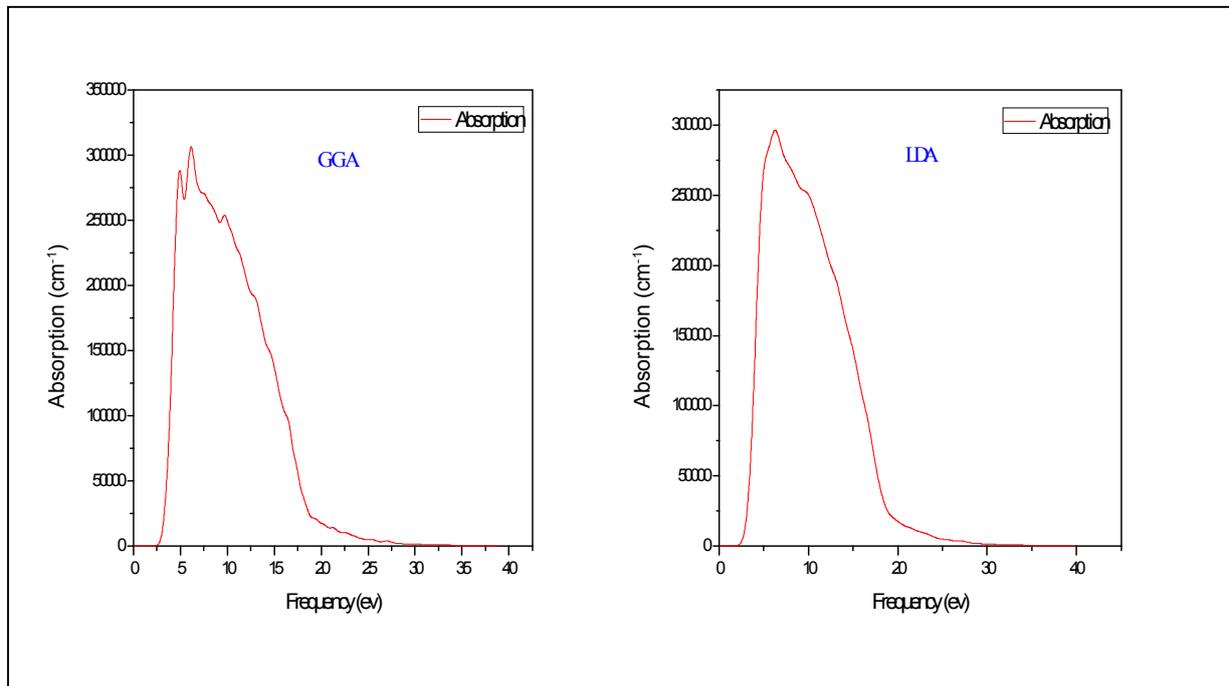


Figure IV-40 : L'absorption de AIP pour l'approximation GGA et LDA

## ❖ GaP

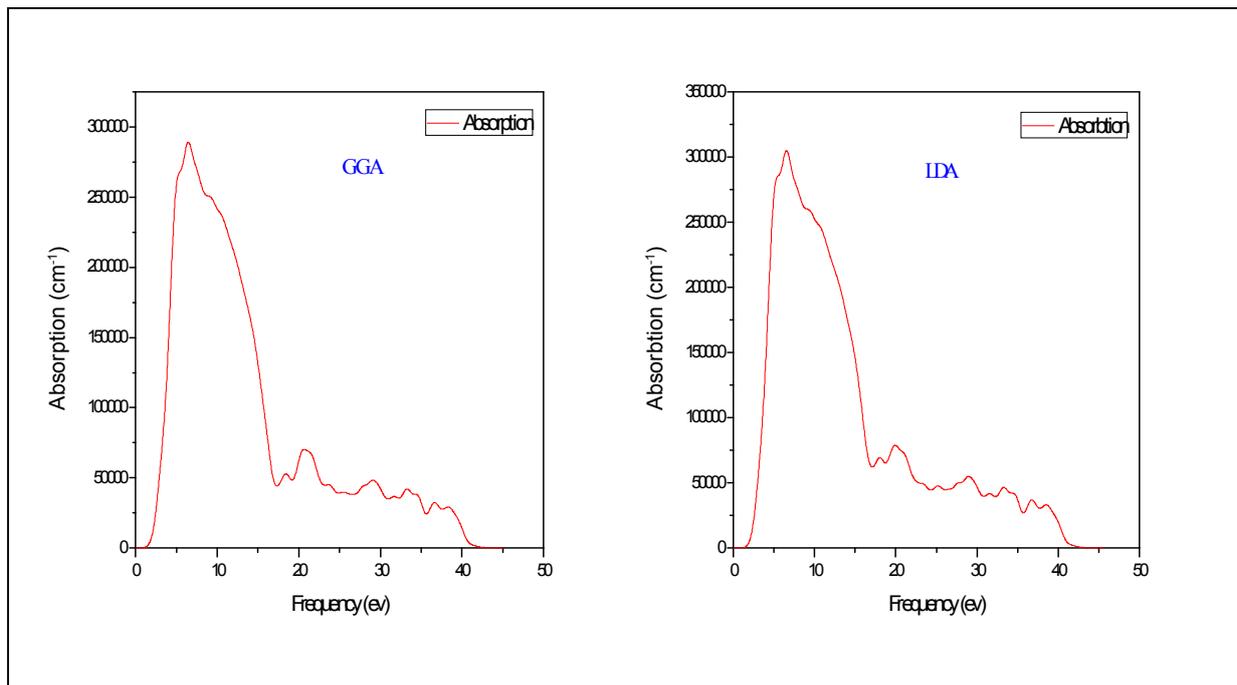
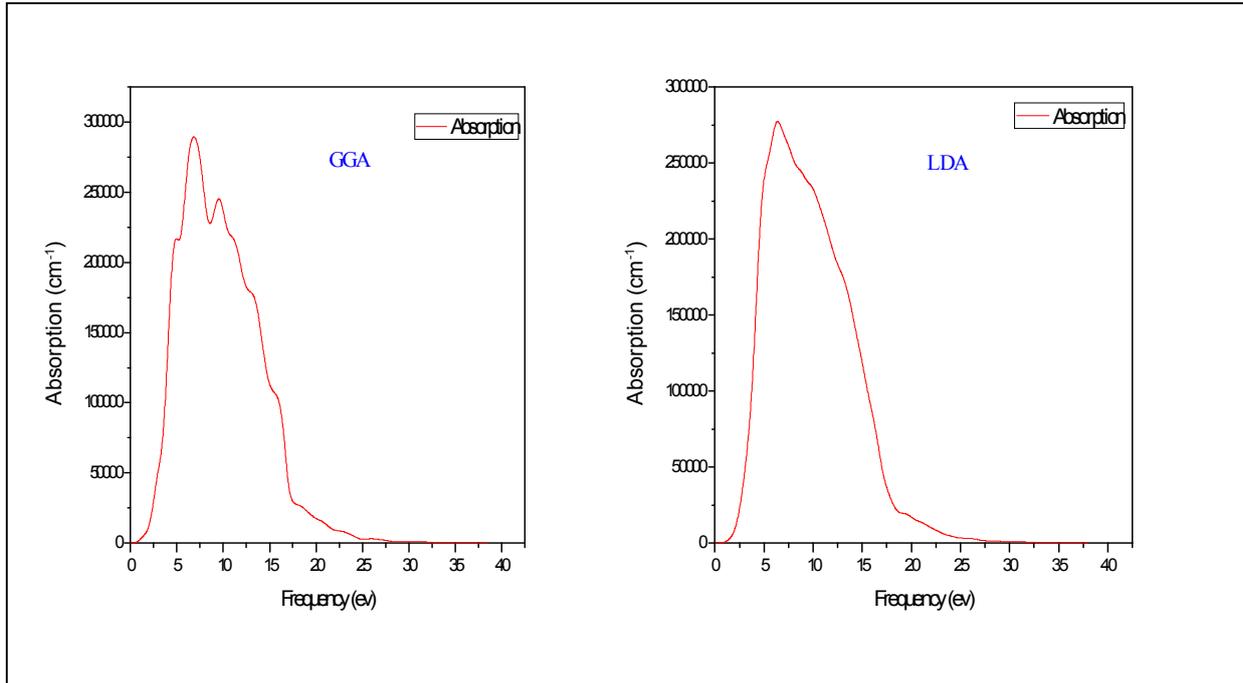


