

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشادلي بن جديد- الطارف

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Thème

*Étude ab-initio des différentes propriétés structurales électroniques
Et optiques des composés Binaires GaBi et GaP.*

Présenté par :

M^{lle} BOUZANA Nouha

Dirigé par:

Dr. TOUAM Selma

Jury de soutenance:

Dr.REDOUANI Locif	Président	MCA	Université -El Tarf
Dr. TOUAM Selma	Rapporteur	MCA	Université -El Tarf
Dr.FOUGHALI Taoufik	Examineur	MCA	Université -El Tarf

Année Universitaire : 2020/2021

REMERCIEMENT



Je tiens à remercier tout premièrement Dieu le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il M'a donné durant toutes ces années.

*J'adresse mes vifs remerciements à ma directrice de mémoire Mademoiselle **TOUAM Selma**, Maître de conférences A à l'université d'El Tarf.*

Pour avoir d'abord proposée ce thème, pour le suivi continué tout le long de la Réalisation de ce mémoire et qui n'a pas cessée de me donner ses conseils.

J'ai eu l'honneur d'être parmi vos étudiants et de bénéficier de votre riche enseignement. Vos qualités pédagogiques et humaines sont pour moi un modèle. Votre gentillesse, et votre disponibilité permanente ont toujours suscité mon admiration.

*Je tiens à remercier Monsieur **REDOUANI Locif** Maître de conférences A à l'université d'El Taref, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce travail.*

*J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur **FOUGHALI Taoufik**, Maître de conférences A à l'université d'El Taref, d'avoir accepté d'examiner ce modeste apporté.*

Je dois un remerciement à tous les enseignants de la faculté pour leurs qualités scientifiques et pédagogiques.

Je tiens à remercier chaleureusement, tous mes proches et tous ceux qui, de près ou de Loin, m'ont apporté leurs sollicitudes pour accomplir ce Travail.

NOUHA





DEDICACE

A Ma très chère mère et mon père qui sont sacrifiés tout au long

A Mes sœurs et mon cher frère

A toute ma famille

*A Mes amies et spécialement mon amie la plus chère **Amira***

*A Ma directrice de mémoire mademoiselle **TOUAM Selma***

A Tous ce qui m'aiment

A Tous ce que j'aime

Je dédie ce travail

NOUHA

Résumé

Notre travail est basé sur une étude théorique ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques pour les composés binaires GaBi et GaP qui se cristallisent dans la structure la plus stable (zinc blende).

Pour atteindre cette objective, nous avons utilisé le code de calcul Wien2K, avec la méthode des ondes planes augmentées et linéarisée (FP – LAPW) dans le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par les différentes approximations de Wu – Cohen (WC – GGA) en plus l'approche du potentiel modifié de Beck– Johnson (mBJ) a été aussi utilisée.

Pour calculer les propriétés structurales, nous avons pris comme terme de potentiel d'échange et de corrélation l'approximation WC-GGA.

pour calculer les propriétés électroniques de nos composés binaires, en plus de l'approximation WC-GGA l'approximation du potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ) est également utilisés.

Les simulations effectuées dans ce travail montre que le paramètre de maille, le module de compressibilité, le gap d'énergie l'indice de réfraction sont proches aux données expérimentales.

Mots clés: *DFT, GGA, mBJ, FP-LAPW, Wien2K.*

Abstract

Our work is based on an ab-initio theoretical study of structural, electronics and optics properties for GaBi and GaP binary compounds which crystallize in the most stable structure (zinc blende).

To achieve this objective, we used the compute code Wien2K, with the augmented and linearized plane wave method (FP - LAPW) in the formalization of the functional theory of density (DFT). The exchange and correlation potential is treated by the different Wu - Cohen approximations (WC-GGA) in addition the Beck - Johnson modified potential approach (mBJ) was also used.

To calculate the structural properties, we have taken the WC-GGA approximation as the exchange and correlation potential term.

To calculate the electronic properties of our binary compounds, in addition to the WC-GGA approximation the Becke and Johnson modified potential approximation (mBJ) is also used. The simulations carried out in this work show that the lattice parameter, the compressibility modulus, the energy gap and the refractive index, are close to the experimental data.

Key words: *DFT, GGA, mBJ, FP-LAPW, Wien2K.*

ملخص

يعتمد عملنا على دراسة نظرية Ab-initio للخصائص الهيكلية، الإلكترونية والبصرية للمركبات الثنائية GaP و GaBi التي تتبلور في الهيكل الأكثر استقرارًا (مزيج الزنك). لتحقيق هذا الهدف، استخدمنا الكود الحسابي Wien2K، مع طريقة الموجة المستوية المعززة والخطية (FP - LAPW) في صياغة النظرية الوظيفية للكثافة (DFT). يتم التعامل مع إمكانات التبادل والارتباط من خلال تقديرات Wu – Cohen المختلفة (WC - GGA) بالإضافة إلى استخدام مقارنة Beck– Johnson المعدلة (mBJ).

لحساب الخصائص الهيكلية، أخذنا تقريب WC-GGA كمصطلح محتمل للتبادل والارتباط. لحساب الخصائص الإلكترونية لمركباتنا الثنائية، بالإضافة إلى تقريب WC-GGA، يتم أيضًا استخدام تقريب الجهد المعدل من Becke وJohnson (mBJ).

أظهرت عمليات المحاكاة التي أجريت في هذا العمل أن معامل الشبكية ومعامل الانضغاط وفجوة الطاقة ومعامل الانكسار قريبة من البيانات التجريبية.

الكلمات المفتاحية: *DFT, GGA, mBJ, FP-LAPW, Wien2K*

Table des matières

Table des matières

Remerciement	I
Dédicace	II
Résumé	III
Abstract	IV
ملخص	V
Table des matières	VI
Liste des figures et des tableaux	X
Liste d'abréviations	XII
INTRODUCTION GENERALE	02
CHAPITRE I : PRESENTATION ET ORIGINALITES DES MATERIAUX ETUDIES	
I.1 Introduction	05
I.2. Caractéristiques des Ga ; Bi, P	05
I.2.1. Généralités et Informations de base	06
I.2.2. Structure cristallographique	07
I.2.3. Configuration électronique des composés	09
I.3. Alliage	10
I.3.1. Définition d'un alliage	10
I.3.2. Généralités sur nôtres alliages étudiés	10
I.4. Semi-conducteur III-V	11
I.4.1. Définition	11
I.4.2. Les différents types des semi-conducteurs	12
I.4.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques	12
I.4.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques	12
I.4.3. Classification des composés semi-conducteurs	14

I.4.4. Gap direct et gap indirect	14
I.4.5. Les avantages des semi-conducteurs III-V	15
I.4.6. Les applications des semi-conducteurs III-V	16
I.5. Première zone de Brillouin	17
I.5.1. La zone de Brillouin	17
I.5.2. La première zone de Brillouin	17
I.5.3 Les points de hautes symétries	18
I.5.4. Les lignes de hautes symétries	18
CHAPITRE II: NOTIONS THEORIQUES ET METHODES DE CALCUL	
II.1. Introduction	20
II.2 Equation de Schrödinger	20
II.3. Approximations fondamentales	21
II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer	21
II.3.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock	22
II.3.3. Approximation de Thomas-Fermi	23
II.3.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	24
II.3.4.1. Positionnement du problème	24
II.3.4.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	24
II.3.4.3. Approche de Kohn et Sham	25
II.3.4.4. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	27
a- Approximation de la densité locale(LDA)	28
b- Approximation du gradient généralisé GGA	28
II.3.4.5. Résolution des équations de Kohn et Sham	29
II.4. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	30
II.5. Le code Wien2K	31
II.5.1. Algorithme du Wien2K	31
II.5.2. Le calcul SCF	32
II.5.3 Calcul des propriétés	33

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction	36
III.2. Détails de calcul	36
III.3. Résultats et discussions	37
III.3.1. Propriétés structurales	37
III.3.2. Propriétés électroniques	40
III.3.2.a. Structure de bande et gap énergétique	40
III.3.2.b. Densité d'états	43
III.3.3. Propriétés optiques	45
Références	54
Conclusion générale	59

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
Figure I.1	Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.	08
Figure I.2	Structure cristalline Zinc-blende de GaP et GaBi.	08
Figure I.3	Semi-conducteur de type N.	13
Figure I.4	Semi-conducteur de type P.	13
Figure I.5	Transitions optiques directes et indirectes.	15
Figure I.6	Propriétés optiques des semi-conducteurs et leurs applications	16
Figure I.7	Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées.	18
<i>Chapitre II</i>		
Figure II.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	27
Figure II.2	Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».	30
Figure II.3	Structure du programme Wien2K.	34
<i>Chapitre III</i>		
Figure III.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé binaire GaBi dans les structures zinc blende et NaCl calculé par (WC-GGA).	38
Figure III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé binaire GaP dans les structures zinc blende et NaCl calculé par (WC-GGA).	38
Figure III.3	Structure de bande des composés GaBi et GaP en utilisant l'approximation mBJ.	41
Figure III.4	Densité d'états (DOS) totale et partielle des composés GaBi et GaP en utilisant l'mBJ.	44
Figure III.5	Variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction d'énergies des composés binaires GaBi et GaP	48

Figure III.6	Variation de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction d'énergie des composés binaires <i>GaBi</i> et <i>GaP</i> .	48
Figure III.7	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés binaires <i>GaBi</i> , <i>GaP</i> .	49
Figure III.8	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés binaires <i>GaBi</i> et <i>GaP</i> .	50
Figure III.9	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés binaires <i>GaBi</i> et <i>GaP</i> .	51
Figure.III.10	Variation du coefficient d'énergie perdue en fonction de l'énergie pour les composés binaires <i>GaBi</i> et <i>GaP</i> .	52

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
Tableau I.1	Caractéristiques des Ga; Bi ; P.	06
Tableau I.2	Paramètre de maille cubique.	09
Tableau I.3	Portions choisis du tableau périodique de Mendeleïev.	09
Tableau I.4	Nombre atomique et configuration électronique des éléments étudiés.	09
<i>Chapitre III</i>		
Tableau III.1	Le paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) calculés dans les structures zinc blende et NaCl pour les composés binaires <i>GaBi</i> et <i>GaP</i> comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.	39
Tableau III.2	Gaps énergétiques de <i>GaBi</i> et <i>GaP</i> calculés par les approximations <i>mBJ</i> et (<i>WC-GGA</i>) et comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	42
Tableau III .3	Fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés binaires <i>GaBi</i> et <i>GaP</i> .	50

Abréviations

Symbole	Abréviations
Ga	Gallium
Bi	Bismuth
P	Phosphore
GaBi	Bismuth – gallium
GaP	Le phosphure de gallium
NaCl	Chlorure de sodium
ZB	Structure Zinc-blende
Cfc	Cubique à face centré
E_f	Energie de fermi
E_v	Energie de valence
E_c	Energie de conduction
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
°C	Degré Celsius
cm^3	Centimètre cube
Pa	Pascal
eV	Électron-volt
Å	Angstrom
GHz	Giga- Hertz
Gpa	Giga-Pascal
PDOS	Densité d'états partielle
TDOS	Densité d'états totale
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité.
LDA	Approximation de la densité locale
GGA	Approximation du Gradient Généralisé
FP LAPW	Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées
WC-GGA	Approximation du Gradient Généralisé paramétrée par <i>Wu et Cohen</i>

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Une manière commune de classer un matériel est par ses propriétés électriques. Selon le niveau de la résistivité d'un élément, elle peut être classée par catégorie comme isolateur, conducteur, ou semi-conducteur [1].

Intermédiaires entre isolants et conducteurs, les semi-conducteurs ont des propriétés mises à profit dans les composants électroniques.

L'étude des matériaux semi-conducteurs, tant sur le plan théorique que sur le plan pratique est incontestablement une branche majeure de la physique de l'état solide. Depuis de nombreuses années les propriétés physiques des matériaux élémentaires, Si, Ge par exemple, ont été étudiées et cela a permis une meilleure compréhension de la nature même de ces matériaux [2]. Par la suite, de nombreux composés (GaAs à titre d'exemple) et tous les composés binaires III-V et II-VI ont été étudiés en s'appuyant sur les connaissances acquises à partir des éléments simples. On a pu ainsi déduire les schémas des bandes des composés III-V des résultats obtenus avec Ge et Si [3].

Les semi-conducteurs binaires de la famille III-V qui font apparaître des éléments des colonnes III et V du tableau périodique, sont récemment intensivement étudiés et ils sont devenus le sujet de plusieurs recherches expérimentales et théoriques, soit à des conditions ambiantes ou à haute pression, en raison qu'ils sont largement utilisés pour la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectroniques [4]. Les cristaux III-V ont un caractère moins ionique que ceux de type I-VII et II-VI. Ils adoptent presque toute la structure de la blende caractéristique des cristaux covalents. La plupart se comportent comme des semi-conducteurs plutôt comme des isolants ; autrement dit, leurs bandes interdites sont relativement petites. Les composés III-V sont donc de bons exemples de substances qui sont partiellement ioniques et partiellement covalentes [5].

De nos jours, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines de la physique, grâce à leur succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux [2].

Le but de ce mémoire est l'étude des propriétés fondamentales des composés binaires GaBi et GaP, parmi elles: les propriétés structurales, électroniques et optiques, en utilisant le code de simulation *Wien2K* avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Le travail présenté dans ce mémoire est organisé comme suit :

Dans le premier chapitre, nous nous proposons de donner des rappels bibliographiques sur la présentation, l'originalité et les propriétés physiques des semi-conducteurs et on s'intéresse plus en détail aux semi- conducteurs binaires.

Le deuxième chapitre est consacré au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT où nous avons exposé les notions de base et les différentes approximations utilisées dans cette théorie.

Les résultats concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques de notre composés binaires GaBi et GaP seront exposés et discutés dans le dernier chapitre.

Enfin, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

Présentation et originalité des matériaux étudiés

I.1. INTRODUCTION :

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs III-V constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs [6].

Les semi-conducteurs III-V, sont considérés comme une classe importante des matériaux et cela grâce à l'ajustement de leur paramètre du réseau, gap énergétique, indice de réfraction, constantes optiques et d'autres paramètres physiques qui peuvent être ajustés et contrôlés pour l'obtention d'un composant optoélectronique bien désiré [7].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude des composés binaires GaBi et GaP. Tous d'abord nous commencerons par un petit rappel sur les caractéristiques des éléments étudiés puis nous donnons une définition de terme 'alliage' avec quelques exemples, en suite une brève description sur les semi-conducteurs III-V ainsi que la première zone de Brillouin.

