

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF

*FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE DÉPARTEMENT DE
PHYSIQUE*

MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE

FILIÈRE: Physique

OPTION: Physique des Matériaux

Thème

Etude ab_initio des propriétés structurales, électroniques, optiques
et élastiques des composés binaires BAs et BP

Présenté par:

Rayene boussaha

Dirigé par:

Guenfoud Fatma

Jury de soutenance:

Dr. TOUAM Selma	Présidente	MCA	Université - El Tarf
Dr. Guenfoud Fatma	Rapporteuse	MCB	Université -El Tarf
Pr. Foughali Toufik	Examineur	Professeur	Université -El Tarf

Année Universitaire: 2022/2023

Remerciements

Je remercie Allah Tout-Puissant pour la santé et la raison qu'Il m'a accordées, ainsi que pour la patience qui m'a permis de mener à bien cette étude. Je prie pour que ce travail obtienne sa satisfaction.

Tout d'abord, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué à cette recherche par leurs conseils, leurs orientations et leurs encouragements. Je souhaite tout particulièrement remercier ma directrice de thèse, Madame Guenfoud Fatma, Maître de conférences B à l'université d'El Tarf, pour son soutien, son accompagnement, ses conseils et ses corrections, ainsi que pour le choix du titre et du sujet.

Un remerciement particulier à Mademoiselle Touam Selma, Maître de conférences A à l'université d'El Tarf, à qui je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude pour son aide précieuse au cours des derniers mois. Je suis également honoré qu'elle soit la présidente du jury de ce travail.

Je remercie également Monsieur Foughali Toufik, professeur à l'université d'El Tarf, d'avoir accepté d'examiner ce modeste apporté.

Un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en avais besoin

Dédicaces

- *Je dédie ce mémoire*

- *A ma mère pour son amour ses encouragements et ses sacrifices*

- *A la mémoire de mon père, pour son affection et les confiances qu'il m'a accordé*

- *A mes adorables frères et mes sœurs*

- *A tout les membres de ma famille*



Résumé

Le but de ce travail est connaître les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastique des composés binaires BP et BAs.

La méthode utilisée pour étudier les propriétés est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code de Wien2K. On a utilisé l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) et mBJ pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation.

Les propriétés structurales à savoir le paramètre de maille a et le module de compressibilité B , Sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

L'étude de la structure électronique des composés binaires BP et BAs été effectuée à travers le calcul des spectres de structure de bandes électroniques et les diagrammes de densité d'états électroniques totale et partielle (TDOS et PDOS) qui montrent que les composés BAs et BP ont un gap indirect ($\Gamma \rightarrow \Delta_{min}$).

Pour Les propriétés élastiques, le module de compressibilité B , Le module de cisaillement G , Le module de Yong Y et L'anisotropie A ; calcule par (WC-GGA) sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles. L'analyse des coefficients élastiques et les critères de stabilité mécanique montrent que les deux composés BAs et BP sont des matériaux fragiles et stables mécaniquement.

Pour déterminer les propriétés optiques nous avons utilisé du potentiel modifié de Beck Johnson (mBJ). Les composés BAs et BP possèdent des propriétés optiques qui en font le premier choix pour une utilisation dans les dispositifs optiques qui fonctionnent dans la courte gamme de longueurs d'onde du spectre visible.

Les mots clés : FP-LAPW ; WC-GGA ; DFT ; mBJ .

ملخص

الهدف من هذا العمل هو معرفة الخصائص التركيبية، الإلكترونية، البصرية والمرنة للمركبات الثنائية BP وBAS.

الطريقة المستخدمة لدراسة الخصائص هي طريقة الموجة المستوية المعززة والخطية (FP-LAPW)، و ذلك بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في برنامج المحاكاة Wien2K. تم استخدام تقريب التدرج المعمم (WC-GGA) و mBJ لحساب كمون التبادل و الارتباط .

تتوافق الخصائص الهيكلية، تحديداً معامل الشبكة a ومعامل الانضغاط B ، مع النتائج النظرية والتجريبية المتاحة. كما تم إجراء دراسة حول التركيب الإلكتروني للمركبات الثنائية BP و BAS من خلال حساب أطراف بنية النطاق الإلكتروني والمخططات للكثافة الإلكترونية الكلية والجزئية للحالات (PDOS و TDOS) والتي توضح أن المركبات BAS و BP لديها فجوة غير مباشرة ($\Gamma \rightarrow \Delta_{min}$).

بالنسبة للخصائص المرنة، معامل الانضغاط (B)، معامل القص G ، معامل يونغ والتباين A ؛ المحسوبة بـ (WC-GGA) متوافقة جيداً مع النتائج النظرية والتجريبية المتاحة. تحليل معاملات المرونة ومعايير الاستقرار الميكانيكي تشير إلى أن المركبين BAS و BP هما مواد هشة ومستقرة ميكانيكياً.

لتحديد الخصائص البصرية استخدمنا إمكانات بيك جونسون المعدلة (mBJ)، التي من خلاله علمنا ان للمركبان BAS و BP خصائص بصرية تجعلهما الخيار الأول للاستخدام في الأجهزة البصرية، خاصة الأجهزة البصرية التي تعمل في نطاق الطول الموجي القصير للطيف المرئي. بشكل عام، فإن النتائج التي تم العثور عليها متوافقة جيداً مع القيم النظرية المتوفرة في الأدبيات، كما أنها قريبة من النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية : FP-LAPW ; WC-GGA ; DFT ; mBJ .

Abstract

The aim of this work is to investigate the structural, electronic, optical, and elastic properties of the binary compounds BP and BAs.

The method used to study these properties is the augmented plane wave linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, based on density functional theory (DFT) implemented in the Wien2K code. The generalized gradient approximation (WC-GGA) and mBJ approximation were employed for the exchange-correlation potential term.

The structural properties, such as lattice parameter a and bulk modulus B , are in good agreement with the available theoretical and experimental results.

The electronic structure of BP and BAs compounds was analyzed by calculating the electronic band structure spectra and total and partial density of states (TDOS and PDOS). The calculations reveal that both BAs and BP compounds have an indirect band gap ($\Gamma \rightarrow \Delta_{\text{min}}$).

Regarding the elastic properties, the bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus Y , and anisotropy A calculated using (WC-GGA) show good agreement with theoretical and experimental results. The analysis of the elastic coefficients and mechanical stability criteria indicates that both BAs and BP compounds are mechanically brittle and stable.

To determine the optical properties, we used the modified Becke-Johnson potential (mBJ). BAs and BP compounds exhibit optical properties that make them a preferred choice for use in optical devices operating in the short wavelength range of the visible spectrum.

In general, the obtained results are in good agreement with the theoretical values available in the literature and are also close to the experimental results.

Keywords: FP-LAPW; WC-GGA; DFT; mBJ.

Sommaire

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1
------------------------------------	---

CHAPITRE I : Présentation et originalités des Matériaux étudiés

I-1. Introduction	2
I-2. Alliages	2
I-2-1. Définition d'un alliage	2
I-2 -2. Classification des alliages semi-conducteurs	2
I -3 .Classification des différents matériaux	3
I-3-1. Les conducteurs.....	3
I-3 -2. Les isolants.....	3.
I-3 -3. Les semi-conducteurs	4
I-3 -3-a Les bandes de semi-conducteurs	4
I-3 -3-b. Gap direct et gap indirect.....	5
I-4. Caractéristiques et Propriétés des composés.....	7
I-4 -1. Propriétés électroniques	8
I-4-1-a. Configuration électronique des composés	8
I-4-2 .Propriétés structurale des composés binaires BAs et BP	8
I-4 -2 –a .Le réseau cristallin	8
I-5 .PREMIÈRE ZONE DE BRILLOUIN	10
I-5 -1. Zone de Brillouin de zinc-blende	10
I-5 -2. Les points de haute symétrie	10
I-5 -3. Les lignes de haute symétrie	11
Référence bibliographiques	12

CHAPITRE II: Notions théoriques et Méthodes de calcul

II-1. Introduction	13
II- 2. Equation de Schrödinger à un électron	13
II -2-1. Equation de Schrödinger.....	13
II- 2-2. L'Hamiltonien du système	13

II -3 .Équation de Schrödinger a N électron.....	15
II -3-1.L'approximation de Born-Oppenheimer.....	15
II -3-2.L'approximation de Hartree.	15
II -3-3. L'approximation de Hartree-Fock	16
II -3-4.Approximation de Thomas-Fermi.....	17
II - 3-4.a Densité électronique.....	18
II -4. Une méthode ab _ intio ou semi-empirique	18
II -4-1. Théorie de la fonctionnelle de la densité	18
II -4-1-a. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	19
II -4- 1-b. Les équations de Kohn et Sham	20
II -4-2. Fonctionnelle d'échange et de corrélation	21
II -4-2 -a. L'approximation de la densité locale	21
II-4-2-b. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	22
II- 5. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	23
II -5-1.Méthode des ondes planes augmentées (APW)	23
II - 5-2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	25
II -6. CODE DE CALCULS WIEN2K	27
Référence bibliographiques	29

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. INTRODUCTION.....	30
III.2. Détails de calcul	30
III-3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	32
III-3-1. Propriétés structurales.....	32
III-3-2. Propriétés électroniques.....	35
III-3-3. Densité d'états électroniques (DOS)	38
III-3-3 -a. Densité d'états des composés BAs et BP	38
III-3-4. Propriétés élastiques	42
III-3-4 -a. Module de compressibilité.....	42
III-3-4 -b. Le module de cisaillement G	43
III-3-4 -c. Facteur d'anisotropie A	43
III-3 -4-d. Module de Young E	43
III-3-4-e. Le coefficient de Poisson σ	43
III-3-5. Propriétés optiques	45

III-3-5-1. Résultats et discussions	47
III-3-5-1-a. Parties imaginaire de la fonction diélectrique.....	47
III-3-5-1- b. Parties réelle de la fonction diélectrique.....	48
III-3-5-1- d. Indice de réfraction	49
III-3-5-1- b. Le spectre de réflectivité.....	50
III-3-5- 1-c . Absorption	51
III-3-5-1- e . La fonction de perte d'énergie des électrons	52
Référence bibliographiques	53
<i>Conclusion générale</i>	56

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1	<i>Type de matériaux à base de leur Conductivité Electrique</i>	4
Figure I.2	<i>Diagramme $E(k)$: Structure de bande du silicium. Le minimum de la bande de conduction est situé sur l'axe Δ, en $k \neq 0$, ce qui en fait un semi-conducteur à gap indirect.</i>	6
Figure I.3	<i>Structure de bande d'énergie : du gap direct et indirect</i>	6
Figure I.4	<i>Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.</i>	9
Figure I.5	<i>la représentation graphique de la première zone de Brillouin pour la structure zinc blende</i>	11
Chapitre II		
Figure II.1	<i>Diagramme schématique montrant le principe de l'approximation de la densité locale et aussi la théorie de Thomas Fermi</i>	17
Figure II.2	<i>Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.</i>	20
Figure II.3	<i>Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle</i>	23
Figure II.4	<i>Code Wien2K</i>	28
Chapitre III		
Figure III .1	<i>La Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composant BAs et BP dans la phase zinc Blende calculée par (WC-GGA)</i>	33
Figure III .2	<i>Structure de bande des composés BP et BAs en utilisant l'approximation wc_GGA</i>	36
Figure III .3	<i>Structure de bande des composés BP et BAs en utilisant l'approximation mBj</i>	36
Figure III .4	<i>Densité d'états (DOS) totale et partielle des composés BP en utilisant mBj</i>	40
Figure III.5	<i>Densité d'états (DOS) totale et partielle des composés BAs en utilisant mBj</i>	41
Figure III.6	<i>Variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires BAs et BP.</i>	47
Figure III .7	<i>Variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires BP et BAs.</i>	48
Figure III .8	<i>Variation de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de l'énergie pour les composés binaires BP et BAs</i>	49

Figure III.9	<i>Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés binaires BAs et BP.</i>	50
Figure III.10	<i>La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés binaires BAs et BP.</i>	51
Figure III.11	<i>Variation de la fonction de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés binaires BP et BAs.</i>	52

LISTE DES TABLEAU

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
<i>Tableau I.1</i>	<i>la résistivité électrique de chaque type</i>	4
<i>Tableau I.2</i>	<i>Caractéristique de chaque élément</i>	5
<i>Tableau I.3</i>	<i>configuration électronique de chaque élément</i>	7
<i>Tableau I.4</i>	<i>Paramètre de maille cubique</i>	8
<i>Chapitre III</i>		
<i>Tableau III.1</i>	<i>la valeur de rayon R_{mt} et le nombre de points k.</i>	31
<i>Tableau III.2</i>	<i>les Positons atomiques des atomes B, As, P</i>	31
<i>Tableau III.3</i>	<i>Paramètre du réseau a en (Å), module de compressibilité B en (GPa) pour les composés binaires BAs et BP comparés à d'autres données expérimentales et théorique.</i>	34
<i>Tableau III.4</i>	<i>Gaps énergétiques des composés BAs et BP calculés par les approximations mBJ et (WC-GGA) et comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.</i>	37
<i>Tableau III.5</i>	<i>Constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44} comparés à d'autres valeurs théoriques.</i>	42

Tableau III.6	<i>Module de compressibilité B (GPa), de cisaillement G (GPa) et de Young Y (GPa), Facteur d'anisotropie (A) des composés binaires BAs et BP.</i>	44
Tableau III.7	<i>La fonction diélectrique statique $\epsilon l(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés binaires BP et BAs.</i>	50

Introduction générale

La science des matériaux est un domaine lié à la fois à la science et à l'ingénierie. Son objectif principal est de déterminer la relation entre la structure des matériaux et leurs propriétés microscopiques. Avec les développements récents des nanotechnologies, la science des matériaux est devenue une priorité absolue, notamment dans le domaine des semi-conducteurs, qui sont à la base de nombreuses technologies de pointe en électronique, Optique, optoélectronique, électronique quantique et énergie solaire.

Les semi-conducteurs ont de nombreux types tels que les composés semi-conducteurs III-V qui jouent un rôle important dans le développement de nouvelles technologies en raison de certaines de leurs propriétés physiques extrêmes. Plus précisément, les composés du bore ont suscité un intérêt croissant pour la recherche ces dernières années.

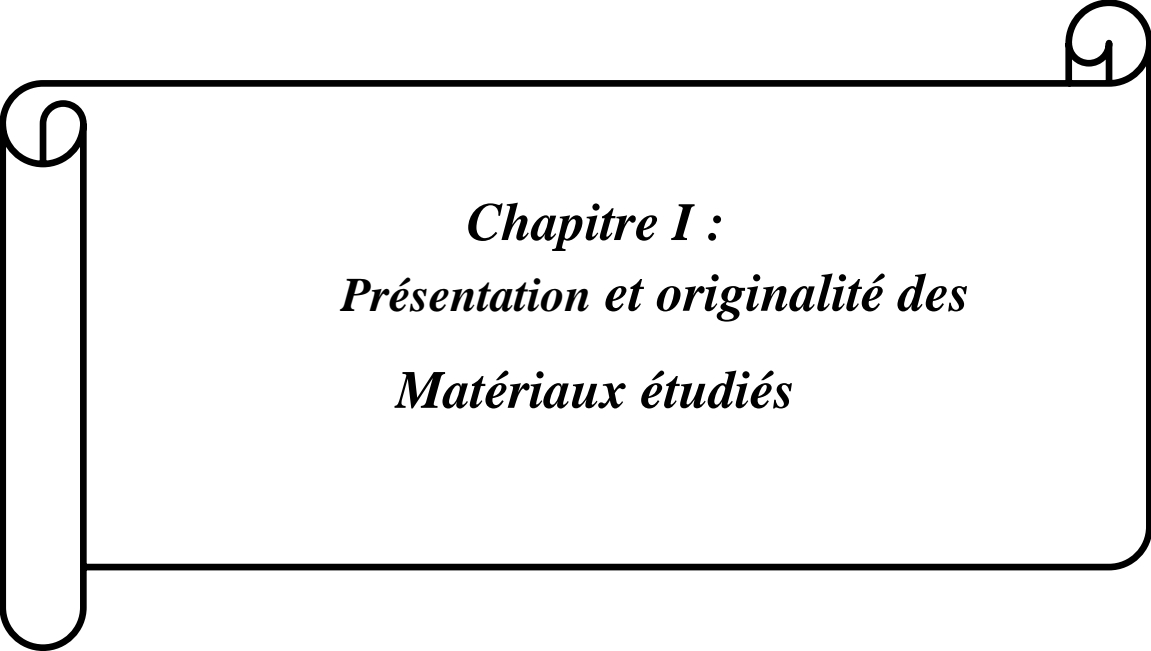
Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales, électroniques, optique et élastiques des matériaux binaires à base bore BX appartenant au groupe III-V des semi-conducteurs, à pression nulle. Les matériaux objets d'étude dans ce mémoire sont le phosphore de bore BP et l'arséniure de bore BAs. Dans les conditions ambiantes, ces composés peuvent se cristalliser dans la phase structurale cubique de type zinc blende.

Notre manuscrit a été structuré de la manière suivante:

Dans le premier chapitre, nous présentons un ensemble d'informations générales et de concepts sur les semi-conducteurs en général et les composés étudiés en particulier du point de vue de leurs propriétés.

Dans le deuxième chapitre, nous nous intéressons à connaître l'ensemble des théories et approximations utilisées dans cette étude, en commençant par l'équation de Schrödinger, et ses approximations de Born Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock, Thomas-Fermi jusqu'à la fin des méthodes et théories sur lesquelles elle est construite, comme la théorie fonctionnelle de la densité (*DFT*) avec les deux approximations *LDA* et *GGA*. Et nous rappellerons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW).