Figure IV-41 : L'absorption de GaP pour l'approximation GGA et LDA

## ❖ InP



**Figure IV-42** : L'absorption de InP pour l'approximation GGA et LDA

La valeur maximale se situe dans l'intervalle de 5 et 15 eV, dans cet intervalle l'absorption est très forte.

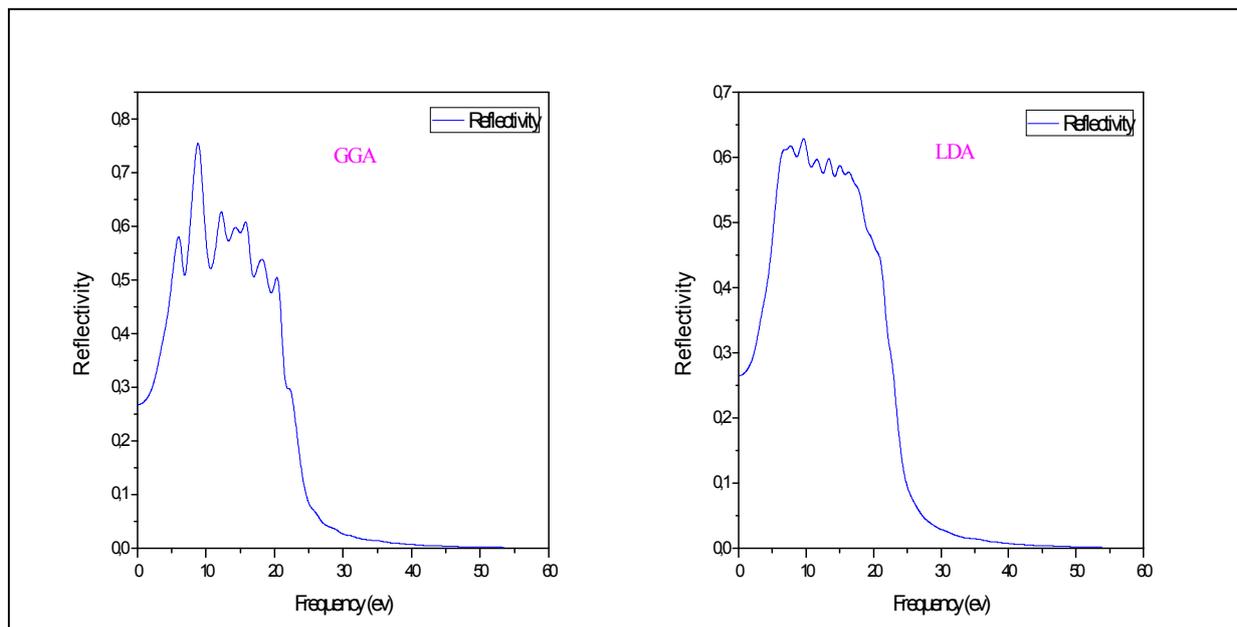
Les valeurs des coefficients d'absorption  $\alpha_0$  sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau IV-21** : Les valeurs des coefficients d'absorption  $\alpha_0$ .

