

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشاذلي 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

*Etude des propriétés fondamentales des composés binaires YP
et YBi par la méthode (FP-LAPW)*

Présenté par :
BOUMEZZINE Amel

Dirigé par :
Dr. TOUAM Selma

Jury de soutenance :

Pr. FOUGHALI Toufik	Président	MCB	Université - El Tarf
Dr. TOUAM Selma	Rapporteur	MCA	Université -El Tarf
Dr. KHELIFATI Fatima ZOhra	Examineur	MCB	Université -El Tarf

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciement

Un très grand merci à mon dieu ALLAH qui est toujours présent avec moi dans les moments faciles et difficiles de la vie, et ma donné la volonté, la santé, la force et la patience pour l'accomplissement de ce travail.

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près et de loin au bon déroulement de cette mémoire, en espérant avoir oublié personne...

Je tiens avant tout à remercier du fond du cœur M^{lle} TOUAM Selma, Maître de Conférences à l'université d'EL TARF, pour m'avoir proposée le thème de master et pour m'avoir dirigée ce mémoire.

Je tiens également à la remercier pour ses conseils, sa confiance totale, le temps et la patience qu'elle m'a donnés. Je ne peux pas résumer ici toutes les raisons de mes remerciements, mais je tiens à souligner l'excellence des conditions de travail et mon admiration pour leurs qualités humaines.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur FOUGHALI Toufik, Maître de Conférences à l'université d'EL TARF, qui m'a fait l'honneur de présider jury de ce mémoire.

Je tiens à remercier vivement Madame KHELIFATI Fatima Zohra, Maître de Conférences à l'université d'EL TARF, pour avoir accepté de faire partie du jury, qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et surtout mes parents pour leur soutien moral et financier durant ces années d'étude. Que ce travail rend hommage à leur dévouement et à leur affection.

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents ma mère et mon père

**Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs
encouragements.**

A ma sœur Amani Malek

A mes frères Haider , Zakaria ,Hachem ,Hatem et Khalil

A mes amies préférées Roumaissa et Djihan

**Sans oublier tout les professeurs que ce soit du primaire, du
moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.**

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Amel Boumezzine

Résumé

Dans ce travail nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code de Wien2K, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires YP et YBi.

Les résultats de la structure de bande et des densités d'états électroniques totale et partielle (*TDOS* et *PDOS*) montrent que les composés YP et YBi sont des métaux. Aussi, nous a permis d'utiliser les capacités modifiées de Beck Johnson (mBJ) comme correction des termes de change et de corrélation avec un bon accord avec les résultats expérimentaux. Ainsi, ces résultats montrent une amélioration significative par rapport à ceux trouvés en utilisant l'approximation (WC-GGA).

Les propriétés structurelles et électroniques des composés étudiées c'est-à-dire le paramètre de réseau, le coefficient de compressibilité et le gap énergétique correspondent bien aux résultats théoriques et expérimentaux, par contre les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ sont indisponibles pour faire la comparaison.

Mots clés: Wien2K, DFT, mBJ, FP-LAPW.

Abstract

In this work we have carried out a theoretical study using the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW), based on density functional theory (DFT) implemented in the Wien2K code, to determine the structural, electronic and optical properties of the binary compounds YP and YBi.

The band structure and density total and partial electronic density of states (*TDOS* et *PDOS*) results show that the YP and YBi compounds are metals. Also, we were able to use the modified Beck Johnson (mBJ) capacities as a correction for exchange and correlation terms with good agreement with the experimental results. Thus, these results show a significant improvement over those found using the (WC-GGA) approximation.

"The structural and electronic properties of the studied compounds, including lattice parameter, compressibility coefficient, and energy gap, correspond well to the theoretical and experimental results. However, the values of $\epsilon_1(0)$ and $n(0)$ are unavailable for comparison."

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

ملخص

في هذا العمل ، أجرينا دراسة نظرية باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية (FP-LAPW) ، استناداً إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في رمز Wien2K لتحديد الخواص الهيكلية والإلكترونية والبصرية للمركبات الثنائية YP و YBi .

تظهر نتائج هيكل النطاق وكثافة الحالة الكلية والجزئية (TDOS et PDOS) أن مركبات YP و YBi هي معادن. أيضاً ، تمكنا من استخدام قدرات (mBJ) Beck Johnson المعدلة كتصحيح لكمون التبادل والارتباط مع الاتفاق الجيد مع النتائج التجريبية. وبالتالي ، تظهر هذه النتائج تحسناً كبيراً عن تلك التي تم العثور عليها باستخدام تقريب (WC-GGA)

"الخصائص الهيكلية والإلكترونية للمركبات المدروسة، بما في ذلك معامل الشبكة، ومعامل الانضغاط، وفجوة الطاقة، تتوافق بشكل جيد مع النتائج النظرية والتجريبية. ومع ذلك، القيم المتعلقة بـ $1(0)$ و $n(0)$ غير متاحة لإجراء المقارنة".

الكلمات المفتاحية: Wien2K ,DFT, mBJ, FP-LAPW.

Table des matières

Table des matières

Remerciement	I
Dédicace	II
Résumé	III
Abstract	IV
ملخص	V
Table des matières	VI
Liste des figures	IX
Liste des tableaux	X
Abréviations	XI
Introduction Générale	02

Chapitre I. Présentation et Originalités des matériaux étudiés

I.1. Introduction	05
I.2. Caractéristiques des Y, P, Bi	05
I.2.1. Généralités et Informations de base	05
I.2.2. Structure Cristallographique	06
I.2.3. Configuration électronique des composés	07
I.3. Semi-conducteur III-V	07
I.3.1. Définition	07
I.3.2. Les différents types des Semi-conducteurs	08
I.3.2.1. Les semi-conducteurs intrinsèques	08
I.3.2.2. Les semi-conducteurs extrinsèques	08
I.3.3. Gap direct et gap indirect	10
I.3.4. Les avantages des semi-conducteurs III-V	11
I.4. Première Zone de Brillouin	11
I.4.1. Les points de haute symétrie	12
I.4.2. Les lignes de haute symétrie	13

Chapitre II. Notions théoriques et méthodes de calcul

II.1. Introduction	15
II.2. Equation de Schrödinger	15
II.3. Approximations fondamentales	17
II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer	17
II.3.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock	17

II.3.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	18
II.3.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	19
II.3.3.2. Approche de Kohn et Sham (KS)	19
II.3.3.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	22
II.3.3.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)	22
II.3.3.3.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	23
II.3.3.3.c. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	23
II.3.3.4. Résolution des équations de Kohn et Sham	24
II.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	25
II.5. Code de calcul	26
II.5.a. L'initialisation du calcul	26
II.5.b. Le cycle du calcul auto-cohérent (SCF)	27
II.5.c. Le calcul des propriétés	27

Chapitre III. Résultats et Discussions

III.1. Introduction	30
III.2. Détails De Calcul	30
III.3. Résultats Et Discussions	31
III.3.1. Propriétés structurales des composés YP et YBi	31
III.3.2. Propriétés électroniques	32
III.3.2.1. La structure de bandes	32
III.3.2.2. La densité d'états	35
III.3.3. Propriétés optiques	37
III.3.3.1. Rappel théorique	37
III.3.3.2. Résultats et discussions	39
a- Partie imaginaire de la fonction diélectrique	39
b- Partie réelle de la fonction diélectrique	40
c- Indice de réfraction	41
d- Le spectre de réflectivité	42
e- Absorption	42
f- Spectre de la perte d'énergie des électrons	43
Conclusion Générale	45
Références Bibliographiques	47

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I. 1	Structure cristalline NaCl	6
Figure I. 2	Semi-conducteur de type N	9
Figure I. 3	Semi-conducteur de type P	9
Figure I. 4	Structure de bandes des semi-conducteurs: pur, type N et P	10
Figure I. 5	Structure de bande d'énergie gap direct	10
Figure I. 6	Structure de bande d'énergie gap indirect	10
Figure I. 7	Zone de Brillouin (NaCl)	12
Chapitre II		
Figure II .1	Interdépendance des équations de Kohn et Sham	21
Figure II .2	Diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.	24
Figure II .3	Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»	26
Figure II .4	Code Wien2K	28
Chapitre III		
Figure III.1	Variation de l'énergie totale en fonction de volume des composés binaires YP et Ybi en utilisant l'approximation WC-GGA.	31
Figure III.2	Structure de bande des composés binaires YP; YBi en utilisant l'approximation WC-GGA.	33
Figure III.3	Structure de bande des composés binaires YP; YBi en utilisant l'Mbj.	33
Figure III.4	Densité d'états (DOS) totale et partielle des composés YP et YBi en utilisant l'mBJ.	36
Figure III.5	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des composés binaires YP et YBi	40
Figure III.6	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des composés binaires YP et YBi.	40

Figure III.7	Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés binaires YBi et YP.	41
Figure III.8	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés binaires YP et YBi.	42
Figure III.9	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des composés binaires YP et YBi.	43
Figure III.10	Variation de la fonction de la perte d'énergie en fonction de l'énergie des composés binaires YP et YBi.	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	page
Chapitre I		
Tableau I.1	Caractéristiques des Y, P, Bi	5
Tableau I.2	Paramètre de maille cubique	6
Tableau I.3	Portions choisis du tableau périodique de Mendeleïev	7
Tableau I.4	Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments étudiés	7
Chapitre III		
Tableau III.1	Paramètre du réseau en a (Å) et module de compressibilité B en (GPa) calculés dans les structures NaCl pour les composés binaires YP et YBi comparés à d'autres données expérimentales et théoriques	32
Tableau III.2	Valeurs des Gaps énergétiques des composés YP et YBi (en eV) avec les différentes approximations (WC-GGA) et mBJ, comparés à d'autres valeurs expérimentaux et théoriques.	34
Tableau III.3	Fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés binaires YP et YBi.	41

Abréviations

Symbole	Abréviations
Y	Yttrium
P	Phosphore
Bi	Bismuth
YP	Le phosphure d'Yttrium
GaP	Le phosphure de gallium
NaCl	Chlorure de sodium
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
G	Gramme
cm^3	Centimètre cube
Pa	Pascal
eV	Électron-volt
Å	Angstrom
GHz	Giga- Hertz
Gpa	Giga-Pascal
hpa	Hexo-Pascal
uma	Unité de masse atomique
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 Wu et Cohen

Introduction Générale

Introduction Générale

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie est actuellement bien établie pour des applications industrielles. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium [1-2].

Le domaine de l'optoélectronique a connu un essor considérable grâce à l'utilisation des matériaux semi-conducteurs III-V comme le *GaAs*, *InAs* et *InN* à gap directe. Ces matériaux jouent un rôle essentiel dans la réalisation des émetteurs performants que nous utilisons actuellement [3].

Les composés binaires YP et YBi sont des matériaux d'intérêt pour la recherche en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques [4-12]. L'yttrium est un élément de transition rare qui possède des propriétés magnétiques, optiques et électriques intéressantes [13-14], tandis que le phosphore et le bismuth sont des éléments semi-métalliques qui ont des propriétés thermiques et électroniques particulières. Dans cette étude, nous avons utilisé le code de simulation Wien2K avec la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) [15-18] pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires YP et YBi. Cette méthode est une approche ab initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui permet de calculer les propriétés fondamentales des matériaux à l'échelle atomique.

Cependant, cette méthode nécessite un temps de calcul important et une grande quantité de ressources informatiques, ce qui limite son utilisation à l'étude de petits systèmes ou à l'utilisation de supercalculateurs.

Nous avons déterminé les paramètres structuraux, les structures des bandes, gaps énergétiques les densités d'états électroniques et les grandeurs optiques des composés YP et YBi.

L'étude des propriétés fondamentales de nos composés binaires permet de comprendre leurs caractéristiques intrinsèques, déterminer les domaines d'application potentiels.

Le manuscrit est structuré autour de trois chapitres :

Après une introduction générale, on présentera dans le premier chapitre, un petit rappel sur caractéristiques des éléments étudiés, nous fournissons ensuite une brève description du semi-conducteur III-V, ainsi que les notions de gap direct et gap indirect. Enfin, nous aborderons la première zone de Brillouin.

Dans le second chapitre On exposera les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et le code de simulation (Wien2K) code de calcul Wien2K.

Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous résumerons les différents résultats et confronterons ces prédictions aux résultats déjà obtenus expérimentalement, ainsi qu'aux travaux théoriques consacrés à ce sujet.

Enfin, nous complétons cette recherche par une conclusion générale résumant l'importance de nos résultats.

Chapitre I

Présentation et originalités des matériaux étudiés

I.1. Introduction

Les chercheurs et les industriels ont développé des matériaux en fonction des propriétés requises grâce à la connaissance et à la maîtrise des phénomènes microscopiques, et parmi ces matériaux, nous trouvons des semi-conducteurs dans le tableau périodique de Mendeleïev[1]

Les perspectives des semi-conducteurs composites III-V sont très prometteuses en raison de leurs propriétés intrinsèques impressionnantes. Les semi-conducteurs III-V et leurs alliages correspondants occupent actuellement une position privilégiée dans de nombreux domaines d'application tels que l'optoélectronique.

À travers ce chapitre, nous nous concentrons sur l'étude des composés binaires YP et YBi . Nous commencerons par un petit sur caractéristiques des éléments étudiés puis donnerons une brève description du semi-conducteur III-V, ainsi que des notions de gap direct et gap indirect. Enfin, nous aborderons la première zone de Brillouin.

I.2. Caractéristiques Des Y , P , Bi

I.2.1. Généralités Et Informations De Base

Quelques Informations de base des éléments Y , P , Bi sont résumées dans le **Tableau I.1**:

Éléments	Y(Yttrium)	P(Phosphore)	Bi(Bismuth)
Découvreur	1794 en suède d'après Johan Gadolin	1669 en Allemagne d'après Hennig Brand	1546 en Allemagne d'après Georgius Agricola
Classification	Métaux de transition	Non-métaux	Autre métaux
Masse atomique relative	88.90585 uma	30.97376 uma	208.9804 uma
Température de fusion	1522 °C	44.1 °C	271.3 °C
Température d'ébullition	3338 °C	280 °C	1560 °C
Etat de la matière (20°C; 1013.25hpa)	Solide	Solide	Solide
Densité (20°C)	4.47g/cm ³	1.82 g/cm ³	9.8 g/cm ³
Rayon atomique	180 pm	110.5 pm	145.5 pm
Energie d'ionisation	6.2173 eV	10.4867 eV	7.2855 Ev
Fraction de masse dans la géosphère	0.003 %	0.09 %	2*10 ⁻⁵ %
Niveaux d'oxydation	3	-3 , 3, 5	3, 5
Electronégativité(Pauling)	1.22	2.19	1.90

Tableau I.1. Caractéristiques des Y , P , Bi .