Dans le troisième chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales (paramètre de maille a et le module de compressibilité B), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique), les propriétés élastique (le facteur d'anisotropie A , le module de Young Y) et les propriétés optiques (constante diélectrique, réflectivité et l'indice de réfraction) du composé BP et BAs dans la phase zinc de blende .par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature.



Chapitre I :
Présentation et originalité des
Matériaux étudiés

I-1. Introduction

Le terme "matériau" désigne l'ensemble des éléments utilisés par l'homme pour construire, fabriquer et façonner des objets.

La plupart des matériaux solide reparties en groupes : les céramiques, les métaux, les polymères, mais il existe aussi des Matériaux dits intermédiaires et Matériaux synthétiques : les composites, les semi-conducteurs et les biomatériaux.

Sur la base de leurs propriétés électriques, les matériaux peuvent être classés en trois groupes : Les conducteurs, isolants, semi-conducteurs, Ces derniers occupent actuellement une position privilégiée dans plusieurs domaines d'applications tels que l'optoélectronique.

Dans ce chapitre, nous étudions deux composés qui sont des semi-conducteurs appartenant au groupe III-V, plus précisément des composés de bore BX (X= As, P). Les deux composés ont une structure de type zinc blende avec une bande interdite indirecte. Ces composés sont largement utilisés dans les dispositifs électroniques et optiques qui opèrent dans la courte gamme de longueurs d'onde du spectre visible.

L'objectif de ce chapitre est de réaliser une revue bibliographique sur l'originalité et les propriétés physiques des semi-conducteurs III-V, plus précisément des composés binaires BAs et BP.

I-2. Alliages

I-2-1. Définition d'un alliage

Un alliage est un produit minéral fabriqué à partir d'un mélange de plusieurs métaux. Les alliages sont utilisés pour obtenir différentes propriétés, telles que la dureté, la souplesse, la légèreté et la conductivité. En mélangeant différents métaux, on peut ajuster les proportions pour obtenir les caractéristiques souhaitées dans l'alliage final. Les alliages sont utilisés dans différents domaines tels que l'optoélectronique et la microélectronique par ce qu'est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physique pour mieux optimiser et étendre le domaine d'application.

I-2-2 .Classification des alliages semi-conducteurs

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituant [1]:

Alliage binaire de la forme $A_N B_{8-N}$

Ex : $A_3 B_5$: les antimoniures, les arséniures, les phosphures, et les nitrures des éléments : Aluminium, Gallium, Indium et Bore (GaAs, InSb, BN, AlAs, InP, BP, BAs.....).

- **Alliage binaire de la forme $A_N B_{10-N}$:**

Ex : $A_4 B_6$: PbS, PbSe, PbTe....

- **Alliage binaire de la forme $A_N B_{7-N}$:**

Ex : $A_1 B_6$: CuS, CuO, Cu₂O ...

- **Alliage ternaire deux types :**

- Alliage ternaire anionique : $A_N B_X^{8-N} C_{1-X}^{8-N}$

- Alliage ternaire cationique: $A_X^N B_{1-X}^N C^{8-N}$

I-3 .Classification des différents matériaux

Sur la base des propriétés électroniques, les matériaux sont classés dans les trois groupes suivants :

I-3-1.Les conducteurs

En électrotechnique, un matériau est dit conducteur, s'il permet le passage du courant électrique. C'est un matériau qui à une faible résistivité électrique qui est l'inverse de la conductivité électrique.

Physiquement, un matériau est dit conducteur, s'il possède des électrons libres. Ces électrons sont présents dans les couches éloignées du noyau. Les forces de liaison avec ce dernier sont faibles, ils ont donc tendance à se déplacer au sein de la matière conductrice d'un atome à un autre. Ce mouvement, en l'absence d'un champ électrique externe, est désordonné et n'engendre pas de courant électrique.

I-3 -2.Les isolants

En électrotechnique, on dit qu'un matériau est un isolant électrique, aussi appelé matériaux diélectriques, s'il ne permet pas le passage du courant électrique. Les isolants ou diélectriques sont des matériaux ayant une résistivité très élevée et conductivité électrique est nulle, ou en pratique très faible .

Depuis plusieurs années, les applications des isolants solides, notamment les polymères ont connus un élargissement dans le domaine industriel à cause de leurs excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques

Physiquement, un matériau est dit isolant électrique, s'il ne pas possède des électrons libres. Qui sont présents dans les couches éloignées du noyau .

I-3 -3.Les semi-conducteurs :

Techniquement, un matériau est dit semi-conducteur, si sa résistivité électrique est située entre celles des conducteurs et des isolants, voir le Tableau I.1 ci-dessous.

Le type	conductivité électrique
Isolants	$\sigma=10^8$ a $10^{16} \Omega^{-1} \text{ cm}$
semi-conducteurs	10^{-3} à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.
Métaux	l'ordre de $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Tableau I.1 : la résistivité électrique de chaque type

En électrotechnique, les matériaux semi-conducteurs sont utilisés en électronique de puissance dans la fabrication les différents interrupteurs : la diode le transistor et le thyristor et aussi dans la conversion photovoltaïque.

Physiquement, un matériau semi- conducteur est un solide de structure cristalline dont les Bandes de valence possède des électrons libres et de conduction aucune sont séparées par un gap de faible.

I-3 -3-a Les bandes de semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont constitués de trois bandes d'énergie électronique principales : la bande de valence, la bande de conduction et la bande interdite.

La bande de valence : Dans les semi-conducteurs, la bande de valence est la plage d'énergies électroniques la plus élevée dans laquelle les électrons existent normalement à une température de zéro absolu. Les électrons dans cette bande sont fortement liés aux atomes constituant le matériau et ne peuvent pas se déplacer facilement.

La bande de conduction : est la plage la plus basse d'états électroniques vacants. Les électrons dans cette bande ont suffisamment d'énergie pour se déplacer librement à travers le matériau et contribuer à la conductivité électrique.

La bande interdite : également appelée gap d'énergie, c'est la région d'énergie interdite située entre la bande de valence et la bande de conduction. Elle représente l'énergie minimale nécessaire pour qu'un électron quitte la bande de valence et passe à la bande de conduction. La taille de la bande interdite détermine les propriétés de conduction du matériau. Un matériau avec une bande interdite étroite est appelé semi-conducteur, tandis qu'un matériau avec une bande interdite plus grande est appelé isolant.

Pour les semi-conducteurs, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap plus faible, compris entre 0,5 et 4 eV, mais le plus souvent voisin de 1 eV **Figure I.1**. Si les électrons sont capables d'absorber cette énergie, ils pourront passer dans la bande de conduction et tourner dans le matériau. Pour obtenir cette énergie, Elle peut être apportée par chauffage, application d'un champ électromagnétique ou par éclairage. A température ambiante, la conductivité est faible et elle augmente rapidement avec la température.

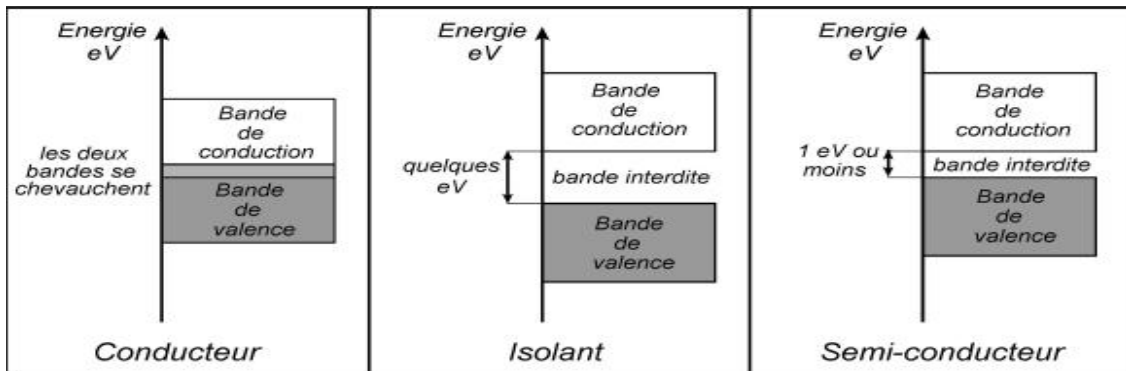


Figure I.1 : Type de matériaux à base de leur Conductivité Electrique.

I-3 -3-b. Gap direct et gap indirect

La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur: Diagramme E (Energie) - Energie (Vecteur d'onde) **Figure I.2**. Ce diagramme permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence. Ces extrema représentent, dans un semi-conducteur à l'équilibre, des domaines énergétiques où la densité de porteurs type p pour la bande de valence et type n pour la bande de conduction sont importantes.

Les semi-conducteurs dont le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont à la même valeur du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$ sont appelés semi-conducteurs à gap direct. Pour les semi-conducteurs dont les maxima de la bande de valence et les minima de la bande de conduction sont à des valeurs différentes du vecteur d'onde k dans le diagramme $E(k)$, on parle de semi-conducteurs à gap indirect.

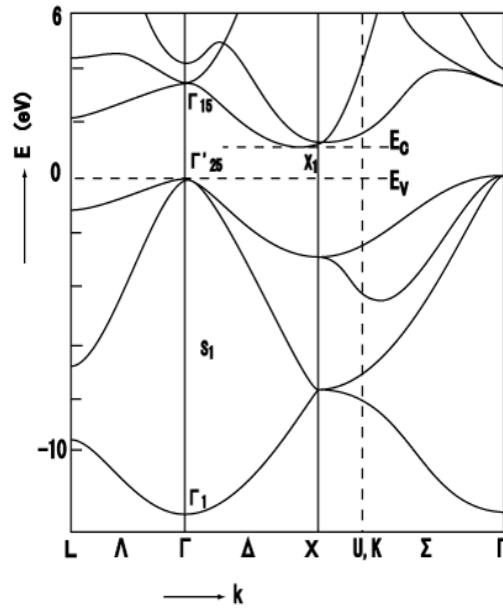


Figure I.2 : Diagramme $E(k)$: Structure de bande du silicium. Le minimum de la bande de conduction est situé sur l'axe Δ , en $k \neq 0$, ce qui en fait un semi-conducteur à gap indirect.

La bande interdite directe : est la zone où le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence se situent à la même valeur de K .

En cela, l'électron peut directement exciter ou désexciter par l'absorption ou l'émission de photon et il n'y a pas d'implication de phonon dans le processus.

La bande interdite indirecte : est la zone où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont à des valeurs différentes de k .

Si un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, il doit changer son énergie ainsi que le vecteur d'onde K .

La **figure I-3** représente le gap direct et indirect.

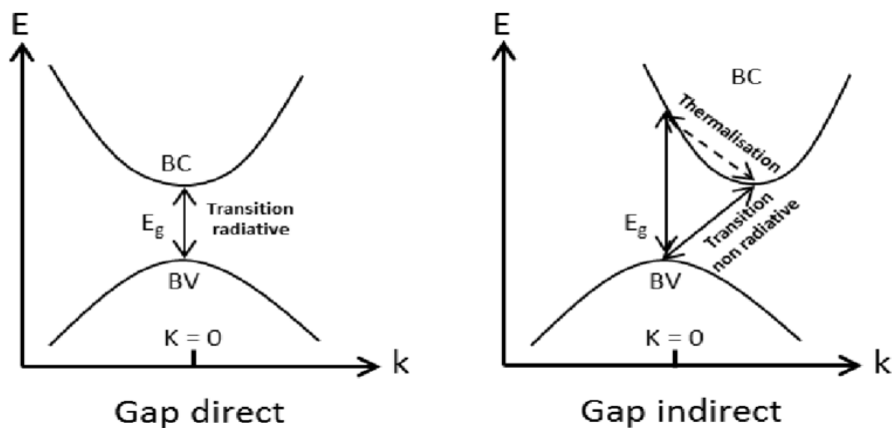


Figure I.3 : Structure de bande d'énergie : du gap direct et indirect.

I-4. Caractéristiques et propriétés des composés

Informations générales sur les éléments B, As et P :

caractéristiques générales			
Symbole	B/ bore	P/phosphore	As/ arsenic
Numéro atomique	5	15	33
Famille d'éléments	Métalloïde	Non-métal	Métalloïde
période	2^e période	3^e période	4^e période
Groupe / Bloc	IIIA/ P bloc	VA/ P bloc	VA/ P bloc
Masse atomique	10.811 u	30.973762 u	74,92 u
Point d'ébullition	3927 °C	280,5 °C	613,85 °C
Point de fusion	2076 °C	44,15 °C	817 °C
Date de découverte	1808	1669	1250
propriétés physiques			
Volume molaire	$4,39 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$17,02 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$12,95 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Point de fusion	2 075 °C	44,15 °C	816,8 °C
point d'ébullition	4 000 °C	280,5 °C (blanc)	613 °C
propriétés atomiques			
Configuration électrique	[He] 2s²2p¹	[Ne] 3s² 3p³	[Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p³
Rayon atomique	85pm	100 pm	115 pm
électronégativité	2.04	2,19	2.18
structure de réseaux cristallins	Rhomboédrique	Cubique centré	Rhomboédrique
Conductivité électrique	$1,0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$	$3,45 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

Tableau I.2: Caractéristique de chaque élément.

I-4 -1. Propriétés électroniques

I-4 -1-a. Configuration électronique des composés

Les composés binaires BAs et BP sont formés par la combinaison d'éléments provenant des colonnes III A (Bore) et V A (Phosphore, Arsenic) du tableau périodique de Mendeleïev.

Dans chacun des éléments :

- L'atome de la famille **III** (bore) possède deux électrons de valence sur l'orbitale **2s** et **1** électron sur l'orbitale **2p**, et comme tous les éléments de la dixième période il possède **2** couches d'électrons.
- Pour Le phosphore (P) de la famille **V** est possèdent **5** électrons de valence, deux électrons de valence sur l'orbitale **3s** et trois sur l'orbitale **3p**. L'élément est de la troisième période.
- L'arsenic (As) de la famille **V** possède **5** électrons de valence, deux électrons de valence sur l'orbitale **4s** et trois sur l'orbitale **4p**. L'élément est de la quatrième période.

Tableau I.3 suivant Donne la configuration:

Élément	B/ bore	P/phosphore	As/ arsenic
Configuration électronique	[He] 2s ² 2p ¹	[Ne] 3s ² 3p ³	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³

Tableau I.3: configuration électronique de chaque élément.

I-4 -2 .Propriétés structurale des composés binaires BAs et BP

Il existe de nombreux types de semi-conducteurs sont divisés selon leurs éléments et la place de ces éléments dans le tableau de Mendeleïev. Par exemples : Les semi-conducteurs III-V sont des matériaux composés d'un ou plusieurs éléments de la colonne III (**bore**, gallium, aluminium, , etc.) et de la colonne V (**arsenic**, , **phosphore**, etc.) du tableau périodique de Mendeleïev. Leurs propriétés physiques sont liées à la géométrie particulière qui représente l'arrangement des atomes au sein du matériau : le réseau cristallin.

I-4 -2 -a .Le réseau cristallin

L'arséniure de bore BAs et le phosphure de bore BP appartiennent à la famille des semi-conducteurs III-V. Ces deux composés cristallisent dans la structure zinc-blende. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (Si, Ge, etc.), est constituée de deux sous-réseaux

cubique à faces centrées, l'un d'éléments III, l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du un quart de la diagonale du cube d'un vecteur $a(1/4,1/4,1/4)$, où a représente le paramètre de maille du matériau. La structure peut également être décrite comme un réseau FCC de zinc avec des atomes de soufre occupant la moitié des vides tétraédriques ou vice versa (Voir la Figure I.4).

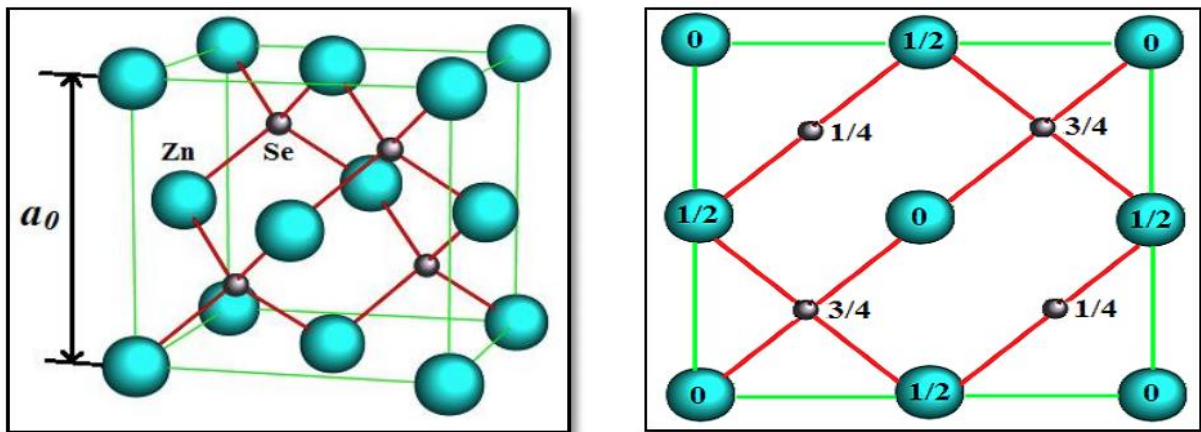


Figure I.4 : Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.