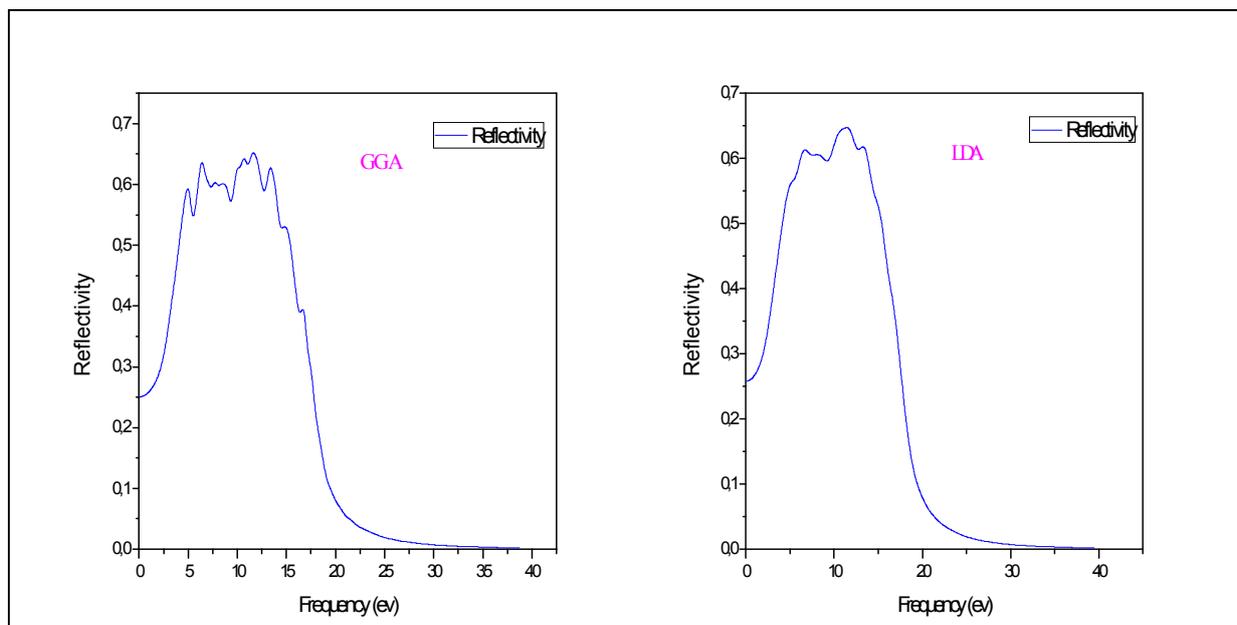
	$\alpha_0$	
	GGA	LDA
<b>BP</b>	430017,938	386684,145
<b>AIP</b>	430017,938	386684,145
<b>GaP</b>	289221,759	305098,107
<b>InP</b>	289586,977	277304,426

**IV-5.4. La réflectivité :**

Nous avons calculé le spectre de la réflectivité pour l'ensemble de nos composés PX(X :B ,Al, Ga,In) représentés dans les figures suivantes :