I.2. CARACTERISTIQUES DES Ga ; Bi, P

I.2.1. Généralités et Informations de base

Quelques Informations de base des éléments Ga; Bi; P sont résumées dans le *tableau I.1* :

Eléments	<i>Ga (Gallium)</i>	<i>Bi (Bismuth)</i>	<i>P (Phosphore)</i>
Découvreur	Paul-Emile	Georgius Agricola	Hennig Brand
Année de découverte	1875	1546	1669
Pays de découverte	France	Allemagne	Allemagne
Classification	Métal	Métal	non métallique
Groupe	IIIA	VA	VA
Période	4	6	3
Masse atomique relative	69.723	208.9804	30.973762
Température de fusion	29.7°C	271.3°C	44.1°C
Température d'ébullition	2403°C	156 °C	280°C
Etat de la matière (20°C; 1013.25 hpa)	Solide	Solide	Solide
Densité (20°C)	5.91 g/cm ³	9.8 g/cm ³	1.82 g/cm ³
Structure cristalline	Orthorhombique	Rhomboédrique	Cubique centre
Rayon atomique	122.1 pm	154.5 pm	110.5pm
Energie d'ionisation	5.9993 eV	7.2855eV	10.4867eV
Fraction de masse dans la géosphère	0.003 %	2*10 ⁻⁵ %	0.09%
Niveaux d'oxydation	3	3, 5	-3, 3, 5
Résistivité	1.4 *10 ⁻⁷ (Ω.m)	1.3*10 ⁻⁶ (Ω.m)	1*10 ⁻⁷ (Ω.m)
Conductivité électrique	7.1 * 10 ⁶ (S/m)	7.7* 10 ⁶ (S/m)	1 * 10 ⁷ (S/m)

Tableau I.1. Caractéristiques des Ga; Bi ; P.

I.2.2. Structure cristallographique :

Les matériaux semi-conducteurs sont exclusivement des solides cristallins. Leurs propriétés physiques telles que : les propriétés électroniques, optiques et élastiques ... sont donc liées à la géométrie particulière qui représente l'arrangement des atomes au sein du matériau: le réseau cristallin [8].

L'état cristallin se distingue des autres états solides par le fait que, les atomes s'organisent suivant un ordre défini. Cet état est engendré par la répétition périodique d'atome ou de groupement d'atomes (de même nature ou de nature différente) appelé motif du cristal ou maille, suivant les trois directions de l'espace et qui permet, par translation, de générer la structure cristalline. Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes [9].

Les semi-conducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines, en générale, ils se cristallisent dans l'une des structures suivantes : Structure Diamant, structure Zinc Blende (Cubique), structure Wurtzite (Hexagonale) et la structure Rock Salt (NaCl) [10].

I.2.2.a. Structure Zinc Blende:

Les composés GaBi et GaP ont une structure cristallographique de type *Zinc Blende* représentée sur la (**Figure I.1**). Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est caractérisée par deux sous-réseaux à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart d'une diagonale principale du cube élémentaire.

Chaque atome se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un autre atome de l'autre espèce. Le réseau est alors entièrement défini par une seule grandeur a qui est la constante du réseau, appelée aussi paramètre de maille [11].

Les positions des atomes sont [12-13]:

Zn: $(0, 0, 0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Se: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}); (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}); (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}); (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$.

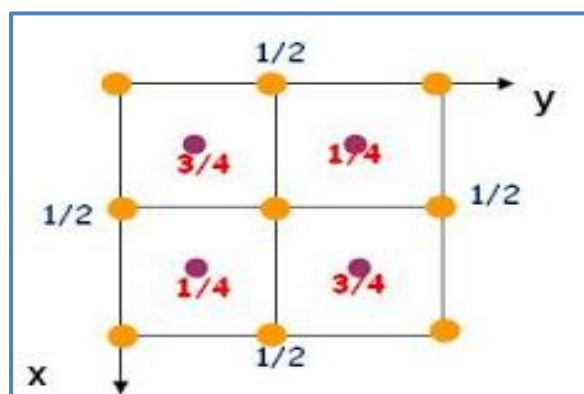


Figure. I.1. Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.

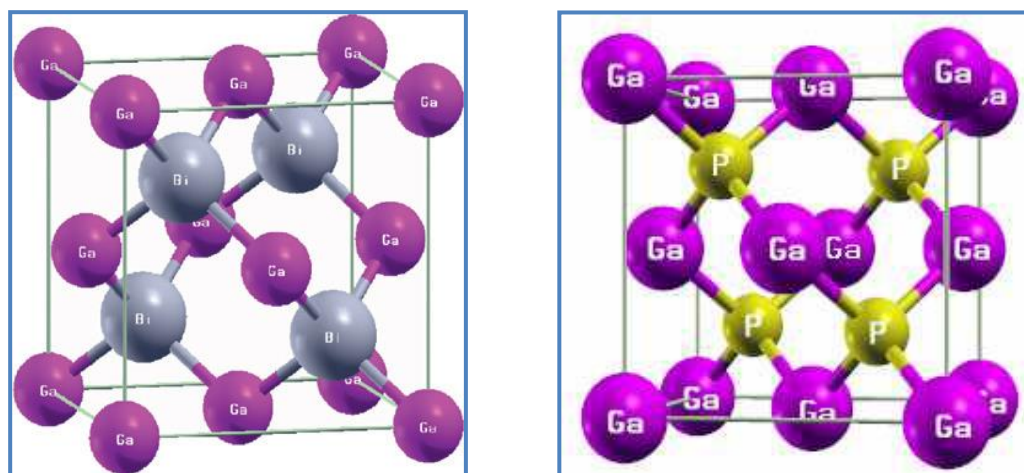


Figure. I.2. Structure cristalline Zinc-blende de GaP et GaBi

Les alliages cristallisant dans la structure Zinc-blende sont des cristaux simples manquant d'un centre de symétrie. Cette structure présente un taux de compacité d'ordre 0.35 (taux de remplissage). Elle est donc considérée comme étant une structure ouverte, d'où la possibilité d'insérer autres atomes légers. Donc il devient possible d'avoir des alliages de tout type aux propriétés différentes généralement mieux que celles de ses constituants. D'après la théorie des alliages, le paramètre du réseau, un paramètre très important lors de la croissance des matériaux semi-conducteurs, est ajustable, donc, on peut jouer sur la structure [14].

Le **tableau (I.2)** récapitule les valeurs du paramètre de maille (a) utilisé pour chacun de nos Matériaux.

Composé	Paramètre de maille a (Å)
GaBi	6.33[15]
GaP	5.45[16]

Tableau I.2. Paramètre de maille cubique.

I.2.3. Configuration électronique des composés

Notre étude est basé sur les composés semi-conducteurs de type III-V dans la structure zinc blende pour les binaires GaBi et GaP, Ces composés sont formés des éléments des colonnes III (Ga) et V (Bi ; P) du tableau périodique de Mendeleïev, comme il est présenté dans ce tableau (*voir tableau I.3*) :

IA-B	IIA-B	<i>IIIA</i>	IVA	<i>VA</i>	VIA	VIIA
Li^3	Be^4	B^5	C^6	N^7	O^8	F^9
Na^{11}	Mg^{12}	Al^{13}	Si^{14}	<u>P^{15}</u>	S^{16}	Cl^{17}
Cu^{29}	Ca^{20}	<u>Ga^{31}</u>	Ge^{32}	As^{33}	Se^{34}	Br^{35}
Ag^{47}	Zn^{30}	In^{49}	Sn^{50}	Sb^{51}	Te^{52}	I^{53}
Au^{79}	Cd^{48}	Ti^{81}	Pb^{82}	<u>Bi^{83}</u>	Po^{84}	At^{85}
	Hg^{80}					

Tableau I.3. Portions choisis du tableau périodique de Mendeleïev.

La configuration électronique ainsi que le numéro atomique des atomes constituant les composés étudiés sont rassemblés dans le **tableau(I.4)**

Élément	Nombre atomique (z)	Configuration électronique
Ga	31	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
Bi	83	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
P	15	[Ne] 3s ² 3p ³

Tableau I.4. Nombre atomique et configuration électronique des éléments étudiés.

D'après le **tableau (I.4)**, on remarque la présence d'un niveau **d** remplis pour l'atome de groupe III (*Ga*) et l'atome de groupe V (*Bi*). Les atomes (*Bi*) et (*P*) de groupe V possèdent 3 électrons de valences sur l'orbitale **p** et 2 électron de valence sur l'orbital **s** en possèdent 5 sur les orbitales **s** et **p**. Ce qui fait 8 électrons pour chaque couple d'élément.

La liaison (III-V) est résultante de l'hybridation **sp³** des orbitales atomiques. La nature de la liaison entre le groupe III et le groupe V est une liaison covalente.

I.3. ALLIAGE

I.3.1. Définition d'un alliage

On appelle alliage, une combinaison de deux ou plusieurs métaux, ou d'un métal et d'un autre élément, dans le but d'améliorer les propriétés d'un métal ou même de lui conférer des propriétés inédites.

Il fut un temps où le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, pourtant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires.

L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens des matériaux et les technologues ont contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux parmi eux les alliages les semi-conducteurs III-V et II-VI [17].

I.3.2. Généralités sur nos alliages étudiés

a. Le composé binaire GaP :

Le phosphore de gallium, **GaP**, est un semi-conducteur composite binaire de type III-V, composé de phosphore et de gallium, de type (p) dopé au zinc a une largeur de bande interdite de 2,25 eV [18].

C'est un très mauvais émetteur de lumière et c'est pourquoi le Silicium qui a eu tant de succès en microélectronique n'est pas un bon matériau pour l'optoélectronique [19]. Et il a un gap indirect, le maximum de la bande de valence se trouve au point Γ tandis que le minimum de la bande de conduction situé au point X [20].

Les Phosphides **III-P** présentent un intérêt fondamental pour les applications en électronique et optoélectroniques et les composants électroniques de haute fréquence fonctionnent dans le domaine spectral bleu et ultra-violet (LED, Lasers, photo-détecteurs), du fait de leurs exceptionnelles propriétés électroniques, physiques et optiques. C'est en raison du fait que ces matériaux offrent la possibilité d'ajuster la largeur de la bande interdite en changeant la composition de l'alliage [21].

La fabrication de ces composés n'est pas facile. Cependant la bonne connaissance des propriétés de ces matériaux est cruciale, d'une part pour le contrôle de la fabrication des dispositifs électroniques et d'autre part pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes [22].

b. Le composé binaire GaBi :

Le composé Binaire GaBi (alliage entre le gallium et le bismuth) cristallise dans la phase zinc blende, il est caractérisé par un gap indirect, avec une énergie de gap égale à 1.5eV.

Les matériaux III-V à base de Bismuth présentent un très grand intérêt pour des applications potentielles touchant des domaines très variés. Citons d'abord celui des technologies à haut rendement telles que les cellules solaires, les transistors Bipolaires à hétérojonction, la spintronique pour les mémoires et les ordinateurs quantiques du futur, et enfin, les composants optoélectroniques dans pratiquement toute la gamme du spectre électromagnétique optique et, en particulier dans les domaines infrarouge et visible [23].

I.4. SEMI-CONDUCTEUR III-V

I.4.1. Définition

Un semi-conducteur III-V est un semi-conducteur composite fabriqué à partir des plusieurs éléments de la colonne III du tableau périodique des éléments (bore, aluminium, Gallium, indium, etc.), et d'un ou plusieurs éléments de la colonne V (azote, phosphore, Arsenic, antimoine, etc.).

Les semi-conducteurs III-V présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés :

- ✓ ils possèdent une conductivité thermique élevée ;
- ✓ leur point de fusion est élevé ;
- ✓ ils ont une bande interdite directe [24].

On peut obtenir un semi-conducteur si la somme des électrons de valence des deux espèces est égale à 8 électrons [25].

Les semi-conducteurs III-V à base de *gallium* se sont des semi-conducteurs III-V formés à partir d'un élément de la 3^{ème} ligne de la III^{ème} colonne et d'un élément de la V^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev, c.-à-d le gallium (Ga). Par exemple Ga N, Ga As... [19] (Voir Tableau I.3).

Dans ce travail on s'intéresse aux composants binaires qui peuvent être formés d'un élément de la colonne III et deux éléments de V, GaBi et GaP.

I.4.2. Les différents types des semi-conducteurs :

I.4.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques :

Un semi-conducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour 10^{13} atomes de l'élément semi-conducteur) [7].

I.4.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi-conducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de l'élément semi-conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi-conducteurs : type n et type p.

➤ Semi-conducteur de type N:

Considérons par exemple les semi-conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé à un niveau d'énergie appelé niveau donneur Qui

situé juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi-conducteur est dit de type N

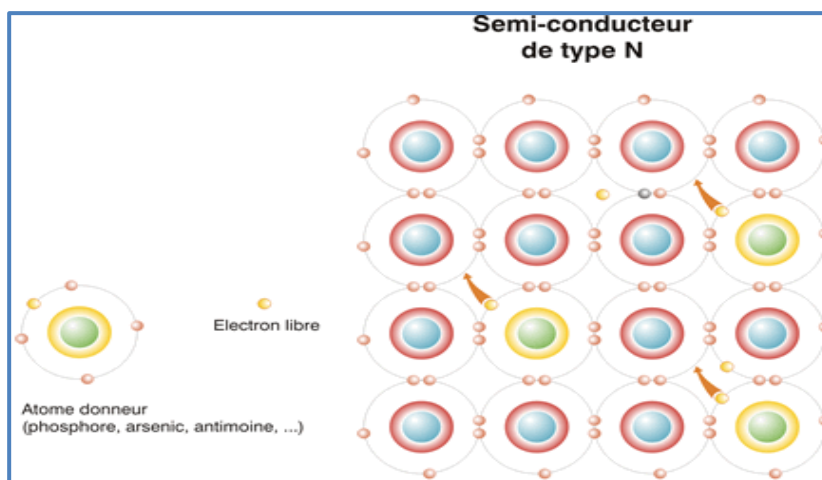


Figure. I.3. Semi-conducteur de type N

➤ **Semi-conducteur de type P:**

Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (Bore Aluminium ou Galium). Celui-ci ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au-dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi-conducteur est dit de type P [26].