Les atomes ayant les positions suivantes [2] :

- $B : (0,0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (1/2,0,1/2) ; (0,1/2,1/2)$.
- $X (X = P \text{ et } As) : (1/4,1/4,1/4) ; (3/4,3/4,1/4) ; (3/4,1/4,3/4) ; (1/4,3/4,3/4)$.

les composés	Formule	Paramètres de maille a (Å°)
L'arséniure de bore	BA_s	4.777 [3]
Le phosphore de bore	BP	4.546 [4]

Tableau I.4 : Paramètre de maille cubique.

I-5. PREMIÈRE ZONE DE BRILLOUIN

La région de Brillouin est définie comme la cellule primitive de Wigner-Seitz [5] dans le réseau réciproque. En tant que distinction dans la théorie de l'état solide, la zone de Brillouin est l'une des plages limitées dans lesquelles l'énergie et la quantité de mouvement d'un électron dans un cristal métallique peuvent changer continuellement sans aucun saut quantique.

La première région de Brillouin est le plus petit volume complètement entouré de plans qui représentent les plates-formes verticales des vecteurs de réseau réciproques dérivés de l'origine.

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 nombre d'atomes dans la cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteur.

I-5 -1. Zone de Brillouin de zinc-blende

Comme montre dans la **Figure I.5** La première zone de Brillouin pour la structure zinc-blende possède la forme d'un octaèdre tronqué. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie.

I-5 -2. Les points de haute symétrie

Γ: ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées

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

$$\mathbf{K}_x = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0), \quad \mathbf{K}_y = \frac{2\pi}{a} (0, 1, 0) \quad \mathbf{K}_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, 1)$$

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

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

W: ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées; Les coordonnées sont:

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

Z: ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées:

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

I-5 -3. Les lignes de haute symétrie

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

Λ : cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

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

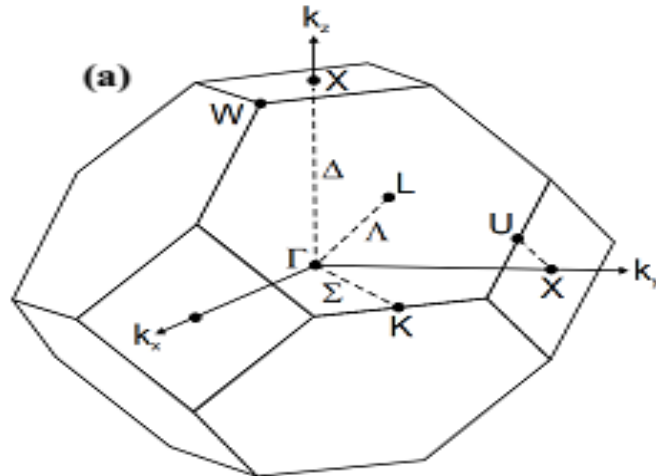
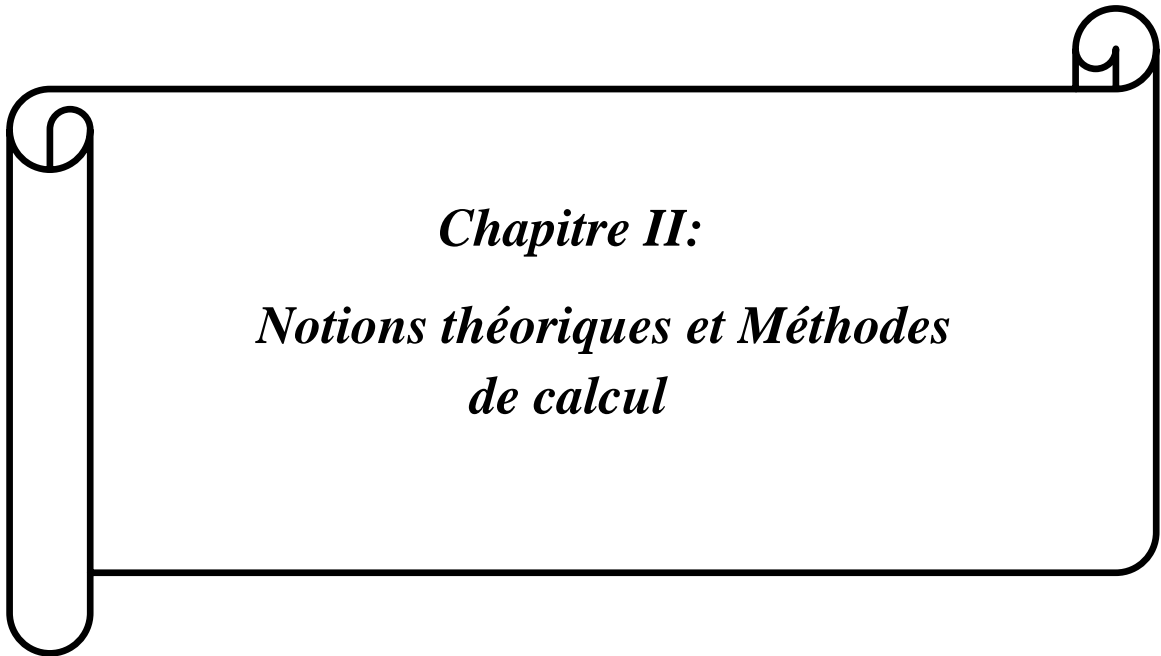


Figure I.5 : la représentation graphique de la première zone de Brillouin pour la structure zinc blende .

Référence bibliographiques

- [1] P. KIREEV, « LA PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS », EDITION MIR, MOSCOU (1975).
- [2] C. KITTEL, PHYSIQUE DE L'ETAT SOLIDE, 7E EDITION. DUNOD, PARIS, 1998.
- [3] O. MADELUNG, M. SCHULZ, H. WEISS, LANDOLT–BORNSTEIN: NUMERICAL DATA AND FUNCTIONAL RELATIONSHIPS IN SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2ND ED., SPRINGER, NEW YORK, 1996.
- [4] A. ZAOUÏ, F. EL HAJ HASSAN, J. PHYS. CONDENS. MAT. 13 (2001) 253–262.
- [5] G.S. NUNES, P.B. ALLEN, PHYS. REV. 57; 5098(1997).



Chapitre II:
Notions théoriques et Méthodes
de calcul

II -1.Introduction

Dans ce chapitre, nous découvrirons les théories quantiques et un ensemble de méthodes utilisées pour trouver les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des composés binaires BAs et BP.

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique quantique, c'est-à-dire C'est l'analogie de Newton en physique classique. Cette équation vise à étudier le système au microscope et à calculer l'énergie totale dans le cas d'un système à un seul électron en interaction avec le noyau. Et à cause de la difficulté d'étudier l'énergie dans le cas des électrons N, un groupe d'approximations est apparu pour faciliter le calcul, et parmi ces approximations se trouve l'approximation de Thomas et Fermi, qui est considérée comme la première étape vers la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui relie l'énergie du système à l'état initial à la densité électronique.

II -2 .Equation de Schrödinger d'un électron

II -2-1.Equation de Schrödinger

Un cristal est un solide homogène constitué d'atomes, d'ions ou de molécules, car il est considéré comme un système périodique infini. Le problème général est l'impossibilité de calculer toutes les propriétés des particules (ions + électrons) en utilisant les lois de la mécanique classique. D'où le rôle de l'équation de Schrödinger, inventée par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925 [1], qui est une équation fondamentale de la physique quantique non relativiste décrit l'évolution dans l'état stationnaire.

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

- H : est l'Hamiltonien du système.
- Ψ : la fonction d'onde du système (fonction propre).
- E : l'énergie totale du système.

II -2-2. L'Hamiltonien du système

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + V_{nn} + V_{en} + V_{ee} + T_e \quad (\text{II-2})$$

Ainsi, l'hamiltonien H peut s'écrire, de façon explicite, comme suit:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II -3})$$

- T_n est l'énergie cinétique des noyaux.

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (\text{II -4})$$

- T_e l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (\text{II -5})$$

- V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$$V_{ne} = - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad (\text{II -6})$$

- V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

$$V_{ee} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II -7})$$

- V_{nn} L'énergie cinétique totale des électrons :

$$V_{nn} = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II -8})$$

Avec :

- $\hbar : /2=$ et h la constante de Planck .
- m_e la masse de l'électron.
- M_I la masse de l'ion I et Z_I sa charge.

Et à partir de là, l'équation de Schrödinger écrite sous la forme :

$$H \Psi = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \Psi = E \Psi \quad (\text{II -9})$$

L'équation (II.9) qui permet de calculer l'énergie interne d'un système ne peut pas résoudre le problème de corps $(N + n)$. Cette solution n'est possible analytiquement que pour deux systèmes, et n'est aussi possible numériquement que pour un nombre très limité de particules (compte tenu des moyens de calcul actuels). Par conséquent, le but du reste de ce paragraphe est d'expliquer une approximation raisonnable pour résoudre ce problème.

II -3.Équation de Schrödinger a N électron

II -3-1.L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation a servi de base à de nombreux calculs dans le domaine de la physique de la matière. Born et Oppenheimer [2] ont proposé une hypothèse simplifiée basée principalement sur la considération du noyau fixe par rapport aux électrons, et cela parce que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que le mouvement des électrons.

En fait, le noyau est beaucoup plus lourd que les électrons (le rapport entre la masse d'un nucléon et la masse d'un électron est d'environ 2000). Ainsi l'énergie cinétique du noyau est négligée et l'énergie potentielle du noyau devient constante. Cette approximation est basé sur approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO » [3].

L'hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{II-10})$$

Et à partir de là, l'équation de Schrödinger écrite sous la forme :

$$H_e \Psi_\varepsilon = E_\varepsilon \Psi_\varepsilon \quad (\text{II -11})$$

Grâce à cette approximation, nous avons pu résoudre le problème du nombre d'électrons (N + n) comme n électrons.

Cependant, le volume est encore trop important pour être résolu facilement. Par conséquent, les approximations suivantes sont proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique.

II -3-2.L'approximation de Hartree

Dans l'approximation de Hartree [3] les électrons sont considérés comme indépendants, chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par le noyau et les autres électrons. Ceci définit un type de potentiel qui dépend des coordonnées des deux électron Interactions électroniques qui dépendent des coordonnées de chaque électron isolé. Avec cette approximation, l'énergie totale du système :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{en} | \Psi \rangle \quad (\text{II -12})$$

La méthode variationnel le basée sur la fonction d'onde, nous permet d'extraire l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\begin{aligned} E &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) \\ &= \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) + \frac{ke^2}{2} \sum_{ij \neq i} \langle \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') \rangle \end{aligned} \quad (\text{II -13})$$

$T = \langle \Psi | T | \Psi \rangle$ L'énergie cinétique totale des électrons.

$E_H = \langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle$ L'énergie coulombienne entre les électrons (énergie de Hartree).

$E_{ext} = \langle \Psi | V_{en} | \Psi \rangle$ L'énergie d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux

Cette approche est basse sur :

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- La méthode de Hartree ne considère pas l'impossibilité que deux électrons de même spin soient dans le même état quantique (le principe d'exclusion de Pauli).

II -3-3. L'approximation de Hartree-Fock

En fait, la méthode créée à l'origine par Hartree [3] a été la source de nombreuses méthodes modernes largement utilisées dans la chimie du solide.

Même si les écoles « Hartree » et « Hartree-Fock » conduisent formellement à des équations similaires à celles de la « théorie de la fonctionnalité de la densité », elles le font d'un point de vue différent.

Dans « Hartree-Fock », l'élément central est la fonction d'onde mono électronique. L'approximation introduite consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques:

$$\Psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad (\text{II -14})$$

Il est important de garder à l'esprit que ce type de fonction d'onde électronique serait statistiquement correct pour un système d'électrons indépendants.

Donc à calculer l'énergie en résolvant l'équation de Schrödinger électronique:

$$\mathbf{E} = \left[\mathbf{T}_e + \mathbf{v}_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}) + \mathbf{v}_{e-e}(\vec{r}) \right] \phi_i(x, \vec{R}) = \epsilon_i(\vec{R}) \phi_i(x, \vec{R}) \quad (\text{II -15})$$

- \mathbf{T}_e Est l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants.
- \mathbf{V}_{ee} Le potentiel associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons du gaz.
- \mathbf{V}_{en} Le potentiel associé à l'interaction coulombienne entre les électrons et noyaux.

En 1930 Fock a montré que la solution de l'hamiltonien violent le principe d'exclusion de Pauli ; elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques.

Afin de résoudre le principal défaut de l'équation de Hartree, qui est le non-respect du principe Paoli.

Hartree et Fock ont proposé ce concept en montrant que le principe de Pauli est Respectable si nous écrivons la fonction d'onde sous forme déterminante appelée déterminant Slater.

$$\Psi_{1,n}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) & \dots & \phi_1(x_n) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_2(x_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) & \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II -16})$$

II -3-4.Approximation de Thomas-Fermi

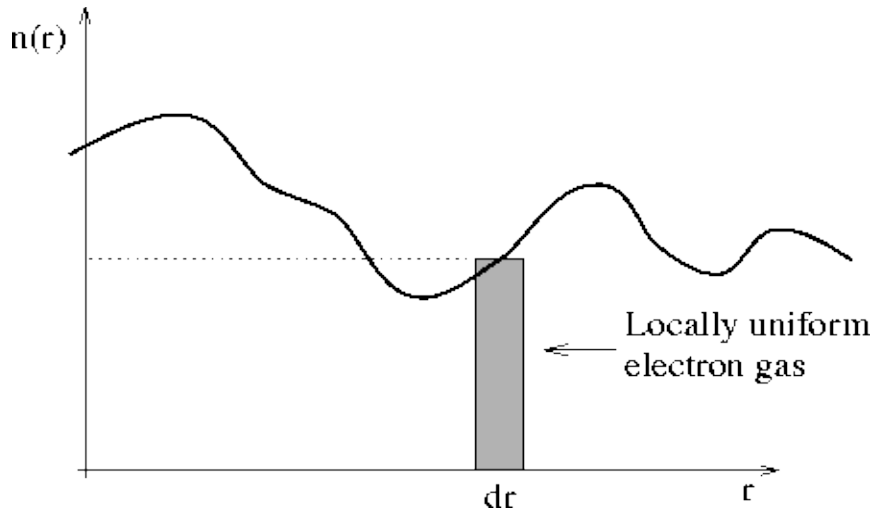


Figure II .1 : Diagramme schématique montrant le principe de la théorie de Thomas Fermi, à savoir que pour une dalle radiale donnée, dr , la densité de charge locale peut être considérée comme étant $n(r)$, la densité d'un équivalent uniforme homogène gaz électronique.

Le modèle peut être compris en référence à la **Figure II .1**. Bien que la densité de charge soit celle d'un gaz d'électrons non uniforme, le nombre d'électrons dans un élément donné, dr , peut être exprimé par $\rho(r)dr$, où $\rho(r)$ est la densité de charge d'un gaz d'électrons uniforme à ce point. Il est alors possible d'exprimer l'énergie en fonction de $\rho(r)$:

$$E_{TF}[n(r)] = \int v(r)n(r)dr + \int \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}n^{\frac{5}{3}}(r)dr + 1/2 \int n(r)n(r')/|r - r'| drdr' \quad (\text{II -17})$$

Encore une fois, le principe variationnel est appliqué et l'énergie, E_{TF} est minimisée sous réserve de la condition :

$$n(r) dr = N \quad (\text{II -18})$$

Un paramètre de Lagrange de μ intègre cela et conduit aux équations auto-cohérentes de Thomas-Fermi,

Notez que μ est équivalent au potentiel chimique, $\frac{dE}{dN}$. Cette approche est extrêmement simple et qualitativement correcte pour les atomes. Cependant il ne donne pas d'énergie de liaison

pour les molécules, et la preuve n'est pas rigoureuse. Pour surmonter ces problèmes, il est nécessaire de passer aux travaux de Hohenberg, Kohn et Sham.

II -3-4.a Densité électronique :

La probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}$ centré sur la position \vec{r} est donnée par $\rho(\vec{r})d\vec{r}$ où $\rho(\vec{r})$ est la densité de probabilité électronique,

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}, \sigma, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)|^2 d\sigma d\sigma_2 d\vec{r}_2 \dots d\sigma_N d\vec{r}_N \quad (\text{II -19})$$

Contrainte de normalisation :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{II -20})$$

Valeur moyenne du potentiel externe :

$$\langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II -21})$$

II -4. Une méthode ab initio et semi-empirique

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité sont maintenant considérées comme une théorie ab initio par la plupart des scientifiques.

En fait, le théorème de Hohenberg et Kohn et le développement conduisant aux équations à un seul électron de Kohn et de Sham sont parfaitement rigoureux et obtenus sans recourir à d'éventuelles approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation apparaissant dans les équations exclut toute solution exacte, puisque sa forme analytique est inconnue.

Par conséquent, comme mentionné précédemment, nous devons approximer cette fonctionnelle soit en formulant une forme mathématique approchée de la fonctionnelle, soit en ajustant un certain nombre de données expérimentales. Cette procédure est typique des méthodes semi-empiriques, de sorte que les méthodes **DFT** peuvent également être classées dans cette catégorie.

L'énergie totale de la **DFT** est exprimée en termes de densité électronique plutôt qu'en fonction d'onde. Peut-être est-il plus approprié de considérer les méthodes DFT comme leur propre classe de méthodes numériques en chimie quantique.