**❖ Pour BP**

**Figure IV-43 :** La réflectivité de BP pour l'approximation GGA et LDA

**❖ Pour AlP**

**Figure IV-44 :** La réflectivité de AlP pour l'approximation GGA et LDA

❖ Pour GaP

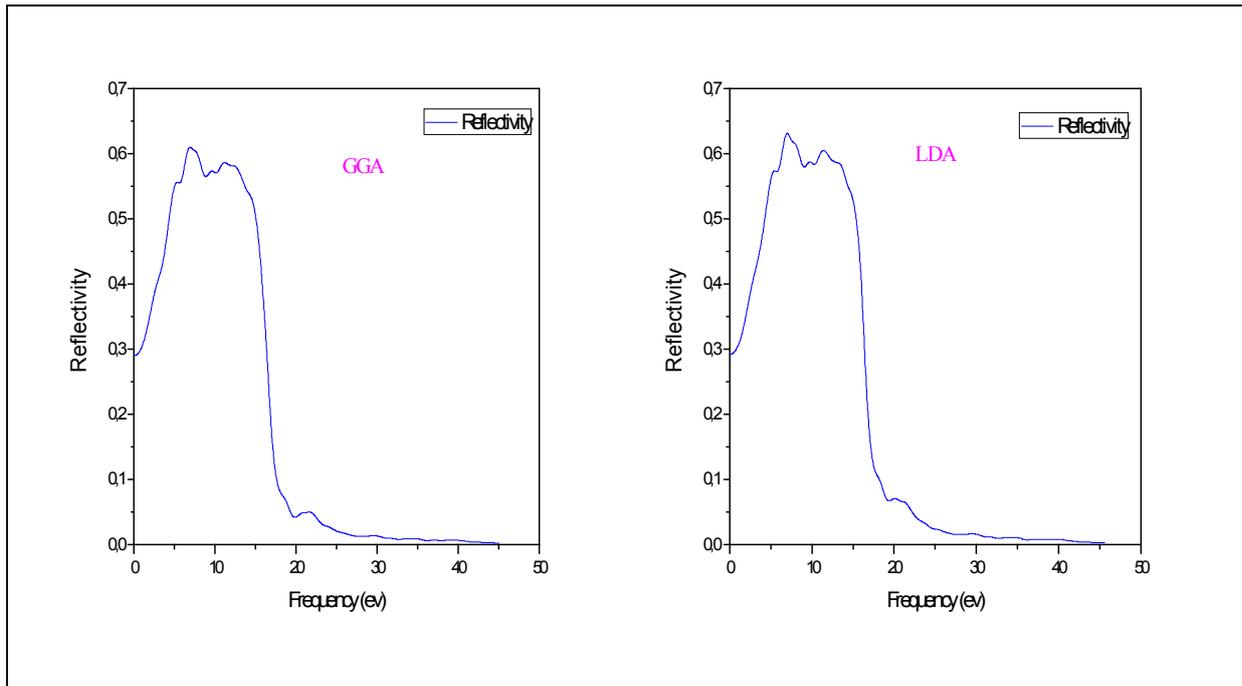


Figure IV-45 : La réflectivité de GaP pour l'approximation GGA et LDA

❖ InP

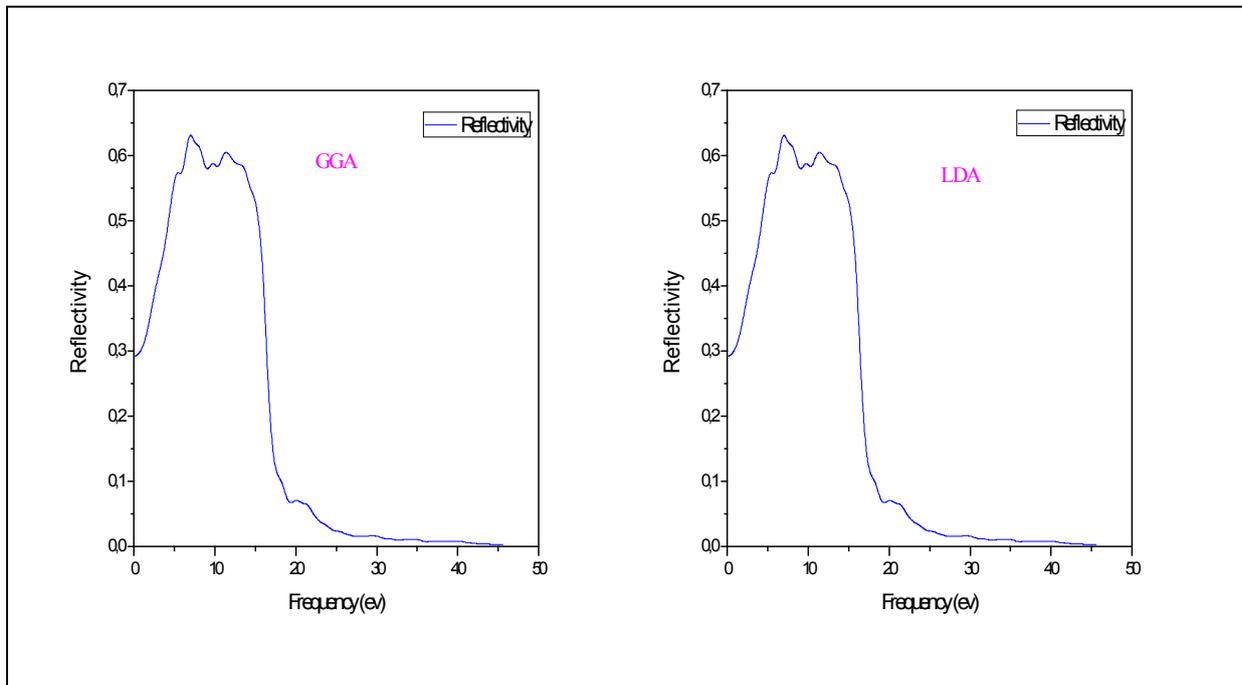


Figure IV-46 : La réflectivité de InP pour l'approximation GGA et LDA

Les valeurs des coefficients de réflectivité  $R(0)$  sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV-22 : Les valeurs des coefficients de réflectivité R(0)

	GGA	LDA
<b>BP</b>	0,26743863	0,26480309
<b>AlP</b>	0,25051696	0,25708531
<b>GaP</b>	0,28986463	0,29195355
<b>InP</b>	0,27886034	0,2654639

#### IV-6.Conclusion :

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés BP ,AlP,InP,GaP du type zinc blende par les deux approximations (GGA et LDA) en utilisant la technique du pseudo-potential et la méthode de la basse des ondes planes et cela dans le cadre de la DFT implémentée par le code CASTEP.

Un sommaire de nos résultats et comme suit :

##### 1. Propriétés structurales

- Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab-initio et les données expérimentales.
- Nous avons calculé le paramètre de maille, le volume et le module de compressibilité  $B_0$  et ils sont bon avec d'autre calculs.

##### 2. Propriété élastiques

• Nous avons calculé les modules d'élasticités des composés BP ,AlP,InP,GaP dans deux approximations ( GGA et LDA) .....

- Nous avons donné une prédiction des températures de Debye de ces composés.