I.2.2. Structure Cristallographique

Du point de vu cristallographique, les semi-conducteurs III-V sont connus sous plusieurs formes cristallines [2] parmi eux:

- Structure hexagonale du zinc blende (Wurtzite).
- zinc blende (sphalérite).
- Structure chlorure de césium ($CsCl$).
- Structure $NaCl$.

❖ Structure $NaCl$ (Rocksalt)

Les composés binaires YP et YBi cristallisés dans la structure $NaCl$; ce type de structure est formé d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ion de chlorure, (voir la figure I.2), placé alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proches voisins. Le réseau de Bravais de cette structure est cubique à face centré (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi diagonale du cube [3-4]. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes:

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

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

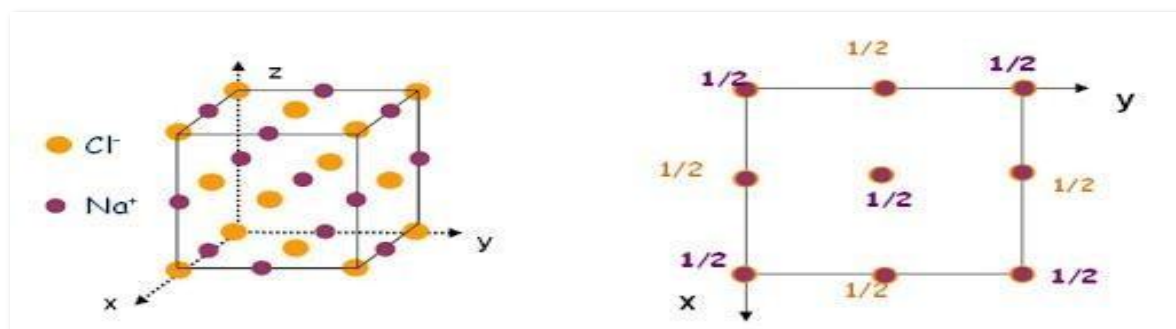


Figure I.1. Structure cristalline $NaCl$.

Le tableau (I.2) récapitule les valeurs de paramètre de maille (a) des composés étudiés dont nous aurons besoin.

Composé	Paramètre de maille a (Å)
YP	$5.65 \text{ Å}^{\circ} (a)$
YBi	$6.24 \text{ Å}^{\circ} (b)$

^a Ref [5], ^b Ref [6]

Tableau I.2. Paramètre de maille cubique.

I.2.3. Configuration Electronique Des Composés

Puisque notre étude est basée sur des composés semi-conducteurs de type III-V dans la structure de NaCl. Ces composés sont constitués des éléments de colonne III (Y) et V (P, Bi) du tableau périodique de Mendeleïev, comme indiqué dans le tableau suivant:

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li ³	Be ⁴	Sc ²¹	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg ¹²	<u>Y³⁹</u>	Si ¹⁴	<u>P¹⁵</u>	S ¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Ca ²⁰	B ⁵	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Zn ³⁰	Al ¹³	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Cd ⁴⁸	Ga ³¹	Pb ⁸²	<u>Bi⁸³</u>	Po ⁸⁴	At ⁸⁵
	Hg ⁸⁰	In ⁴⁹				
		T ⁸¹				

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

La configuration électronique des atomes constituant les composés étudiés sont rassemblés dans le **tableau I.4:**

Elément	Nombre atomique (Z)	Configuration électronique
Y	39	[Kr]4d ¹ 5s ²
P	15	[Ne]3s ² 3p ³
Bi	83	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³

Tableau I.4. Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments étudiés.

Dans l'élément **Bi (Bismuth)** le niveau *d* rempli, L'atome du groupe V (Y) possède 3 électrons de valence sur les orbitales *s* et *d* alors que ceux du groupe III (P, Bi) en possèdent 5 sur les orbitales *s* et *p*. Ce qui donne la possibilité de formation d'une liaison entre les éléments Y-P et Y-Bi. Alors dans les composés YP et YBi l'yttrium perd trois électrons pour devenir Y³⁺, et le Phosphore et le bismuth gagnent trois électrons pour devenir Bi³⁻.

I.3. Semi-Conducteur III-V

I.3.1. Définition

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps constitués à partir d'un élément de la troisième colonne et d'un élément de la cinquième colonne de la classification périodique de Mendeleïev. On peut obtenir ce dernier si la somme des électrons des deux éléments égale à 8 électrons. L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore

considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages de l'un des éléments par un autre élément.

Les semi-conducteurs composés sont constitués de plusieurs éléments comme les binaires, ternaires et quaternaires. Dans ce travail on s'intéresse aux composants binaires qui peuvent être formés de deux éléments de la colonne III et V (*YP, YBi*) [1].

I.3.2. Les Différents Types Des Semi-Conducteurs

I.3.2.1. Les Semi-Conducteurs Intrinsèques

Un semi-conducteur intrinsèque également appelé semi-conducteur pur ou semi-conducteur de type i [7], est un semi-conducteur non dopé présent naturellement. L'ajout d'impuretés dopantes permet de créer des semi-conducteurs extrinsèques (de type n ou p).

I.3.2.2. Les Semi-Conducteurs Extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque, également connu sous le nom de semi-conducteur dopé, est un semi-conducteur qui a été intentionnellement dopé dans le but de moduler ses propriétés structurales, électriques et optiques. Cela est souvent réalisé dans le but de contrôler la conductivité du matériau et d'adapter ses performances pour des applications spécifiques.[7]

Cependant, il y a deux types de dopage:

➤ **Semi-conducteur de type N:**

Un semi-conducteur extrinsèque dopé avec des atomes donneurs d'électrons est appelé un semi-conducteur de type n parce que la plupart des porteurs de charge dans le cristal sont des électrons négatifs. Puisque le silicium est un élément tétravalent, la structure cristalline normale contient 4 liaisons covalentes de quatre électrons de valence. Dans le silicium, les dopants les plus courants sont les éléments du groupe III et du groupe V.[7]

➤ **Semi-conducteur de type P:**

Un semi-conducteur extrinsèque dopé avec des atomes accepteurs d'électrons est appelé semi-conducteur de type p parce que la plupart des porteurs de charge dans le cristal sont des trous d'électrons (porteurs de charge positive). Le silicium semi-conducteur pur est un élément tétravalent, et la structure cristalline normale contient 4 liaisons covalentes de quatre électrons

de valence. Dans le silicium, les dopants les plus courants sont les éléments du groupe III et du groupe V.[7]

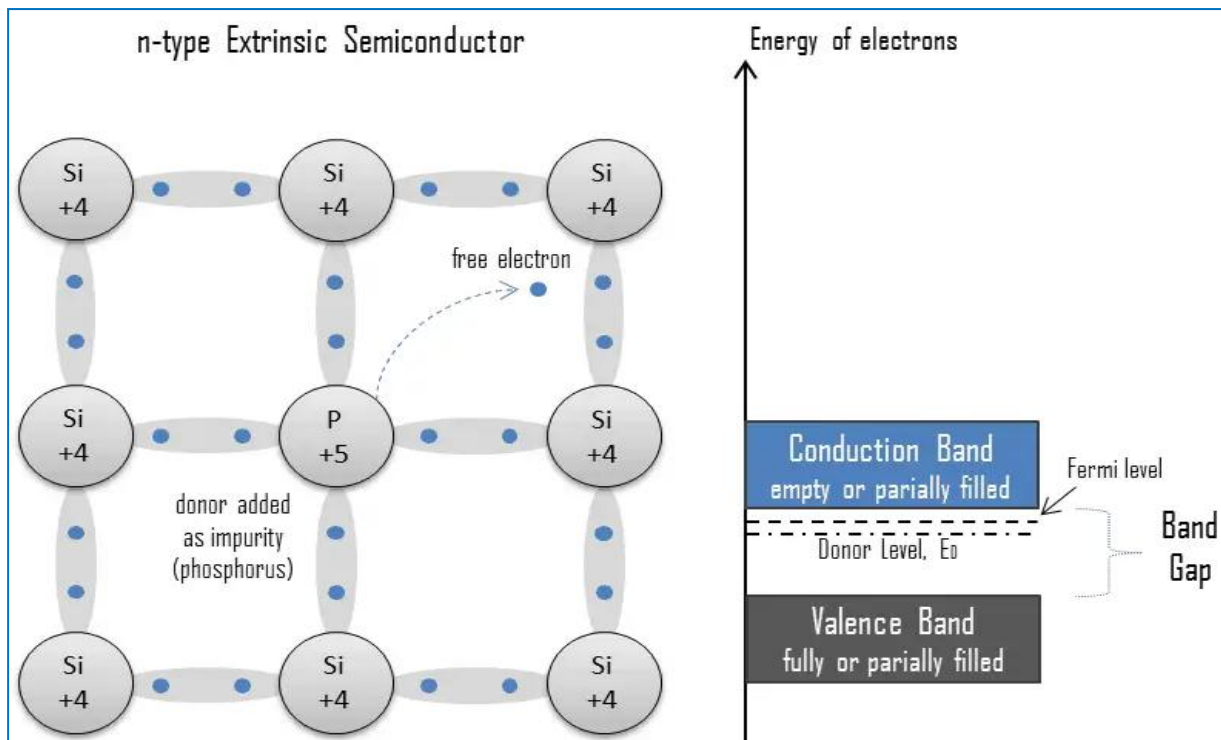


Figure I.2. Semi-conducteur de type N

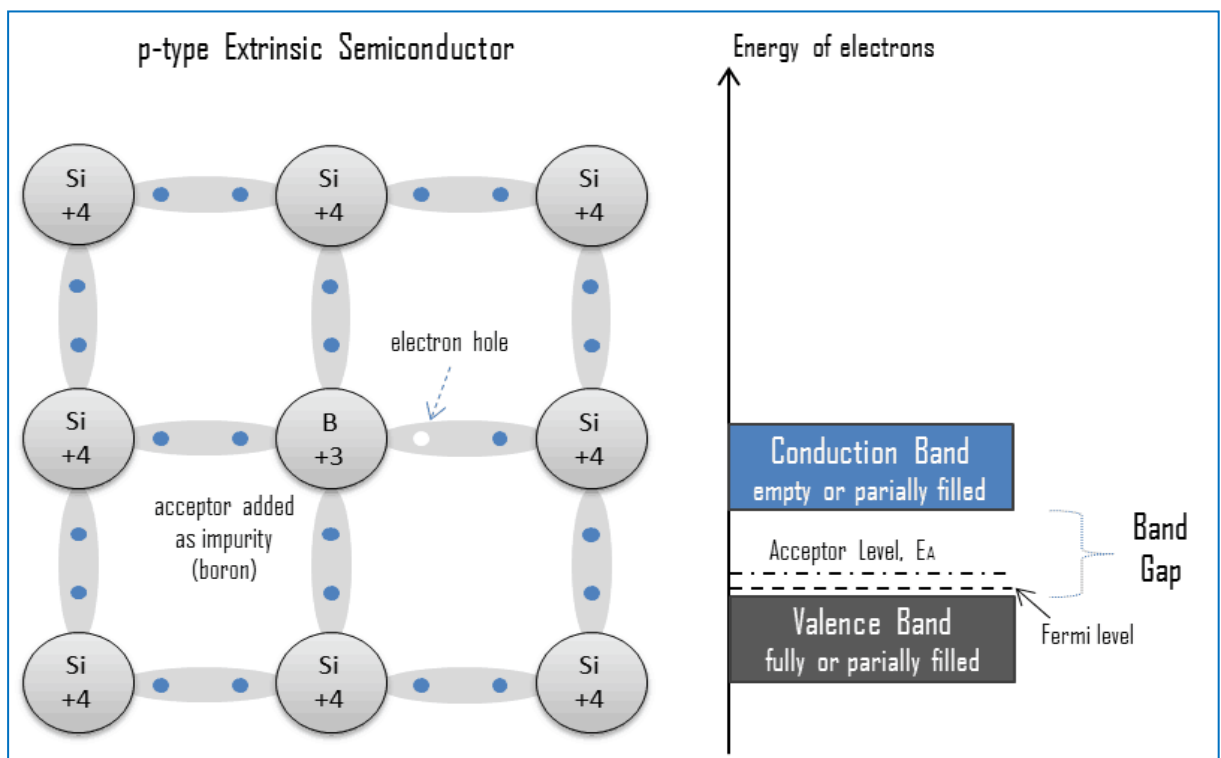


Figure I.3. Semi-conducteur de type P [8].