II -4-1. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant les unes avec les autres, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Historiquement, les premières idées de la théorie fonctionnelle de la densité ont été introduites dans les travaux de Thomas [4] et Fermi [5] en 1927. Notons cependant que la DFT a été vraiment établi avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [6] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II -4-1-a. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de *Hohenberg* et *Kohn* [6].

Dans la première théorie, considérons un système de N électrons interagissant sous un potentiel externe $V_{ext}(r)$ (généralement le potentiel de Coulomb d'un noyau).

Si on considère d'électrons à la forme de gaz homogène, le potentiel externe V_{en} agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe.

L'énergie totale d'un système à l'état initial est entièrement liée à la densité électronique.

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II-22})$$

Dans Le deuxième théorème Il existe une fonctionnelle universelle $\mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$.

$$\mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})] = F(\rho) + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3 r \quad (\text{II-23})$$

Où

$$F(\rho) = T[(\rho)] + V_{e-e}[(\rho)] \quad (\text{II-24})$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ , T est l'énergie cinétique et V_{e-e} l'énergie d'interaction électron-électron.

L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle universelle $\mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})]$ Tandis que la densité $\rho_0(\mathbf{r})$ correspondante est la densité exacte de l'état fondamental, De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante :

$$[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-25})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs électrons possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

$$\mathbf{E}[\rho_0(\mathbf{r})] = \min \mathbf{E}[\rho] \quad (\text{II-26})$$

II - 4- 1-b. Les équations de Kohn et Sham

Le système de Kohn-Sham [7] est simplement un système imaginaire d'électrons sans interaction, Cette système crée par remplace le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif (**Figure II .2**).

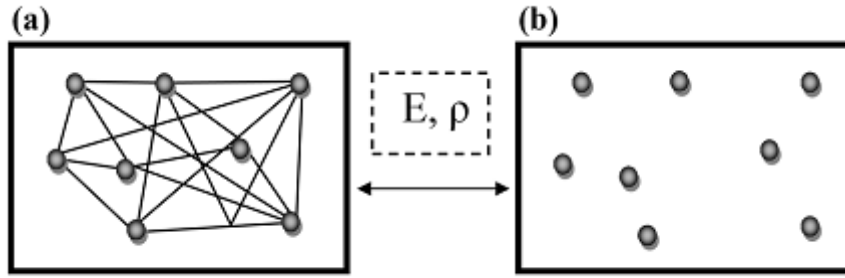


Figure II .2 : *Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.*

La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivant [7] :

$$E[\rho] = T_{0[\rho]} + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{XC}[\rho] \quad (\text{II- 27})$$

l' énergie potentielle de répulsion entre les électrons :

$$V_{ee} \int \frac{\rho[r]\rho[r']}{|r - r'|} dr dr' \quad (\text{II- 28})$$

L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons :

$$V_{ext}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r - R_i|} dr \quad (\text{II- 29})$$

L'énergie cinétique de l'état fondamentale de système fictif est :

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \phi_i^{ks}(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{ks}(r) dr \quad (\text{II- 30})$$

Où ϕ_i^{ks} sont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de système est :

$$[\rho] = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{ks}|^2 \quad (\text{II- 31})$$

Les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale doivent satisfaire à l'équation mono-électronique :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{z_i \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}'|} d\mathbf{r}' + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{ks}(\mathbf{r}) = E_i \phi_i^{ks}(\mathbf{r}) \quad (\text{II -32})$$

Les fonctionnelles E_{XC} sont souvent exprimés en termes de densité d'énergie ϵ_{xc} qui dépend de la densité d'électrons :

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II -33})$$

et purement locale que compose par le énergie de corrélation et correspondante a l'énergie d'change.

II -4-2.Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité ne fournit aucune information sur la forme des fonctionnelle de corrélation d'échange, et pour cette raison, de nouvelles approximation ont été trouvées sur la base de cette fonctionnelle.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

L'effet d'échange:

Aussi appelé corrélation de Fermi, est résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron.

La corrélation de coulomb

Contrairement à l'effet d'échange, La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron est indépendante du spin. Et négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

La correction de self-interaction

Le troisième effet vient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendants dans l'approximation Hartree où les électrons ne sont pas appariés .Et de là vient le rôle de La correction de self-interaction qui fonctionne pour fournir le nombre correct du nombre de paires d'électrons.

Et plus de montrer La différence d'énergie cinétique entre le système imaginaire sans interaction et le système réel. Donc Le calcul de l'énergie et le potentiel d'inter corrélation dépendent d'un nombre donné approximatif.

II -4-2-a .L'approximation de la densité locale

En 1965, Kohn et Sham ont proposé une approximation de densité locale LDA [8] qui traite le système inhomogène comme localement homogène (basé sur le modèle de gaz électronique que déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi), Cette approximation constitue

l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation. Avec une énergie d'échange et de corrélation bien connue :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (\text{II-34})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\mathbf{r})$ que l'on connaît, sa forme elle est la somme de deux énergies :

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$, qui peut être calculée avec plusieurs paramétrisations proposées, et l'énergie d'échange $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ qui peut être calculée par la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [9].

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par :

$$v_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}}{\partial \rho(\mathbf{r})}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-35})$$

II -4-2-b. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans de nombreuses conditions, mais il y avait des cas où elle était en collision avec l'expérience. Pour cette excuse et parce que la densité électronique n'est pas uniformément répartie comme un gaz d'électrons libres idéal dans le système réel, le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé **GGA** où l'énergie E est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (\text{II-36})$$

Dans le cadre du GGA, l'effet d'échange-corrélation est également décomposé en deux parties - l'énergie d'échange ε_x^{GGA} et l'énergie de corrélation ε_c^{GGA} - et elles sont calculées dans leurs formes fonctionnelles appropriées.

La **GGA** est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [8,10].

Caractéristiques

Le GGA peut corriger l'énergie de liaison surestimée du LDA dans les molécules et les solides (plus proches de l'expérience) et optimiser le système de traitement en étant capable d'accéder à l'énergie et la structure du système de liaison hydrogène. L'approximation améliore considérablement les résultats de calcul de l'énergie liée aux électrons et à l'échange.

En plus de Augmentez la longueur des liaisons et réduire les distances des liaisons hydrogène

(et bien mieux décrites).

II -5.Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

Est l'une des méthodes les plus précises pour les calculs de structure électronique pour résoudre les équations DFT. La théorie a été atteinte à travers une série de développements, dont le premier était une tentative de résoudre les équations de Kohn-Sham avec la théorie des ondes augmentées (APW), en passant par la théorie des ondes planes augmentées linéaires (LAPW) pour finalement arriver au **FP-LAPW** qui vise à obtenir des énergies de bande précises proches des énergies linéaires E_1 .

II -5-1.Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées (APW) a été développée par Slater en 1937[11], cette théorie APW vient du fait que le cristal est divisé en deux régions :

- Des sphères muffin _ tin (MT)
- Une région interstitielle restante

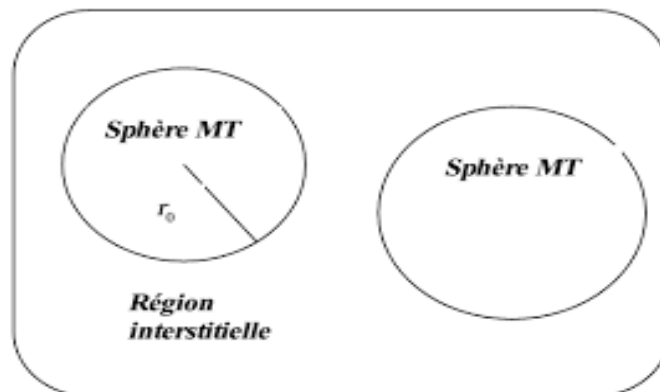


Figure II .3 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les sphères muffin-tin de rayon centrées sur les atomes constituant le système sont entourées par une région interstitielle (RI). Le potentiel et les fonctions d'onde au voisinage du noyau atomique sont de la forme muffin-tin, ils présentent une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT, et entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant basés en conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée. Slater a introduit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations d'un seul électron, les quelles correspondent aux équations de K-S dans la DFT. Ces fonctions de base de APW qui

correspondent aux ondes planes dont la région interstitielle sont augmente en solution radiales de l'équation de Schrödinger a l'intérieure des sphères MT. Ces fonctions sont pour décrire le comportement des fonctions propres de Bloch âpres des sites atomique.

Le potentiel est défini comme suit :

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} e^{-i(\vec{\mathbf{G}}+\vec{\mathbf{K}})\mathbf{r}} & r > R_a \\ \sum_{Lm} A_{Lm} U_L(\mathbf{r}) Y_{Lm}(\mathbf{r}) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II -37})$$

R_a Est le rayon du noyau. À l'intérieur du noyau, la fonction ressemble à un atome et est trouvée en résolvant l'équation de Schrödinger à atome libre appropriée. A l'extérieur du cœurs la fonction est une onde plane car le potentiel est constant.

- Ω le volume de la cellule unitaire
- \mathbf{G} et A_{Lm} les coefficients de développement en harmonique sphériques
- Les vecteurs $\vec{\mathbf{G}}$ et $\vec{\mathbf{K}}$ sont respectivement le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) et le vecteur de réseau réciproque.

$u_{lm}(\mathbf{r})$ Est la solution numérique de l'équation de Schrödinger radial qui s'écrit sou la forme :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_L \right] r U_l(r) = 0 \quad (\text{II -38})$$

- $V(r)$ représente le potentielle muffin-tin

E_L L'énergie de linéarisation les fonctions radiales définies par sont orthogonales à tout état propre de cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1) r u_2 u_1 = u_2 \frac{d^2 u_2}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_1}{dr^2} \quad (\text{II -39})$$

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

Ces fonctions ont été choisies en observant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Les coefficients A_{Lm} doivent être développés en fonction des coefficients ($C_{\mathbf{G}}$) des ondes dans les régions interstitielles. Et pétrir pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère MT.

$$A_{Lm} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega} u_l(R_a)} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G} (|\mathbf{K}+\mathbf{g}|R_a)} Y_{Lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (\text{II -40})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés apartire de ceux des ondes planes.

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans des domaines « sphères » mais uniquement pour l'énergie E_1 . Les paramètres d'énergie sont appelés les coefficients variationnel de la méthode APW, ainsi les fonctions impaires et qui sont étiquetées par G deviennent compatibles avec les fonctions radiales dans les domaines.

En conséquence l'énergie doit être égale a celle de la bande d'indice G ceci signifie diamètre que les bande d'énergie (pour un pion K) ne peuvent pas être obtenue par diamètre simple et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

II -5-2.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [12] est considérée comme la théorie la plus efficace en termes de calcul de la structure électronique du cristal ; Il est basé sur la théorie fonctionnelle de la densité pour le traitement de l'échange et de la corrélation et ses approximations. L'approximation de la densité de spin locale (LSDA). Plusieurs formes de potentiels LSDA existent dans la littérature, mais des améliorations récentes utilisant l'approximation généralisée du gradient (GGA) sont également disponibles.

Cette la méthode est une procédure pour résoudre les équations de Kohn-Sham pour la densité de l'état fondamental et l'énergie totale, et (Kohn-Sham) valeurs propres (bandes d'énergie) d'un système à plusieurs électrons (ici un cristal) en introduisant un jeu de base spécialement adapté au problème.

L'intérieur de la sphère atomique de rayon R_t est combinaison linéaire des fonctions radiales multipliées par les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\mathbf{r})$ est utilisée :

$$\phi_{kn} = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_L) + B_{lm} \hat{u}(r, E_L)_l] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{II -41})$$

- $U_l(r, E_L)$ est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger pour l'énergie E_1
- $U'_l(r, E_L)$ la partie sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère est la dérivée énergétique de u_l prise à la même énergie E_1 .

Une combinaison linéaire de ces deux fonctions constitue la linéarisation de la fonction radiale ;

- Les coefficients A_{LM} et B_{LM} sont des fonctions de \mathbf{k}_n déterminées en exigeant que cette fonction de base corresponde (en valeur et en pente) à la fonction de base correspondante de la région interstitielle

- u_l et u'_l Obtenu par intégration numérique de l'équation radiale de Schrödinger sur un réseau radial à l'intérieur d'une sphère

L'expansion d'onde plane est utilisée dans la région interstitielle :

$$\varphi_k = \sum_n \phi_{k_n} \quad (\text{II-42})$$

$$\phi_{K_n} = \frac{1}{\sqrt{W}} e^{i k_n r} \quad (\text{II-43})$$

* K_n sont les vecteurs de réseau réciproques.

* k est le vecteur d'onde à l'intérieur de la première zone de Brillouin.

Chaque onde plane est augmentée par une fonction de type atomique dans chaque sphère atomique.

Les solutions aux équations de Kohn-Sham sont développées dans cet ensemble de base combiné de LAPW selon la méthode de variation linéaire :

$$\varphi_k = \sum_n \phi_{k_n} \quad (\text{II-44})$$

- les coefficients c_n sont déterminés par le principe variationnel de Rayleigh-Ritz.
- La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par un paramètre de coupure $R_{mt} K_{max} = 6 - 9$

Où R_{mt} est le plus petit rayon de sphère atomique dans la cellule unitaire et K_{max} est la magnitude du plus grand vecteur k .

Afin d'améliorer la linéarisation (c'est-à-dire d'augmenter la flexibilité de la base) et de rendre possible un traitement cohérent des états de semi-cœur et de valence dans une fenêtre d'énergie (pour assurer l'orthogonalité), des fonctions de base supplémentaires (kn indépendantes) peuvent être ajoutées. Elles sont appelées "orbitales locales" et consistent en une combinaison linéaire de 2 fonctions radiales à 2 énergies différentes (par exemple aux énergies 3s et 4s) et une dérivée énergétique (à l'une de ces énergies) :

$$\phi_{LM}^{LO} = [A_{lm} u_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} u_l(r, E_{l,2})] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II-45})$$

ϕ^{lo} Doit être normalisé, a une valeur nulle et une pente à la limite de la sphère pour Les coefficients A_{lm} , B_{LM} et C_{LM} sont déterminés.

II -6- CODE DE CALCULS WIEN2K

Le logiciel WIEN2k est utilisé pour effectuer des calculs de la structure électronique des solides en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Il est basé sur la méthode des ondes planes augmentées plus les orbitales locales (APW + lo) pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie fonctionnelle de la densité, qui est l'un des schémas les plus précis pour les calculs de structure de bande. WIEN2k est un programme entièrement électronique qui inclut des effets proportionnels et possède de nombreuses fonctionnalités.

Le calcul se fait en trois étapes :

Initialisation :

NN: est un programme donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère Muffin-Tin.

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

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

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

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

Calcul SCF :

LAPW0: Génère le potentiel à partir d'une densité calculée par **DSTART**.

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

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

LCORE: Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER: mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

Calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes:

OPTIMIZE: détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA: calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI: calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC: calcule les propriétés optiques.