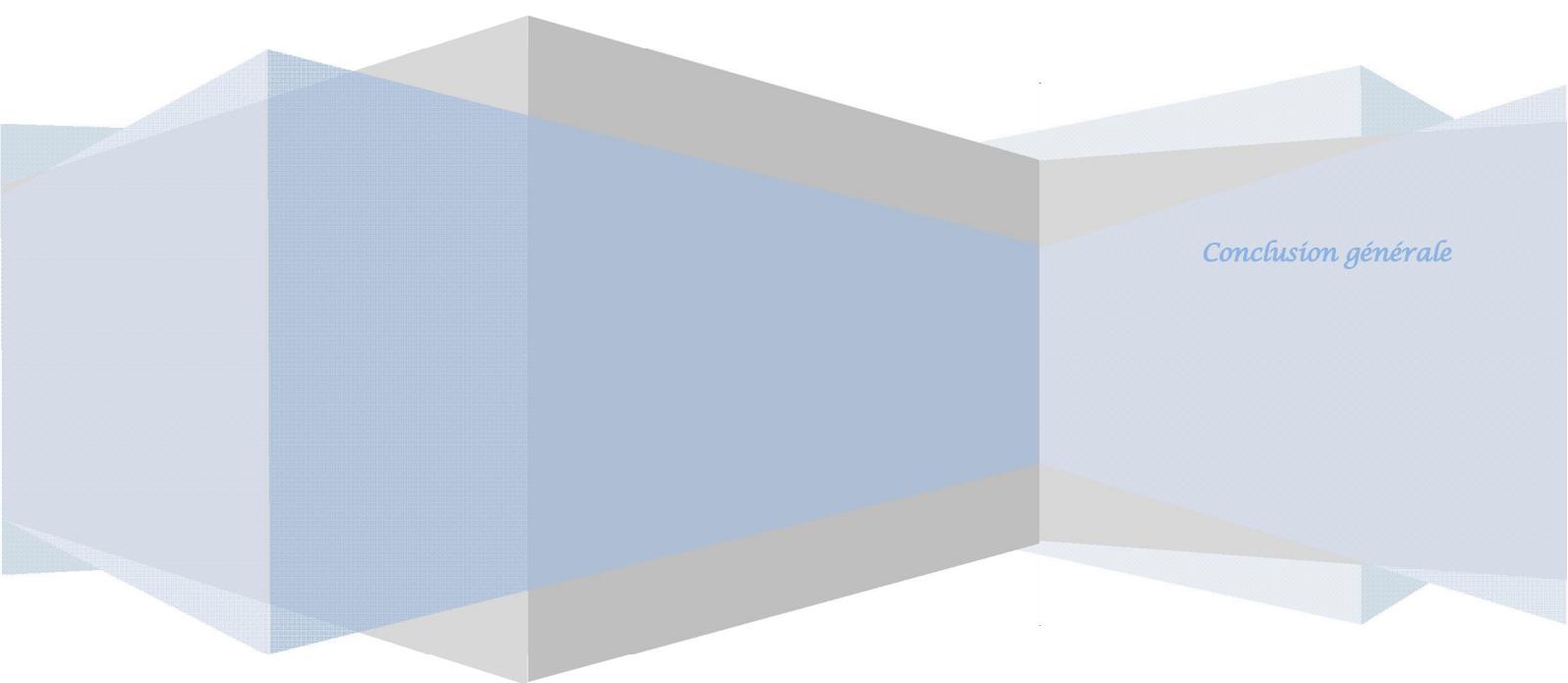
##### 3. Propriétés électroniques

• Nos calculs montrent que InP est de gap direct et les composés BP ,AlP, GaP sont des gap indirects. Les valeurs calculées da gap de ces composés en utilisant l'approximation GGA est plus proches avec ceux d'autre calcul ab – initio.

##### 4. Propriétés optiques

• Nous avons calculé les propriétés optiques linéaire telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption .....

# *Conclusion générale*



*Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états), élastiques (les constantes élastiques, les modules d'élasticité, la température de Debye) et optique (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction) des composés à base de phosphore BP, AlP, GaP et InP par la technique pseudo-potentielle et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, on le traite avec deux approximations : la densité locale (LDA) et l'approximation gradient généralisée (GGA), implémentée dans le code CASTEP.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants:

Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés telles que le volume à l'équilibre, le module de compressibilité par rapport à la pression ont été calculées et comparées aux résultats théoriques obtenus précédemment.

Par ailleurs, nous avons calculé les constantes élastiques de BP, AlP, GaP et InP ont été calculés dans les deux approximations : LDA et GGA. On a calculé aussi les coefficients de poisson, module de Young, le module de cisaillement, la vitesse de son, le facteur d'anisotropie et la température de Debye de chaque composé.

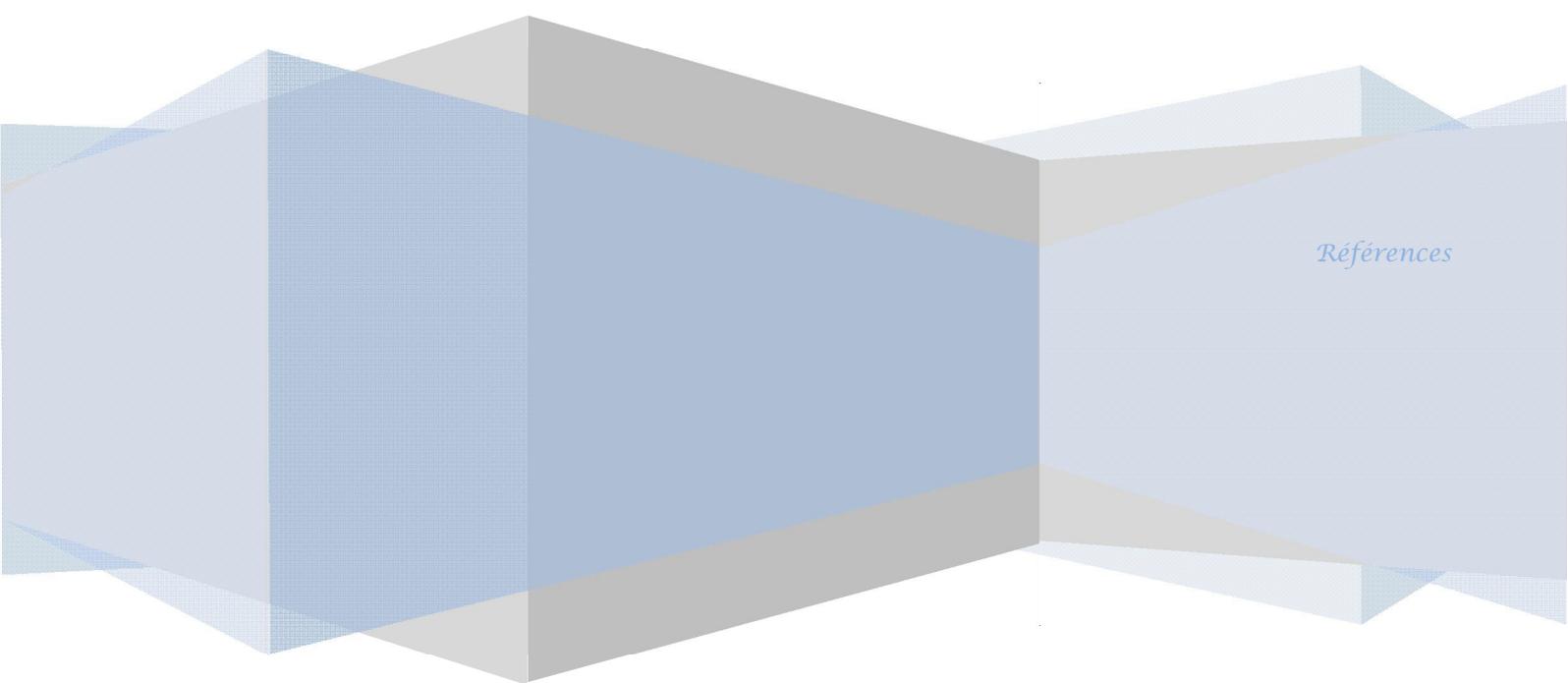
Nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes théorique et les résultats expérimentaux existant.