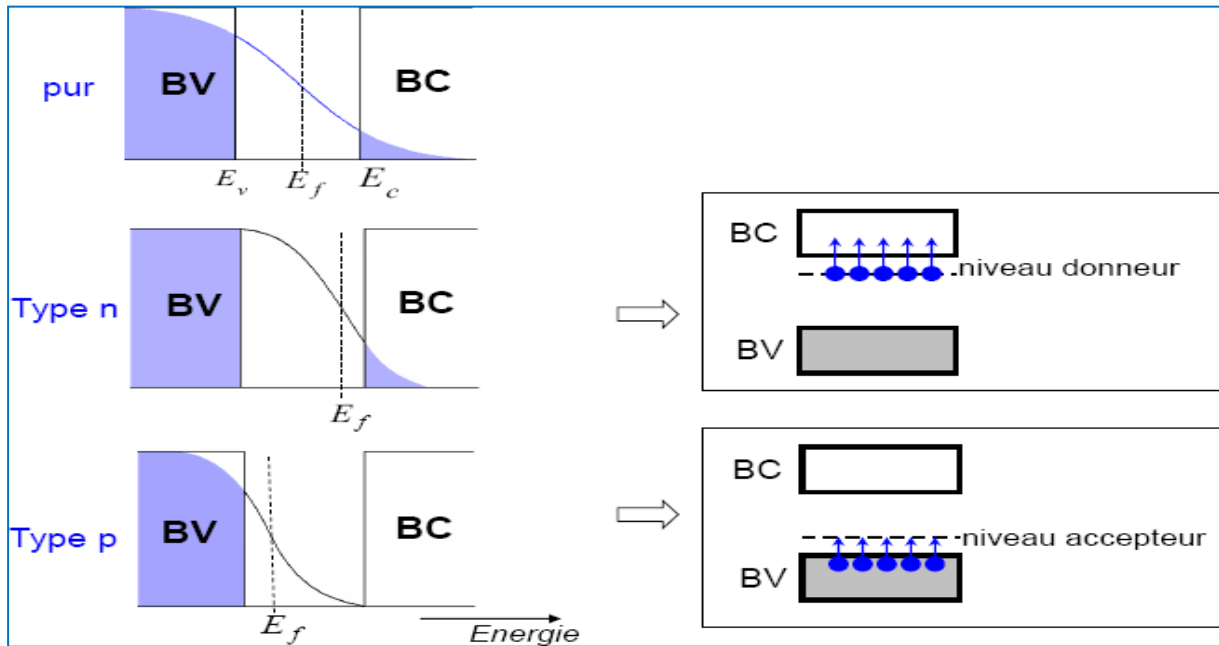


Figure 1.4. Structure de bandes des semi-conducteurs: pur, type N et P [8].

I.3.3. Gap direct et gap indirect

En physique du solide, les termes "gap direct" et "gap indirect" sont utilisés pour décrire le comportement des électrons dans un réseau cristallin. Un matériau à bande interdite directe est un matériau dans lequel l'énergie minimale de la bande de conduction se produit au même moment que l'énergie maximale de la bande de valence, tandis qu'un matériau à bande interdite indirecte est un matériau dans lequel ces extrema se produisent à des moments différents.

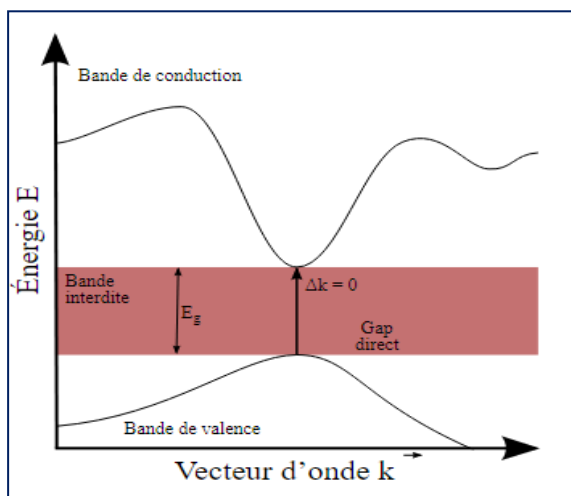


Figure 1.5. Structure de bande d'énergie gap direct

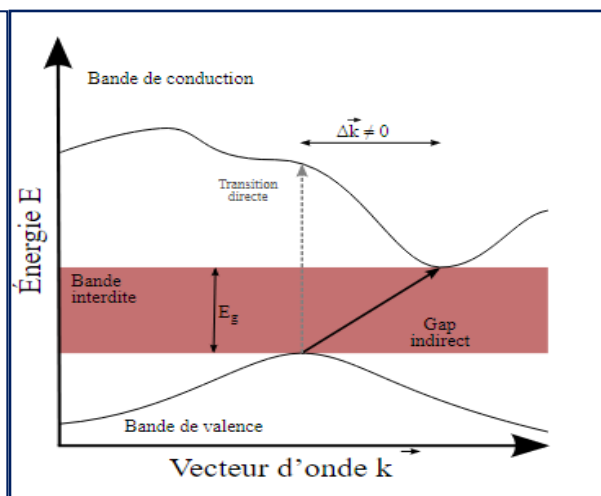


Figure 1.6. Structure de bande d'énergie gap indirect

1.3.4. Les Avantages Des Semi-Conducteurs III-V

Les semi-conducteurs III-V sont largement utilisés dans diverses applications électroniques et optoélectroniques en raison de plusieurs avantages clés [9]:

-Présentent une mobilité électronique supérieure à celle des semi-conducteurs traditionnels tels que le silicium, ce qui permet une meilleure performance électronique grâce à une plus grande vitesse de déplacement des électrons.

-Offrent la possibilité de modifier leur composition chimique pour ajuster leur bande interdite. Cette flexibilité permet de concevoir des matériaux avec des bandes interdites variées, répondant ainsi aux besoins spécifiques des dispositifs, tels que les diodes électroluminescentes (LED) à différentes longueurs d'onde.

-Présentent généralement une conductivité thermique supérieure à celle d'autres matériaux semi-conducteurs tels que le silicium. Cette caractéristique leur permet de dissiper plus efficacement la chaleur générée lors du fonctionnement des dispositifs, ce qui est particulièrement important pour les applications haute puissance et à haute température.

-Les semi-conducteurs III-V sont couramment utilisés dans les dispositifs optoélectroniques tels que les lasers, les photodiodes et les cellules solaires. Leurs propriétés optiques et électroniques combinées permettent une conversion efficace de l'énergie lumineuse en énergie électrique, ainsi que des émissions lumineuses précises et efficaces.

-Peuvent être intégrés sur des substrats en silicium grâce à l'épitaxie, ce qui facilite leur intégration avec la technologie de fabrication du silicium. Cette compatibilité ouvre la voie à des synergies potentielles entre les dispositifs en silicium et les dispositifs III-V, permettant ainsi le développement de circuits intégrés hybrides et d'applications avancées en électronique et en optoélectronique.

I.4. Première Zone De Brillouin

La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive (la maille de Wigner Seitz) [10] de réseau réciproque. Elle joue un rôle important dans l'étude des propriétés physiques des cristaux [11], surtout dans les semi-conducteurs. Le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine est

appelée première zone de Brillouin. Dans la structure NaCl, la première zone de Brillouin prend la forme d'un octaèdre tronqué **figure I.7**. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie.

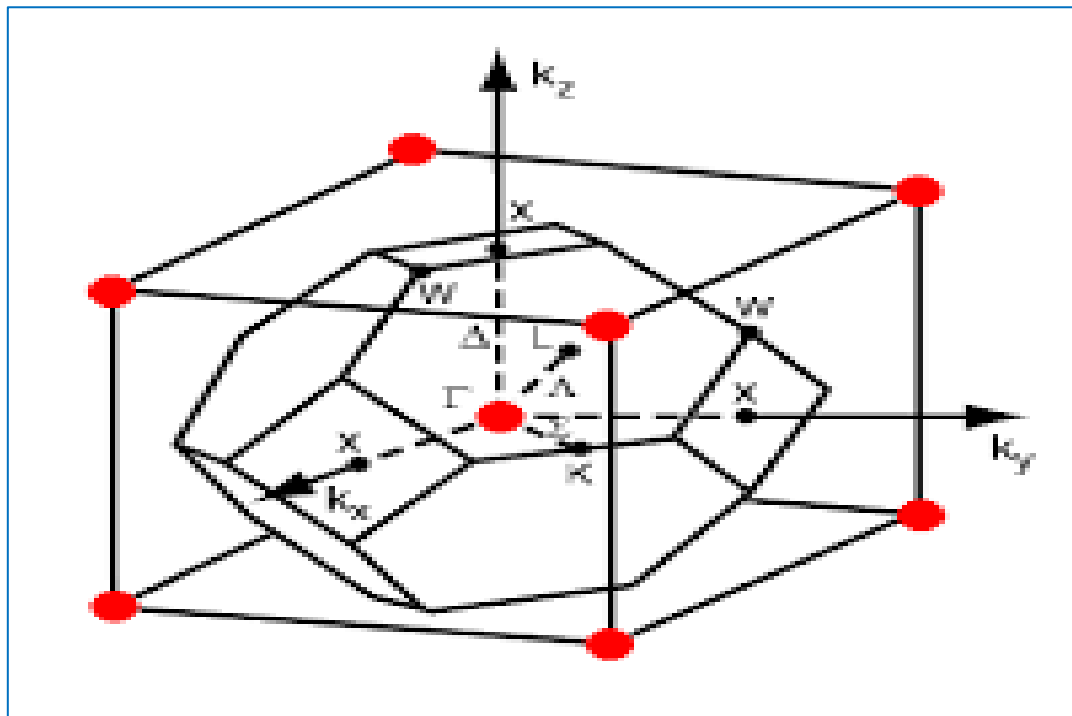


Figure I.7. Zone de Brillouin (NaCl).

I.4.1. Les Points De Haute Symétrie

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.4.2. Les Lignes De Haute Symétrie

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

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

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

Chapitre II

Notions théoriques et Méthodes de calcul

II.1. Introduction

La théorie quantique des solides est en effet une branche importante de la physique qui vise à comprendre les propriétés des solides à partir de leur structure microscopique. La méthode de calcul la plus fondamentale pour étudier ces propriétés est basée sur l'équation de Schrödinger, qui décrit l'évolution temporelle des fonctions d'onde $\psi(\mathbf{x},t)$ des particules dans un système quantique.

Cependant, résoudre l'équation de Schrödinger exactement pour un système de particules en interaction est très difficile, voire impossible. Par conséquent, plusieurs méthodes d'approximation ont été développées pour obtenir une description précise de l'état fondamental d'un solide[1].

Parmi ces méthodes, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui approxime la fonction d'onde électronique par la densité électronique et la méthode de *Hartree-Fock* qui traite les électrons comme s'ils évoluaient indépendamment les uns des autres.

D'autres méthodes incluent la théorie des groupes de symétrie, qui permet de prédire les propriétés des cristaux en utilisant les symétries de leur structure, et la théorie de la diffusion des électrons qui permet de calculer les propriétés de transport des électrons dans les solides.

En fin de compte, l'utilisation de méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger a permis d'obtenir des résultats remarquables dans la prédiction et la compréhension des propriétés physiques des solides, comme les propriétés de transport, l'optique, les propriétés magnétiques, les transitions de phase et bien d'autres encore.

Ce chapitre présente de manière générale la théorie, les différentes approximations, la méthode de calcul (FP-LAPW) et le code de simulation (Wien2K) utilisées pour calculer les propriétés de l'état fondamental des systèmes quantiques. ces méthodes de calcul sont largement connues et utilisées par la communauté scientifique.

II.2. Equation De Schrödinger

L'équation de Schrödinger, développée en (1925) par *Erwin Schrödinger*, est une équation fondamentale de la physique quantique. Elle permet de rendre compte du comportement des systèmes constitués de particules élémentaires (électrons légers de charge négative et noyaux lourds de charge positive).

Le problème qui se pose consiste à déterminer toutes les propriétés des particules (noyaux + électrons) en utilisant les lois de la mécanique quantique et en se basant sur l'équation de Schrödinger indépendante du temps [2,3] :

$$H\Psi = E\Psi$$

(II.1)

Où: H : est l'Hamiltonien du système.

ψ : la fonction d'onde du système (fonction propre).

E : l'énergie totale du système.

Le système hamiltonien, qui inclut à la fois l'énergie cinétique et le potentiel, peut être exprimé de la manière suivante :

$$H_{\text{tot}} = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

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

Les équations utilisées dans ce manuscrit sont exprimées en unités atomiques (u.a.)

$$(\eta^2 = e^2 = m = \eta\pi\epsilon_0 = 1). \quad (\text{II.4})$$

D'autre part, l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique de noyau, l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons, et l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux sont présentées respectivement comme suite

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

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (\text{II.6})$$

$$V_{ne} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad (\text{II.7})$$

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.8})$$

$$V_{nn} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II.9})$$

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.

Malheureusement en raison de la complexité de l'équation (III-1), il est impossible de la résoudre même dans le cas la plus simple, Le problème concerne un système à N corps et ne peut être résolu que par des approximations.

II.3. Approximations Fondamentales

II.3.1 Approximation De Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer (1927) [4] est une méthode couramment utilisée en chimie quantique pour simplifier l'équation de Schrödinger en séparant les mouvements des noyaux et des électrons. Cette approximation considère que les noyaux sont fixes et que les électrons se déplacent dans un champ électromagnétique créé par les noyaux stationnaires. Cela permet de réduire la complexité du système et facilite les calculs pour déterminer les propriétés chimiques et physiques d'une molécule. Cette approximation implique de négliger l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} dans l'équation de Schrödinger.

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.10})$$

$$\text{Et s'écrit: } H = - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{T_e} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}}_{V_{ne}} + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} \quad (\text{II.11})$$

En raison de la séparation entre le mouvement électronique et les vibrations du réseau dans l'approximation de Born-Oppenheimer, cette méthode est considérée comme adiabatique. La solution de l'équation de Schrödinger pour le système dans cette approximation peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_n(\vec{R})\psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

Avec : ψ_n la fonction d'onde nucléaire est ψ_e est la fonction d'onde électronique.

Où \vec{R} est le jeu de toutes les coordonnées nucléaires et \vec{r} est celui des électrons contenus dans le système

Cependant, cette approximation ne peut pas résoudre l'équation de Schrödinger à elle seule en raison de la complexité des interactions électron-électron. Afin de surmonter cette difficulté, diverses méthodes ont été proposées, dont les premières sont les méthodes de *Hartree* et de *Hartree-Fock*. Ces méthodes supposent de simplifier le problème à N corps en le ramenant à celui d'un électron se déplaçant dans un champ créé par les autres électrons.

II.3.2. Les Approximations Hartree Et Hartree-Fock

La méthode de *Hartree*, également connue sous le nom d'approximation des électrons libres, a été introduite par *Douglas Hartree* en (1928) [5] pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes d'électrons multiples.