XSPEC: calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X

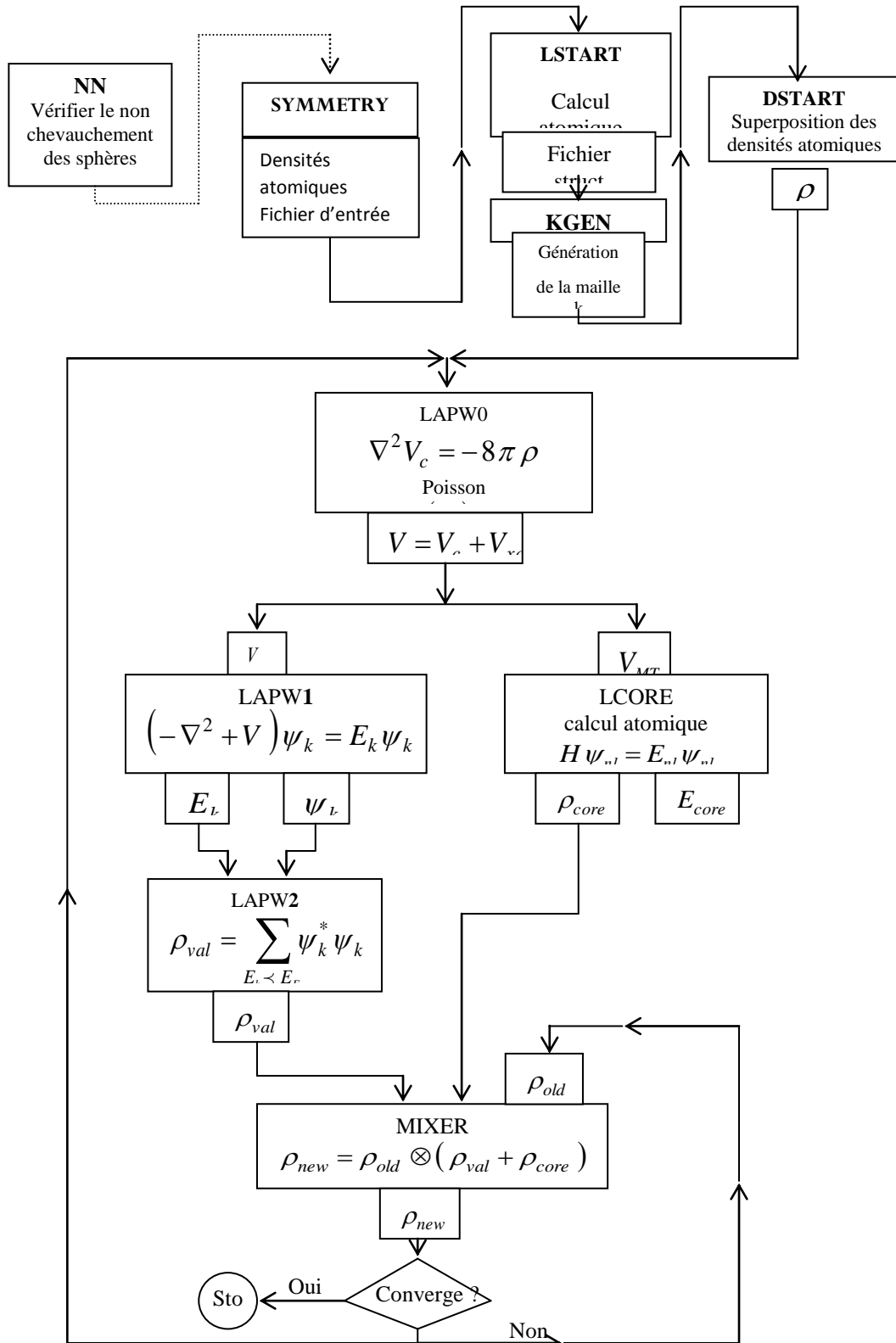
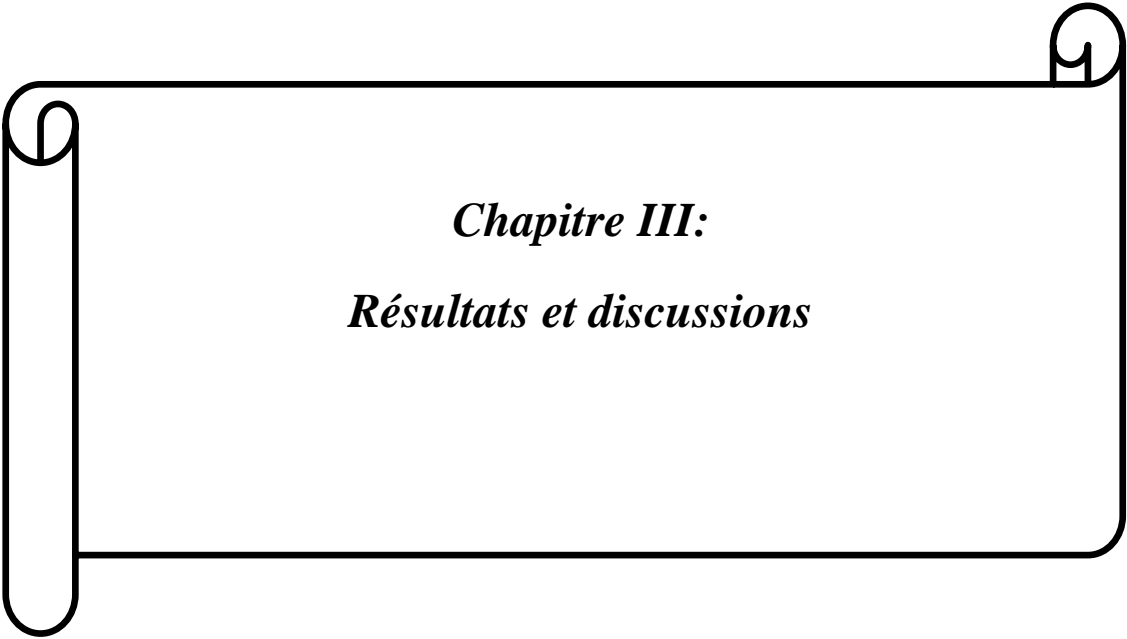


Figure II . 4 : Code Wien2K [13]

Référence bibliographiques

- [1] M. BORN, THE STATISTICAL INTERPRETATION OF QUANTUM MECHANICS NOBEL LECTURE, DECEMBER 11, 1954.
- [2] M.BORN, J.R.OPPENHEIMER, ANN.PHYS.87, 457(1927).
- [3] D.R. HARTREE, PROC. COMBRIDGE PHILOS. SOC. 24, 89 (1928).
- [4] L.H.THOMAS, PRO. COMBRIDGE PHILOS. SOC. 23, 542 (1927).
- [5] E. FERMI, Z. PHYS, 48, 73(1928).
- [6] P. HOHENBERG ET W. KOHN. PHYS. REV., VOL 136, No 3B, (1964).
- [7] W. KOHN, L. J. SHAM, «SELF-CONSISTENT EQUATIONS INCLUDING EXCHANGE AND CORRELATION EFFECT PHYS», REV.140, A1133, (1965).
- [8] J. P. PERDEW, K. BURKE, ET M. ERNZERHOF, PHYS. REV. LETT. 77, 18, (1996).
- [9] DIRAC, P. A. (1930, JULY). NOTE ON EXCHANGE PHENOMENA IN THE THOMAS ATOM. IN MATHEMATICAL PROCEEDINGS OF THE CAMBRIDGE PHILOSOPHICAL SOCIETY (VOL. 26, NO. 3, PP. 376-385). CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS.
- [10] J. P. PERDEW, J. A. CHEVORY, S. H. VOSKO, K. A. JACKSON, M. A. PERDERSON, D. J. SINGH AND C. FIOLHAIS, PHYS REV. B.46 (1992) 6671.
- [11] J. C. SLATER, PHYS. REV. 51, 846 (1937).
- [12] D. SINGH, PLANES WAVES, PSEUDOPOTENTIALS AND THE LAPW, METHOD, KLUWER ACADEMIC (1994).
- [13] samira chelli; Thèse de doctorat; « étude des propriétés structurales, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires $BaxSr_{1-x}S$, $BaxSr_{1-x}$, et $BaxSr_{1-x}Te$ », université badji mokhtarannaba (2015).



Chapitre III:
Résultats et discussions

III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, le code **WIEN2k** est appliqué pour étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composites binaires BP et BAs.

Ce code est basé sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel complet (**FP-LAPW**), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**).

Les résultats sont présentés sous forme de courbes ainsi que de valeurs numériques telles que le module de compression B et le paramètre de maille a (Å) Le module de cisaillement G Le module de Young Y , L'anisotropie A .

Nous discutons des résultats obtenus et comparaisons avec les résultats de recherches antérieures.

III.2. Détails de calcul

Dans ce mémoire, les calculs *ab initio* sont effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées **FP-LAPW** [1] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) [2, 3], implémentée dans le code **Wien2k** [4]. Pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation, l'approximation du gradient généralisée développée par *Wu-Cohen* (**WC-GGA**) [5] à été utilisée pour l'optimisation des paramètres structuraux parce que le principal avantage de cette approche est l'amélioration des résultats, en particulier pour les propriétés structurales.

Pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation **WC-GGA**, la récente approximation proposée par *Becke et Johnson* (**mBJ**): **modified Becke-Johnson**) [6] à été également utilisée.

Cette approche sous-estime le gap de plusieurs semi-conducteurs et isolants. Pour avoir de meilleurs résultats pour les calculs du gap, Tran et Blaha [6] ont proposé récemment l'utilisation d'une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [7] (d'où on l'appelle **modified Becke-Johnson mBJ**) dans la **DFT**.

La méthode **LAPW** (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (**APW**).

Dans la méthode **FP-LAPW**, l'espace est divisé en deux régions: des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de rayons R_{MT} (Muffin-Tin) et une région interstitielle. Dans la première région, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à une valeur de $l_{max}=10$, par contre dans la région interstitielle, ils sont développés en série de Fourier avec un rayon de coupure $R_{MT} * K_{max} = 8$ où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT (k

max est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).

Les valeurs du rayon muffin-étain RMT et le nombre de points k spéciaux pour la région irréductible dans Brillouin pour différentes binaires est représenté dans le Tableau III-1 :

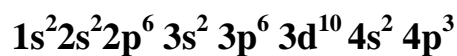
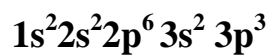
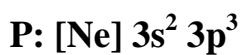
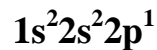
binaires	le nombre de points k	Atome	Les valeurs RMT
BAs	1000	B	2.2 (u.a.)
		As	2.5 (u.a.)
BP	1000	B	2.4 (u.a.)
		P	2.4 (u.a.)

Tableau III-1 : la valeur de rayon R_{mt} et le nombre de points k .

Composant	atome	Position atomique
BAs	B	(0, 0,0)
	As	(0.25, 0.25, 0.25)
BP	B	(0, 0,0)
	P	(0.25, 0.25, 0.25)

Tableau III-2 : les Positions atomiques des atomes B, As, P.

Dans nos calculs, nous distinguons la configuration électronique suivante:



III-3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-3-1 Propriétés structurales

Le calcul des propriétés structurales est l'étape fondamentale et la plus importante pour étudier les propriétés physiques de la matière.

Pour cette raison, dans cette recherche, nous avons calculé à la fois la constante du réseau a et le module de compressibilité B pour chacun des deux composés BAs et BP ; par l'approximation (WC-GGA).

Dans cette étude nous avons effectué un calcul self-consistent («Self Consistent Field», SCF) de l'énergie totale pour les différentes valeurs du paramètre du réseau prise au voisinage de la valeur expérimentale.

Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume donnée par l'équation de *Monaghan* [8] :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} - 1 \right] + cste \quad (\text{III -1})$$

Où E_0 : L'énergie totale, V_0 le volume.

B_0 : Le module de compressibilité (rigidité) est déterminé par la relation suivante:

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III -2})$$

B' Sa dérivée par rapport à la pression que donne par la relation :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III -3})$$

La figure ci-dessous représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires BAs et BP, en utilisant l'approximation (WC-GGA). On remarque que les courbes obtenues pour les deux composés BAs et BP possèdent une forme parabolique.

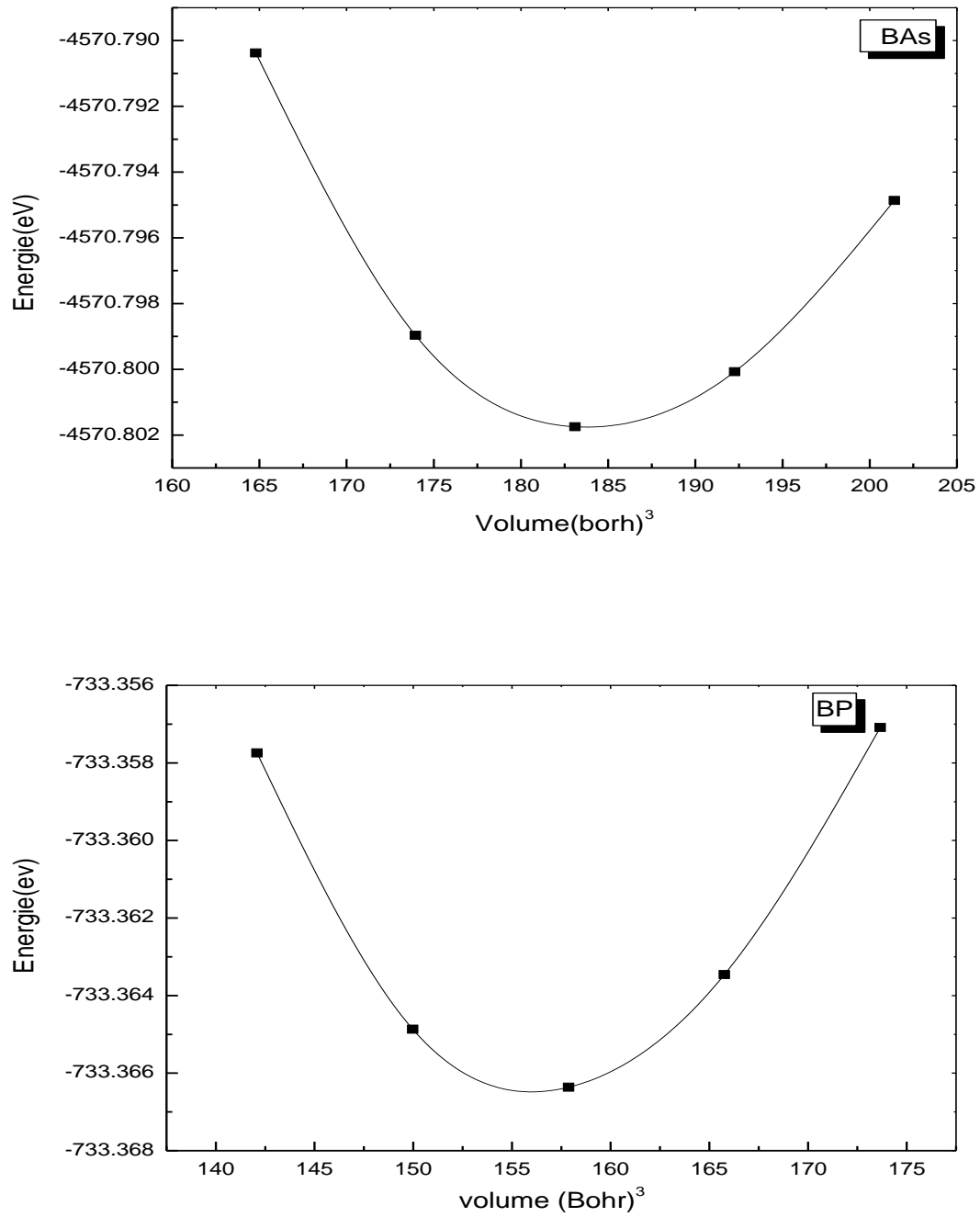


Figure III-1 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires BAs et BP en utilisant l'approximation (WC-GGA) dans la structure zinc-blende.

Les résultats numériques obtenus des paramètres structuraux à l'équilibre pour nos composés binaires tels que le paramètre de réseau a et le module de compressibilité B calculés dans la structure zinc-blende sont présentés dans le Tableau III-3. Pour la comparaison, ce tableau contient également des résultats expérimentaux et théoriques obtenus par la même méthode.

Composé	Paramètre du réseau a (Å)			Module de compressibilité B (Gpa)		
	Nos calculs (WC-GGA)	Exp	Autres calculs (GGA)	Nos calculs (WC-GGA)	Exp	Autres calculs (GGA)
BAs	4.776	4.777 ^b	4.743 ^a 4.812 ^c	140.741	-	133 ^a 130.913 ^c
BP	4.525	4.543 ^d	4.546 ^a 4.551 ^c 4.554 ^e 4.464 ^f	156.318	152 ^d	126 ^a 161.734 ^c 170 ^g

^aRéf. [9] ^b Réf. [10], ^c Réf. [11], ^d Réf. [12], ^e Réf. [13], ^f Réf. [14], ^g Réf. [15]

Tableaux III-3 : Paramètre du réseau a en (Å), module de compressibilité B en (GPa) pour les composés binaires BAs et BP comparés à d'autres données expérimentales et théorique.

D'après ce tableau, nous pouvons faire les conclusions suivantes

Les valeurs des paramètres de réseau a et des modules des compressibilités B calculées à l'aide de l'approximation WC_GGA pour nos composés binaires BAs et BP concordent bien avec le peu de données expérimentales disponibles.

En comparant les résultats expérimentaux avec ceux obtenus pour les BAs, nous constatons que :

BAs composé

- La valeur de a (Å) obtenue en utilisant WC_GGA est très similaire à valeur expérimentale de [10] et inférieure de (0.74%) par rapport à l'autre résultat de [11] pour les BAs composé.

- Pour le module de compression **B** les résultats de nos calcul pour le composé **BAs** obtenus par l'approximation **WC_GGA** est de supérieure par rapport à l'autre résultat des références [9] (5.5%) et [11] (6.68%) .

BP composé

- La valeur de a (Å) obtenue en utilisant **WC_GGA** est inférieure de valeur expérimentale de référence [12] la valeur de gap entre aux estimé par (0.39% , 0.018eV) et inférieure par (0.46 % , 0.021eV) par rapport à l'autre résultat de Ref [9] .
- Pour le module de compression **B** les résultats de nos calculs pour le composé **BP** obtenus par l'approximation **WC_GGA** est de supérieure valeur par rapport à l'autre résultat expérimentale des références [12] par (2.76%, 4.318eV) et autre résultat par (19.39%, 30.318).

III-3-2. Propriétés électroniques

Dans cette partie du chapitre nous parlons des propriétés électroniques des composés étudiés. Spécifiquement les structures de bande, les types de gap (direct et indirect) et l'énergie de gap (**E_g**).

Les calculs ont été effectués en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés des composés binaires **BAs** et **BP** dans notre précédente section.

Pour connaître les propriétés électroniques des matériaux, nous devons analyser les **Figures (III-2, III-3)** obtenus avec le code wien2k en utilisant l'approximation **GGA_WC** et **mBJ**.