Ensuite, nous avons déterminée les propriétés électroniques indiquent que la structure de bandes. Le calcul des structures de bandes confirme la nature indirecte du gap des composés (BP,AlP,GaP), c'est le contraire pour InP qui a un gap direct. Les DOS nous ont permis de scruter les différents modes de coordination des deux composés.

Pour étudier le comportement des semi-conducteurs BP, AlP, GaP et InP vis-à-vis la lumière, nous avons calculé leur propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption, indice de réfraction ...

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code CASTEP il s'avère que ce programme est un code très puissant qui permet la prédiction tout les propriétés physiques des matériaux.

# *Références*



*Références*

- [1] A.ROUABHIA, Thèse de Magister “ Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe<sub>3</sub>MC (M= Zn,Al,Ga,et Sn)”. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [2] V. G Dmitriev., G. G, Gurzadyhan., and D. N, Nikogosyan. [Handbook of Nonlinear Optical crystal] Springer, New York, (1999).
- [3] R. Castagnou. M. Devalse. Bull. soc. Trav. Pharm. Bordeaux. **84**. 67 (1946).
- [4] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard et al. Z. Kristallogr. 220, 576 (2005)
- [5] D. N. Nikogosyan. “Nonlinear Optical Crystals :A Complete Survey”. Springer Science + Business Media.Inc
- [6] W. Kohn and L. J. Sham. Phys.Rev **140 (4A)** 1133 (1965).
- [7] Francois Bottin, et Gilles Zerah, Parallelisation d'un code de calcul de structure électronique. 26 janvier 2007 .
- [8] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996) .
- [9] CASTAGNE, R., DUCHEMIN, J.P., GLOANNEC, M., RUMELHARD, Ch., Circuits Intègres en Arséniure de Gallium, Collection technique et scientifique des télécommunications, Masson (1989)
- [10] PANKOVE, J.L., Optical processes in semiconductors, Dover publications Inc. (1971)
- [11] N.BAGHDADLI, Thèse de Magister ‘‘ ETUDE DES PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES DES SEMI-CONDUCTEURS III-V A BASE DE GALIUM ‘‘. Universite Abou-Bakr Belkaid – Tlemcen, (2010).
- [12] K.BENATMANE, Thèse de Magister ‘‘ Etude de lasers à base de semi-conducteur III-V’’ Université El-Hadj Lakhder – Batna.(2011)
- [13] R. Castagné et all. Circuits Intégrés en arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989).
- [14] S.Laval .Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique (2002).
- [15] Henry Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques , Masson, 1987.
- [16] Gerald Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de physique, paris, (1988).
- [17] Peter Y.YU,Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).

- [18] C. Kittel .Introduction a la physique de l'état solide, Dunode (1972)
- [19] J.S.Blakemore. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide.J. Appl. phys.53(10) .October (1982).
- [20] Francis Levy. Traité des matériaux (18).Physique et technologie des Semi-conducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes(1995)
- [21] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- [22] Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 2 10 005654 9, paris, 2001
- [23] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976)S
- [24] S. Laval Physique des Semi-conducteurs III-V Institut d'Electronique Fondamentale, CNRS (URA 022) ? Bat, 220. Université Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex, France.
- [25] J.Zimmermann, thèse de doctorat d'état " Etude par la méthode Monté Carlo des phénomènes de transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaires et non stationnaire. Application à la simulation de composants submicroniques", université de l'île 1, (1980)
- [26] : W.T.Anderson " simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms", Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany (2003)
- [27]. J.F. Geisz et D.J. Friedman, III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications, Semicond. Sci. and Technol. 17, 769 (2002).
- [28]. Y. Zhang, A. Mascarenhas, S. K. Deb,H. P. Xin, et C. W. Tu, Heavily nitrogen-doped III-V semiconductors for high-efficiency solar cells, Proceedings of 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2001, p. 1189. IEE.
- [29]. C.W. Tu, III-N-V low-bandgap nitrides and their device applications, J. Phys. Condens. Matter. 13, 7169 (2001).
- [30]. G.S. Kinsey, D.W. Gotthold, A.L.Holmes Jr., et J.C. Campbell, GaNAs resonant-cavity avalanche photodiode operating at 1.064 micron, Appl. Phys. Lett. 77, 1543 (2000).
- [31] Chris G.Van de Walle and Richard M. Martin. The oretical calculations of heterojunction discontinuities in the si/ge system. Phys. Rev. B, 34(8) :5621–5634, Oct 1986. doi :10.1103/PhysRevB.34.5621.