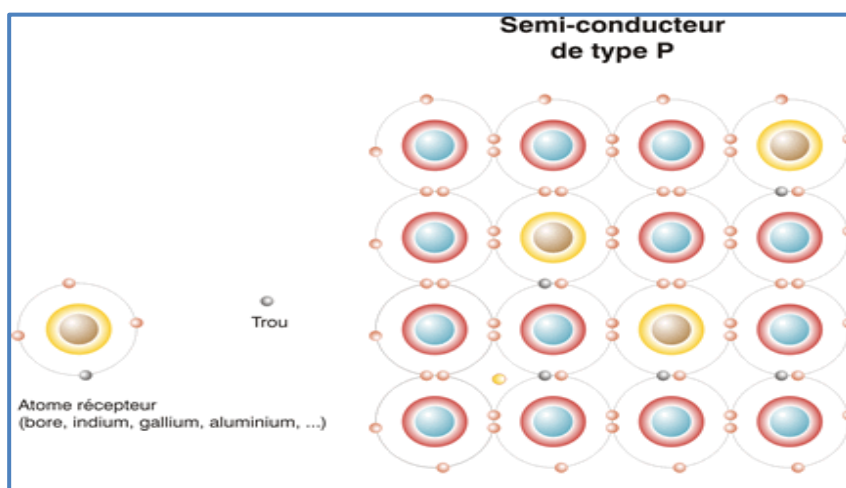


Figure. I.4. Semi-conducteur de type P

I.4.3. Classification des composés semi-conducteurs

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants [27-28]:

a- Semi-conducteurs élémentaires : il ya deux types:

- ✓ **Simples:** *Si, Ge*, (colonne IV).
- ✓ **Complexes :** *Se* (colonne VI).

b- Semi-conducteurs composés:

- ✓ **Binaires:** sont de la forme AB, composés de deux atomes par exemple :
Les antimoniures, les arséniures, les phosphures, et les nitrures des éléments : Aluminium, Gallium, Indium et Bore (*Ga As, In Sb, BN, Al As, InP,...*).
Comme nos alliages «semi- conducteur » étudiés : *GaBi* et *GaP*.
- ✓ **Ternaires:** s'il y a substitution de deux atomes sur l'un des sous réseaux, soit $(1-x) 'B$.
- ✓ **Quaternaires 1+3:** s'il ya substitution de trois atomes sur des sous réseaux, Soit $Ax Ay' (1-x-y)''B$.
- ✓ **Quaternaires 2+2:** s'il ya substitutions de 2 atomes sur chacun des deux sous réseaux, Soit $(1-x) ByB' (1-y)$.

I.4.4. Gap direct et gap indirect

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence.

Les structures de bandes représentées dans la **figure (I.6)** font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en points différents dans l'espace K (Vecteur d'onde).

Les semi-conducteurs à gap direct, pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace K (en centre de la zone de Brillouin en $K=0$).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité [29].

On note que les composés binaires (**GaBi**) et (**GaP**) possèdent des gaps indirects.

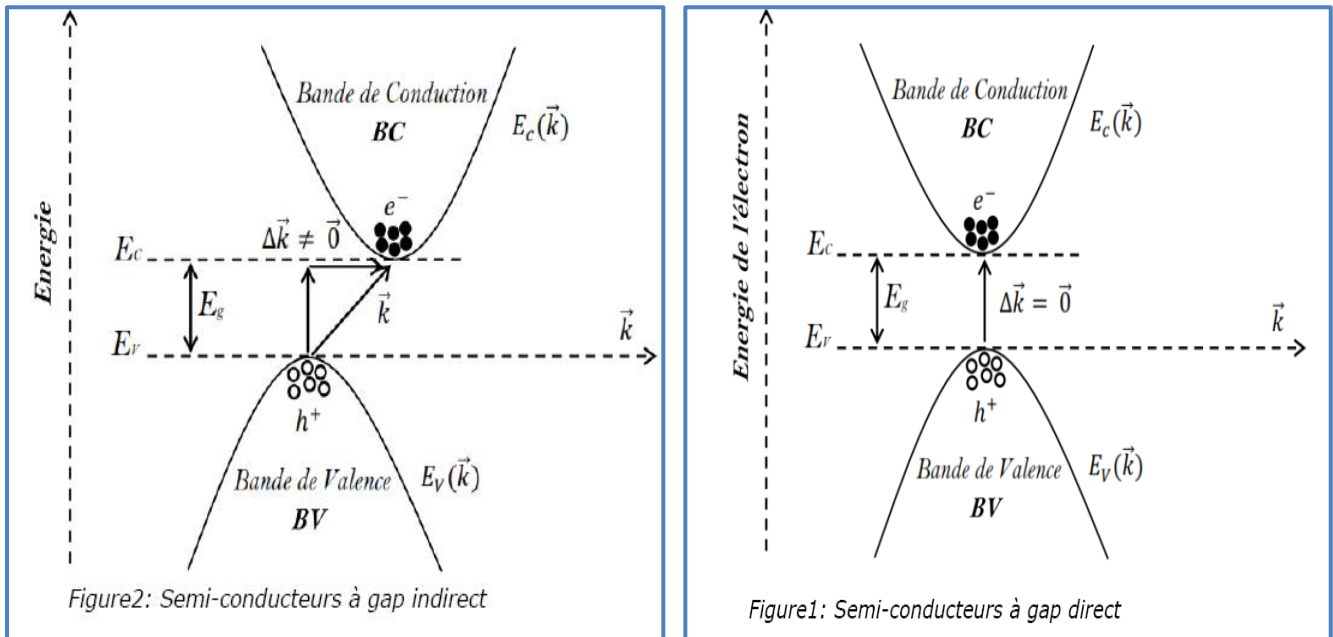


Figure. I.5. Transitions optiques directes et indirectes

I.4.5. Les avantages des semi-conducteurs III-V

L'utilisation des matériaux composés apporte de nombreux avantages en termes de propriétés des matériaux. En effet, le but de leur fabrication est de profiter des bonnes propriétés de chaque matériau afin d'en former un qui sera mieux adapté à certaines applications. La combinaison de deux matériaux ou plus, permet donc d'améliorer les propriétés d'un matériau, est cela a fait l'objet de plusieurs étude et l'intérêt de plusieurs chercheurs.

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

- Leur propriété semi-isolant (substrat SI) permet la fabrication des circuits Intégrés hyperfréquences.
- Leur résistance aux radiations.

- Leur capacité de travailler à des températures plus importantes que celle du Silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires.
- Leurs performances vitesse/consommation nettement supérieure à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques).
- Leur très vaste domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de 1 GHZ à Plus de 100 GHZ [30].

I.4.6. Les applications des semi-conducteurs III-V

L'avènement de l'ère du semi-conducteur a révolutionné le développement technologique, ils sont utilisés dans un large éventail d'appareillages. Le rythme vertigineux des percées technologiques survenues dans le domaine des semi-conducteurs a donné lieu à des systèmes électroniques de plus en plus complexes [31].

✓ Les applications en électronique

Utiliser la propriété majeure des semi-conducteurs qui est le contrôle de la conductivité pour réaliser soit des diodes, en tant qu'interrupteurs, régulateurs, soit des transistors, en tant qu'amplificateurs, Switch, suiveurs, ou soit des varistances en tant que résistance réglable [32].

✓ Les applications optoélectroniques

Les matériaux semi-conducteurs interviennent dans la construction de détecteurs de rayonnement lumineux et de sources de radiation spontanée ou stimulée, la *figure I.7* ci dessous montre les trois phénomènes ainsi que leurs domaines d'applications [35].

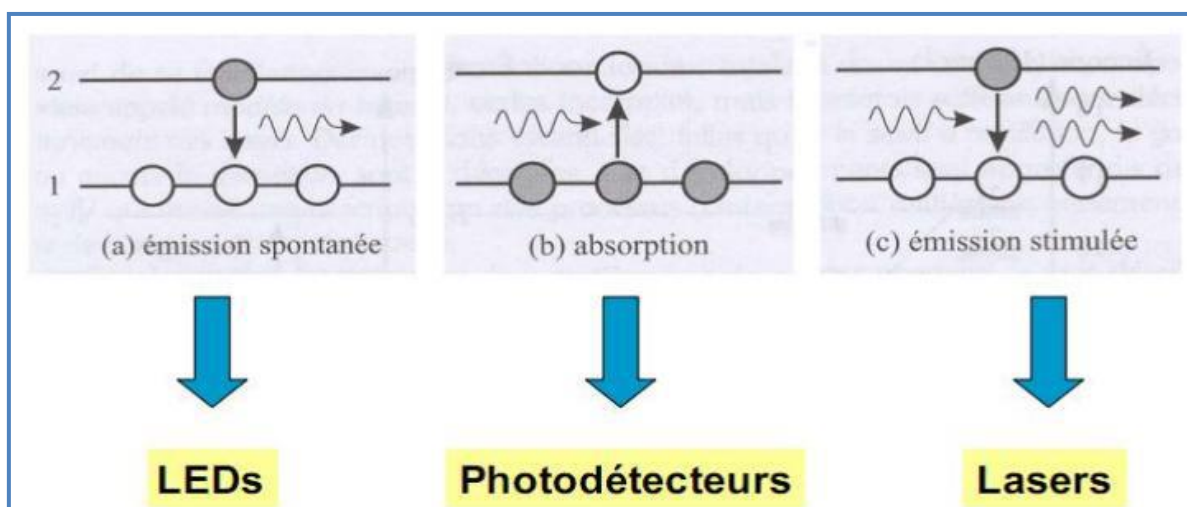


Figure. I.6. Propriétés optiques des semi-conducteurs et leurs applications [33].

On peut citer plusieurs dispositifs mettant à profit ce phénomène tels que les détecteurs UV, détecteurs photovoltaïques et bien sûr, il y en a plusieurs qu'on ne peut énumérer dans ce contexte.

I.5. PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN

I.5.1. La zone de Brillouin

Les zones de Brillouin sont une caractéristique nécessaire pour décrire les structures cristallines. Il est plus facile pour suivre les ZB pour les surfaces bidimensionnelles que pour une surface tridimensionnelle.

On définit une zone de Brillouin (ZB) comme sous-ensemble de l'espace réciproque de volume minimal permettant de décrire entièrement les fonctions périodiques (par exemple l'énergie des électrons) dans cet espace [7].

I.5.2. La première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est le plus petit volume entièrement compris entre les Plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine [7].

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui le système de coordonnées (énergie – vecteur d'onde) dans le quel on représente les variations de fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde k caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique).

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la **figure (I.7)**. Elle présente un centre de symétrie Γ à l'origine ($k=0$), et un certain nombre d'axes de symétrie : il existe trois axes équivalents $\langle 100 \rangle$ coupant le bord de la zone de Brillouin aux points X, et quatre axes équivalents $\langle 111 \rangle$, avec les points qui sont correspondants. Les calculs de la structure de bande des matériaux considérés sont effectués dans la maille primitive de la première zone de Brillouin du réseau réciproque selon les directions de hautes symétries (*voir figure I.8*) [34].

La première zone de Brillouin de la structure zinc blende contient cinq (5) points de Haute symétrie qui est détaillés ci-dessous :

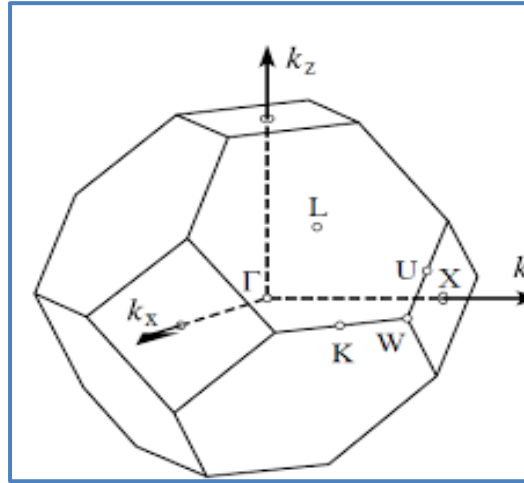


Figure. I.7. Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées [35].

I.5.3 Les points de hautes symétries

Γ: ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma} = (0,0,0)$;

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

$$k_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1,0,0), \quad k_y = \frac{2\pi}{a}(0,\pm 1,0), \quad k_z = \frac{2\pi}{a}(0,0,\pm 1)$$

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

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

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

$$k_w = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{1}{2}, 1\right)$$

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:

$$k_z = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 1\right)$$

I.5.4. Les lignes de hautes symétries

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

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

Chapitre II

Notions théoriques et Méthodes de calcul

II.1. INTRODUCTION

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, la description d'un système de particules en interactions (ou problème à N corps) a fait l'objet d'incessantes recherches, qui sont d'une importance extrême lorsque l'on veut décrire le plus fidèlement la structure électronique d'un solide.

Le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique, plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de Schrödinger.

Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT), développée par *Hohenberg* et *Kohn* [36].

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier Equation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maitresse plus facile.

II.2. EQUATION DE SCHRÖDINGER

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [27].

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

Où : H : est l'Hamiltonien du système

Ψ : la fonction d'onde du système (fonction propre)

E : l'énergie totale du système

L'hamiltonien d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)) est

Donné par la relation suivante :

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II.2})$$

$$\text{Soit } H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}}_{T_n} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V_{nn}} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}}_{V_{ne}} + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} \quad (\text{II.3})$$

i et j indiquent les électrons, A et B indiquent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau.

Les deux premiers termes (T_n , T_e) sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement et les trois derniers sont les opérateurs d'énergie potentielle d'interaction noyau/noyau (V_{nn}), noyau/électron (V_{ne}), et électron/électron (V_{ee}).

Les opérateurs laplaciens ∇_i^2 et ∇_A^2 impliquent une dérivation par rapport aux coordonnées de l' i -ème électron et de l' A -ème noyau. On utilisera par la suite les unités atomiques : dans ce système d'unités (u.a. ($\hbar^2 = e^2 = m = \hbar\pi\epsilon_0 = 1$)).

La solution de l'équation (II. 1) conduit à la résolution d'un problème à N corps, qu'il n'est pas possible de le faire directement. Afin de trouver des états propres acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [37].

II.3. APPROXIMATIONS FONDAMENTALES

II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Selon *Born-Oppenheimer* (Max Born (1882-1970) et *Robert Oppenheimer* (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basé sur approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO » [38] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [39].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [40]. Cette approche conduit à un hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [41].

L'hamiltonien total (II.2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivant [42].

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.4})$$

L'approximation de *Born-Oppenheimer* est qualifiée d'*adiabatique* car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de *Schrödinger* dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II.5})$$

Où : Ψ_n et Ψ_e sont les fonctions d'onde nucléaires et électroniques respectivement.

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante:

$$H_e T_e = E_e T_e \quad (\text{II.6})$$

Avec : T_e et E_e : L'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

E_{totale} : L'énergie totale du système est alors donnée par:

$$E_{\text{totale}} = E_e + E_{\text{noy}} \quad (\text{II.7})$$

L'approximation de *Born-Oppenheimer* réduit la complexité du problème. Toutefois la solution exacte de l'équation de Schrödinger (II.6) reste toujours difficile, il faut donc faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II.3.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de *Schrödinger* est proposée par *Hartree* [43]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée.