Cette méthode suppose que chaque électron dans un système d'électrons multiples se déplace dans

un potentiel électrique créé par les noyaux atomiques et ignore l'effet des autres électrons. Cette approximation permet de simplifier considérablement le calcul de la fonction d'onde pour les systèmes moléculaires en décrivant la fonction d'onde à plusieurs électrons comme un simple produit des orbitales d'un électron, également appelé approximation orbitale :

$$\Psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_1(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \Psi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{II.13})$$

Il y a deux conséquences importantes à cette approximation:

- La répulsion coulombienne totale Ve-e du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

En (1930) *Fock* a développé le modèle *Hartree*, et il a introduit un principe de spin dans le système électronique, Il y a donc $N!$ probabilité de placer N électron à la position $\vec{r}_N, \dots \dots \vec{r}_1, \vec{r}_2$ [6-7].

une première possibilité est:

$$\Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2)\Psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \dots \dots \Psi_n(\mathbf{r}_n) \quad (\text{II.14})$$

Une deuxième possibilité est:

$$\Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_3)\Psi_3(\mathbf{r}_2) \dots \dots \dots \Psi_n(\mathbf{r}_n) \quad (\text{II.15})$$

En appliquant toutes les substitutions, nous obtenons $N!$ Fin au même type.

La deuxième conséquence est plus problématique que la première, mais elle a été corrigée grâce au principe d'exclusion de *Pauli* proposé par *Fock* [8]. Ainsi, la fonction d'onde électronique est représentée sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde.

$$\Psi^{HF}(r_1, r_2, \dots \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \dots \dots \Psi_n(r_n) \\ \Psi_1(r_n) \cdot \Psi_2(r_n) \dots \dots \dots \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.16})$$

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

C'est l'approximation de *Hartree Fock* (1930).

Le calcul par l'approximation de *Hartree-Fock* reste encore complexe et numériquement difficile. Les chercheurs ont donc opté pour une méthode plus moderne et puissante, appelée méthode de la fonctionnelle de densité, qui facilite grandement les calculs ab initio.

I.3.3. La Théorie De La Fonctionnelle De La Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une idée ancienne qui remonte principalement des travaux de *Thomas* [9] et *Fermi* [10] et qui consiste à considérer l'énergie de l'état fondamentale comme une fonctionnelle de sa densité électronique $E[\rho]$ [11]. Cette théorie a été a et développée en détail par *Hohenberg, khon* et *Sham* [12, 13]

La DFT est devenue une méthode de calcul standard en chimie et en physique quantique, car elle

permet de traiter des systèmes complexes avec un coût de calcul raisonnable. Elle est utilisée pour étudier des propriétés telles que la géométrie moléculaire, les spectres de vibration et d'absorption, les réactions chimiques, les propriétés optiques et magnétiques, et bien d'autres

II.3.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur les deux théorèmes *d'Hohenberg et Kohn* [14] où toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système sont des fonctions de la seule densité électronique. Ces théorèmes sont les suivants:

Théorème 1 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de particules (\mathbf{r}) pour un potentiel extérieur donné. En conséquence, la densité électronique permet de déterminer de façon unique l'hamiltonien du système et de calculer les différentes propriétés du matériau étudié.

$$E = [\rho] \quad (\text{II.17})$$

Théorème 2 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental. :

$$(\rho_0) = (\rho) \quad (\text{II.18})$$

Avec ρ_0 : La densité de l'état fondamental

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

$$\text{Où: } F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (\text{II.20})$$

Il convient de souligner que la fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour tout système contenant plusieurs électrons. Une fois que la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, il est relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Cependant, il est regrettable que le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne fournisse aucune indication sur la forme de la fonctionnelle $F[\rho]$.

II.3.3.2 Approche de Kohn et Sham (KS)

En (1965) *Kohn-Sham* [14] ont proposé une théorie basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de particules en interaction à l'aide d'un système fictif de N électrons indépendants, évoluant dans un potentiel effectif. Cette approche assure que la densité électronique à l'état fondamental du système fictif est identique à celle du véritable système d'électrons en interaction. Un avantage de cette méthode est que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues.

On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes mono électroniques $\phi(\mathbf{r})$ appelé états de *Kohn Sham*. On note $T_{int}[\rho]$ l'énergie cinétique du système de N_e électrons indépendants et $V_{int}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de *Hartree* :

$$V_{ind}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (\text{II.21})$$

L'énergie du système peut être exprimée de manière exacte comme suit :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II.22})$$

$$\text{Et : } F_{HF} = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.23})$$

Avec : $E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation rassemble tous les termes complexes et difficiles à évaluer du système, tels que les effets de corrélation découlant de la nature quantique des électrons. Ce terme englobe tous les effets multiélectroniques.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (\text{II.24})$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de *Kohn* et *Sham* est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (II.12) on obtient l'équation d'*Euler*

$$\int \left[\frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + V_{e-n}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \delta \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{II.25})$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{II.26})$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (II.23) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de *Kohn-Sham*:

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.27})$$

Le potentiel de *Hartree* est donné par :

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = c \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II.28})$$

Avec le potentiel d'échange et corrélation:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.29})$$

Avec (II.23) et (II.25) vient la seconde équation de *Kohn-Sham* qui est le système des N_e équations de *Schrödinger* mono électroniques qui permet de trouver les N_e états *Kohn Sham* $\phi_i(\mathbf{r})$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{\mathbf{r}}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.30})$$

II.3.3.3.a. Approximation De La Densité Locale (LDA)

La première génération de méthodes utilisées en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation est l'approximation de densité locale (LDA). Cette méthode approxime l'énergie d'échange-corrélation comme une fonction locale de la densité électronique à chaque point dans l'espace, sans prendre en compte les gradients de cette densité. Cette simplification permet un calcul rapide et efficace, mais elle peut entraîner des erreurs importantes pour les systèmes fortement corrélés. Malgré cela, la LDA est encore utile pour les systèmes moléculaires simples ou les systèmes électroniques homogènes.

Dans l'approximation LDA, les n électrons sont traités comme un gaz homogène de densité $\rho(\mathbf{r})$, où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique locale en un point donné de l'espace.

L'énergie d'échange-corrélation est alors exprimée en termes de la densité électronique locale [16]:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}^3 \quad (\text{II.32})$$

En utilisant le principe de spin orbital, vous écrivez l'énergie d'échange– corrélation en:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r}^3 \quad (\text{II.33})$$

Sachant que l'énergie d'échange-corrélation est divisée en deux parties:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.34})$$

Avec: ε_c et ε_x sont l'énergie de corrélation et l'énergie d'échange respectivement .

Afin de déterminer la densité électronique, on considère toutes les orbitales électroniques occupées, c'est-à-dire :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.35})$$

Plusieurs paramétrisations de l'énergie de corrélation ont été proposées depuis le début des années 1970. La plus couramment utilisée aujourd'hui est due à *Vosko, Wilk* et *Nusair* [17]. Elle a été obtenue à partir de calculs Monte-carlo quantiques précis effectués sur un gaz uniforme d'électrons. Du fait que l'approximation de la densité locale tient compte de manière explicite de la dépendance de ε_{xc} par rapport à la polarisation de spin, elle est souvent appelée approximation de la densité locale de spin (Local Spin Density Approximation, ou **LSD**).

II.3.3.3.b. L'approximation Du Gradient Généralisé (GGA)

La deuxième génération de méthodes en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implique l'utilisation de fonctionnelles dépendant de la densité électronique et de son gradient. Dans cette approche, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation par particule dépend de la densité électronique en un point \mathbf{r} et de son gradient au même point.

La méthode GGA (Generalized Gradient Approximation) est un exemple de cette approche et prend

en compte les gradients de la densité électronique pour mieux capturer les effets de la corrélation électronique. Cette méthode permet d'améliorer la précision pour les systèmes fortement corrélés ou avec des liaisons chimiques polarisées. Cependant, la méthode GGA est plus complexe que la LDA et nécessite plus de temps de calcul. Il existe plusieurs variantes de GGA, chacune ayant des niveaux de précision différents en fonction du système étudié.

L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit en GGA comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int f[\rho(\mathbf{r})](\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}^3 \quad (\text{II.36})$$

$\nabla\rho(\mathbf{r})$: exprime le gradient de la densité électronique.

II.3.3.3.c. Potentiel De Becke Et Johnson Modifié (mBJ)

Dans la plupart des cas, les approximations LDA et GGA ont tendance à sous-estimer valeur de l'énergie de bande interdite par rapport à celle observée expérimentalement. Cette sous-estimation peut atteindre jusqu'à 50%. Pour améliorer la précision des résultats, plusieurs approches ont été proposées. L'une de ces approches consiste à utiliser une nouvelle version du potentiel d'échange, appelée potentiel mBJ (*modified Becke Johnson*) ou potentiel TB (*Tran-Blaha*), qui a été proposée pour la première fois par *Becke* et *Johnson* [18] et publiée par *Tran* et *Blaha* [19].

Le potentiel modifié (**mBJ**) est donné sous la formule suivante:

$$v_{x,\sigma}^{mbj}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.37})$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad (\text{II.38})$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla\Psi_{i,\sigma}^+(r) \nabla\Psi_{i,\sigma}(r) \quad (\text{II.38})$$

ρ , $t_{\sigma}(r)$ et σ représentent la densité des électrons, la densité de l'énergie cinétique et l'indice la notation de spin respectivement.

Le potentiel mBJ peut également être utilisé pour traiter les propriétés électroniques des matériaux avec des structures de bandes compliquées. Cependant, le potentiel mBJ est plus complexe que la LDA et la GGA et nécessite plus de temps de calcul.

En résumé, ces approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation sont des outils essentiels pour améliorer la précision des calculs DFT. Le choix de l'approximation dépend du système étudié et de l'objectif du calcul.

II.3.3.4. Résolution Des Equations De Kohn Et Sham

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, il est nécessaire de choisir une base pour les fonctions d'onde. Cette base peut être représentée par une combinaison linéaire d'orbitales connues sous le nom d'orbitales de *Kohn-Sham* (*KS*).

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.39})$$

Où $\phi_\alpha(r)$ et $C_{i\alpha}$ sont les fonctions de base et les coefficients de développement respectivement

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 [20] illustré par l'organigramme de la (Figure II.2).

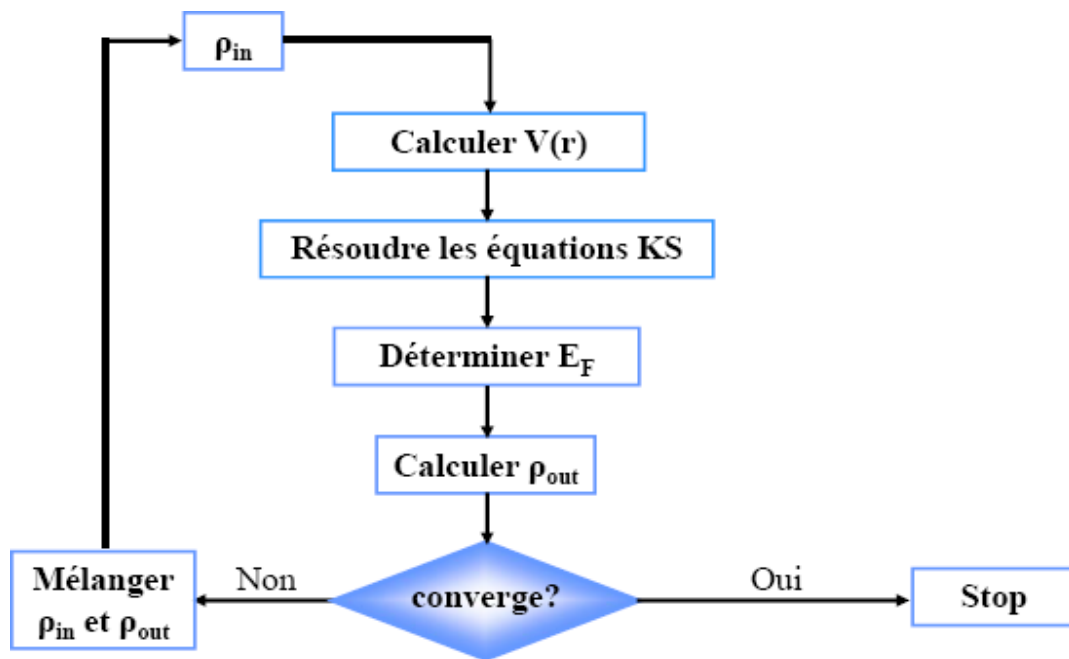


Figure II.2 .Diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

Le calcul d'une densité électronique dans un système cristallin commence par le calcul de la densité de charge atomique de chaque type d'atome présent. Ces densités de charge sont ensuite superposées pour obtenir une densité électronique initiale ρ_{in} . Un cycle d'auto-cohérence est alors lancé, où ρ_{in} est utilisé pour calculer un potentiel, résoudre l'équation de **Kohn-Sham** et obtenir une nouvelle densité électronique ρ_{out} . Si la différence entre ρ_{out} et ρ_{in} est supérieure à une certaine tolérance, une nouvelle densité électronique est calculée en mélangeant ρ_{in} et ρ_{out} , avec un coefficient α qui contrôle la proportion de chacune des densités dans le mélange (α compris entre 0 et 1).. Ce processus est répété jusqu'à ce que la densité électronique converge à la densité de charge atomique, et les propriétés électroniques et structurales peuvent alors être calculées. Le choix de la valeur optimale de α dépend de la structure cristalline et doit être déterminé par essais et erreurs ou par des méthodes d'optimisation.

La formule pour le mélange de la densité électronique à l'itération n avec la densité électronique obtenue à partir des orbitales de **Kohn-Sham** (ρ_{out}) pour obtenir une nouvelle densité électronique à l'itération $n+1$ est donnée par: $\rho_{\text{in}+1} = (1 - \alpha) \rho_{\text{in}} + \alpha \rho_{\text{out}}$

II.4. La Méthode Des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par **Andersen** [21], est une amélioration de la méthode de Slater dite des ondes planes augmentées (APW) [22-24]. La méthode FP-LAPW est utilisée pour résoudre l'équation de Poisson afin de déterminer le potentiel de corrélation.

Comme son nom indique (Full potentiel) cette méthode elle assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère Muffin Tin défini (M, T) par la dérivation de $U(\vec{r}), Y_{lm}(\vec{r})$ par rapport à l'énergie [25]:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) + B_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

La fonction U_l connaît comme la fonction de la méthode (APW) [26], et la fonction $\dot{U}_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) U_l(\vec{r}), Y_l(\vec{r})$ est soumise à la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(\vec{r}) - E_l \right\} r U_l^*(\vec{r}) = r U_l(\vec{r}) \quad (\text{II.41})$$

Dans le cas de la non-relativité, les fonctions $\dot{U}_l(\mathbf{r})$ et $U_l(r)$ garantissent la continuité à la surface d'une sphère (M.T), c'est-à-dire la continuité avec l'onde plane à l'extérieur. Diminue la fonction APW. Elle devient la fonction principale de la méthode LAPW.