Ces figures montrent les structures de bande en fonction des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

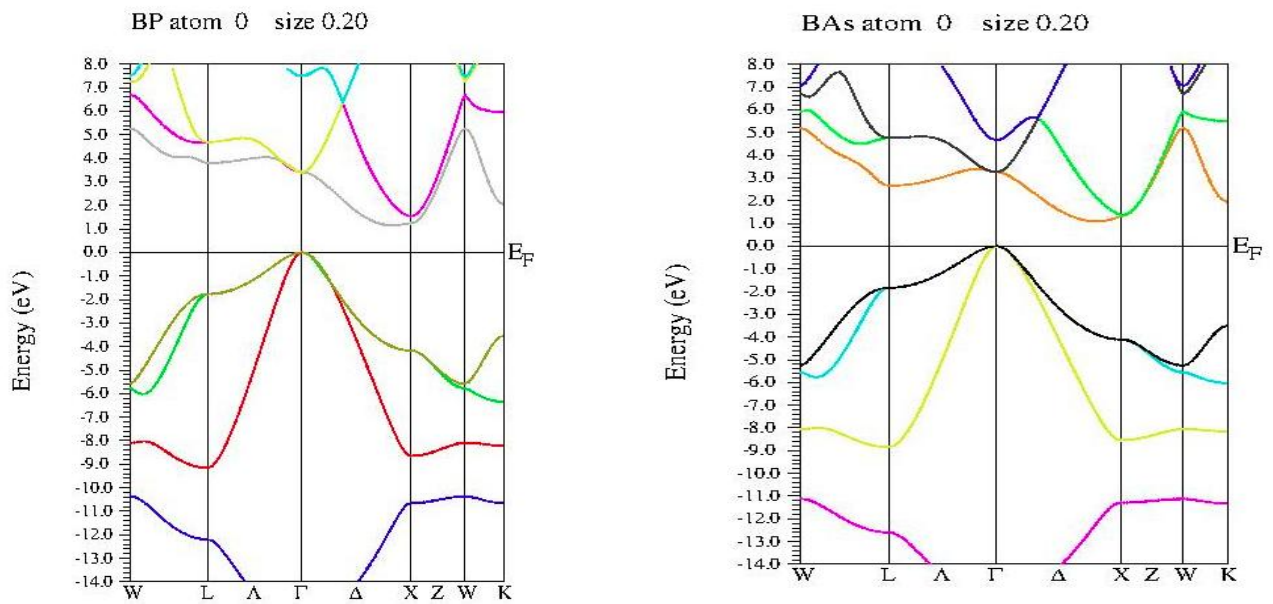


Figure III-2 : Structure de bande des composés BP et BAs en utilisant l'approximation WC_GGA.

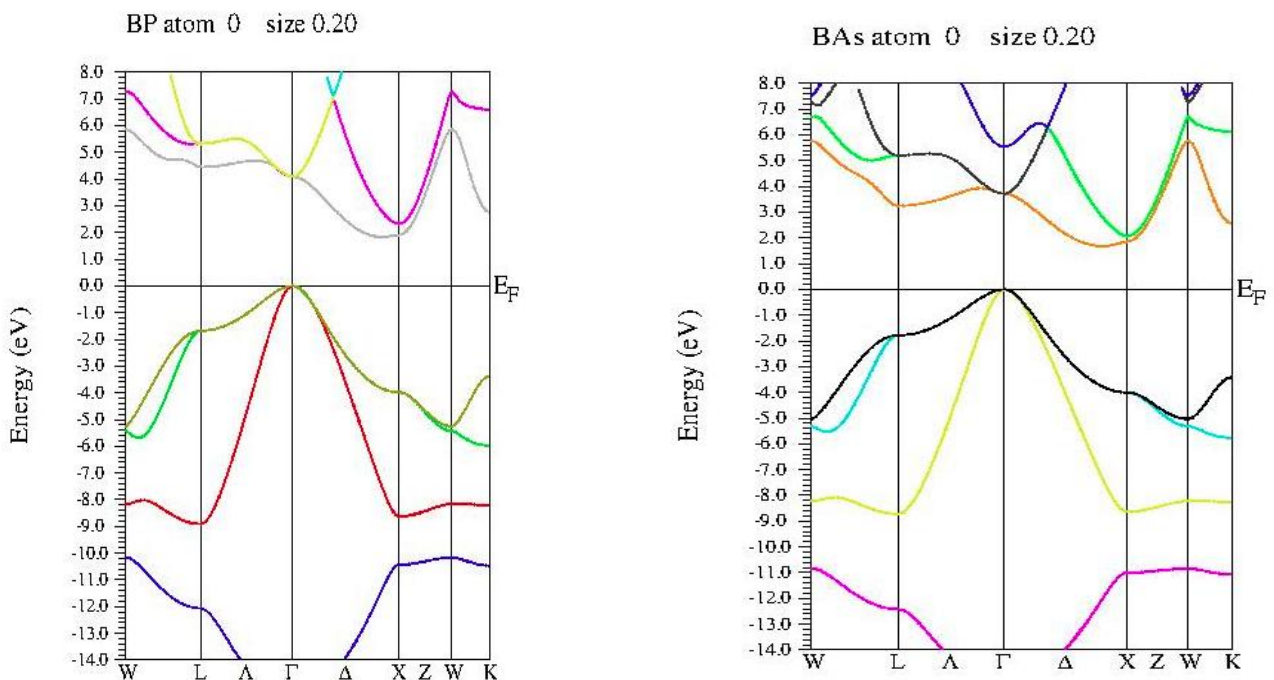


Figure III.3: Structure de bande des composés BP et BAs en utilisant l'approximation mBJ.

Les Figures montrent que :

Pour les deux composés BAs et BP, le maximum de la bande de valence est situé au point de symétrie Γ et le minimum de la bande de conduction produit a une ligne entre le point de symétrie Γ et X que nous appelons Δ_{min} . Par conséquent, les composés binaires BAs et BP possèdent un gap indirect suivant la direction ($\Gamma \rightarrow \Delta_{min}$).

Les résultats que nous avons obtenus par les deux approximations (**WC-GGA**) et (**mBJ**) sont rassemblés dans le *Tableau III-4*, et sont comparés avec les données expérimentales et les résultats d'autres travaux théoriques.

<i>E_g(eV)</i>					
Composé	Nos calculs		Exp	Autres calculs	
	(WC-GGA)	mBJ		(WC-GGA)	mBJ
BAs	1.090	1.713	1.46 ^a	1.185 ^c	1.713 ^c
BP	1.143	1.834	2.00 ^b	1.24 ^d	

^a Réf. [16], ^b Réf. [17], ^c Réf. [18] , ^d Réf. [19]

Tableau III-4 : Gaps énergétiques des composés BAs et BP calculés par les approximations mBJ et (WC-GGA) et comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Pour le compose BAs

- En comparant nos résultats avec des résultats théoriques, nous constatons que l'approximation WC-GGA donne une valeur inférieure de **(8.01% , 0.095eV)** par rapport de résultat théorique [18] et **(25.34 % , 0.37ev)** par rapport à résultat expérimental [16].
- Tandis que **mBJ** donne des valeurs de gap très proches de celle résultat expérimental [16], la différence entre eux est de **(14. 76 % , 0.253eV)**. par conter il donne et la même valeur de résultat théorique [18].

Pour le compose BP

- **WC-GGA** donne une valeur inférieure à la valeur de gap énergétique par **(42.85% , 0.857eV)** par rapport de résultat expérimental [17] et **(7.82 % , 0.097ev)** par rapport de résultat théorique [19].

- tandis que **mBJ** donne des valeurs de gap très proches de résultat expérimental [17]. La différence entre eux est de **(8.3% , 0.166 eV)**.

III-3-3. Densité d'états électroniques (DOS)

En physique du solide la densité d'états **DOS** : est une grandeur physique importante à cause des informations qu'elle peut nous fournir comme l'énergie de gap, le transport électronique, elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques qui se forment entre les différents éléments dans un matériau, le taux d'occupation de chaque état électronique et le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. Et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes. Qui est définie comme le nombre d'états d'énergie électronique par unité d'énergie à chaque niveau d'énergie qui sont disponibles pour être occupés par l'électron. Elle est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la Zone de Brillouin.

III-3-3 –a .Densité d'états des composés BAs et BP

Les calculs des densités d'état (**DOS**) totales de BX (X = As, P) et partielles des atomes B, As, P dans la phase zinc blende sont présentés dans les deux **Figure III-4** et **III-5** de -15 à 15 eV. Ils sont distribués principalement dans trois régions:

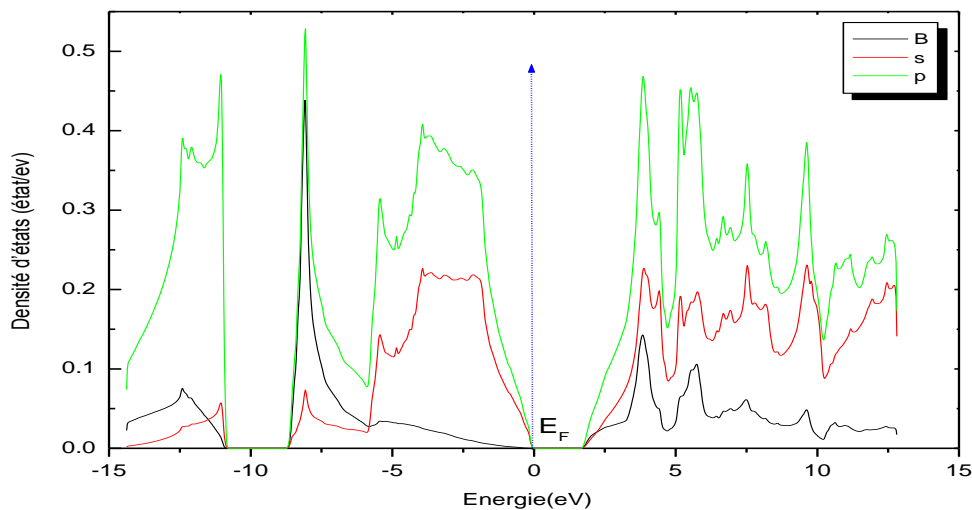
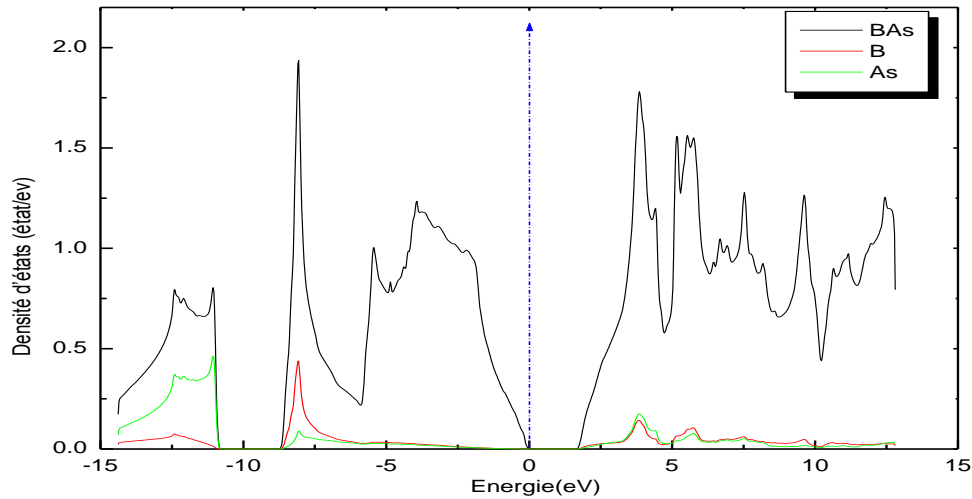
-Pour le semi-conducteur BAs : la bande de valence peut être divisée en deux régions :

- La première région comprise entre **-14.37 eV et -10.83 eV**, est due principalement à l'orbitale **s** de **l'arséniure (s-As)** avec une légère contribution des orbitales **s** et **p** du **bore (s-B)** et **(p-B)**.
- La deuxième région située entre **-8.7 eV et 0 eV**, est principalement dominée par les états **p** **l'arséniure** avec une faible contribution des états **s** et **p** du **bore**.
- La troisième région localisée dans la bande de conduction entre **1.7eV et 12.5 eV**, dans cette région il y a une contribution significative de l'état **s** et **p** de **B**.

-Pour le semi-conducteur BP : la bande de valence peut être aussi divisée en deux régions :

- La première région localisée dans la bande de valence est entre **-14.47eV et -10.20 eV**, elle est dominée par les états **s** de **B** et également par une contribution insignifiante de l'orbitale **s** du **phosphore**.

- La deuxième région située dans la bande de valence entre **-8.9 eV à 0 eV**, est dominée par les états de l'orbitale **s** du bore et **p** de **phosphore** ; et également par une faible contribution des états **p** de l'atome **B**.
- La troisième région localisée dans la bande de conduction entre **1.85 eV et 12.46 eV**, dans cette région, il y a une contribution significative de l'état **s** du bore et **p** de **phosphore**.



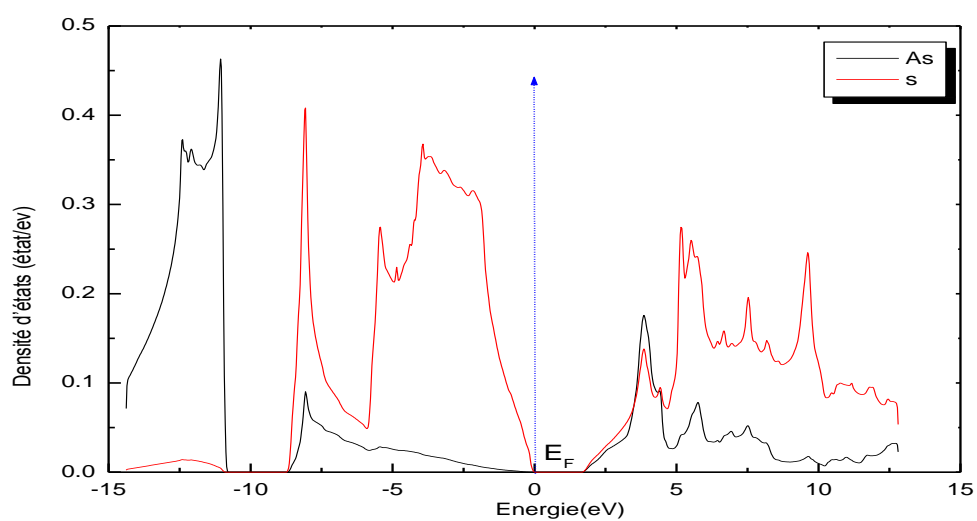
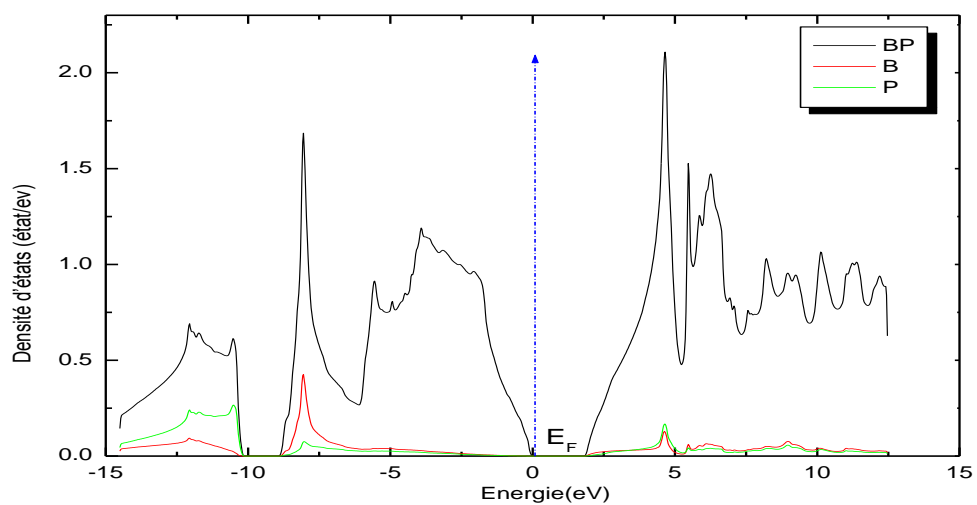


Figure III-4 : Densité d'états (DOS) totale et partielle des composés BAs en utilisant mBj



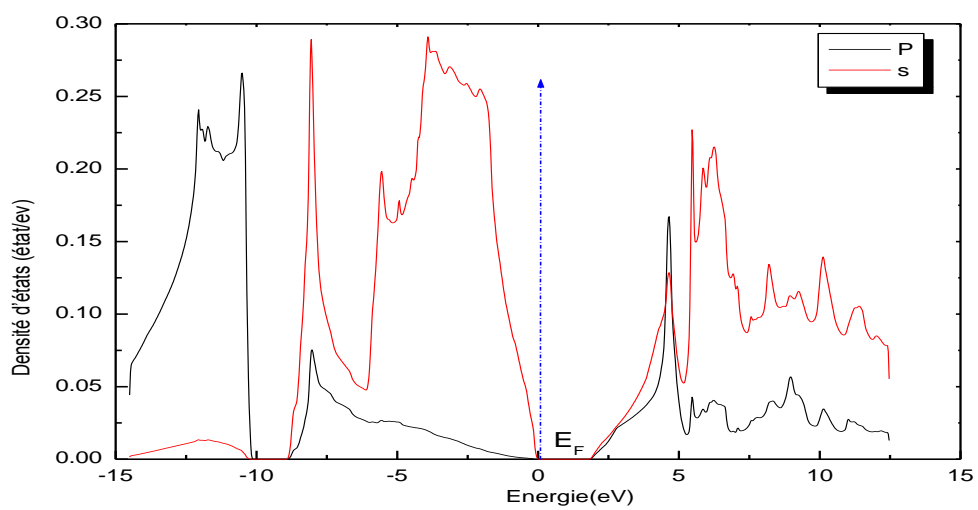
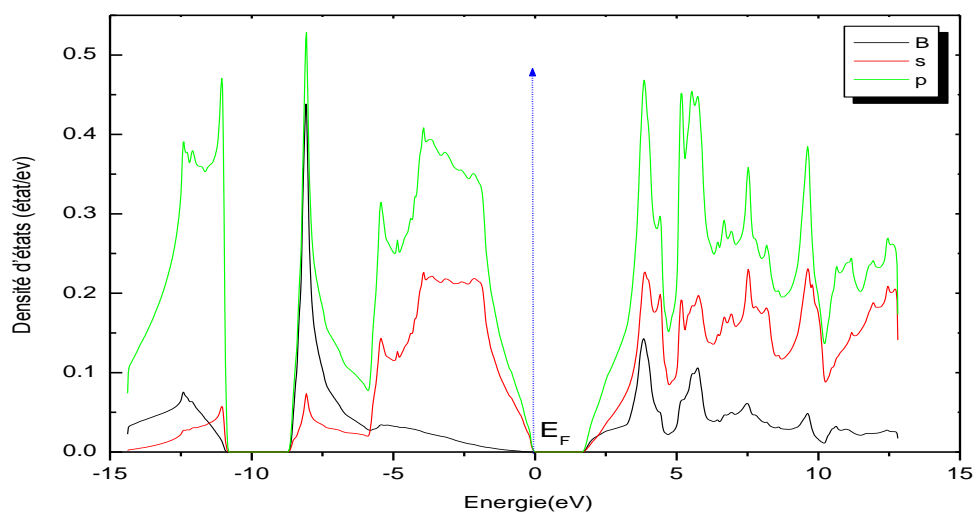


Figure III-5 : Densité d'états (DOS) totale et partielle des composés BAs en utilisant *mBj*.