En faisant l'approximation que les électrons ne ressentent qu'un potentiel effectif moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins, la fonction d'onde à N électrons $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\Psi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{II.8})$$

L'approximation *Hartree* est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.

- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, le système électronique dans l'approximation de Hartree n'est pas complètement décrit. L'approximation de «Hartree-Fock» [44] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

En 1930, Fock [45] a montré que la fonction d'onde de Hartree (II-6) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non-local d'échange qui complique considérablement les calculs.

La fonction d'onde $\Psi^{\text{HF}}(r_1, r_2, \dots, r_n)$ est alors remplacée par un déterminant de Slater composé de spin orbital Mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi^{\text{HF}}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \dots & \Psi_n(r_n) \\ \Psi_1(r_n) & \Psi_2(r_n) & \dots & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Où : $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation.

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

II.3.3. Approximation de Thomas-Fermi

Thomas et Fermi ont montré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons est en fonction de sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ [46, 47, 43].

la théorie de Thomas- Fermi considère un système d'électron en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ qui est créé par l'ensemble des noyaux fixes. L'énergie totale du système se constitue par :

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec noyaux.
- 4- l'énergie d'échanger et corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, en représentant l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz

d'électron uniforme. L'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit :

$$E_c = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}} / 10m \quad (\text{II.10})$$

II.3.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.3.4.1. Positionnement du problème

La DFT est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode *Hartree-Fock*. Le principe fondamental de cette théorie est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [48-49] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de *Hohenberg et Kohn* [50] d'une part et *Kohn et Sham* [51] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise Aujourd'hui.

II.3.4.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur le double théorème de *Hohenberg et Kohn* (1964) [52], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et dont l'état fondamental (appelé *GS* pour *ground-state*) est non dégénéré.

les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn sont comme suit :

Le premier théorème établit la correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ et le potentiel externe V_{ext} . En conséquence, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, [53] telle que :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.11})$$

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental Sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.12})$$

Où : ρ_0 la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int v_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

Où :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (\text{II.14})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel.

Le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

II.3.4.3. Approche de Kohn et Sham

En 1965, *Kohn et Sham* [54] ont eu l'idée de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur \vec{V}_{ext} par un système auxiliaire de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif \vec{V}_{eff} . Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes, en pratique cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de *Kohn et Sham* remplace le système à particules interagissant entre elles par un système moins complexe facilement résolubles, cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes :

-La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons

$$\vec{V}_{\text{KS}}(\vec{r}) = \vec{V}_{\text{ex}}(\vec{r}) + \vec{V}_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + \vec{V}_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.15})$$

Avec :

$$[\vec{V}_{\text{H}}(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' : \text{Le potentiel de Hartree} \quad (\text{II.16})$$

$$[\vec{V}_{xc} \rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} : \text{Le potentiel d'échange et corrélation.} \quad (\text{II.17})$$

-La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les (φ_i) :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \vec{V}_{\text{eff}}(\vec{r})\right) \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i^{ks} \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.18})$$

Avec : ϵ_i^{ks} et $\varphi_i(\vec{r})$: Sont les énergies propres et les fonctions d'ondes propres respectivement.

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N f_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.19})$$

La méthode de *kohn et sham* donne des solutions exactes du problème à N électrons en interactions, si la fonctionnelle d'échange et corrélation $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est connue. Il est donc nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et corrélation [55].

$$(H - \epsilon_i S)C_j = 0 \quad (\text{II.20})$$

Où : H et S : représentent la matrice hamiltonienne et la matrice de recouvrement respectivement,

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.13).

- Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière Suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.21})$$

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

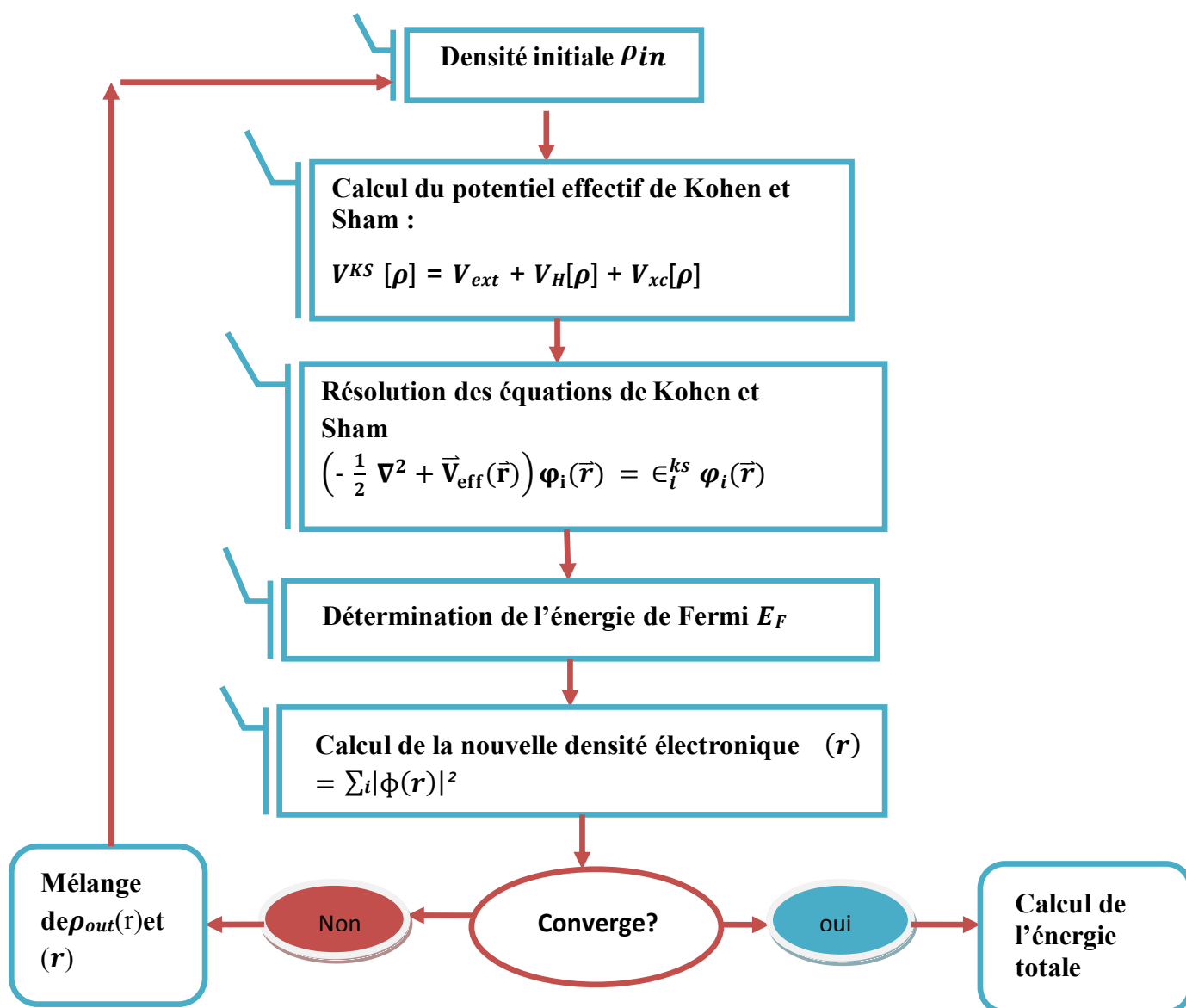


Figure. II.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [56].

II.3.4.5. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

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

Malgré l'élégance des équations de *Kohn* et *Sham* (KS), cette formulation est inemployable Sans l'utilisation d'approximations adéquates pour la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain Nombre d'approximations dont les principales sont la LDA et la GGA.

Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière.

a- L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\vec{r})$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement Homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II.22})$$

Où : $\varepsilon_{xc}[\rho]$: représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme.

Pour Les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (*LSDA : Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow] d^3r \quad (\text{II.23})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle S_{kc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.24})$$

ε_x : est l'énergie d'échange

ε_c : est l'énergie de corrélation

La fonctionnelle S_{kc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [57], Perdew et Zunger [58], Kohn et Sham [59], Hedin et Lundqvist [60] et Perdew et Wang [61].

Pour calculer la densité d'électrons, il est convenu de toutes les orbitales occupées, c'est-à-dire:

$$\rho(\vec{r}) = \sum \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

b- Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA.

a titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [62,59]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA.

alors, l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est donnée par :

$$E_{xc}(\rho) = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II.26})$$

$\nabla(\vec{r})$: Exprime le gradient de la densité électronique.

Les paras métrisations utilisées pour la GGA sont différents. Parmi elles, celles de Perdew et al (1991) [63] et Perdew et al (1996) [64], aussi Yang et Par [48] et la fonctionnelle d'échange de Becke [65] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang [52] et Perdew [66].

II.3.4.4. Résolution des équations de Kohn et Sham

Pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de *Kohn-Sham* (KS) :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum c_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.27})$$

Où : $\varphi_j(\vec{r})$ Sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients de développement.

Pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la (*figure II.1.*).

II.4.METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES ET LINEARISEES (FP-LAPW)

Dans la méthode (FP-LAPW) [67, 68, 69] (*figure II.1*) La fonction de base dans une sphère (M, T) se présente sous la forme d'arrangements linéaires pour la fonction radial $Y_l(\vec{r}), U_l(\vec{r})$, et il est caractérisé par la dérivation de $U(\vec{r}), Y_{lm}(\vec{r})$ par rapport l'énergie [70].

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) + B_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

La fonction U_l connaît comme la fonction de la méthode APW, et la fonction $U_l(\vec{r})$, $Y_l(\vec{r})$ est soumise à la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(\vec{r}) - E_l \right\} r U_l^*(\vec{r}) = r U_l(\vec{r}) \quad (\text{II.29})$$

Dans le cas relatif, les fonctions U_L et U_L continuité garantie à la surface d'une sphère (M, T) c'est-à-dire continuité avec l'onde plane à l'extérieur. Donc la fonction APW devient une fonction de base de la méthode LAPW où les coefficients BL_M équivalents ont la même nature que la fonction APWsL qui la seul onde plane dans les zone intrusives. À l'intérieur de la balle, la fonction APWs dépend de la fonction APWs lorsqu'elle E_l diffère légèrement de la bande d'énergie E. Les arrangements linéaires suivent la meilleure fonction radiale APWs, ce qui signifie que la fonction U_l peut se propager sur la fonction dérivée et l'énergie E_l sous la forme:

$$U_l(E, (E, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + 0((E - E_l)^2)r) = U_l \quad (\text{II.30})$$

$0((E - E_l)^2)$: représente l'erreur d'énergie du quadrant.

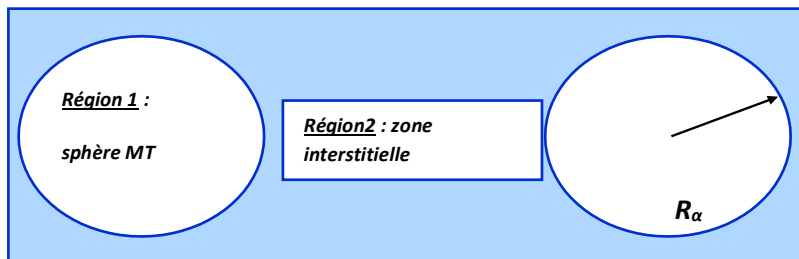


Figure II.2: Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».

II.5 LE CODE Wien2K

Le code de simulation *Wien2K* a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par *Blaha P, Schwartz K, Sorintin P. et Trickey S. B.* en 1990 [71,72].

Dans les années qui suivaient, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs Mises à jour. Des versions du code *Wien* original ont été développées (appelées selon l'année De leur apparition, *Wien93, Wien95, Wien97...*). Nous avons utilisé la version *Wien2K* (2014)[8].

Le package *Wien2K* est écrit en *FORTRAN*, il fonctionne sous le système d'exploitation *LINUX*. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par *C-SHELL SCRIPT*. Ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- ✓ Les bandes d'énergie, la densité d'état et l'énergie de Fermi.
- ✓ La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X .
- ✓ L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et les optimisations de structure.
- ✓ La polarisation des spins (structure ferromagnétique, antiferromagnétique ou autre) et le couplage spin-orbite.
- ✓ Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X .
- ✓ Les propriétés optiques.

II .5.1 Algorithme du Wien2K

L'utilisation et le déroulement des différents programmes de *Wien2K* sont illustrés dans le diagramme suivant (*figure III-2*). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux [58].

NN : est un sous-programme qui énumère les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (d'habitude elle est prise égale à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. Donc il contrôle le fichier de structure *cas.struct* (Équivalence des atomes).

Le fichier de sortie de ce sous-programme est *cas.outputnn*.

SGROUP : détermine le groupe spatial (*spacegroup*) de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*.

Le fichier de sortie est alors *cas.struct-sgroup*.

SYMMETRY: c'est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier *cas.struct* (type du réseau, nombre atomique des atomes constituant notre matériau et leurs positions...etc). Il détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques et les matrices des opérations de rotation correspondantes.

LSTART : produit des densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (*cut-off*) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale à $-6,0Ry$ [73].

KGEN : génère une maille \vec{k} dans la zone de Brillouin. On spécifie le nombre de Points \vec{k} dans la première zone de Brillouin.

DSTART : produit une densité initiale pour le cycle *SCF* (cycle auto-cohérent) par la superposition des densités atomiques fabriquées dans le sous-programme *LSTART*.

II .5.2. Le calcul SCF

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé, le processus *SCF* est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Le cycle *SCF* peut être invoqué par la commande *run_LAPW* qui comprend les étapes suivantes [58]:

LAPW0 : génère le potentiel (somme du potentiel de coulomb et potentiel d'échange Et corrélation) à partir de la densité d'électron totale dite input. Il divise l'espace en sphère *MT* et région interstitielle, et calcule *VXC* numériquement.

LAPWI: c'est le sous-programme qui trouve l'hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (il calcule les bandes de valence) par une méthode de diagonalisation. Ce programme consomme la plus grande partie du temps de calcul.

LAPW2: Il calcule l'énergie de *Fermi*, les densités de valence (à partir des vecteurs Propres) constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère *MT* (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de *Fourier*).

LCORE: calcule les états de cœur de la partie sphérique du potentiel et leurs densités.

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

Le fichier *cas-scf* est produit après la convergence du cycle *SCF* et contient l'énergie totale calculée.

II .5.3 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*.