Lorsque les coefficients B_{lm} de fonction équivalente ont la même nature que la fonction APWs, ils sont la seule onde plate dans la région intrusive.

À l'intérieur de la sphère, la fonction APWs dépend de la fonction APWs lorsque E_l diffère légèrement au niveau de la bande d'énergie E . Les dispositions linéaires produisent la meilleure fonction radiale APWs, ce qui signifie que la fonction U_l peut être répartie sur la fonction dérivée et l'énergie E_l comme:

$$U_l(E, (E, r)) + (E - E_l) U_l(E, r) + \mathbf{0}((E - E_l)^2 r) = U_l \quad (\text{II.42})$$

Où: $\mathbf{0}((E - E_l)^2)$ Il représente la quatrième erreur d'énergie.

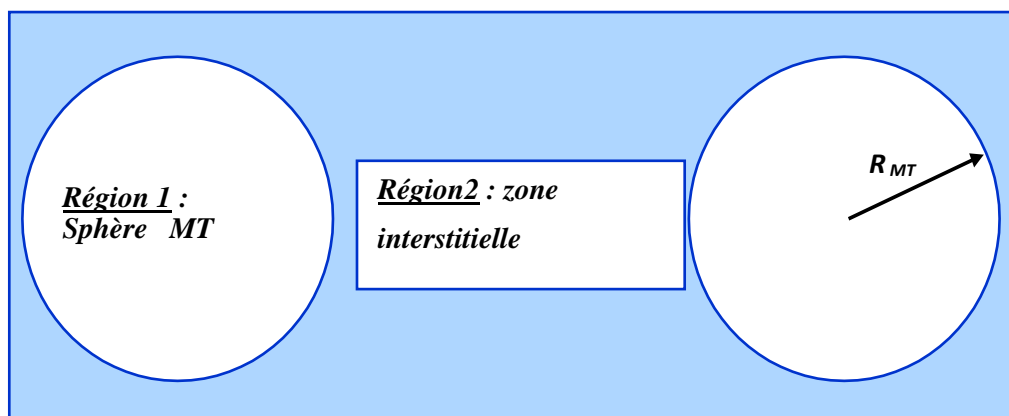


Figure II.3. Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

II.5. Code De Calcul

Le code WIEN2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par **Blaha** et ses collaborateurs [27]. Le code WIEN2k est constitué de plusieurs sous programmes indépendants en langage FORTRAN liés par le C-Shell script [28] et fonctionne sous le système d'exploitation UNIX. Nous avons utilisé dans notre travail la version Wien2K (2014).

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la (figure II.4) [29]

II.5.a. L'initialisation Du Calcul

La phase d'initialisation est cruciale pour le calcul de la structure électronique d'un matériau, car elle implique la construction de la géométrie du cristal, la détermination des opérations de symétrie, la définition des densités électroniques initiales et la détermination du nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin ...etc.

Cette étape est effectuée à l'aide de série des programmes auxiliaires qui génèrent des fichiers d'entrée nécessaires pour exécuter le code principal WIEN2k:

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

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

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

KGEN: Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

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

II.5.b. Le Cycle Du Calcul Auto-Cohrent (SCF):

Une fois que les fichiers d'entrée ont été générés et que le calcul de la structure électronique est initialisé à l'aide de WIEN2k, un cycle auto-cohérent est lancé pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons du cristal. Ce cycle est répété à plusieurs reprises jusqu'à ce que le critère de convergence prédéfini soit atteint. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande « run_lapw », et pour les systèmes à spin polarisé la commande utilisée est « runsp_lapw ».

Les sous-programmes utilisés sont :

LAPW0: Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2: Calcul les densités de valence.

LCORE: Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER: Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence. Dans le cas des systèmes de spin polarisé les programmes LAPW1, LAPW2 et LCORE seront exécutés une fois pour les spins (up), et une autre fois pour les spins (down).

II.5.c. Le Calcul Des Propriétés :

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

OPTIMISE : ce programme aide à trouver le volume d'équilibre (paramètre de réseau) ainsi que le module de compressibilité et sa dérivée, et cela se fait par l'équation d'état de Murnaghan qui donne l'énergie totale en fonction du volume.

TETRA : ce programme calcule les densités d'états totales et partielles.

SPAGHETTI : ce programme utilise les valeurs propres générées par LAPW1 pour construire la structure de bande.

L'étape d'initialisation est l'étape la plus importante du processus de calcul, dans laquelle nous définissons les paramètres du calcul (Rmt.Kmax et kpoints) qui affectent le calcul (la précision et le temps du calcul).

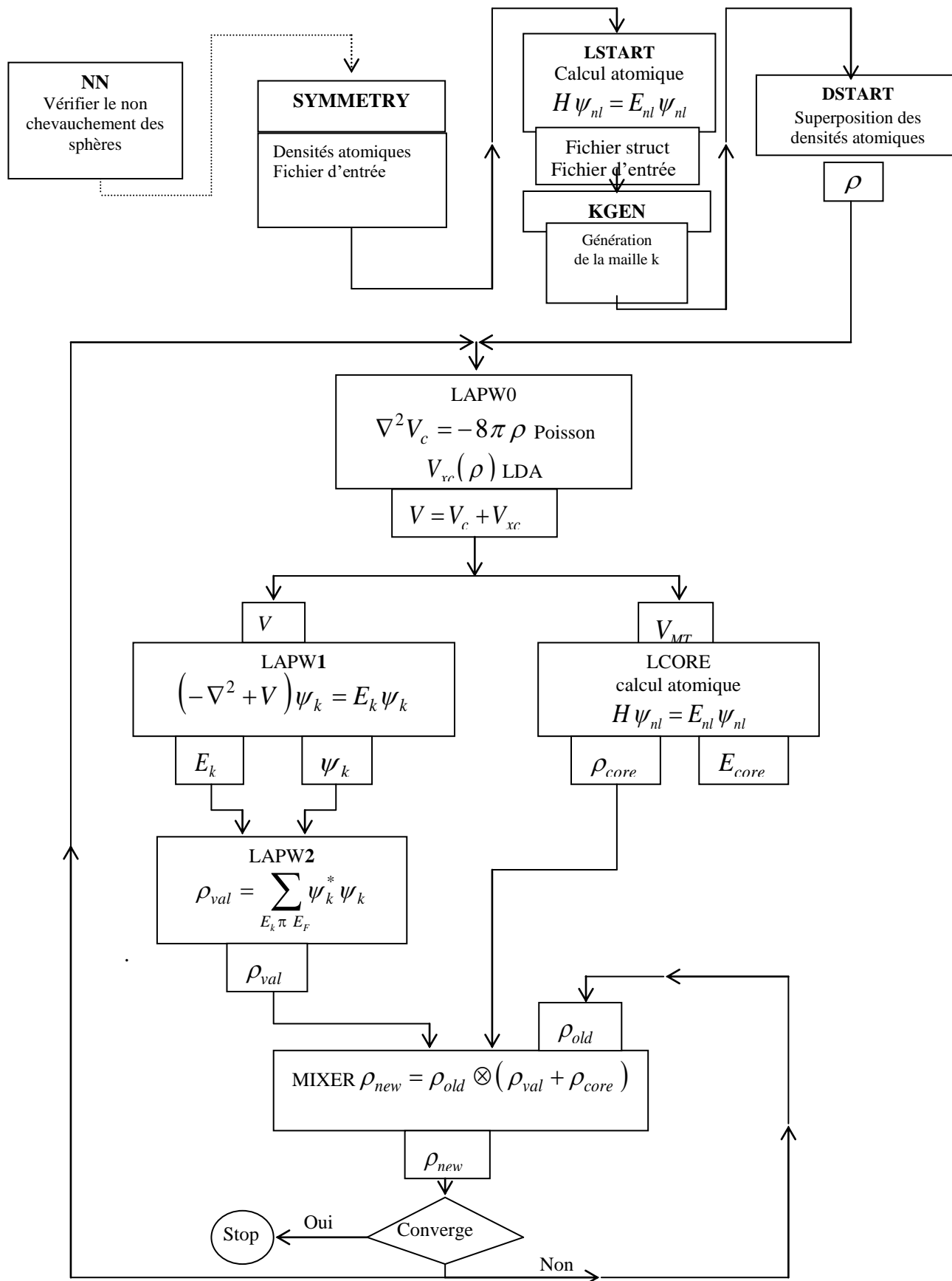


Figure II.4. Code Wien2K.

Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons étudier les propriétés physiques des composés binaires YP et YBi. Nous commencerons par examiner leurs propriétés structurales, telles que le paramètre de réseau et le module de compressibilité de YX (X= P, Bi) dans la structure NaCl. Ensuite, nous étudierons les propriétés électroniques, notamment les structures de bandes et la densité d'états totale et partielle. Enfin, nous nous intéresserons aux propriétés optiques. Pour mener à bien ces études, nous utiliserons la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) en conjonction avec les approximations WC-GGA et mBJ.

III.2. Détails De Calcul

Pour réaliser nos calculs, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1], conformément à la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). [2-3] Via le code WIEN2K [4]. Notre travail consiste à calculer les caractéristiques-structurales, électroniques et optiques des composés binaires YP et YBi.

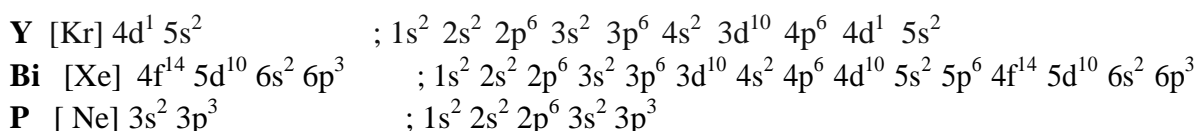
La contribution d'échange et de corrélation a été décrite par la récente approximation du gradient généralisé (WC-GGA) développée par *Wu-Cohen* [5] pour prédire les propriétés structurales. En ce qui concerne les propriétés électroniques, nous avons utilisé à la fois l'approximation WC-GGA et une nouvelle approximation appelée mBJ (modified Becke-Johnson), développée par *Tran* et *Blaha* [6]. Cette dernière a été utilisée pour améliorer les valeurs de gap.

La méthode (FP-LAPW), est une méthode de calcul ab-initio utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger quantique pour les systèmes de matériaux. Dans cette méthode, l'espace est divisé en deux régions: des sphères non chevauchées autour des sites atomiques et une région interstitielle entre les sphères.

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, les fonctions sont développés en série de Fourier avec un rayon de coupure $R_{MT} \cdot K_{max} = 8$ 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 les éléments Yttrium (Y), Phosphore (P) et Bismuth (Bi) ont été choisies égales à 1.78, 1.06 et 1.70 (u.a.) respectivement.

Dans nos calculs, nous distinguons la configuration électronique de mes éléments suivante:



III .3. Résultats Et Discussions

III.3.1. Propriétés Structurales Des Composés YP et YBi

Dans cette partie, nous calculons les propriétés structurales des Composés binaires YP et YBi par la méthode (WC-GGA). Pour ce faire, nous avons effectué un calcul auto-cohérent (SCF) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau pris au voisinage de la valeur expérimentale.

Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de *Murnaghan* [7]:

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

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:

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

Nous avons présenté dans la figure III-1 la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés YP et YBi dans la phase NaCl calculée par (WC-GGA).

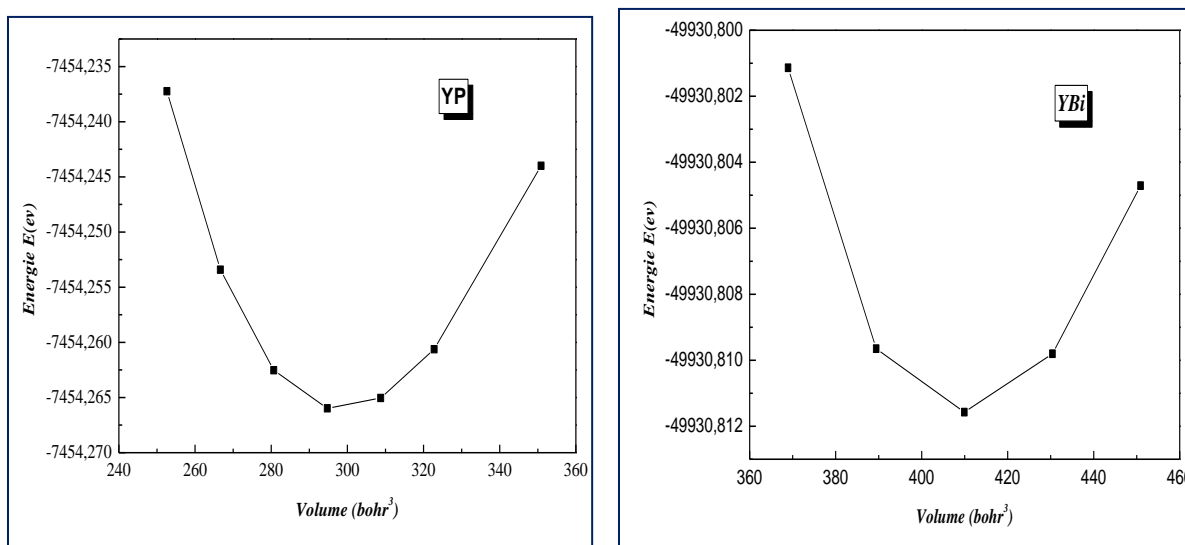


Figure III.1. Variation de l'énergie totale en fonction de volume des composés binaires YP et YBi en utilisant l'approximation (WC-GGA).

Les paramètres structuraux des composés **YP** et **YBi** ont été calculés à l'aide de la méthode **FP-LAPW** en se basant sur l'approximation **WC-GGA**.

Pour une comparaison aisée avec nos valeurs, les données expérimentales et théoriques ont été synthétisées avec nos résultats et sont toutes consignées dans le tableau **III.1**.