III-3-4 .Propriétés élastiques

En étudiant les propriétés élastiques des solides, de nombreuses informations précieuses sont obtenues sur la stabilité structurelle, les propriétés de liaison et de type ainsi que la dureté et la résistance du matériau.

Les cristaux contenant des éléments de symétrie, ce qui est exactement le cas des composés étudiés, le nombre de constantes élastiques se réduit et devient trois, à savoir : C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Afin de vérifier la stabilité mécanique des composés étudiés, nous devons calculer chacune des trois constantes élastiques suivantes C_{11} , C_{12} et C_{44} qui sont soumises aux conditions de Born suivantes [20] :

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{44} > 0 \end{cases} \quad (\text{III-4})$$

Les résultats numériques obtenus, pour les constantes élastiques, sont illustrés dans le Tableau III-5 et comparés à d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

	$C_{11}(GPa)$	$C_{12}(GPa)$	$C_{44}(GPa)$
BP	347.705	80.875	201.114
	337 ^a	81 ^b	200 ^b
	359 ^b	100 ^f	202 ^d
BAs	264.409	77.985	253.728
	267.314 ^c	78 ^c	162 ^c
	292.5 ^d	67 ^e	177 ^d

^a Réf. [21], ^b Réf. [22], ^c Réf. [23] , ^d Réf. [24] ^e Réf. [25], ^f Réf. [26]

Tableau III-5: Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} comparés à d'autres valeurs théoriques.

III-3-4 -a. Module de compressibilités B

C'est une mesure de la résistance d'un matériau à la compression.

Le module de compressibilité B(Gpa) doit également [27]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III -5})$$

Où sa valeur est comprise entre : $C_{12} < B < C_{11}$

III-3-4 -b. Le module de cisaillement G

Le module de cisaillement est l'une des nombreuses quantités utilisées pour mesurer la rigidité des matériaux et apparaît dans une loi de Hooke généralisée.

Le module de cisaillement, également appelé module de rigidité, est dérivé de la torsion d'un échantillon cylindrique. Il décrit comment le matériau réagit à la contrainte de cisaillement. Son symbole est G :

$$\begin{cases} G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \\ G_R = 5C_{44}(C_{11} - C_{12})/4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12}) \\ G = (G_V + G_R)/2 \end{cases} \quad \text{(III -6)}$$

G_V est le module de cisaillement de Voigt et G_R est le module de cisaillement de Reuss.

III-3-4 -c .Facteur d'anisotropie A

La structure cristalline joue un rôle important dans la façon dont la lumière est déviée.

L'anisotropie est la propriété d'une grandeur physique d'être dépendante de la direction, elle est exprimée par un facteur dit facteur d'anisotropie défini par Zener [28].

L'anisotropie est une propriété importante de nombreux cristaux vis-à-vis de la lumière ;

Si, $A = 1$ le cristal est isotrope, si $A \neq 1$ le cristal est anisotrope.

Pour calculer la valeur la relation suivante est nécessaire :

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad \text{(III -7)}$$

III-3-4-d. Module de Young

Le module de Young ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est la constante qui repose sur la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope. Dans une autre définition Le module de Young est une mesure de la rigidité d'un matériau donné.

La relation de module de young s'écrit sous la forme de :

$$Y = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad \text{(III -8)}$$

III-3-4-e Le coefficient de Poisson σ

Selon la règle de Frantsevich [29], le coefficient de Poisson (σ) permet de vérifier la nature du comportement ductile ou fragile d'un matériau [30].

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(2B + G)} \quad (\text{III -9})$$

Le matériau est fragile si $\sigma < 0,26$ et il est ductile si $\sigma > 0,26$.

Et en utilisant ces constantes C_{11} , C_{12} , C_{44} , nous pouvons trouver :

	Le module de compressibilité B(GPa)	Le module de cisaillement G	Le module de young Y	L'anisotropie A	le rapport B/G
BP	169.818	170.607	383.421	1.507	0.995
Théorique	152 GPa	171.567 ^a 173 ^b	390.6 ^b	1.414 ^c	
BA _s	140.126	169.88062	362.963	2.722	0.824
Théorique		134.437 ^a	262.3 ^c	1.445 ^c	0.96 ^d

^a Réf. [24], ^b Réf. [31], ^c Réf. [32], ^d Réf. [33]

Tableau III-6 : Module de compressibilité B (GPa), de cisaillement G (GPa) et de Young Y (GPa), Facteur d'anisotropie (A) des composés binaires BA_s et BP.

En analysant les résultats des **tableaux III-6** et **III-3** en les comparant aux résultats théoriques, nous concluons que :

- La valeur du module de compressibilité (B) du BP est supérieure à celle du BA_s, donc le composé BP est le moins compressible ;
- Nous remarquons que les constantes élastiques vérifient les conditions de stabilité mécanique, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$ ce qui est indiqué que les deux composés BA_s et BP sont stable mécaniquement.
- Les valeurs du facteur A pour les composants BA_s et BP sont différentes de 1 ($A_{BA_s}=2.722$ et $A_{BP}=1.507$), cela indique que ces composants sont anisotropes.
- Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G Pour le deux composé BA_s et BP est en général inférieur à la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/fragile (fragile $< 1.75 <$ ductile) ce qui nous permet de classifier le composé comme matériau fragile selon le critère de Push [34].

- les valeurs du coefficient de Poisson $\sigma_{\text{BAS}} = 0.09$ et $\sigma_{\text{BP}} = 0.16$ est inférieur de 0,26 et donc les deux composés sont fragiles.

III-3-5. Propriétés optique

Les propriétés optiques des semi-conducteurs résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction due à l'interaction photons-électrons. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les Paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les Propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition. [35]

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

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \boldsymbol{\varepsilon}_1(\omega) + i\boldsymbol{\varepsilon}_2(\omega) \quad (\text{III-10})$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ représente la partie réelle et $\varepsilon_2(\omega)$ représente la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

La partie réelle de la fonction diélectrique peuvent être obtenues à partir des relations de *Kramers-Kronig* [36.37]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 \pm \frac{1}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III-11})$$

Où ω est la fréquence lègère et P la valeur principale de l'intégrale de Cauchy

La partie imaginaire de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence peut être calculée directement à partir du calcul de la structure électronique à travers la densité des états joints et des éléments du moment de la matrice entre les états propres occupés et inoccupés, avec la méthode FP-LAPW, la partie imaginaire de la fonction diélectrique est donné par la relation suivante [35]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int \langle i | \mathbf{M} | j \rangle^2 f_i (1 - f_j) \times \delta(E_f - E_i - \omega) d^3 \mathbf{k} \quad (\text{III-12})$$

Ici $\langle i | \mathbf{M} | j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initiaux et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état, et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état.

Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1 - f_j) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction.

La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

Il est bien connu que la partie imaginaire de la fonction diélectrique décrit le comportement d'absorption, tandis que la partie réelle est liée à la polarisation du milieu.

La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet le calcul des constantes optiques comme l'indice de réfraction réel $n(\omega)$ et le coefficient d'atténuation $k(\omega)$ (d'extinction) sont définies par les deux relations suivantes [38.39]:

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-13})$$

$$k(\omega) = \left\{ -\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III -14})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est lié au coefficient d'extinction $k(\omega)$ à travers l'équation suivant :

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III -15})$$

$\alpha(\omega)$ est relié à ε_2 par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{cn} \quad (\text{III -16})$$

Où c , λ est la vitesse de la lumière dans le vide et la longueur d'onde respectivement.

L'énergie perdue d'un électron rapide traversant un matériau est définie par l'équation suivante:

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]} \quad (\text{III -17})$$

A basse fréquence ($\omega=0$) et à partir de la relation (III-14), nous obtenons la relation suivante :

$$n(0) = \frac{1}{\varepsilon^2(0)} \quad (\text{III-18})$$

Dans les calculs des propriétés optiques des composés binaires BAs et BP par l'approximation (WC-GGA), nous avons utilisé le paramètre de maille d'équilibre et un

nombre de 300 et 3000 de points k dans la zone de Brillouin pour nos composés binaires (3 fois la valeur de k points dans les calculs des propriétés structurales car ces calculs exigent une grande précision).

III-3-5-1. Résultats et discussions :

III-3-5-1- a. Parties imaginaire de la fonction diélectrique :

La Figure III.6 illustre la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires BAs et BP.

La courbe de $\epsilon_2(\omega)$ indique que les premiers points critiques de la fonction diélectrique (seuil d'absorption) se produit à **3.23 eV et 3.26 eV** pour **BAs** et **BP** respectivement. L'origine de ces points est due à la transition optique entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, alors les valeurs des points critiques correspondent la transition (gap optiques indirects) (Γ_v-X_c) pour BAs, BP.

Le pic principal qui reflète le maximum d'absorption, est situé à 6.08eV et 6.48 eV pour BAs et BP respectivement.

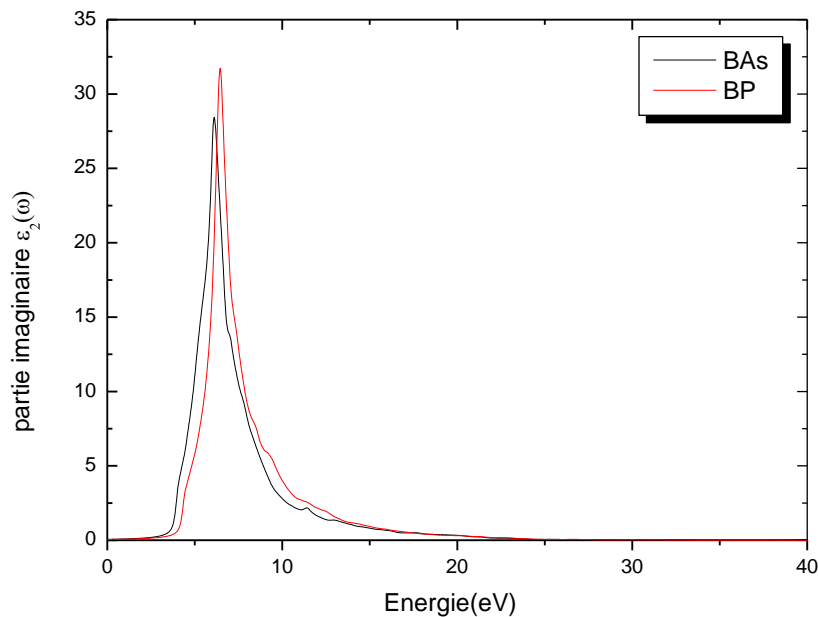


Figure III.6 : Variation de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires BAs et BP.

III.3.5.1. a. Parties réelle de la fonction diélectrique :

La Figure III.7 illustre la variation de $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés binaires BAs et BP.

Les spectres ont presque la même allure, avec de petites différences. La Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ s'annule aux valeurs énergétiques **6.54 eV et 6.23 eV** pour les deux composés BP et BAs respectivement (Le passage à zéro, c'est -à-dire où ϵ signifie l'inexistence de la diffusion). A ces valeurs énergétiques, la dispersion est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

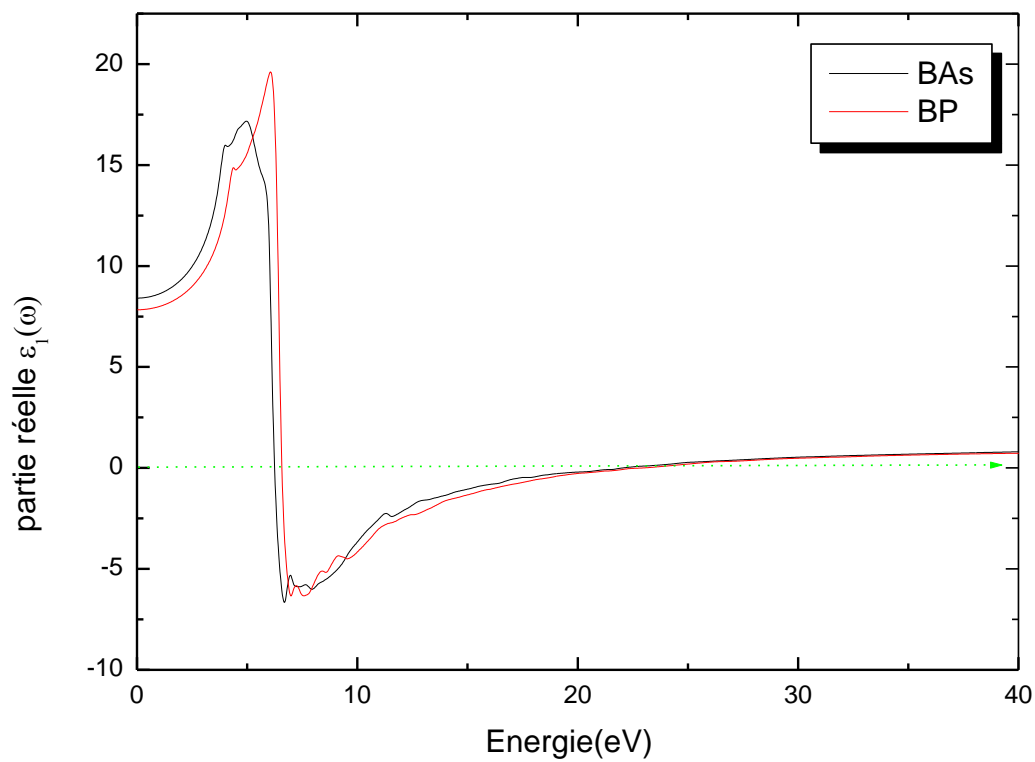


Figure III.7 : Variation de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires BP et BAs.

III-3-5-1-a L'indice de réfraction

Les courbes de dispersion de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie sont affichées sur la Figure III.8. L'évolution de ces spectres montre que les valeurs de l'indice de réfraction des composés BP et BAs atteignent des valeurs maximales aux énergies **6.21eV** et **5.94eV** respectivement.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ et d'autre part les valeurs statiques de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ de nos composés sont illustrées dans le tableau III.7. La comparaison avec les données théoriques disponibles dans la littérature a été également faite. On remarque que les valeurs calculées de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques. Malheureusement il n'existe aucun résultat expérimental dans la littérature.

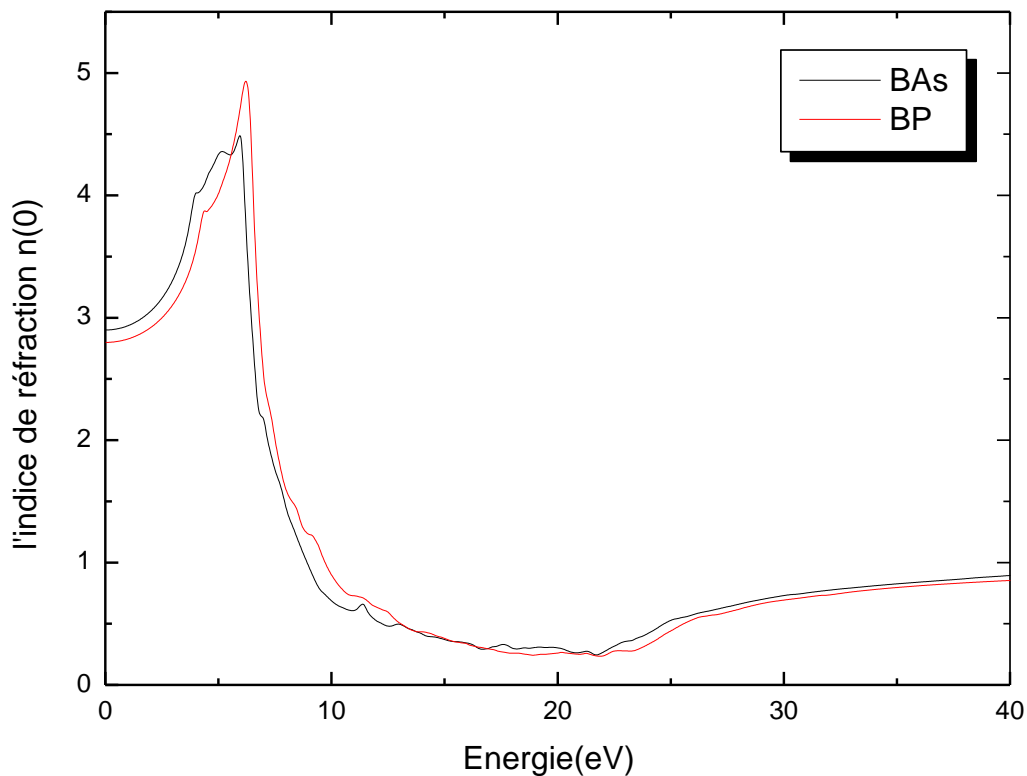


Figure III.8 : Variation de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de l'énergie pour les composés binaires BP et BAs

Composé	$\epsilon_1(0)$			$n(0)$		
	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs
BP	7.78	-	11.0 ^a , 10.55 ^b	2.79	-	3.1 ^a , 3.25 ^c
BA s	8.41	-	11.19 ^b	2.90	-	3.35 ^c

^a Ref [40] , ^bRef [41] , ^c Ref [42]

Tableau III.7. La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés binaires BP et BAs.