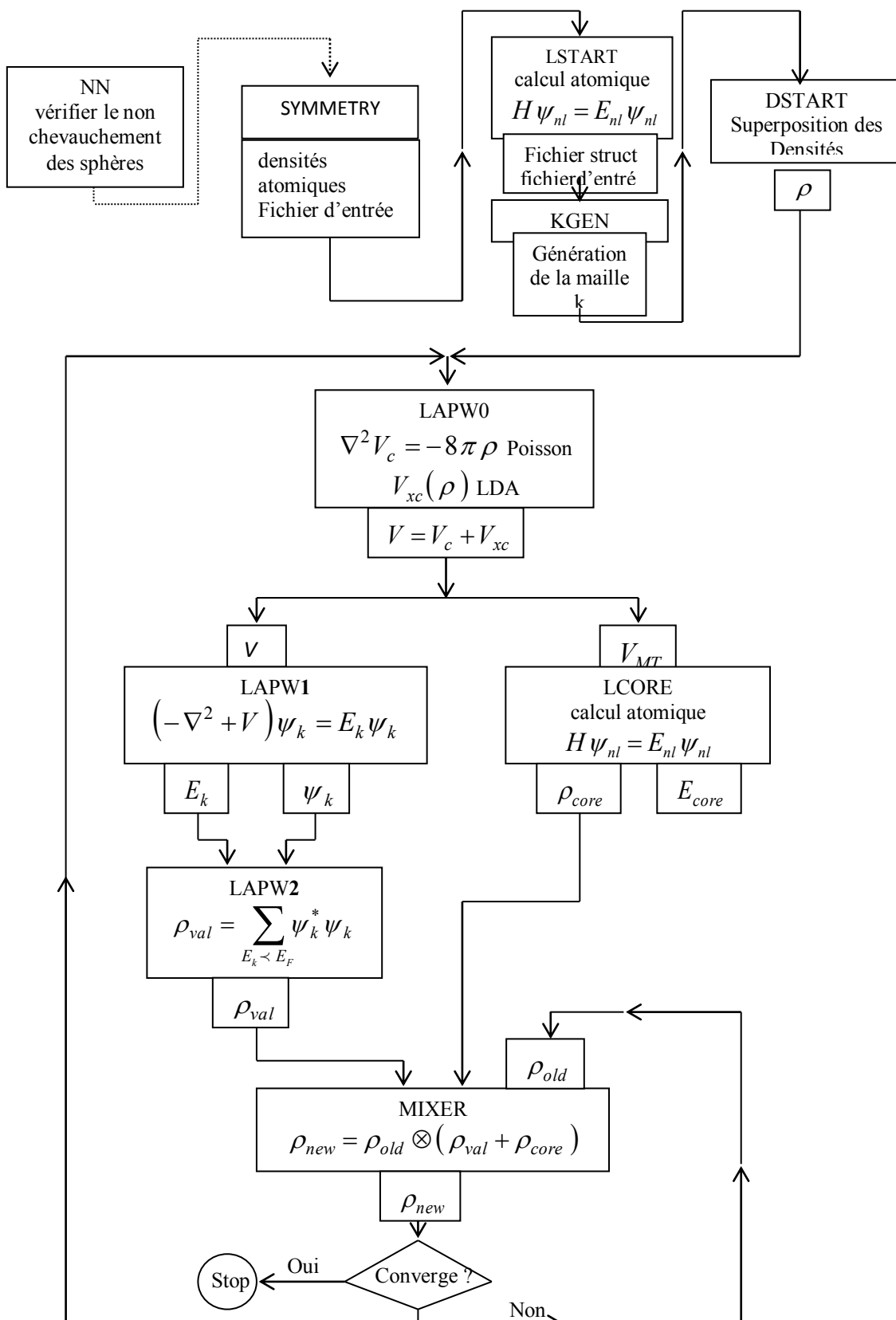


Figure. II.3. Le code Wien2k [74].

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. INTRODUCTION

Dans le cadre des méthodes *ab-initio*, la DFT permet la prédiction des propriétés physiques des matériaux solides dans des conditions de haute pression. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. Les propriétés structurales et électroniques des solides sont largement mises à profit pour la réalisation de nombreux dispositifs et de différents Appareils de mesure [74].

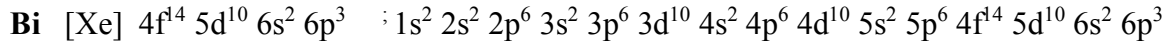
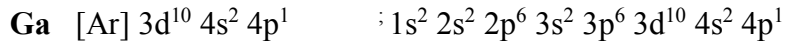
Dans ce chapitre, le code *Wien2K* est appliqué pour l'étude des composés binaires GaBi et GaP. Certaines de leurs propriétés structurales, électroniques et optiques sont présentées et l'interprétation des résultats et les discussions obtenues dans notre travail de recherche.

III.2. DETAILS DE CALCUL

Les travaux actuels sont menés à l'aide de la méthode d'onde plane améliorée et linéarisée (FP-LAPW) [69] implémentée dans le code *Wien2K* [75], qui est une méthode de calcul *ab-initio* formelle (DFT) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique [72,76]. Pour le traitement des potentiels d'échange et de corrélation, l'approximation de gradient généralisée développée par *Wu-Cohen* (WC-GGA) [77] est utilisée pour optimiser les paramètres structuraux. Pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation (WC-GGA), la dernière approximation proposée par *Becke et Johnson* (mBj: modifié *Becke-Johnson*) [78] est également utilisée. Cette approche a été développée dans le but d'améliorer les valeurs des gaps énergétiques qui sont souvent sous-estimées par les approximations déjà connues et par conséquent le problème de la défaillance de la DFT pour les états excités peut être résolu.

Dans la méthode (FP-LAPW), l'espace est divisé en deux régions: des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de rayons RMT (*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 des R_{MT} pour Ga, Bi et P ont été choisies égales à 2.47, 2.5 et 1.7 (u.a.) respectivement.

Dans nos calculs, nous distinguons la configuration électronique suivante:



III.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.3.1. Propriétés structurales des composés binaires GaBi et GaP

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique [79].

Pour cela, Nous avons effectué un calcul self-consistent [79] («Self Consistent Field », SCF) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prise au voisinage de la valeur expérimentale.

Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de *Murnaghan* [57] qui est donnée par l'expression suivante :

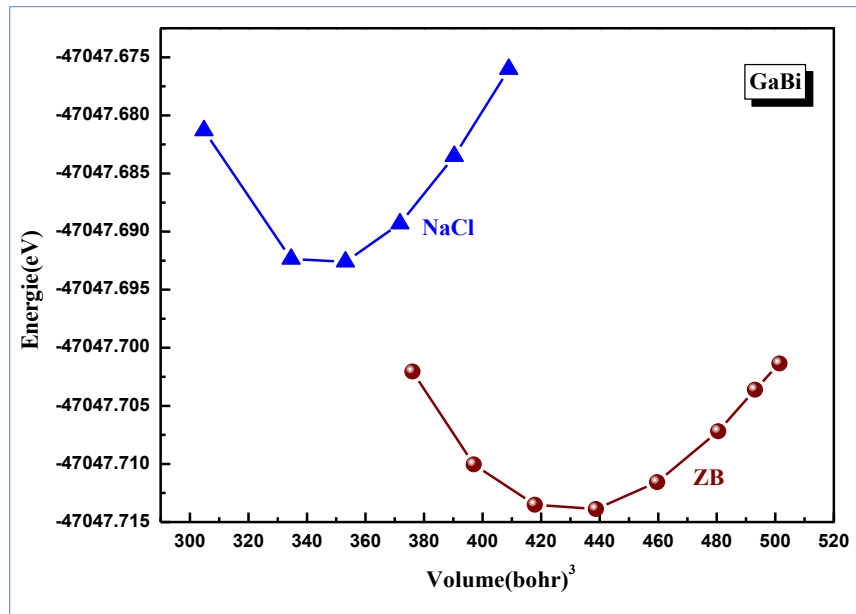
$$E(v) = \frac{B_0}{B'_0} V \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{|B'_0 - 1|} - 1 \right] + \text{cste} \quad (\text{III.1})$$

Où: B_0 et V_0 étant le module de compressibilité et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire, et la constante du réseau a correspondante à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe d'énergie totale.

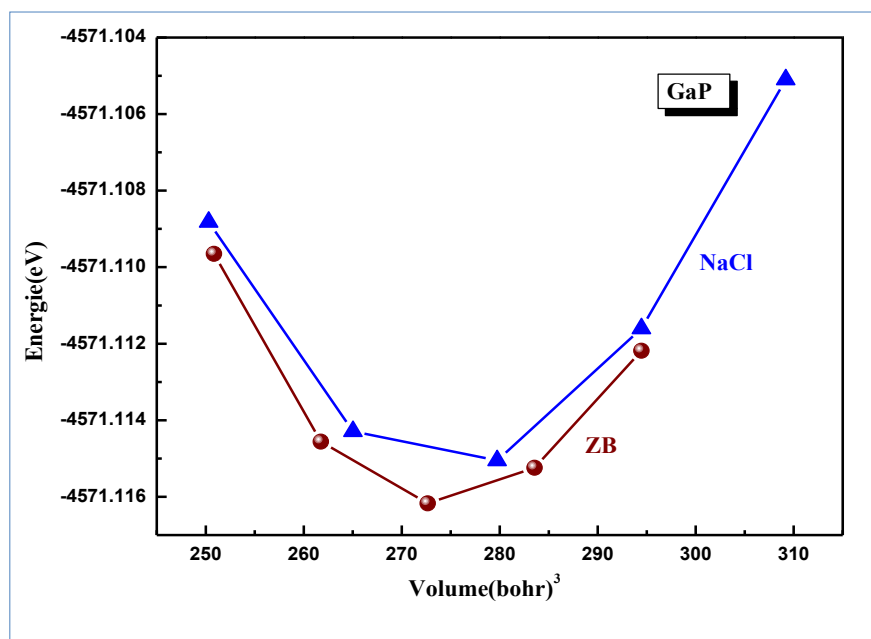
le module de compressibilité B_0 est déterminé par l'équation:

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

Les figures ci- dessous représentent la variation de l'énergie totale en fonction de volume pour les composés binaires GaBi et GaP, en utilisant l'approximation (*WC-GGA*) et ceci pour les deux phases Zinc Blende (ZB) et Rock Salt (NaCl), dans le but d'étudier la stabilité entre ces deux dernières.



Figures III.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé binaire GaBi dans les structures zinc blende et NaCl calculé par (WC-GGA).



Figures III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé binaire GaP dans les structures zinc blende et NaCl calculé par (WC-GGA).

On remarque que les courbes obtenues pour les composés binaires GaBi et GaP possèdent une forme parabolique. Et sachant que la phase stable pour chaque composé est celle ayant l'énergie totale la plus faible. Alors dans ce cas on voit clairement que la structure Zinc Blende ayant la plus faible énergie a la pression zéro, donc plus stable pour les deux

composés GaBi et GaP.

Les résultats numériques obtenus des paramètres structuraux pour nos composés binaires, à savoir le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B . en utilisant l'approximation (WC-GGA) sont donnés dans le **tableau (III.1)**.

Pour valider nos résultats, ce tableau contient également des résultats expérimentaux et théoriques obtenus par la même méthode.

Composé		Paramètre du réseau $a(\text{Å})$			Module de compressibilité $B(\text{GPa})$		
		Nos calculs (WC-GGA)	Exp	Autres calculs (WC-GGA)	Nos calculs (WC-GGA)	Exp	Autres calculs (WC-GGA)
GaBi	NaCl	5.88		6.01 ⁱ	58.14		48.47 ⁱ
	ZB	6.34	6.33 ^d	6.28 ^e	41.27	-	40.35 ^f
GaP	NaCl	5.45		-	79.03		-
	ZB	5.45	5.45 ^c	5.43 ^a	85.53	-	88.19 ^b

^a Ref [80], ^b Ref [81], ^c Ref [82], ^d Ref [83], ^eRef [84], ^fRef [85], ⁱRef [23].

Tableau III.1. Le paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) calculés dans les structures zinc blende et NaCl pour les composés binaires GaBi et GaP comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.

En confrontant nos résultats optimisés à celles disponibles dans la littérature et aux résultats expérimentaux, nous constatons bien qu'il existe une bonne concordance entre certains résultats tels que le paramètre de réseau (a) et le module de compressibilité (B) dans les références [82,83].

Le composé binaire GaBi est moins connu, et dans la phase Rock Salt il n'y a pas des données expérimentales disponibles ainsi que GaP. Nos résultats sont en raisonnable accord avec les données disponibles dans la littérature. Notons que le composé GaP a les valeurs les plus élevées pour le module de compressibilité dans les phases considérées, montrant ainsi qu'il est plus dur que GaBi.

III.3.2. Propriétés électroniques

L'étude de la structure électronique des composés aide à spécifier son domaine d'application notamment pour les dispositifs optoélectroniques. Cette étude repose essentiellement sur le calcul de la largeur du gap énergétique et son type, direct ou indirect.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, raison pour laquelle nous allons étudier la structure de bande de chacun de nos composés binaires.

Les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron. La structure de bande décrit la relation reliant l'énergie d'un électron à son vecteur d'onde \vec{k} (l'équation de dispersion $E(k)$) [56].

III.3.2.a. Structure de bande et gap énergétique

Dans cette partie relative à l'étude de la structure électronique des composés binaires, nous nous sommes intéressés au calcul des structures de bandes afin de déterminer les gaps énergétiques de ces matériaux.

Les structures de bandes ont été calculées avec le paramètre cristallin optimisé dans nos calculs des propriétés structurales, donc celui déterminé par l'approximation (WC-GGA). Ces structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique.

Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, comme a été mentionné plus haut, l'approximation mBJ a été également introduite dans nos calculs en plus de la (WC-GGA) dans le but d'améliorer les valeurs des gaps énergétiques et les rapprocher à celles de l'expérimental, étant donné que les traditionnelles fonctionnelles de la DFT [52] ont toujours donné des gaps sous-estimés par rapport à l'expérience.

Les **figures (III.3)** illustrent les structures de bandes calculées par l'approximation (mBJ) des composés binaires GaBi et GaP.