Composé	Paramètre de réseau a (Å)			Module de compressibilité B (Gpa)		
	Nos calculs (WC)	Exp	Autres calculs	Nos calculs (WC)	Exp	Autres calculs
YP	5,61	5,65 ^a	5.68 ^b	91,35	86.28 ^b	86.6 ^c
YBi	6,23	6,24 ^b	3.12 ^f	61,32	-	63.27 ^f

^a Ref [8], ^b Ref [9], ^c Ref [10], ^d Ref [11], ^e Ref [12], ^f Ref [13].

Tableau III.1. Paramètre du réseau en a (Å) et module de compressibilité B en (GPa) calculés dans les structures NaCl, pour les composés binaires **YP** et **YBi** comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.

À partir des données présentées dans le **tableau III.1**, nous pouvons tirer les résultats suivants:

- Les paramètres du réseau a ainsi que le module de compressibilité B que nous avons calculés pour nos composés binaires sont en accord avec les valeurs expérimentales
- Il convient de souligner que le composé **YP** possède la plus grande valeur pour le module de compressibilité, ce qui suggère qu'il est plus rigide que **YBi**.

III.3.2. Propriétés Electronique

III.3.2.1. La Structure De Bandes

Les propriétés électroniques des composés binaires **YP** et **YBi** concerne l'analyse de la structure de bandes. Ces structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique.

Alors nous avons calculé les gaps électroniques de ces composés avec l'approximation (**WC-GGA**), mais comme nous savons que celle-ci sous estime les gaps énergétiques, nous avons apporté une correction à nos résultats en utilisant une autre approximation: l'approximation **mBJ**. Les **figures III.2** et **III.3** illustrent les structures de bandes des composés binaires **YP** et **YBi**, obtenus par les approximations (**WC-GGA**) et l'**mBJ** respectivement.. Ces structures de bandes présentent une allure similaire, l'approximation utilisée n'affecte pas la nature des bandes, mais elle a une influence sur les valeurs des écarts énergétiques.

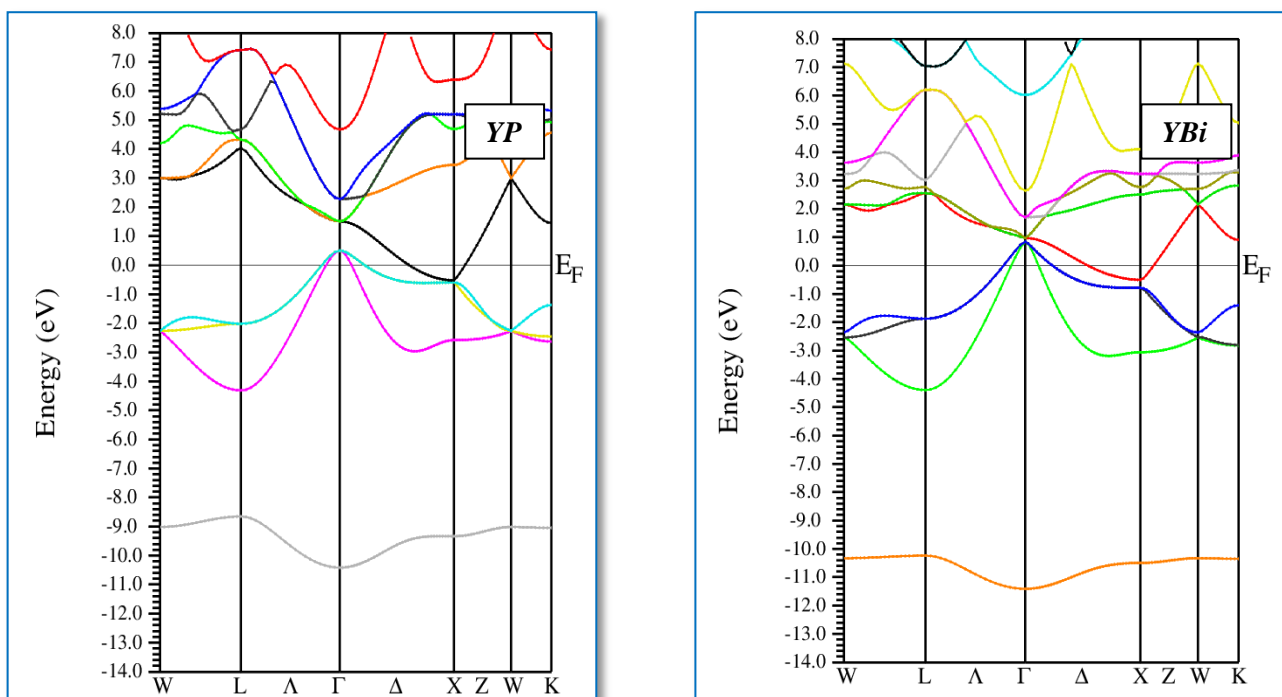


Figure III.2. Structure de bande des composés binaires *YP* et *YBi* en utilisant l'WC-GGA.

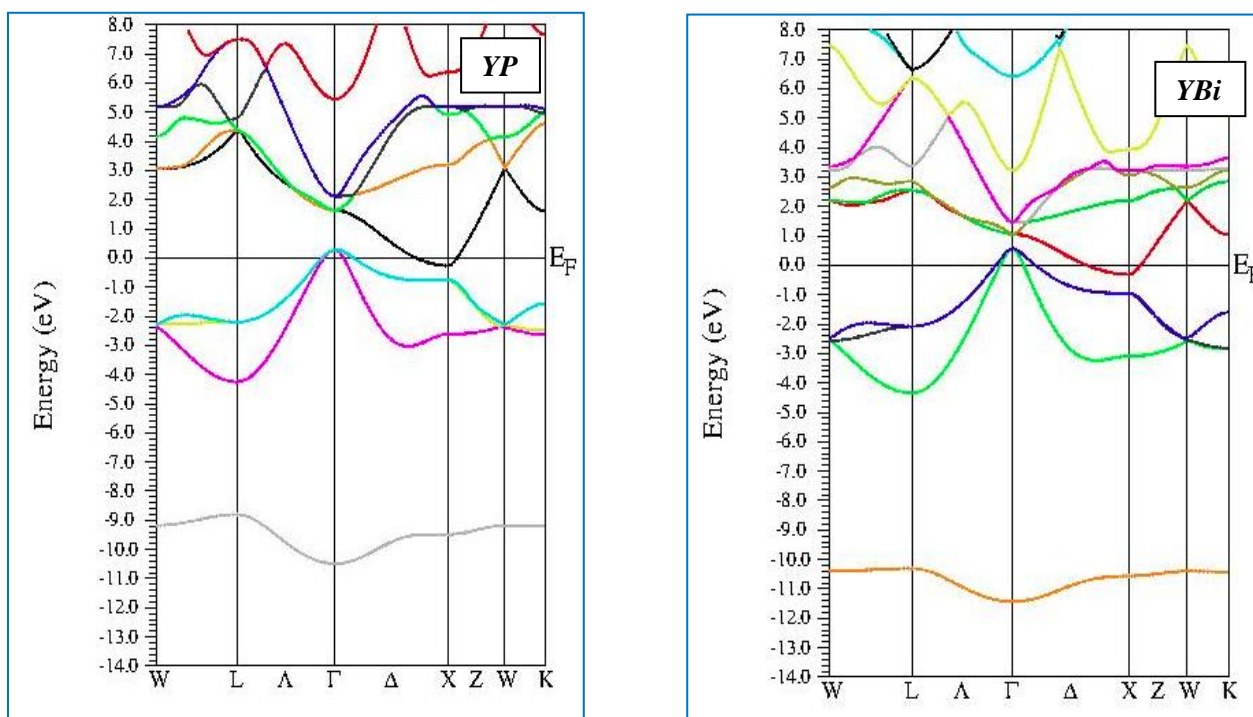


Figure III.3. Structure de bande des composés binaires *YP* et *YBi* en utilisant l'mBJ.

Nos résultats numériques relatifs aux gaps énergétiques des composés binaires sont rassemblés dans le **tableau III.2** et comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques. La valeur de l'énergie de bande interdite permet de distinguer différents types de matériaux tels que les isolants, les semi-conducteurs, les métaux et les conducteurs.

Composé	Eg (eV)				Expérience
	Nos calculs		Autres calculs		
	WC-GGA	mBJ	WC-GGA	mBJ	
YP	-1.343	-0.880	-	-	0 ^b
YBi	-1.022	-0.547	-1.256 ^a	-1.252 ^a	/

^a Ref [14], ^b Ref [15].

Tableau III.2: Valeurs des Gaps énergétiques des composés **YP** et **YBi** (en eV) avec les différentes approximations (**WC-GGA**) et **mBJ**, comparés à d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

D'après le **Tableau III.2**, nous remarquons que l'approximation (**WC-GGA**) sous-estime les valeurs des écarts énergétiques par rapport aux mesures expérimentales. Ce comportement est bien connu dans les méthodes utilisant la **DFT**, car cette théorie est plus adaptée à l'état fondamental et présente des limitations pour décrire les états excités[16]. Toutefois, l'utilisation de l'approximation **mBJ** a entraîné une nette amélioration des écarts énergétiques, se rapprochant davantage des valeurs expérimentales par rapport à la méthode **WC-GGA**. L'approximation **mBJ** a démontré sa capacité à fournir des écarts précis, se rapprochant étroitement des valeurs expérimentales, même si cela nécessite un temps de calcul plus important en raison de sa précision d'approximation plus élevée.

Avec l'approximation (**WC-GGA**), nous avons trouvé **-1.343 eV** et **-1.022 eV** pour **YP** et **YBi** respectivement, amélioré à **-0.880 eV** et **-0.547 eV** avec approximation **mBJ** donnant à ces composés l'apparence des métaux.

Concernant les autres travaux théoriques, nous constatons que ces derniers sont bien comparables à nos résultats, ceci est dû probablement à l'utilisation des mêmes approximations, les faibles différences sont dues aux paramètres utilisés dans les calculs.

III.3.2.2. La Densité D'états

La densité d'états électronique (Density of States, DOS) est une propriété électronique essentielle qui fournit des informations sur le comportement et la nature électronique d'un système. Les densités d'états partielles sont dérivées de la densité d'états totale en les projetant sur les orbitales atomiques de chaque composé, (les états s, p et d).

Dans cette étude, le calcul de la densité d'états est utilisé comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin et pas seulement dans des directions privilégiées.

Pour identifier l'origine de chaque bande, nous avons tracé les densités d'états des composés binaires *YP* et *YBi* dans la structure *NaCl* (voir la **figure III.3**), dans les calculs nous avons utilisé l'approximation mBJ.

En analysant ces Figures, nous pouvons faire les conclusions suivantes:

-Les spectres de densité d'états des composés binaires *YP* et *YBi* sont principalement répartis dans trois régions distinctes.

Pour Le Semi-Conducteur *YP*

-La zone énergétique **-13,38 eV** à **-7,98 eV**, dominée principalement des états s de Phosphore (*s-P*) avec une légère contribution de s de Yttrium (*s-Y*).

-Dans la gamme d'énergie **-4,01 eV** au niveau de Fermi, la participation est essentiellement des états (*p-P*) avec une faible contribution de (*d-Y*).

- La bande de conduction comprise entre **0 eV** et **13,98 eV** est formée principalement d'état (*d-Y*) avec une contribution relativement faible de (*p-P*).

Pour Le Composé Binaire *YBi*

-La première région de la bande de valence comprise entre **-13,96 eV** à **9,63 eV**, dominée principalement des états (*s-Bi*) avec une participation légère de (*s-Y*).

-La seconde région située entre **-4,83 eV** à **0 eV** dominée principalement par l'hybridation de *p-Bi* et *d-Y*.

-La bande de conduction comprise entre **0 eV** à **13,99 eV**: la densité électronique est dominée par l'orbitales *s-Y* avec une légère contribution de *p-Bi* et *d-Bi*.

-Les états f de **Bismuth** sont situées dans les bandes de valence et de conduction avec une faible contribution.

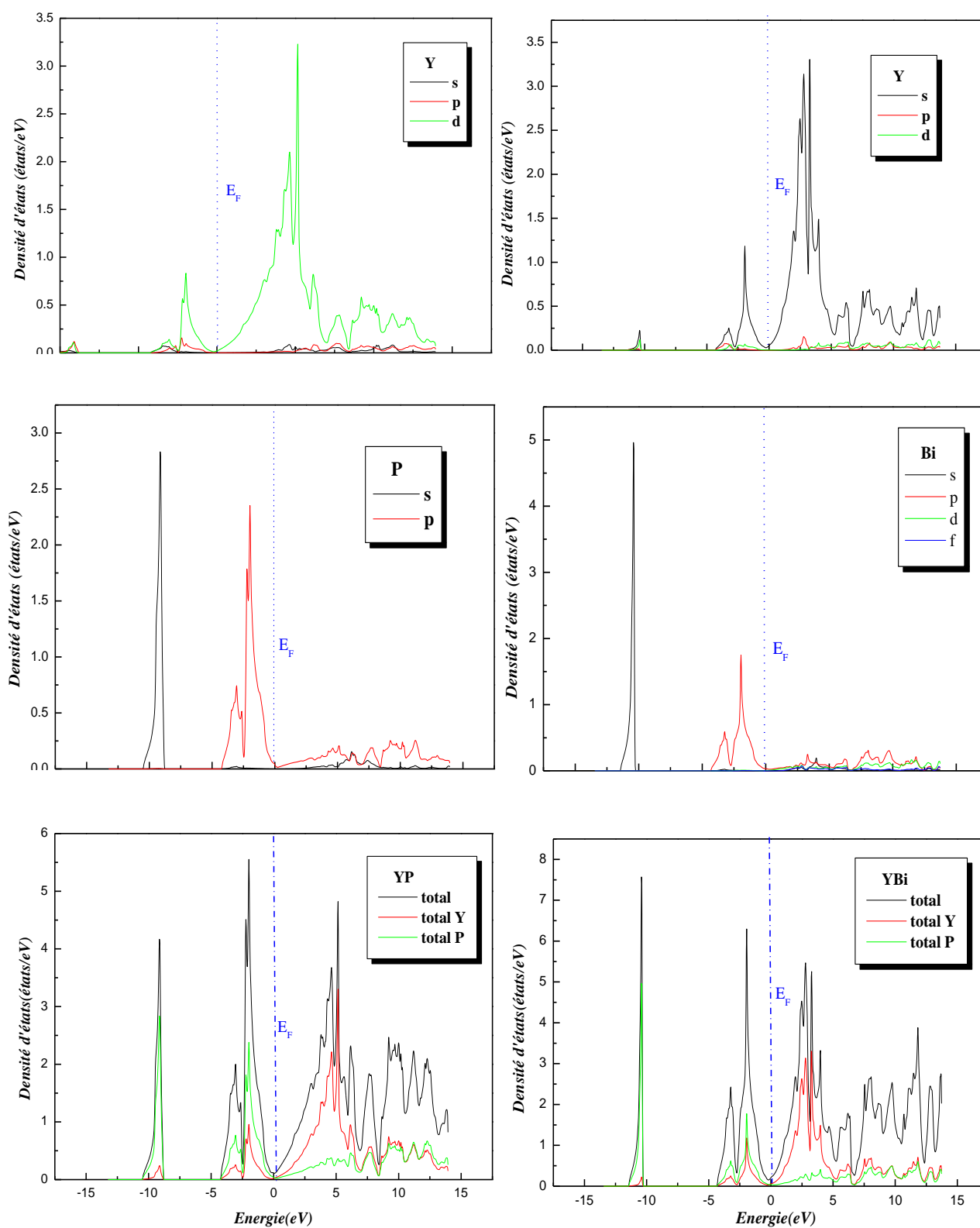


Figure III.4 . Densité d'états (DOS) totale et partielle des composés YP et YBi en utilisant l'mBJ.