- [32] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts i, ii, iii. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.
- [33] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [34] P-Yves Prodhomme, Thèse de Doctorat “ Étude ab initio des alignements de bandes dans les empilements métal-oxyde-semiconducteur” l’Institut National des Sciences Appliquées de Rennes,( 2008).
- [35] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr //J. App. Phys. Lett. 84: 1650, 1998.
- [36] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 23 :542, 1927.
- [37] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B215: 5, 1999.
- [38] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome. Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 :602, 1927.
- [39] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26 :376, 1930.
- [40] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B) :B864–B871, Nov 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [41] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [42] M. Adel F. Al Alam, Thèse de Doctorat “ Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d’Intermétalliques”. Université Bordeaux I École Doctorale des Sciences Chimiques 2009
- [43] P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2<sup>e</sup> édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [44] L.Noudjoud, Thèse de Doctorat “ Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap :Les composés B-V, les alliages  $Zn_x Cd_{1-x} Se$  et  $ZnSe_{1-x} Te_x$ , le  $\beta$ -SiC” Université Ferhat Abbas-Sétif 2011.
- [45] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [46] MARTENS, T., D’HAEN, J., MUNTERS, T., BEELEN, Z., GORIS, L., MANCA, J., D’OLIESLAEGER, M., VANDERZANDE, D., DE SCHEPPER, L. et ANDRIESSEN, R.(2003).

Disclosure of the nanostructure of MDMO-PPV : PCBM bulk hetero-junction organicsolar cells by a combination of SPM and TEM. *Synthetic Metals*, 138, 243 {247.

[47] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).

[48] J.A.White and D.M.Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. *Phys. Rev. B.* 50(70):4957, Aug 1994.

[49] Marco Goffinet, Mémoire de Licencié “ÉTUDE AB-INITIO D'OXYDES MULTIFERROÏQUES : APPLICATION AU BiFeO<sub>3</sub>”. UNIVERSITÉ DE LIÈGE 2006.

[50] F.Saad, Thèse de Doctorat “ Étude ab initio de la coadsorption de Li et H sur surface et des agrégats de platine”. Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou. 2013.

[51] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).

[52] A.BECHIRI, thèse Doctorat d'état “EFFETS DU DESORDRE ET DU SUBSTRAT SUR LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DANS LES ALLIAGES SEMI-CONDUCTEURS III-V”. Université Mentouri-Constantine. 2006

[53] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques, *A Primer in Density-Functional Theory*, Lecture notes in Physics, Vol. 620, Springer, Berlin, 2003, chapitres 1 et 6.

[54] Micael Oliveira, *Relativistic effects in the optical response of low-dimensional structures : new developments and applications within a time-dependent density functional theory framework*, University of Coimbra, 2008

[55] BACHELET G.B., HAMANN D.R. et SCHLÛTER M.; *phys. Rev. B* 20 (1982)41 99

[56] J. C. Slater *Phys. Rev.* 51, 846 (1937). M. M. Saffren and J. C. Slater, *Phys. Rev.* 92, 1126(1953).

[57] I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann, K.H. Andersen, and I.O. Troyanchuk. Crystal structure and spiral magnetic ordering of bifeo<sub>3</sub> doped with manganese. *Appl. Phys. A :Mater. Sci. Proc.*, 74 :s1040, 2002.

[58] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 7892.

[59] M. C. Payne, M. P. Teller, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, “Iterative Minimisation Techniques for Ab-Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients”, *Rev. Mod. Phys.*, 64, 1045-1097 (1992).

[60] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations” *phys. Rev. B* 16, 1748-1749 (1977).

- [61] First principles methods using CASTEP, Zeitschrift fuer Kristallographie, S. J.Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, 220(5-6) pp. 567-570 (2005).
- [62] T.CHIHI, thèse Doctorat “Contribution à l’étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V: phases stables et métastables”. UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF.(2013).
- [63] E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal. Ed. Masson, Paris 6, 1974, 407 p.
- [64] Ahmed Gueddouh Thèse magister : Université de Laghouat 2009.
- [65] A. Gicquel, Diamond and Related Materials, 20(7) (2011) 875
- [66] T. Ouisse; D. Chaussende; L. Auvray, J. Appl. Crys., 43 (2010) 122
- [67] P. Pavlov, A. Khokhlov. Physique du solide. Ed. Mir, Moscou, 1989, 416 p.
- [68] J. Nye, Propriétés Physiques des Cristaux (Edition Dunod, Paris, 1961).
- [69] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London **65**, 350 (1952).
- [70] K. B. Panda and K. S. R. Chandran, Acta Mater **54**, 1641 (2006).
- [71] Ali Hussain Reshak, PhD thesis, Indian Institute of Technology-Roorkee-India 2005.
- [72] E. A. Vinnogradov, N. Zhinzwin, N. Melnik, S. I. Subbotin, V. Panflok, B. AL-Lahiiverdiev, S. S. Babaeva, and V. F. Zhitar, Soviet phys. – Solid State 22, 434 (1980).
- [73] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic, New York, 1972.
- [74] H. Z Tributsch, Naturforsch A 32A, (1977) 972.
- [75] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", J. Phys.: Condens. Matter, 14, 2717-2743 (2002).
- [76] N. Ashcroft and N. Mermin, Physique des solides (EDP Sciences, 2002).
- [77] F. D. Murnaghan, N. Acad. Sci. U. S. A. 30, 5390 (1994).
- [78] T. H. Fischer, J. Almlof, "General methods for geometry and wavefunction optimization", J. Phys. Chem., 96, 9768-9774 (1992).
- [80] R. Ahmed, Fazal-e-Aleem, S.J. Hashemifar, and H. Ak-barzadeh, Physica B 403 (2008) 1876.