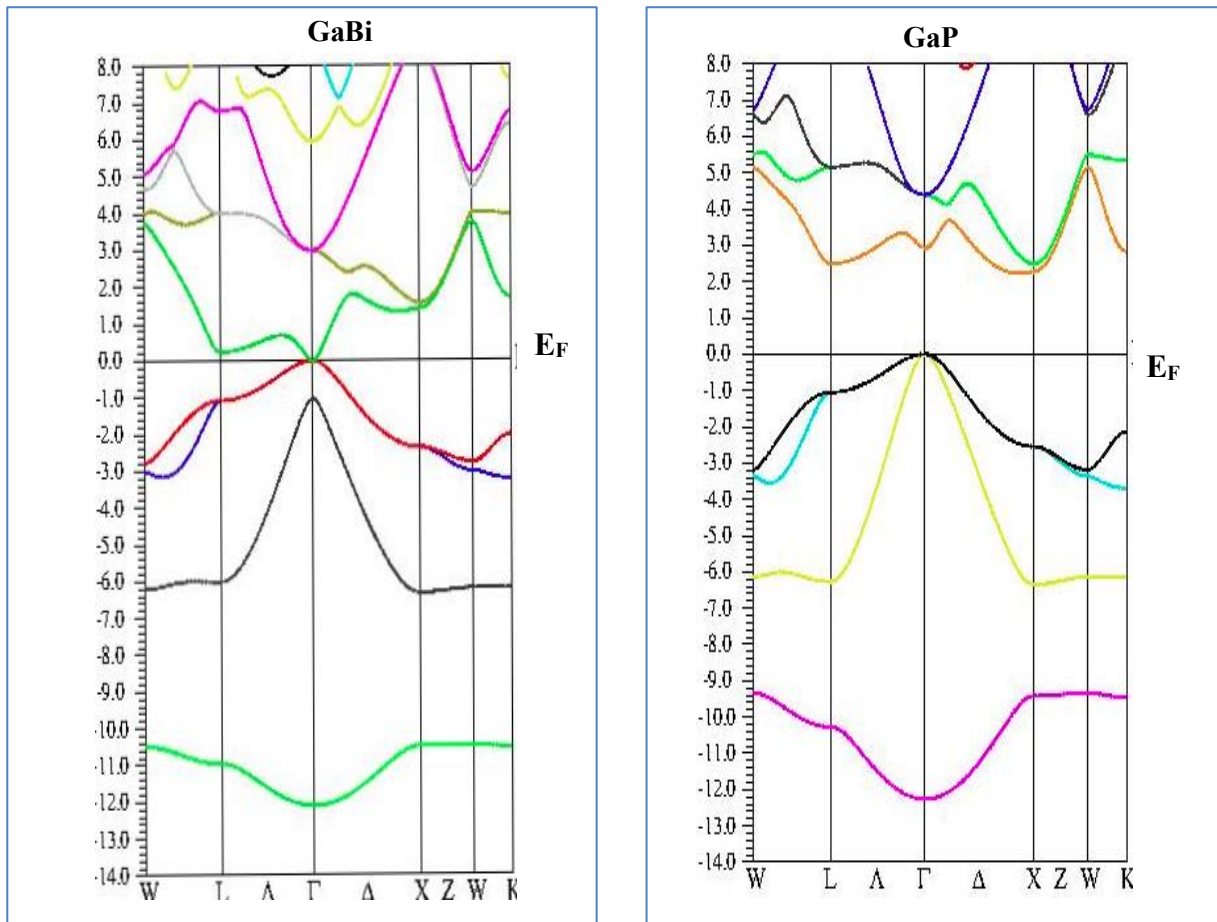


Figure III.3: Structure de bande des composés GaBi et GaP en utilisant l'approximation mBJ.

Les semi conducteurs se caractérisent par une bande interdite dite le gap, qui est défini par la distance qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction [19].

Pour les semi-conducteurs à gap direct, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point (même vecteur d'onde) dans la zone de Brillouin (*voir chapitre1*). Pour les semi-conducteurs à gap indirect, le minimum de la bande de conduction est situé à une distance $\vec{\Delta k} \neq \vec{0}$ du maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin (ZB) [86].

À partir des figures III.3, nous pouvons remarquer que pour le composé binaire GaP le maximum de la bande de valence est situé au point de symétrie Γ et le minimum de la bande de conduction se trouve au point de symétrie X. Donc le composé binaire GaP possède un gap indirect suivant la direction ($\Gamma \rightarrow X$). Par contre le composé binaire GaBi est un métal.

Les résultats que nous avons obtenus sont regroupés dans le **tableau (III.2)** ci dessous et sont comparés avec les données expérimentales et les résultats d'autres travaux théoriques.

Composé	Eg (eV)				
	Nos calculs		Expérience	Autres calculs	
	(WC-GGA)	mBJ		(WC-GGA)	mBJ
GaBi	-2.97	0	-1.45 ^a	-1.38 ^c	0.00 ^{d,e}
GaP	1.45	2.22	2.32 ^b	1.62 ^h	2.24 ^a

^a Ref [87], ^b Ref [88], ^c Ref [89], ^d Ref [90], ^e Ref [91], ^h Ref [92].

Tableau III.2. Gaps énergétiques de GaBi et GaP calculés par les approximations mBJ et (WC-GGA) et comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Un exemple de calcul :

Dans le cas de composé binaire GaP, l'énergie de maximum de bande valence est **0.00 eV** et l'énergie de la dernière bande de conduction est **1,45 eV**, ($E_g = B_C - B_V$) donc l'énergie de la bande interdite est égale **1.45 eV**.

D'après ce tableau :

-Avec l'approximation (WC-GGA), nous avons trouvé un gap indirect de **1.45 eV** pour le GaP, ce gap a été amélioré à **2.22 eV** avec l'approximation mBJ ce qui donne à ce matériau un aspect semi conducteur. Mais ces valeurs sous-estimées en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles. Par contre le composé binaire GaBi présente un gap de **0 eV** avec le mBJ.

-Les valeurs de bande interdite calculé par les approximations (WC- GGA) et mBJ sont en très bon accord avec les autres résultats.

-Donc une nette amélioration des gaps est observée lorsque nous avons utilisé l'mBJ, cette approximation a montré qu'elle peut donner des gaps précis très proches des valeurs expérimentales et peut atteindre la précision d'une approximation coûteuse en termes de temps de calcul.

III.3.2.b. Densité d'états:

La densité d'état électronique comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Les densités d'états partielles sont obtenues en projetant la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type *s*, *p*, *d* ou *f*. Ces densités nous permettent de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule [93].

Pour obtenir une compréhension plus approfondie de la structure électronique de nos composés : GaBi et GaP, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (*TDOS*) ainsi que les densités d'états partielles (*PDOS*) en utilisant l'approximation *mBJ*. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies.

-Les densités d'états des matériaux GaBi et GaP, dans la structure ZB sont montrées dans la *figure (III.4)*.

Les spectres de la densité d'état des composés binaires GaBi et GaP sont distribués principalement dans trois régions:

✓ **Pour GaBi** La bande de valence peut être divisée en deux régions :

- La première région comprise entre -10.97 eV et -10.44 eV , est due principalement à l'orbitale *s* de **Bismuth** (*s-Bi*).
- La seconde région située entre -6.30 eV à 0 eV est formée de mixture d'états *s* de **gallium** (*s-Ga*), (*p-Ga*) et (*p-Bi*) avec une légère contribution de (*s-Bi*).
- -Au-dessus du niveau de Fermi on a la bande de conduction qui se trouve de 0 eV jusqu'à 14.65 eV , la densité électronique est dominée par l'hybridation de (*p-Ga*), (*p-Bi*) et (*s-Ga*),(*s-Bi*) et (*d-Ga*),(*d-Bi*) avec une légère contribution de (*f-B*). La participation de l'orbitale *s* dans la bande de conduction est moins importante que celle de l'orbitale *p* et *d*.

✓ **Pour GaP** : la bande de valence peut être divisée aussi en deux régions :

- La première zone énergétique -11.34 eV à -9.38 eV , la contribution est essentiellement due à l'orbitale hybridée de (*s-P*) avec une faible participation de caractère (*s-Ga*).
- La deuxième zone énergétique située entre -6.25 eV à 0 eV , est dominé principalement par la contribution des états (*s-Ga*) et (*p-P*) avec une légère contribution de (*p-Ga*).

-La bande de conduction comprise entre 2.34 eV et 13.19 eV est formée principalement des états (*s-P*), (*p-Ga*) et (*p-P*).

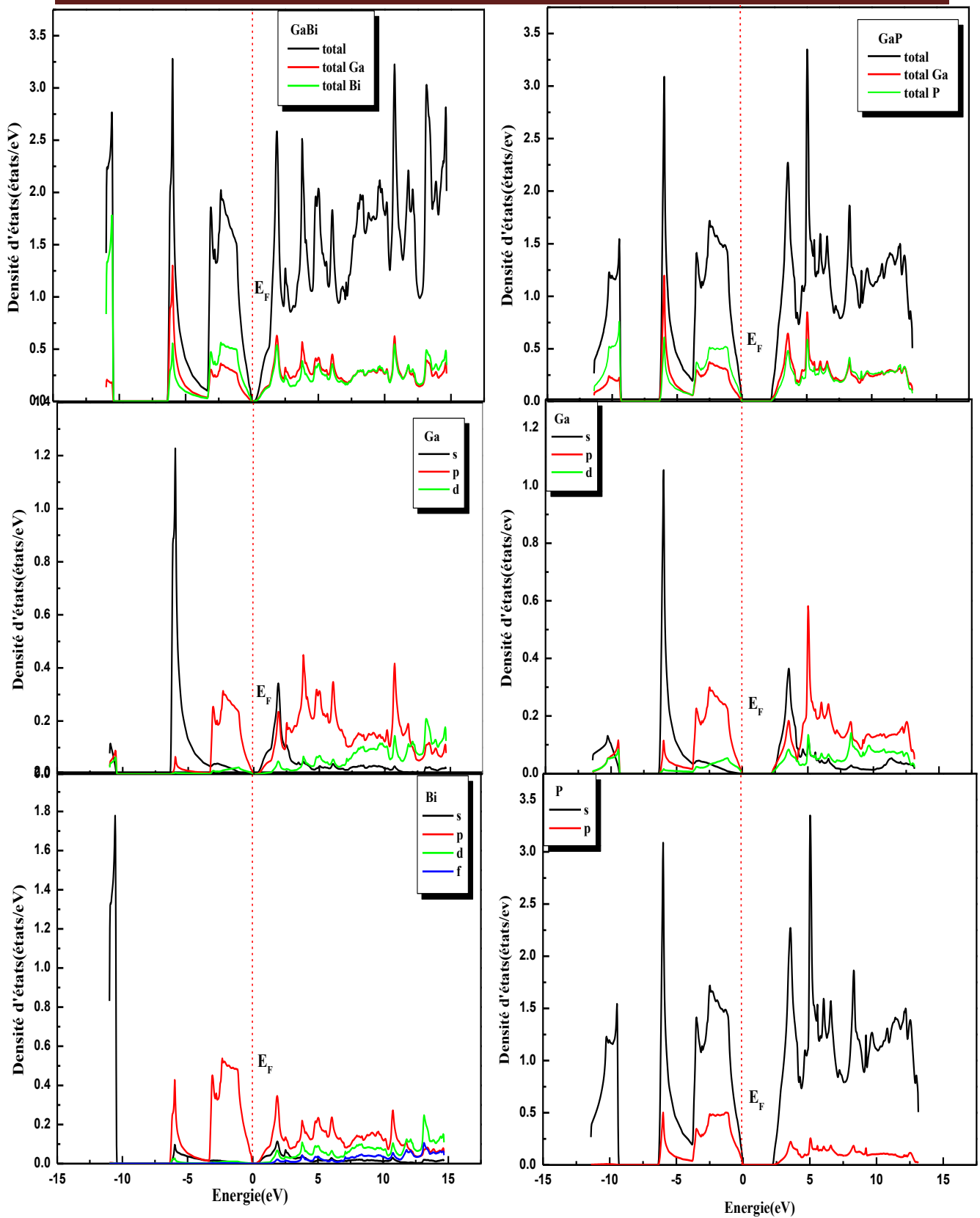


Figure III.4: Densité d'états (DOS) totale et partielle des composés GaBi et GaP en utilisant l'*mBJ*.

III.3.3. Propriétés optiques

La bonne connaissance de la structure électronique est une caractéristique essentielle. Afin d'obtenir la meilleure compréhension des propriétés optiques des semi-conducteurs.

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission [94].

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés optiques de nos composés GaBi et GaP, pour la compréhension de la nature de ces composés et pour donner une idée claire de ses applications dans des dispositifs optoélectroniques.

III.3.3.1 .Rappel théorique

Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition [95].

La réponse des électrons d'un solide à un champ électrique peut être décrit macroscopiquement par la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$ qui relie le vecteur de champ électrique \vec{E} à l'induction électrique dans le solide \vec{D} [95].

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{III.1})$$

ε peut être considérée comme une grandeur locale qui dépend seulement de ω , car dans le domaine optique \vec{k} est petit.

Dans le cas d'un champ dynamique, la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est une fonction complexe [96-97] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.2})$$

Ceci n'est strictement valable que pour les composés isotropes. C'est le cas des matériaux étudiés dans ce travail car ils se cristallisent dans un système cubique.

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire ε_2 à la fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions permises entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [95-98] :

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

Où les $\langle i|M|j \rangle$ 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 $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

De manière générale, les parties réelle et imaginaire ε_1 et ε_2 d'une fonction réponse sont reliées par des relations dites de Kramers- Kronig [99,100] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.4})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.5})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Une autre grandeur complexe liée à la fonction diélectrique et qui est très importante dans la description des propriétés optiques d'un milieu est l'indice de réfraction complexe $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ Ces deux grandeurs sont liées par la relation : $\varepsilon = N^2$.

Il est aussi possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles comme suit:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III.6})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III.7})$$

La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet le calcul Des constantes optiques, l'indice de réfraction réel $n(\omega)$ et le coefficient d'atténuation $k(\omega)$ (d'extinction) sont définies par les deux relations suivantes [101,102] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.8})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.9})$$

Lorsqu'une radiation lumineuse tombe sur un corps solide, elle interagit avec lui par échange d'énergie. Le coefficient de réflexion caractérise la part d'énergie qui est réfléchi à l'interface de ce corps. Il est donné par [103] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III.10})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ correspond à l'énergie absorbée par unité de temps, de volume et divisée par le flux énergétique. Il est défini par l'équation suivante [103] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III.11})$$

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

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{cn} \quad (\text{III.12})$$

Où c , λ est la vitesse de la lumière dans le vide et la longueur d'onde respectivement à basse fréquence ($\omega=0$) et à partir de la relation (III-8), nous obtenons la relation suivante :

$$n(0) = \frac{1}{\varepsilon_2^{\frac{1}{2}}(0)} \quad (\text{III.13})$$

Dans les calculs des propriétés optiques de nos composés binaires GaBi et GaP 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 les composés binaires (3 fois la valeur de k points dans les calculs des propriétés structurales car ces calculs exigent une grande précision). Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous nous sommes contentés uniquement de l'utilisation de l'mBJ du fait que le choix de l'approximation n'influe pas beaucoup sur les résultats.