III.3.3. Propriétés Optiques

III.3.3.1. Rappel Théorique

La connaissance des différentes façons dont la lumière interagit avec la matière en physique du solide est essentielle, Par conséquent, nous allons examiner les propriétés optiques des composés binaires YP et YBi . À cet effet, nous avons effectué des calculs pour déterminer la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, le coefficient de réflexion, ainsi que la fonction de perte d'énergie des électrons de nos composés binaires.

La réponse des électrons d'un solide à un champ électrique peut être décrite macroscopiquement par la constante diélectrique complexe $\epsilon(\vec{k}, \omega)$ qui relie le vecteur de champ électrique \vec{E} à l'induction électrique dans le solide \vec{D} [17].

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \epsilon(\omega)\vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{III.3})$$

On peut considérer ϵ comme une grandeur locale qui dépend uniquement de ω , étant donné que dans le domaine optique, \vec{k} est de petite taille.

La fonction diélectrique est obtenue à partir des transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l'impulsion. Elle comprend à la fois la partie réelle et la partie imaginaire, donnée par [17]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III.4})$$

$\epsilon_1(\omega)$: représente la partie réelle et $\epsilon_2(\omega)$ la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

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 $\eta\omega$ [18-19]

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum \int |\langle i|M|j\rangle|^2 f_i(1-f_j)\delta(E_f - E_i - \eta\omega)d^3k \quad (\text{III.5})$$

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 $\delta(E_f - E_i - \eta\omega)$.

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de *Kramers-Kronig* [20-21]

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.6})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.7})$$

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

Un autre paramètre complexe lié à la fonction diélectrique et qui revêt une grande importance 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 également possible d'établir une relation entre les parties réelle et imaginaire de la manière suivante :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III.8})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III.9})$$

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe.

Cette quantité $n^*(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$ (III.10)

Où l'indice de réfraction réel $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction (d'atténuation) $k(\omega)$ [17,22]

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 les deux équations suivantes :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.11})$$

$$K(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.12})$$

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:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III.13})$$

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:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III.14})$$

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

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{cn} \quad (\text{III.15})$$

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

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

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]} \quad (\text{III.16})$$

A basse fréquence ($\omega=0$) et à partir de la relation (III.9), nous obtenons la relation suivante:

$$n(0) = \varepsilon^{1/2}(0) \quad (\text{III.17})$$

Pour les calculs des propriétés optiques de nos composés binaires *YP* et *YBi* nous avons utilisé le paramètre de maille d'équilibre et un nombre de 1000 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). En ce qui concerne la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons exclusivement utilisé l'approximation l'**mBJ**.

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 [16].

III.3.3.1 Résultats Et Discussions

a-Partie Imaginaire De La Fonction Diélectrique

Dans la **figure III.5**, nous représentons la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des composés binaires *YP* et *YBi* dans une gamme de puissance allant jusqu'à 45 volts. Globalement Ces spectres ont presque la même allure.

La courbe indique que les premiers points critiques de la fonction diélectrique (seuil d'absorption) se produit à **0,10 eV** et **0,15 eV** pour *YP* et *YBi* respectivement Le pic principal qui reflète le maximum d'absorption, est situé à **3.31 eV** et **1.84 eV** pour *YP*, et *YBi* respectivement.

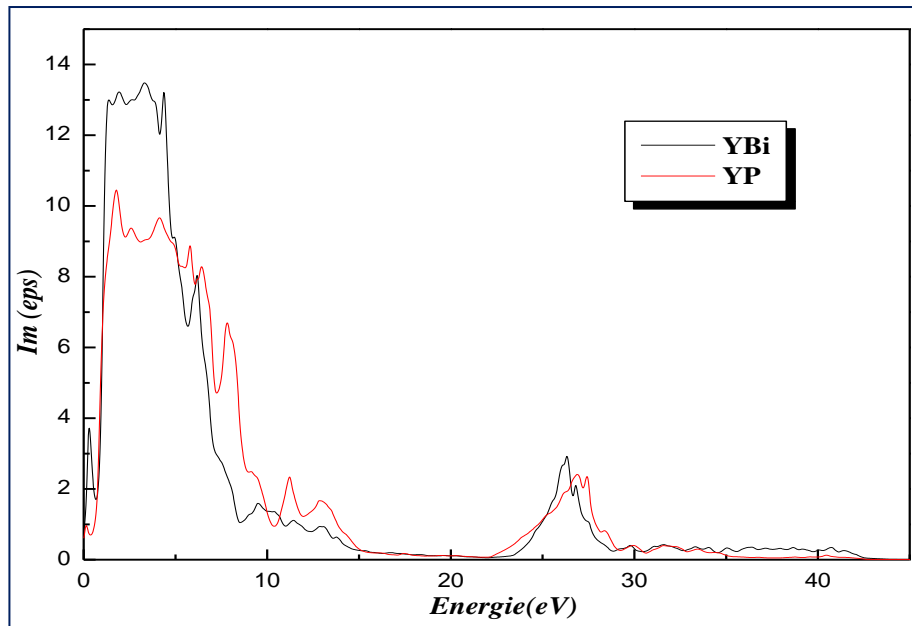


Figure III.5. Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des composés binaires *YP* et *YBi*.

b-Partie Réelle De La Fonction Diélectrique

La **figure III.6.** montre les résultats calculés de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés *YP* et *YBi* passer à zéro des deux spectres signifie qu'il n'y a pas de propagation. Nous avons remarqué que pour nos composés binaires la fonction $\epsilon_1(\omega)$ s'annule aux valeurs d'énergie suivantes: **6.39 eV (*YP*)** et **4.38 eV (*YBi*)**, où la dispersion à ces valeurs d'énergie est nulle et donc l'absorption est maximale.

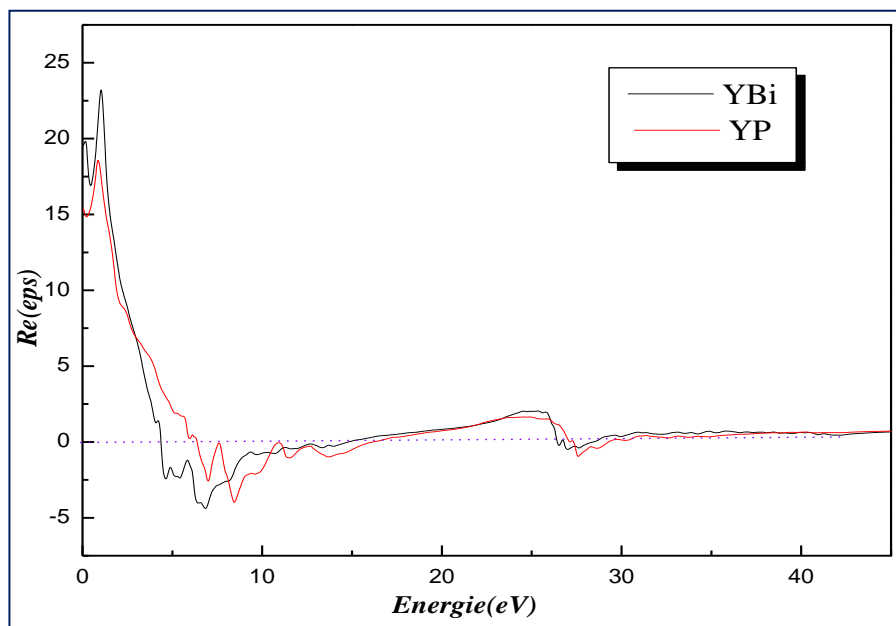


Figure III.6. Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des composés binaires *YP* et *YBi*.

c-Indice De Réfraction

La figure III.7. montre les spectres d'indice de réfraction des composés binaires. Le développement de ces spectres montre que les valeurs de l'indice de réfraction des composés *YP* et *YBi* atteignent une valeur maximale aux énergies de **0,85 eV**, **1,10 eV** respectivement.

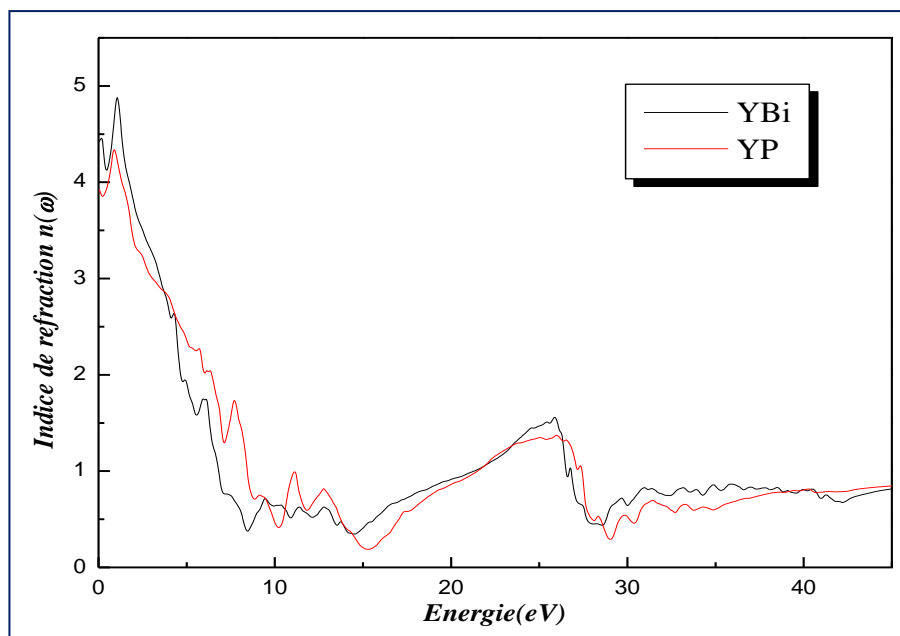


Figure III.7. Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés binaires *YP* et *YBi*.

Les valeurs statiques de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ et de l'indice de réfraction $n(0)$ sont regroupées dans le tableau III.3 qui contient également les données expérimentales et théoriques.

	Nos calculs mBJ $\epsilon_1(0)$	Autres calculs	Nos calculs mBJ $n(0)$	Autres calculs
YP	15.26	-	3.91	-
YBi	19.59	-	4.42	-

Tableau III.3. Fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ Calculés pour les composés binaires *YP* et *YBi*.

d-Le Spectre De Réflectivité

De la **Figure III.8**, nous voyons l'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie de nos composants binaires étudiés. Ces courbes indiquent un maximum de **59,32%** à **15,10 eV** pour **YP** et **63,18%** à **8,27 eV** pour **YBi**.

Selon les spectres de la réflectivité, le phosphure d'yttrium **YP** et le bismuth d'yttrium **YBi** présentent des caractéristiques qui les rendent potentiellement adaptés à une utilisation dans le domaine de l'ultraviolet (UV).

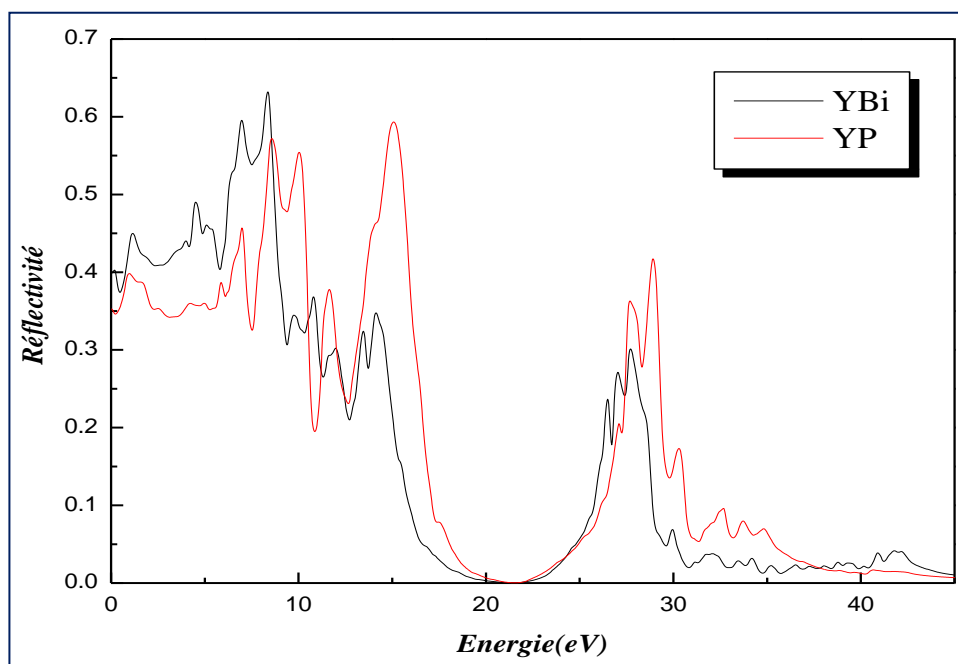


Figure III.8. Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés binaires **YP** et **YBi**.

e-Absorption

La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés binaires **YP** et **YBi** est illustrée dans la **figure III.9**. On remarque que les seuils d'absorption de base commencent à environ **0,1 eV** et **0,15 eV** pour **YP** et **YBi** respectivement.