- [81] H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhafs, and A. Tadjer, *Phys. Stat.Sol. B* 241 (2004)2881.
- [82] Masood Yousaf, M.A. Saeed, R. Ahmed, M.M. Alsardia, Ahmad Radzi Mat Isa, and A. Shaari, *Commun. Theor. Phys.* 58 (2012) 777–784.
- [83] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia,1976.
- [84] H.Meradji,S.Drablia,S.Ghemid,H.Belkhir, B.Bouhafs and A.Tadjier,*Phys.State.Sol.*1-5(2004).
- [85] Landolt-Bôrstein,semiconductors : Physics of Group IV Elements and 111V compounds, vol III/17a.Springer-verlag, Berlin (1992).
- [86] M.J,Herrera-Cabrera,P.Rodriguez-Hernández and A.Mulfloz,*Phys.State.Sol.(b)* 223,411 (2001).
- [87] S.Q.Wang and H.Q.Ye,*J.Phys:Condens.Matter.* 14,p9579 ( 2002).
- [88] B.MONEMAR,*Solid State Commu.*8,1295(1970).
- [89] M.R Lorenz.G.D.Pettit,and R.C.Taylor,*phys.Rev.*171,876 (1968).
- [90] L.Pavesi,F.Piazza.A.Rudra.T.F.Carlin, and M.Ilegems,*Phy.Rev B*44,9052(1991)
- [91] Z.Y. Jiao, S.H. Ma, and Y.L. Guo, *Comp. Theor. Chem.* 970 (2011) 79.
- [92] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, Institute of Material Chemistry, TU Vienna. <http://www.wien2k.at/>.
- [93] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Krieger, Malabar (1986).
- [94] B. Paulus, P. Fulde, and H. Stoll, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 2556.

## ملخص:

إن أنصاف النواقل (III-V) ذات الأساس الفسفوري مثل المركبات (BP, AIP, GaP, InP) لها فعالية جد مهمة عند استخدامها في الأجهزة الإلكترونية وضوئية و في تطوير التكنولوجيات الجديدة. لكن إنتاج هذه المركبات ليس سهلا نتيجة الصعوبات أثناء تصنيعها و من ثم تصبح المعرفة الجيدة لخواصها أمر حتمي و لازم.

حديثا، أصبحت طرق المبدأ الأول تساعد على إعطاء تفسيرات دقيقة للملاحظات التجريبية و توجه بفاعلية الاختيارات التجريبية.

باستعمال برنامج CASTEP الذي يستخدم طريقة شبه الكمون والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) قمنا بحساب الخصائص البنيوية، الميكانيكية (المرونية)، الإلكترونية والضوئية لأنصاف النواقل (XP) ولقد استعملنا تقريب التدرج المعمم وتقريب الكثافة الموضوعية بهدف حساب الخواص البنيوية والميكانيكية والخواص الإلكترونية (عصابات الطاقة...) وقمنا كذلك بحساب الخصائص الضوئية (قرينة الإنكسار،...) النتائج المحصل عليها على توافق مع النتائج التجريبية.

**الكلمات المفتاحية:** حساب ab-initio, شبه الكمون, DFT, XP.

---

## Résumé :

Les semi-conducteurs (III-V) à base de phosphore, tels que le BP, AIP, GaP et InP, présentent des performances exceptionnelles lorsqu'ils sont utilisés dans des dispositifs optoélectroniques et d'autres applications dans le développement de nouvelles technologies.

Cependant, la fabrication de ces composés n'est pas facile, en raison des difficultés de synthèse. D'où, la bonne connaissance de leurs propriétés est indispensable.

De nos jours, les méthodes de type ab initio se révèlent de plus en plus comme étant un outil de choix pour interpréter à l'échelle microscopique les observations expérimentales et guider efficacement le choix des expérimentales.

Les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés (XP) sont calculés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode de pseudo potentiels et cela dans le cadre des approximations LDA et GGA.

Les propriétés structurales, élastiques et optiques (L'indice de réfraction... ) ainsi que les propriétés électroniques (structure de bande et densité d'état) sont calculées. Les résultats obtenus par la simulation et en bon accord avec les résultats expérimentaux et les calculs théoriques disponibles. Ce travail est implémenté dans le code CASTEP.

**Mots clés :** calcul ab-initio, DFT, pseudo-potentiels, XP.

---

## Abstract:

The semiconductors III-V based on phosphorus, such as the compounds BP, AIP, GaP and InP, have exceptional performance when used in optoelectronic devices and other applications in developing new technologies.

However, the growth of these compounds is not easy due to the difficulties involving in their synthesis. Therefore, a good knowledge of their properties is indispensable.

Nowadays, ab initio methods are helpful for a microscopic scale interpretation of experimental observation and effectively guide the design of experiments.

The structural, electronic, elastic and optical properties of compound (XP) are calculated by means of Density Functional Theory (DFT), using the method of pseudo-potential and that within the Local Density Approximation "LDA" and Generalized Gradient Approximation (GGA).

The structural, elastic, optical (refractive index...) and electronic properties (band structure...) are calculated. The results obtained are in good agreement with experimental results and available theoretical calculations. This work is done by CASTEP code.

**Keywords:** ab initio calculation, DFT, pseudo-potential, XP.

---