III.2.2. Résultats et discussions

a- Partie imaginaire de la fonction diélectrique

Nous représentons dans les *figures (III-5)* la variation de la Partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires GaBi et GaP dans un intervalle d'énergie allant jusqu'à **45 eV**.

La courbe de $\varepsilon_2(\omega)$ indique que les premiers points critiques de la fonction diélectrique (seuil d'absorption) se produisent à **0.18 eV** et **1.93 eV** pour GaBi et GaP, 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 à la transition (gap optiques indirects) ($\Gamma_v - X_c$) pour GaP. Le pic principal qui reflète le maximum d'absorption, est situé à **3.80 eV** et **5.12 eV** pour GaBi, et GaP.

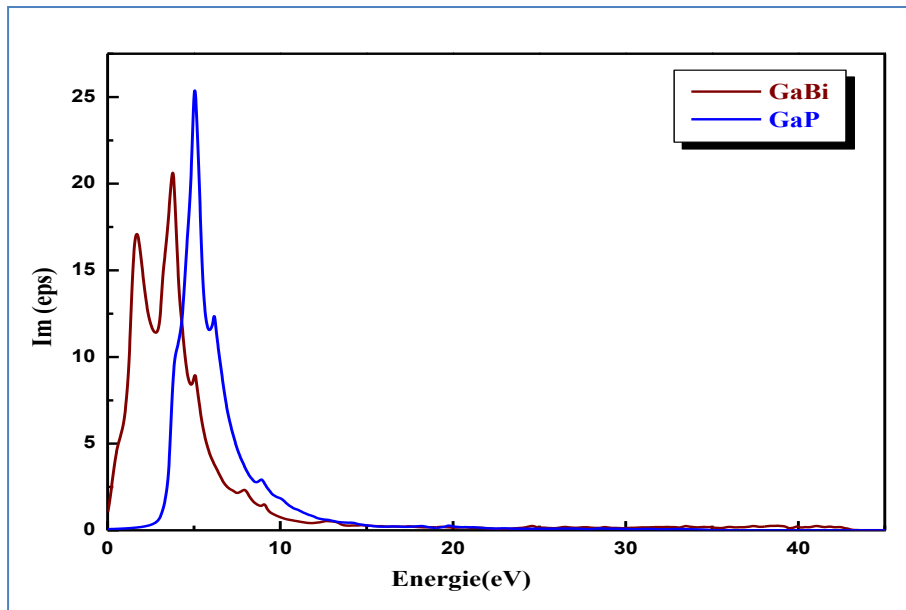


Figure (III.5) : Variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction d'énergie des composés binaires GaBi et GaP.

b- Partie réelle de la fonction diélectrique

La **figure (III-6)** illustre la variation de ε_1 en fonction de l'énergie pour les binaires GaBi et GaP.

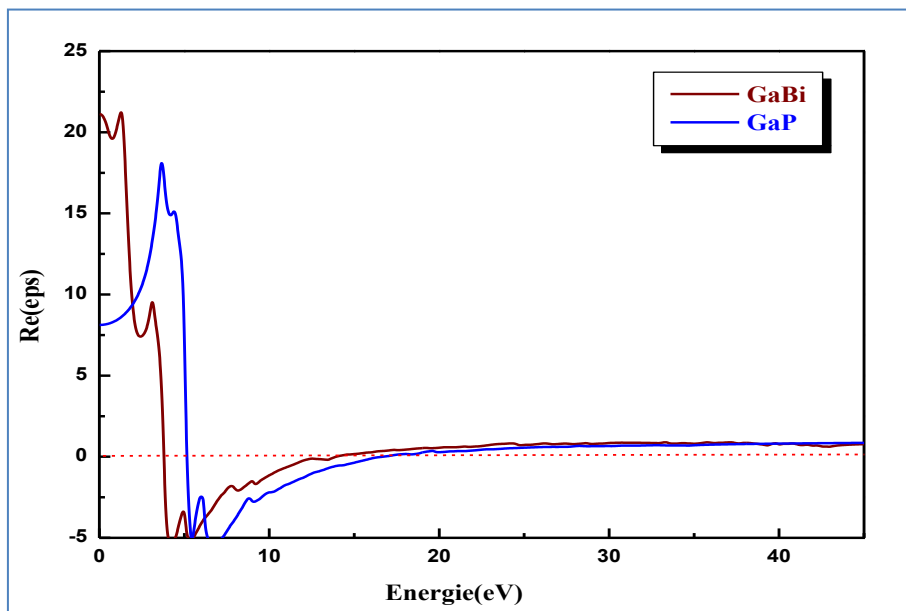


Figure III.6 : Variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction d'énergie des composés binaires GaBi et GaP.

La Partie réelle s'annule aux valeurs énergétiques 3.80 eV et 5.12 eV pour les deux composés GaBi et GaP respectivement (Le passage à zéro, c'est-à-dire où $\epsilon_1(\omega) = 0$ signifie l'inexistence de la diffusion). A ces valeurs énergétiques, la dispersion est nulle et par conséquent l'absorption est importante.

c- Indice de réfraction

L'indice de réfraction de la fonction diélectrique $n(\omega)$ est également obtenu dans la *figure (III.7)* Pour les deux binaires GaBi et GaP.

En analysant les spectres, on constate que les valeurs de l'indice de réfraction des composés GaBi, et GaP atteignent des valeurs maximales aux énergies 1.33 eV et 3.68 eV , respectivement.

On remarque aussi que ces spectres distinguent la présence d'une résonance dans l'ultra-violet, qui correspond à des transitions inter-bandes.

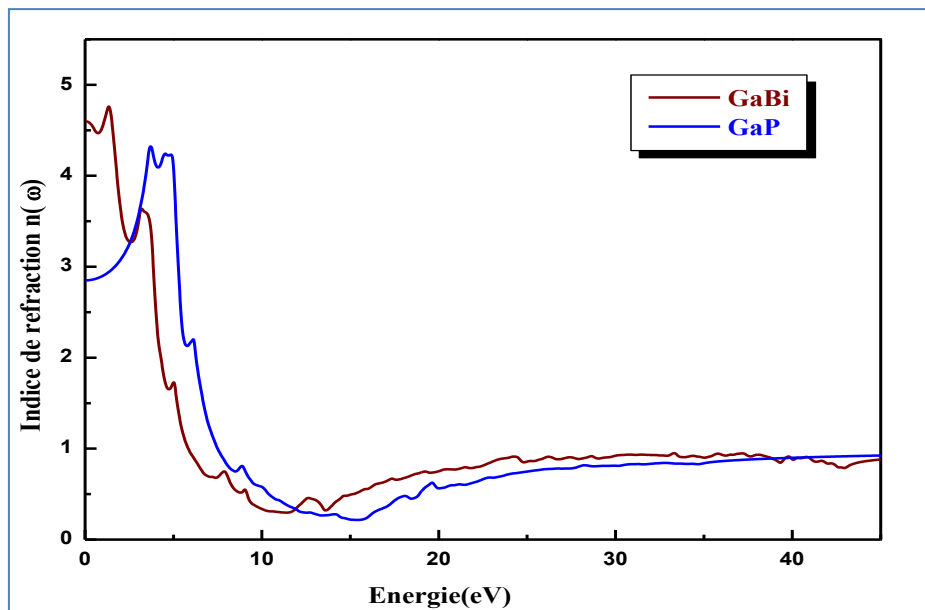


Figure III.7: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés binaires GaBi et GaP

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 alliages sont illustrées dans le *tableau (III.5)*.

Composé	Nos calculs $\epsilon_1(0)$ WC-GGA	Autres calculs	Nos calculs $n(0)$ WC-GGA	Autres calculs
GaBi	21.07	-	4.62	-
GaP	8.24	8.40 ^a	2.86	2.91 ^a

^a Réf [104]

Tableau III.3: La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés binaires GaBi et GaP.

On constate que nos résultats obtenus par l'mBJ pour le composés binaire GaP les valeurs calculées de $\epsilon(0)$ et $n(0)$ est en bon accord avec d'autres travaux cités dans les références [104].

d- Le spectre de réflectivité

D'après la **figure (III.8)** on voit l'évolution de la réflectivité de nos composés binaire étudié. Les courbes de la variation de la réflectivité en fonction de l'énergie indiquent un maximum de **57% à 5.73 eV** pour le composé GaBi, et **58% à 12.05 eV** pour le GaP.

Globalement Ces spectres ont presque la même allure.

On note 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 [0-45] eV est suffisante pour une bonne exploration.

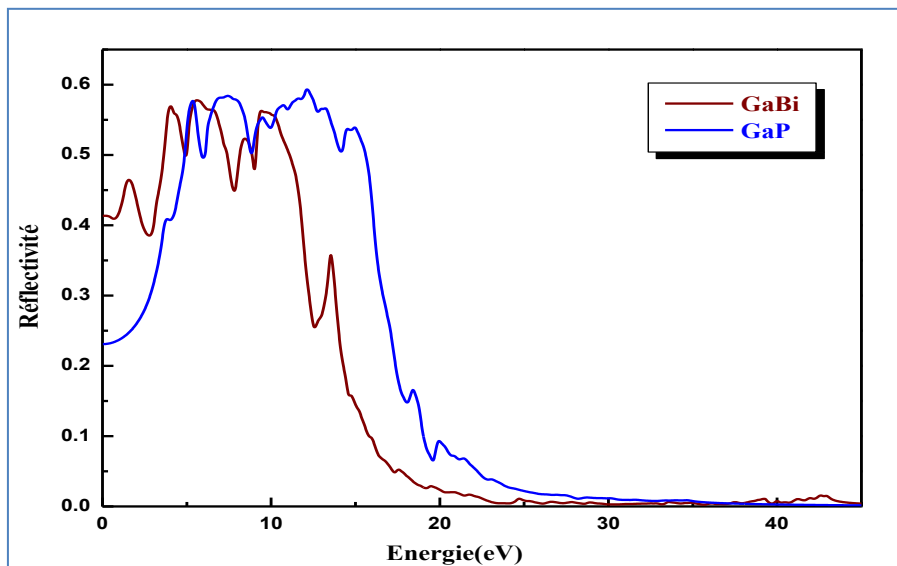


Figure III.8. Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés binaires GaBi et GaP.

e- Absorption

La variation du coefficient d'absorption en fonction d'énergie pour nos binaires est représentée sur la *figure (III-9)*.

Nous pouvons dire que les seuils d'absorption fondamentaux commencent à environ **0.18 eV** et **1.93 eV** pour GaBi et GaP, respectivement.

Les énergies maximales marquées sur les courbes égales à **5.28 eV** pour GaBi et **6.66 eV** pour GaP.

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

Par exemple :

Pour les pics secondaires, dans le cas du composé GaBi ; on a trois pics positionnés autour les valeurs suivantes **3.80 eV**, **8.21 eV**, **9.27 eV**. Et dans le cas du composés GaP, il ya deux pics autours des valeurs **5.12 eV** et **9.13 eV**.

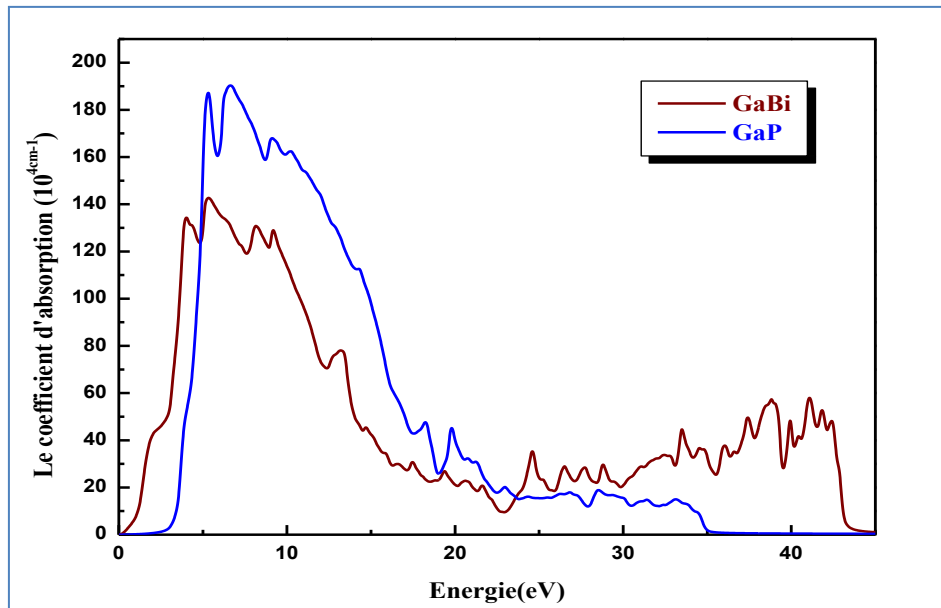


Figure III.9: La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés binaires GaBi et GaP.

f-Spectre de la perte d'énergie des électrons

Le spectre de la perte d'énergie est montré dans la *figure (III.10)*.

Les courbes indiquent un maximum **13.90 eV** et **16.83 eV** pour GaBi et GaP respectivement.

En effet, ces pics se produisent autour des énergies pour les quelles la partie imaginaire de la fonction diélectrique atteint son minimum et la partie réelle s'annule.

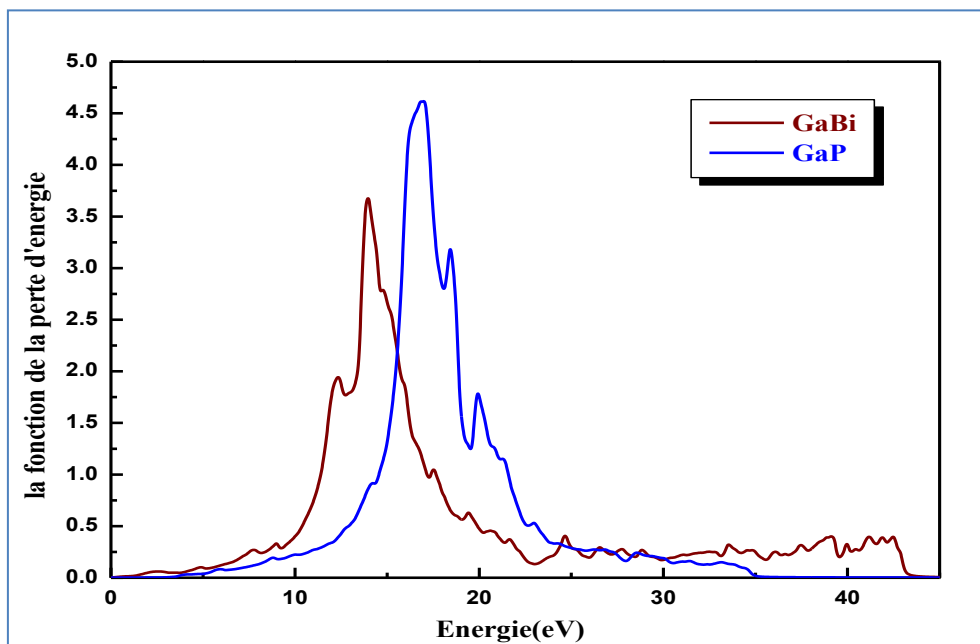


Figure III.10: Variation du coefficient d'énergie perdue en fonction de l'énergie pour les composés binaires GaBi et GaP.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires GaBi, et GaP, 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 ce mémoire, une méthodologie de simulation a été adoptée.