Les énergies maximales spécifiées sur les courbes sont égales à **27,52 eV** pour **YP** et **26,43 eV** pour **YBi**. On remarque aussi la présence des pics secondaires dans ces spectres ces pics sont associés à d'autres transitions électroniques.

Pour les pics secondaires, dans le cas du composé **YP**, on a cinq pics situées autour les valeurs énergétiques suivantes : **27,06 eV**, **8,21 eV**, **13,68 eV**, **11,39 eV** et **6,95 eV**. Et dans le cas du composés **YBi**, il ya aussi cinq pics autours des valeurs **26,85 eV**, **6,56 eV**, **10,63 eV**, **4,29 eV** et **13,17 eV**.

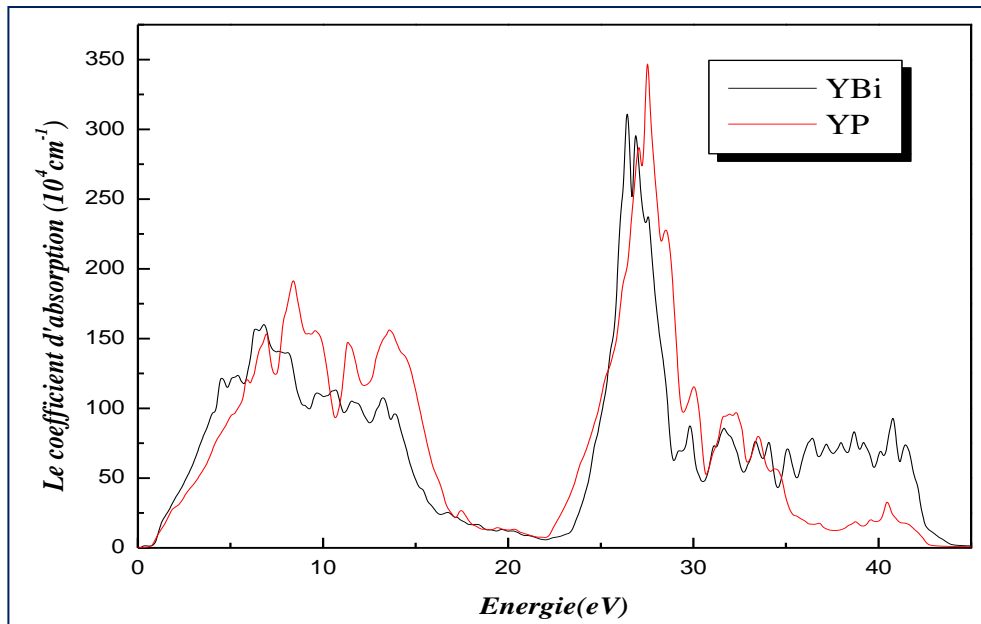


Figure III.9. Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des composés binaires *YP* et *YBi*.

f-Spectre De La Perte D'énergie Des Electrons

La figure III.10. illustre le spectre de la perte d'énergie des électrons des composés binaires *YP* et *YBi* en fonction de l'énergie.

Les courbes indiquent un maximum de **16,19 eV** et **15,10 eV** pour *YP* et *YBi* respectivement. En fait, ces pics se produisent autour d'énergies dans lesquelles la partie imaginaire de la fonction diélectrique atteint son minimum et la partie réelle s'annule.

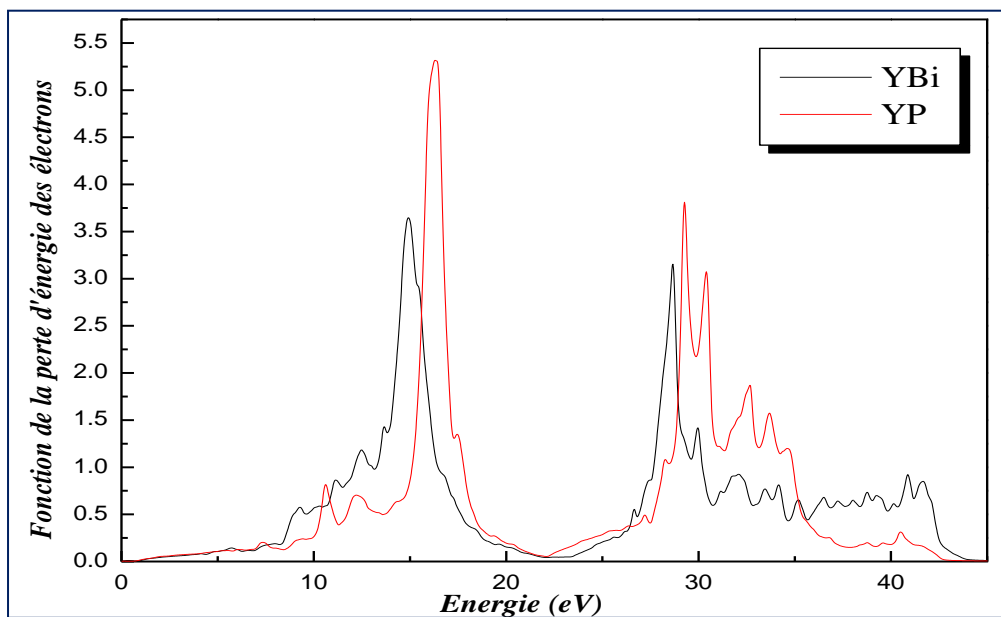


Figure III.10. Variation de la fonction de la perte d'énergie en fonction de l'énergie des composés binaires *YP* et *YBi*.

Conclusion Générale

Ce travail avait pour objectif l'étude théorique par la méthode FP-LAPW avec les approximations WC-GGA, des propriétés structurales, électroniques et optiques de composé binaires YP et YBi dans la structure NaCl. Il se compose d'un ensemble de résultats appréciables obtenus au moyen de code de simulation Wien2k.

Elles peuvent être résumées comme suit :

Les résultats obtenus des paramètres cristallins et modules de compressibilité sont en très bon accord avec l'expérience et d'autres travaux théoriques ce qui prouve l'efficacité de l'approximation utilisée l'(WC-GGA).

En complément de l'approximation (WC-GGA), l'approche mBJ a été employée pour améliorer la précision des calculs des écarts énergétiques, afin d'obtenir des valeurs concordant avec les résultats expérimentaux. Ainsi, l'utilisation de la méthode mBJ a nettement amélioré les écarts énergétiques par rapport à l'approximation (WC-GGA).

De plus, nous avons examiné les densités d'états totales et partielles (DOS) des composés binaires YP et YBi.

D'après les calculs des structures de bandes et des densités d'états électroniques totales, il est établi que les composés binaires YP et YBi présentent des caractéristiques métalliques.

Concernant les propriétés optiques, nous avons déterminé la partie imaginaire et réelle de la constante diélectrique, la réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, l'énergie perdue .

*Références
Bibliographiques*

Référence introduction générale

- [1] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30, 244 (1944).
- [2] F. El Haj Hassan, A. Breidia, S. Ghemid, B. Amrani, H. Meradji, O. Journal Pagès des alliages et composites 499, 80–89 (2010).
- [3] Louazani Ahmed. « Etudes des propriétés structurales, élastiques et électroniques, des semi-conducteur III-VGaAs, InP », Université Dr. Tahar Moulay de Saida (2015)
- [4] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 63 -155106(2001).
- [5] E.I. Isaev, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, R. Ahuja, Yu.Kh. Vekilov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, B. Johansson, J. Appl. Phys. 101. 123519(2007).
- [6] H.M. Tütüncü, S. Bağcı, G.P. Srivastava, J. Phys.: Condens. Matter. 19. 156207(2007).
- [7] G.P. Fei, W.C. Yu, Yu Tao, Chin. Sci. Bull. 53 3131(2008).
- [8] F. Soyalt, S. Uğur, J. Phys. Chem. Solids 69 791(2008).
- [9] X. Jia, W. Yang, M. Qin, Appl. Phys. Lett. 93 .222501(2008).
- [10] A. Hao, X. Yang, X. Wang, R. Yu, X. Liu, W. Xin, R. Liu, Science 48. 59(2010).
- [11] E. Zhao, J. Wang, J. Meng, Z. Wu, Science 47 .1064(2010).
- [12] B. Saha, T.D. Sands, U.V. Waghmare, J. Appl. Phys. 109 .073720(2011).
- [13] F. Hullinger, in: K.A. Gschneidner, L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North-Holland, Amsterdam, (1979).
- [14] Ferhat M, Zaoui A Phys Rev B 73:115107(2006).
- [15] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, Kvasnicka D, Luitz J, Schwarz K An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties: Wien2K User's Guide. Universitat Wien, Techn(2008).

[16] Hohenberg P, Kohn W Phys Rev B 136:864(1964)

[17] Kohn W, Sham LJ Phys Rev A 140:1133(1965)

[18] Anderson OK Phys Rev B 42:3060(1975)

Référence chapitre I

[1] Imajuku, M. Takahashi, J. Appl. Phys.34. (1995).

[2] Khoualdia. S; mémoire de master. «Etude des Propriétés Structurales et Electroniques des Semi-conducteurs Binaires CaX (X=S, Se, Te) »; Université Larbi Tébessi (2016).

[3] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris (1998).

[4] S. Boucenna, mémoire de Magister, Université Farhat Abbas-Setif (2010).

[5] D.G. Pettifor, Mater. Sci. Technol. 8 (1992) 345.

[6] S.F. Pugh, Philos.Mag. 45 823(1954).

[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] J.Pierre Colinge, F. Van de Wiele, physique des dispositifs semi-conducteurs, De Boeck wesmael, Département De Boeck Université Paris, Bruxelles (1996)

[9] Zimmermann. J, thèse de doctorat d'état. «Etude par la méthode Monte Carlo des phénomènes de transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaires et non stationnaire. Application à la simulation de composants submicroniques », université de l'île, (1980).

[10] G.S. Nunes, P.B. Allen, Phys. Rev. 57; 5098(1997).

[11] K.F. Loje, D.E. Schuele, J. Phys. Chem. Solids 31, 2051 (1970).

Référence chapitre II

- [1] Thèse Chelli Samira badji mokhtar universityuniversité Année (2015)
- [2] P.A.M. Dirac, proc. Roy. Soc. (Londres). 123 714(1929).
- [3] P.E Lippens, Phys. Rev. B. 60 4576(1999).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457(1927).
- [5].D.R.Hartree,proc.Cambidgephilos.Soc.24,8 9(1928)
- [6] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A1133, 140 (1965)
- [7].N. W. Ashcroft, et N.d .Mermin. Solide state phys. Ed. Holt, Rene hartand Winston Philadelphia, (1976)
- [8].Robert G. Parr et Weitao Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, , 350 p. (ISBN 0195092767) (1989)
- [9] thomas, l.h.proc.camb.phil.soc.23 542(1927).
- [10] fermi, e.z. phys. 48, 73 140(1928).
- [11] w.kohn and l.j.sham.phys.rev.a 140,1133(1965).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 864 (1964).
- [13] w. kohn, l. j. sham, self-consistent equations including exchange and correlation(1965)
- [14] W. Kohn, L. J. Sham, Phy Rev. A 140, 1133(1965)
- [15].W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects,» Phys. Rev. A140 1133, (1965).
- [16] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 376, (1930).
- [17] S. J. Vosko, L, Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200, (1980).
- [18] D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [19] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, édition ellipse, Paris (1986).
- [20] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev, 140: A1133-A1138, (1965).
- [21] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12,3060 (1975).
- [22] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [23] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [24] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [25] J. P. Perdew, Phys. Rev., B33, 8822, (1986).
- [26] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., and Luitz, J., WIEN2k, Vienna University of Technology, Austria (2008).
- [27] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B37, 785, (1988)
- [28]X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R.Schlgl, et M. Scheff ler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).
- [29] Mémoire de Master " Effet du dopage par le Barium sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du sulfure de strontium. ", Université de 08 Mai 1945-Guelma, Gheribi Leyla(2019)

Référence chapitre III

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864, 136 (1964).
- [3] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965)
- [4] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2K, An augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien Austria, (2008).
- [5] G.S. Nunes, P.B. Allen, Phys. Rev. 57; 5098 (1997).
- [6] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [8] D.G. Pettifor, Mater. Sci. Technol. 8 345 (1992).
- [9] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 823 (1954).
- [10] J. Hayashi, I. Shirogami, K. Hirano, N. Ishimatsu, O. Shimomura, T. Kikegawa, Solid State Commun. 125 543 (2003).
- [11] A. K. Ahirwar, M. Aynyas, Y.S. Pawar, S.P. Sanyal, Advanced Materials Research 114139-43 (2016).
- [12] S. Duman, S. Bağcı, H.M. Tütüncü, G. Uğur, G.P. Srivastava, Diam. Relat. Mater. 15 1175 (2006).
- [13] Ashok K. Ahirwar, Mahindra Aynyas, B.S. Arya, S.P. Sanyal, J. Nucl. Mat. 413 30-35 (2011).
- [14] T. Geppert, J. Wagner, K. Kohler, P. Ganser, M. Maier, Applied Physics Letters 80, 2081, (2002)
- [15] D.G. Pettifor, Mater. Sci. Technol. 8 345 (1992).
- [16] F. Bassani, G. Pastori, Parravicini, États électroniques et transitions optiques dans les solides, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [17] N. V. Foregone, Phys. Rev. B 3, 1862 (1971).
- [18] R. Franco, P. Mori-Sánchez, J. M. Recio, et R. Pandey, Phys. Rev. B 68, 195208 (2003).
- [19] W. M. Yim, J. P. Dismukes, E. J. Stofko, and R. J. Poff, J. Phys. Chem. Solids 33, 501 (1972).
- [20] C. Lee, W. Yang et R.G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988)
- [21] A.P. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [22] E. Engel et S. H. Vosko Phys. Rev. B 47 13164 (1993).