III-3 -5-1-b. Le spectre de réflectivité :

L'évolution de la réflectivité des composés étudiés est représentée sur la **Figure III.9**. D'après les spectres on remarque que la réflectivité n'est appréciable que dans un très faible domaine de l'ultra-violet. En effet, la valeur de la réflectivité dans l'intervalle d'énergie [0-70] eV est suffisante pour une bonne exploration.

Les courbes indiquent un point maximum de **60.24%** à **6.87 eV** pour **BP** et **62.05%** à **9.37 eV**.

pour **BA**s. Ces résultats montrent que nos composés binaires sont un bon choix pour une utilisation dans le domaine de l'ultra-violet.

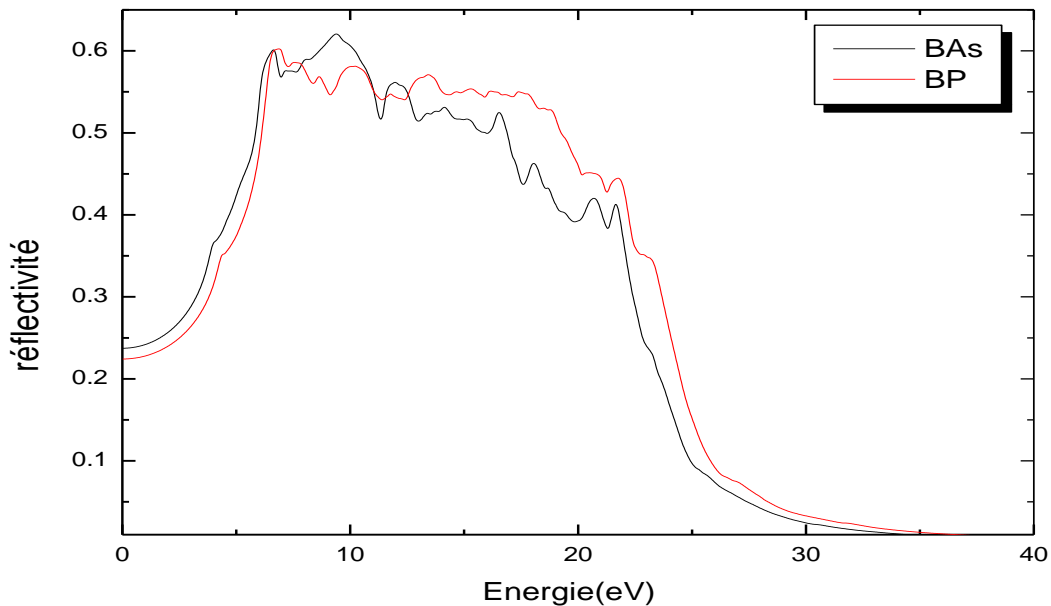


Figure III.9: Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés binaires BA et BP.

III-3-5-1-c Absorption

Pour que l'électron passe d'un niveau inférieur à un niveau supérieur, il doit absorber une énergie de photon égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux.

Dans le cas des semi-conducteurs, l'électron absorbe une énergie de photon égale à la différence d'énergie entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction.

La **Figure III.10** représente la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour nos binaires **BP**, **BA**s dans l'intervalle [0-70] eV.

On remarque que les seuils d'absorption fondamentaux commencent à environ **3.6 eV** et **3.4 eV** pour **BP** et **BA**s respectivement.

Les courbes présentent un maximum aux énergies **6.73 eV** pour **BP**, et **6.62 eV** pour **BA**s.

On remarque nettement dans ces spectres, la présence des pics secondaires autour du pic principal, ces pics sont associés aux d'autres transitions électroniques.

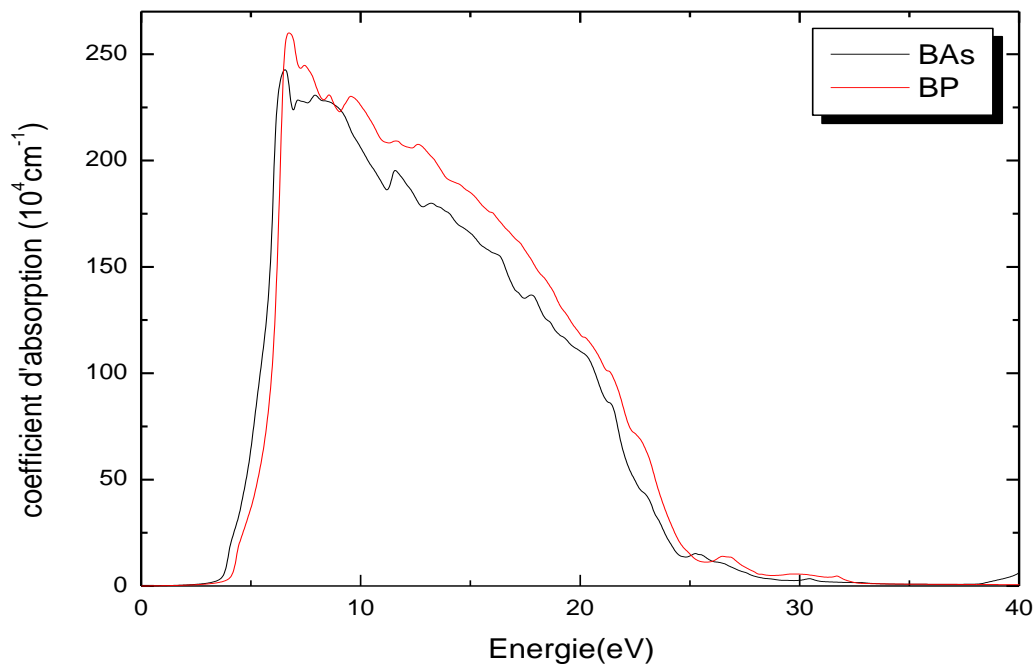


Figure III.10 : La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés binaires **BA**s et **BP**.

III-3-5-1-d. La fonction de perte d'énergie des électrons :

La **Figure III.11** présente le spectre de la fonction de perte d'énergie d'électrons de nos composés binaires en fonction de l'énergie.

Nous trouvons qu'il existe un maximum important de la fonction de perte d'énergie à **22.13 eV** et **23.44 eV** pour les **BAs** et **BP**. En effet, ces pics se produisent autour des énergies pour lesquelles la partie imaginaire de la fonction diélectrique atteint son minimum et la partie réelle s'annule.

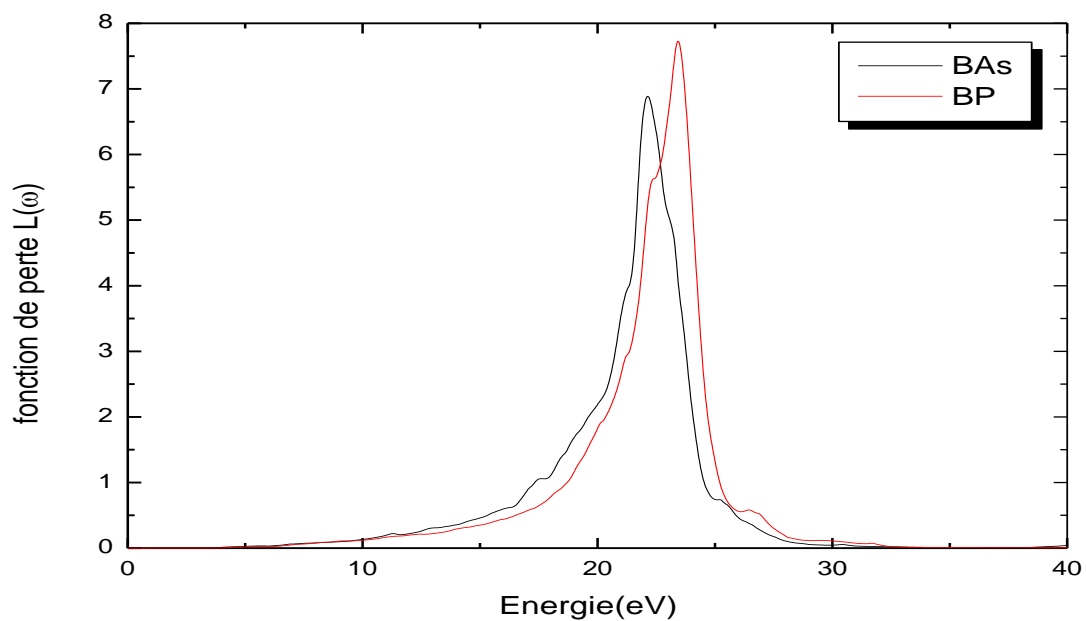


Figure III.11: *Variation de la fonction de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés binaires BP et BAs.*

Référence bibliographiques

- [1] D. SINGH, PLANES WAVES, PSEUDOPOTENTIALS AND THE LAPW, METHOD, KLUWER ACADEMIC (1994).
- [2] J.F. NYE, PROPRIETES PHYSIQUES DES CRISTAUX, DUNOD, PARIS, 1961.
- [3] C. KITTEL, PHYSIQUE DE L'ETAT SOLIDE, 7E EDITION. DUNOD, PARIS, 1998
- [4] R.P. FEYNMAN, R.B. LEIGHTON, M. SANDS, THE FEYNMAN LECTURES ON PHYSICS, OXNARD PUBLIC LIBRARY, CALIFORNIA, 1964.
- [5] BLAHA, K. SCHWARZ, G. K. H. MADSEN, D.KVASNICKA AND J. LUITZ, WIEN2K: PROGRAMME A ONDES PLANES EN PLUS DES ORBITALES LOCALES POUR LECALCUL DES PROPRIETES DES CRISTAUX, UNIVERSITE DETECHNOLOGIE DE VIENNE, AUSTRIA, (2008).
- [6] F. TRAN ET P. BLAHA, PHYSREV.LETT 102, 226401, (2009).
- [7] D. BECKE , E.R. JOHNSON. J. CHEM. PHYS; 124; 221101-221104 (2006).
- [8] F. D. MURNAGHAN, PROC .NATL .ACAD.SCI.USA 30,5390 (1944).
- [9] H. MERADJI, S. DRABLIA, S. GHEMID, H. BELKHIR, B. BOUHAFS, A. TADJER, PHYS. STATUS SOLIDI B 241 (2004) 2881–2885.
- [10] O. MADELUNG, M. SCHULZ, H. WEISS, LANDOLT–BORNSTEIN: NUMERICAL DATA AND FUNCTIONAL RELATIONSHIPS IN SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2ND ED., SPRINGER, NEW YORK, 1996.
- [11] M. USTUNDAG ET AL. / COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE 81 (2014) 471–477
- [12] H. XIA, A.L. RUOFF, J. APPL. PHYS. 74 (1993) 1660–1663.
- [13] P. MORI-SANCHEZ, A.M. PERDAS, V. LUANA, PHYS. REV. B 63 (2001) 125103–125104.
- [14] D. TOUAT, M. FERHAT, A. ZAOU, J. PHYS. CONDENS. MAT. 18 (2006) 3647–3654.
- [15] A. ZAOU, F. EL HAJ HASSAN, J. PHYS. CONDENS. MAT. 13 (2001) 253–262.
- [16] S. Wang, S. F. Swingle, H. Ye, F-R. F. Fan, A. H. Cowley and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 134, 11056 (2012).
- [17] B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll, Phys. Rev. B 54 (1996) 2556.
- [18] K. Boubendira, H.Meradji, S.Ghemid, F.E.H. Hassan, Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 2063-2069.
- [19] Rashid Ahmed, E. A. fazal-e-Aleem, S. Javed Hashemifar, Hadi Akbarzadeh, Physica B. 403, 1876 (2008).
- [20] M. GRIMSDITCH, E.S. ZOUBOULISA, A. POLIAN, J. APPL. PHYS. 76, 832. 1994.

- [21] H. MERADJI, S. DRABLIA, S. GHEMID, H. BELKHIR, B. BOUHAFS, A. TADJER, *PHYS. STATUS SOLIDI B* 241 (2004) 2881–2885.
- [22] A. INABA, A. YOSHIASA, *JPN. J. APPL. PHYS.* 36 (1997) 5644–5645.
- [23] M. USTUNDAG ET AL. / *COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE* 81 (2014) 471–477
- [24] M. FATMI, B. GHEBOULI, M.A. GHEBOULIAND, Z. K. HIEBA, *PHYS. SCR.* 83 (2011) 065702.
- [25] N. CHIMOT, J. EVEN, H. FOLLIOT, S. LOUALICHE, *PHYSICA B* 364 (2005) 263–272.
- [26] W. WETTLING, J. WINDSCHEIF, *SOLID STATE COMMUN.* 50 (1984) 33–34.
- [27] MAYER, B., ANTON, H., BOTT, E., METHFESSEL, M., STICHT, J., HARRIS, J., & SCHMIDT, P. C. (2003). AB-INITIO CALCULATION OF THE ELASTIC CONSTANTS AND THERMAL EXPANSION COEFFICIENTS OF LAVES PHASES. *INTERMETALLICS*, 11(1), 23-32.
- [28] HILL, R. (1952). THE ELASTIC BEHAVIOUR OF A CRYSTALLINE AGGREGATE. *PROCEEDINGS OF THE PHYSICAL SOCIETY. SECTION A*, 65(5), 349.
- [29] I.N. FRANTSEVICH, F.F. VORONOV, S.A. BOKUTA, *ELASTIC CONSTANTS AND ELASTIC MODULI OF METALS AND INSULATORS HANDBOOK*, EDITED BY I.N. FRANTSEVICH (NAUKOVA DUMKA, KIEV, 1982) p. 60.
- [30] DAR, S. A., ALI, M. A., & SRIVASTAVA, V. (2020). INVESTIGATION ON BISMUTH-BASED OXIDE PEROVSKITES MBIO₃ (M= Rb, Cs, Tl) FOR STRUCTURAL, ELECTRONIC, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES. *THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL B*, 93(6), 1-11.
- [31] R. HILL, *PROC. PHYS. SOC. A* 65 (1952) 349–354
- [32] S.Q. WANG, H.Q. YE, *PHYS. STATUS SOLIDI B* 240 (2003) 45–54.
- [33] *BULL. MASTER. SCI.* (2019) 42:112
- [34] S. PUGH, "XCII. RELATIONS BETWEEN THE ELASTIC MODULI AND THE PLASTIC PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE PURE METALS," *THE LONDON, EDINBURGH, AND DUBLIN PHILOSOPHICAL*
- [35] F. Bassani, G. Pastroi, Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [36] BERRAH S, BOUKORTT A AND ABID H 2009 *PHYSICA E* **41** 701.
- [37] FOX M 2001 *OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS* (NEW YORK: OXFORD UNIVERSITY PRESS) P 6.
- [38] H. R. RIEDL, J. R. DIXON, ET R. B. SHOOLAR, *PHYS. REV.* 1 31 , 2082. 1963.
- [39] W.Y. CHING, F. GAN AND M.Z. HUANG, *PHYS. REV. B* 52, 1596 (1995).
- [40] E. Schrotten, A. Goossens, J. Schoonman, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 1660.

- [41] Landolt-Börnstein, New series, Group III, vol 17a edited by O. Madelung (Springer-Verlag, Berlin 1982).
- [42] A. Zaoui, S. Kacimi, A. Yakoubi, B. Abbar and B. Bouhafs, *Physica B* 367 (2005) 195.

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons tenté de comprendre les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastique des composés binaires BAs et BP, par la méthode ab-initio des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Dans un premier temps, nous avons porté notre attention sur l'étude des propriétés structurales en déterminant le paramètre de maille ainsi que le module de compressibilité qui est lié à la rigidité du matériau. Les résultats obtenus pour nos composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement et expérimentalement.

Dans un second temps, Les calculs des structures de bandes et des densités d'états électroniques montrent que les deux composés **BAs**, **BP** sont des semi conducteurs à gap indirect ($\Gamma \rightarrow \Delta_{\min}$). Nous avons aussi étudié les densités d'états totales et partielles (DOS) de chaque composé binaire. En plus de l'approximation (WC-GGA), l'approche mBJ a été utilisée pour obtenir une meilleure précision dans le calcul des gaps afin d'obtenir des valeurs qui puissent concorder avec les résultats expérimentaux et théoriques. Donc l'utilisation de la méthode mBJ a apporté une nette amélioration du gap comparativement à la (WC-GGA).

L'analyse des coefficients élastiques et les critères de stabilité mécanique montrent que les deux composés BAs et BP sont des matériaux fragiles et stables mécaniquement.

Dans un dernier temps, les parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique sont calculés, nous avons également déterminé d'autres grandeurs optiques telles que la réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption...

Finalement, on peut dire que les résultats obtenus sur les propriétés physiques de ces matériaux sont très nombreux et leur exploitation n'est pas encore terminée. Ils sont prédictifs et servent de bonnes références pour de futurs travaux.