La première partie concerne une étude détaillée des propriétés structurales, elle est consacrée à expliquer la stabilité des phases de nos composés; on a trouvé que:

- ✓ La structure zinc Blende est la plus stable pour les deux composés binaires GaBi et GaP.
- ✓ D'un autre côté, à travers le calcul de leurs paramètres cristallins et leurs modules de compressibilité; les résultats obtenus étaient en très bon accord avec l'expérience et d'autres travaux théoriques ce qui prouve l'efficacité de l'approximation utilisée (*WC-GGA*).

Dans la deuxième partie, les propriétés électroniques ont été restreintes à l'analyse des structures de bande.

- Les calculs ont montré que le composé binaire GaP est un semi-conducteur à gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$). Par contre, GaBi est un métal.
- 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 celles de l'expérience. Donc l'utilisation de la méthode mBJ a apporté une nette amélioration du gap comparativement à la (*WC-GGA*).
- Nous avons aussi étudié les densités d'états totale et partielle (*DOS*) des composés binaires GaBi et GaP.

Concernant les propriétés optiques qui sont exposées dans la dernière partie, nous avons décelé à partir des schémas de bandes les différentes transitions optiques responsables de l'apparition des différentes structures sur la courbe de la partie imaginaire de la constante diélectrique.

Nous avons également déterminé d'autres grandeurs optiques telles que la réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption.....

Les résultats obtenus montrent aussi que les composés binaires GaBi et GaP sont a priori de bons candidats pour une utilisation dans le domaine de l'ultra-violet.

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.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Bali Amina, Mémoire de Magister, «Etude comparative entre les cellules solaire de type p+-AlGaAs/ p-GaAs /n-GaAs et une autre de type n+-AlGaAs/n-GaAs/p-GaAs», Université Mohamed Kheider-Biskra, (2013).
- [2] Aid Amina, Mémoire de Master, «Etude de quelques propriétés physiques de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ en utilisant les méthodes de premiers principes», Université Mohamed Boudiaf - M'SILA, (2019).
- [3] M. Cardona, J. Phys. Chem. Sol. 24, 1543 (1963).
- [4] Bedjaoui Abdelhak, Mémoire de Magister, «Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électronique des composés AIX (X=N, P et As)», Université Ferhat Abbas Setif, (2011).
- [5] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Physique du solide, EDP Sciences, France, (2002).
- [6] Melouka Bouanani, Mémoire de master, «Prédiction des propriétés structurales et électroniques de phosphore d'indium dopé en manganèse», Université Dr Moulay Tahar de Saida, (2017).
- [7] Bouaoukaz Soumia, Mémoire De Master, « Dépendance en composition des propriétés physiques des alliages semi-conducteurs GaP_xSb_{1-x} et $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP$ », Université Mohamed Boudiaf-Msila, (2016).
- [8] John H. Davies, The physics of low-dimensional Semiconductors, Cambridge University Press, (1998).
- [9] Mezrag Fadila, Thèse de doctorat, «Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semi-conducteurs», Univ Mohamed Khider Biskra (2012).
- [10] AH. Souici, « Physique des semi-conducteur », Univ Bejaia, (2013-2014) .
- [11] Louazani Ahmed. « Etudes des propriétés structurales, élastiques et électroniques, semi conducteur III-V GaAs, InP », Université Dr. Tahar Moulay de Saida(2015).
- [12] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris (1998).
- [13] Boucenna Sara, mémoire de Magister, «Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de la famille des chalcogénures de calcium CaX (X= S, Se et Te)», Université Farhat Abbas-Setif (2010).
- [14] Jean Pierre Mercier, Wilfried Kurz, Gérard Zambelli, "Introduction à la science des matériaux", (1999).
- [15] Ch. bencheikh, F. nezelfar , Mémoire de Master, Université Saad Dahlab –Blida (2015).
- [16] R.Zallen, in Handbook on semiconductors, ed. T.S. Moss (North-Holland Amsterdam), Chap. 1, Vol.1(1982).
- [17] Abderrachid Bechiri , Thèse de doctorat d'état, «Effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V», Université de Mentouri- Constantine, (2006).
- [18] BECKMANN ET MEMMING, J. Electrochem. Soc. 116, 368, (1969).
- [19] Baghdadli Nawel, Mémoire de magister, «Etude des propriétés optoelectroniques des Semi conducteurs III-V a base de galium», Université Abou-Bakr Belkaid – Tlemcen, (2009).
- [20] R.Ahmed, Fazal-e-Aleem, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, Physica B 403, 1876-1881, (2008).
- [21] Rabah Moussa, Thèse de doctorat, «Étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage quaternaire quadratique GaAlAsP par la méthode ab-initio», Université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbés, (2016).
- [22] Sassi.Aouadi, Thèse de doctorat, «Calcul Ab- initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semi-conducteurs III-V a base de phosphore », Université Badji Mokhtar-Annaba, (2009).
- [23] Menezla Sif Eddine, These de doctorat, «Etude de Lasers émettant dans l'Infrarouge et le Visible à base de Nanostructures à Puits Quantiques de $GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs$ et $GaN_xBi_{1-x}/GaAs$ », Université Oran 1 Ahmed Benbella, (2016).
- [24] Refice Fatima Zohra, Mémoire de master, «Etude théorique des propriétés électronique Optiques et diélectriques des alliages semi-conducteurs», Université Mohamed Boudiaf-Msila, (2017).
- [25] Belmadi Mohamed, Mémoire de master, «Technologie et intégration en semi-conducteurs III-V», Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, (2016).

- [26]Badr-Eddine Nabil Brahmi, Thèse Doctorat, «Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc», Univ Abou Bakr Belkaid -Tlemcen (2013).
- [27]P. Kireev, la physique des semi-conducteurs, 2^{ième} édition Mir Moscou (1975).
- [28]Benaïcha Mouna, mémoire de Magister, «Contribution à l'étude des propriétés physiques et électriques des composés semi-conducteurs III-V Application à l'effet photovoltaïque» Université de Colonel Hadj Lakhdar, Batna(2007).
- [29]H.Mathieu,H.Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques,6ème Edition, ISBN: 978-2-10-054134-8, Dunod, Paris, (2009).
- [30]Zimmermann. J, thèse de doctorat d'état. «Etude par la méthode Monté Carlo des phénomènes de transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaires et non stationnaire. Application à la simulation de compos ants submicroniques », université de l'île, (1980).
- [31]André Moliton, " Electronique Et Optoélectronique Organiques", collection télécom springer, (2011).
- [32]Romain Maciejko, " Optoélectronique ", école Polytechnique de Montréal, (2002).
- [33]Abdallah Lyoussi" Détection de rayonnements et instrumentation nucléaire EDP,(2010).
- [34]Masood Yousaf, M. A. Saeed, R. Ahmed, M. M. Alsardia, Ahmad Radzi Mat Isa, and A. Shaari, Commun. Theor. Phys. 58 ; 777–784, (2012).
- [35]M.Oukli, Thèse de doctorat, Université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbés, (2017).
- [36]F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [37]M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 45 (1927).
- [38]R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford Uni-versity Press, Oxford, (1989).
- [39]W. Kohn, Rev. Mod. Phys.71 ,12531266. (1999).
- [40]Frank Jensen, Introduction to Computatinal Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [41]J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [42]E.Schrodinger,Ann.phys,79,489,([1926).
- [43]E. Fermi, Z. Phys., 48, 73. (1928).
- [44]V. Fock, Z. Phys. 61, 126.(1930).
- [45]J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [46]L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [47]P.E Lippens, Matériaux complexes, Montpellier (1999).
- [48]N.Troullier and J.L.Martins, phys.RevB43, 886(1991).
- [49]J.Zhu, W.X.Wang, and S.G.Louie, Phys.Rev.B45, 8887(1992).
- [50]G.E.Engel and RJ.Needs, Phys.B41, 7876(1990).
- [51]S.B.Louie,S.Froyen,and M.L.cohen,Phys.Rev.B26,1738(1982).
- [52]P.Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev.136, B 864 (1964).
- [53]Boumaza Akila, Thèse de doctorat, «Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI», Université Badji Mokhtar-Annaba, (2014).
- [54]L. J. Sham and W. Kohn. Phys. Rev. 145, 561, (1965).
- [55] Chenine.Djohar, Thèse de doctorat, «Etude Ab-initio des Propriétés structurales,optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites», Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, (2019).
- [56]Bendaif Samira; thèse de doctorat; «Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ », université Badji Mokhtar–Annaba (2015).
- [57]F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 5390. (1944).
- [58]J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, Phys. Rev. B 69 094306. (2004).
- [59]J. P.Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 3865. (1996).
- [60]S. Limpijumng, S. Jungthawan, Phys. Rev. B 70 054104. (1996).

- [61] S. Desgreniers, Phys. Rev. B 58-14102. (1998).
- [62] J.P. Perdew, dans Electronic Structure of Solids, P. Ziesche et H Eschrig (éd), Akademie Verlag, Berlin, (1991).
- [63] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 785. (1988).
- [64] R. Colle et O. Salvetti, Theor.Chim. Acta, 37 329. (1975).
- [65] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451. (1992).
- [66] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev, B 45, 13244 (1992).
- [67] D. Singh, Planes Waves, Pseudo potentials and the LAPW, Method, Kluwer Academic (1994).
- [68] K. Schwarz and P. Blaha, lecture Notes in Chemistry 67, 139 (1996).
- [69] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [70] Berri Saadi, Thèse de doctorat dans la science, « Contribution à l'étude des propriétés physiques de (Cu, Ag, Au= X(X)) » Université de Setif, (2003).
- [71] Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. dans Comput. Phys. Commun. 59 399. (1990).
- [72] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, "An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [73] User's guide, WIEN2K 14.
- [74] samira chelli; Thèse de doctorat; « étude des propriétés structurales, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$, Ba_xSr_{1-x} , et $Ba_xSr_{1-x}Te$ », université badji mokhtar-annaba (2015).
- [75] S. Cottenier, DFT and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, K.U. Leuven, (2002).
- [76] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 235116 (2006).
- [77] E Engel and S H Vosko Phys. Rev. B 47, 13164 (1993)
- [78] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [79] Mellouk Selwa. Memoire de master. « Etude des propriétés structurales et électroniques de l'alliage $CuBr_xI_{1-x}$ », université badji mokhtar-annaba (2018).
- [80] M. Merabet, S. Benalia, D. Rached, R. Khenata, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, A.H. Reshak, and M. Rabah, Superlattices Microstruct. 49, 135. (2011).
- [81] A.R. Degheidy and E.B. Elkenany, Mater. Chem. Phys. 143, 2. (2013).
- [82] K. Nakamura, T. Hashimoto, Yasui, M. Yoshimoto, and H. Matsunami, J. Appl. Phys. 40, 1377. (2001).
- [83] Boguslawski, P., E.L. Briggs, J. Bernholc, Native defects in gallium nitride, Phys. Rev. 51, 23 (1995), 17255-17258, (1995).
- [84] M. Ferhat, A. Zaoui Phys. Rev. B. 73 115107-115113. (2006). (2013).
- [85] N. A. Abdul Rahim, R. ahmed, B. U. Haq, M. Mohamed, A. Shaari, N. Ali, S. Goumri-Said. Comput. materials. Science 114 40- 46. (2016).
- [86] Boubendira khaled, These de doctorat, « Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages ternaires $Al_{1-x}B_xP$, $Al_{1-x}B_xAs$, $Al_{1-x}B_xSb$ », université Badji Mokhtar-Annaba (2015).
- [87] O. Madelung (Ed.), Semiconductors-Basic Data, Springer-Verlag, New York, (1996).
- [88] Kyser, D. and V. Rehn, Gallium Phosphide: Observation of the Γ -L Indirect Transition by Electro absorption. Physical review letters, 40(15): p. 1038 (1978).
- [89] Ali Hussain Reshak, H. Kamarudin, S. Auluck, I.V. Kityk. Journal of Solid State Chemistry 186 .47-53. (2012).
- [90] S. Q. Wang and H. Q. Ye, Physical Review B 66, 235111 (2002).
- [91] Huawei Cao, Pengfei Lu, Xianlong Zhang, Zhongyuan Yu, Lihong Han, Jun Chen, Shumin Wang, Superlattices and Microstructures 67, 25-32 (2014).
- [92] Froyen, S. and M.L. Cohen, Structural properties of III-V zinc blende semiconductors under pressure. Physical Review B, 28(6): p. 3258. (1983).

[93]Belamari souad, Thèse de doctorat, «Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés ternaires (hydrures).», université Badji Mokhtar-Annaba (2016).

[94]Nouiri Rima, Mémoire de master, « Prédiction des propriétés physiques des alliages ternaires $Al_xGa_{1-x}N$ », Université Mohamed Boudiaf -Msila (2016).

[95]F. Bassani, G. Pastoi, Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon Press, Oxford, (1973).

[96]J.S. Tell, Phys. Rev. 104, 1760 (1956).

[97]R. De. L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12, 547 (1926).

[98]Blaha, S. Auluck, Phys. Rev. B 60, 8610 (1999).

[99]C. A. Draxl, R. Abt, The Calculation of Optical Properties Within Wien97,ICTP lecture notes, unpublished, (1998).

[100]P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin: Springer-Verlag, 233 (1999).

[101]F. Koostra, P.L.deBoeij, J.G Snijders, Phys. Rev. B 62, 7071 (2000).

[102]W.Y. Ching, F. Gan and M.Z. Huang, Phys. Rev. B 52, 1596 (1995).

[103]Selma.TOUAM, Thèse de mémoire, «Etude de 1^{er} principe des propriétés fondamentales des alliages quaternaires», Université Badji Mokhtar- Annaba, (2018).

[104]P. J. L. Herve, L. K. J. Vandamme, Infrared Phys. Technol. 35. 611. (1994).