

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

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département Génie mécanique

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIERE : Génie Mécanique

Spécialité : Génie des Matériaux

Par

➤ **BENGUESMIA Farouk**

Intitulé

***Effet de la température sur les propriétés élastiques et thermodynamiques du
semi-conducteur antimoniure de gallium***

Soutenu le : 03/07/2022

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>M. Boubaaya Rabah</i>	<i>MCB</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. Benamrani Ammar</i>	<i>MCA</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. Daoud Salah</i>	<i>Prof</i>	<i>Co-Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. Djendel Mokhtar</i>	<i>MCA</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

Louange à Allah le tout Puissant le plus miséricordieux.

Je tiens tout d'abord à remercier Allah le tout Puissant qui m'a donné le courage, la persévérance et la détermination pour achever à bien et à mener à terme ce modeste mémoire de Master.

Une reconnaissance distinguée doit être adressée à mes encadreurs Dr. BENAMRANI Ammar et Prof. DAOUD Salah, pour leurs aides, supports et conseils qui m'ont permis la réalisation de ce travail de mémoire.

J'adresse mes remerciements à Dr Rabah BOUBAAYA de me faire honorer pour présider le jury et à Dr. Mokhtar DJENDEL d'avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens également remercier le personnel administratif du département de Génie Mécanique, Faculté des Sciences et de la Technologie à l'université de Bordj Bou Arréridj pour le bon déroulement de toutes mes affaires administratives.

Je ne peux terminer sans exprimer ma gratitude à mes chers parents, sans eux, Je n'en serai pas à ce stade sans leur aide précieuse et leur soutien indéfectible de tous les instants; à ma famille et à mes amis pour les encouragements qu'ils m'ont prodigués et leur appui inconditionnel à chaque étape de ma vie.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Généralités : matériau GaSb et propriétés élastiques

1. Introduction	2
2. Propriétés physico-chimiques de l'antimoniure de Gallium.....	2
2.1. Le Gallium (Ga).....	2
2.2. L'antimoine (Sb).....	2
2.3. Les structures cristallines de l'antimoniure de Gallium.....	3
a. Structure rocksalt ($B1$).....	3
b. Structure zinc-blende ($B3$).....	4
3. Propriétés élastiques d'un solide cristallin.....	5
3.1. Introduction.....	5
3.2. La loi de Hooke.....	5
3.3. Module élastiques.....	7
a. Module de rigidité B (Bulk modulus).....	7
b. Module de Cisaillement μ (Shear-modulus).....	7
c. Module de Young E	7
d. Coefficient de Poisson ν	8
e. Facteur d'anisotropie.....	9
3.4. Température de Debye et vitesses de propagation des ondes élastiques.....	9
a. Vitesse de propagation des ondes élastiques.....	9
b. Température de Debye θ_D	9
4. Conclusion.....	10

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1. Introduction.....	11
2. L'équation de Schrödinger d'un système à N corps.....	11
3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	12
4. Approximation de Hartree.....	13
5. L'approximation Hartree-Fock.....	14
6. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	15

6.1.	Théorème de Hohenberg et Kohn.....	16
6.2.	Les équations de Kohn- Sham.....	17
6.3.	Potentiel d'échange et de corrélation.....	19
6.4.	Approximation de la densité locale (LDA).....	20
6.5.	Approximation du gradient généralisé (GGA).....	21
7.	Conclusion.....	22

Chapitre III : Résultats et discussions

1.	Introduction.....	23
2.	Techniques et détails de calcul.....	23
2.1.	Description des codes utilisés dans les calculs.....	23
a.	Quantum ESPRESSO.....	23
b.	Thermo_PW.....	24
2.2.	Détails de calcul.....	24
3.	Résultats et leurs discussions.....	25
3.1.	Paramètre de maille et l'équation d'état (EOS).....	25
3.2.	Effet de la température sur les propriétés structurales.....	30
a.	Volume de la maille.....	30
b.	Densité cristalline.....	30
3.3.	Effet de la température sur les propriétés élastiques.....	31
a.	Propriétés élastiques à l'équilibre (T= 0 K, P= 0 GPa).....	31
b.	Effet de la température sur les constants élastiques.....	34
3.4.	Effet de la température sur propriétés thermodynamiques.....	39
a.	Capacité calorifique.....	39
b.	L'entropie S.....	40
4.	Conclusion.....	41
	Conclusion générale.....	42

Liste des figures

Figure I.1	Structure rocksalt (B1) du composé GaSb	4
Figure I.2	Structure zinc-blende (B3) du composé GaSb	4
Figure I.3	Illustration de la contraction d'un matériau	8
Figure II.1	Organigramme de résolution de l'équation de Kohn et Sham	19
Figure III.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille du composé GaSb dans la phase zinc blende à pression nulle.	25
Figure III.2	Variation du volume V du composé GaSb en fonction de la pression p	27
Figure III.3	Variation de la densité cristalline du composé GaSb en fonction de la pression	28
Figure III.4	Variation de la densité cristalline en fonction de a/a_0 pour le composé GaSb	29
Figure III.5	Evolution du volume V de la maille du semi-conducteur GaSb avec la température T	30
Figure III.6	Evolution de la densité cristalline composé semi-conducteur GaSb avec la température.	31
Figure III.7	Evolution des constantes élastiques du semi-conducteur GaSb en fonction de la température	35
Figure III.8	Evolution du module de rigidité du semi-conducteur GaSb en fonction de la température.	36
Figure III.9	Evolution du paramètre d'anisotropie A du semi-conducteur GaSb en fonction de la température.	37
Figure III.10	Variation du coefficient de Poisson ν du semi-conducteur GaSb en fonction de la température.	37
Figure III.11	Evolution du module de Young E du semi-conducteur GaSb en fonction de la température.	38
Figure III.12	Evolution de la capacité calorifique à volume constant du composé GaSb en fonction de la température et comparé avec celle du composé ScP.	39
Figure III.13	Evolution de l'entropie S du composé GaSb en fonction de la température et comparé avec celui du composé ScP	40

Liste des tableaux

Tableau I.1	Propriétés physico-chimiques du Gallium	2
Tableau I.2	Propriétés physico-chimiques de l'antimoine	3
Tableau I.3	Propriétés physico-chimiques de l'antimoniure de Gallium GaSb	3
Tableau III.1	Paramètre de maille a_0 , module de rigidité B_0 et dérivée du module de rigidité B'_0 du composé GaSb dans la phase zinc-blende comparés avec les données expérimentales et théoriques.	26
Tableau III.2	Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , le module de rigidité B (en GPa), module de Young E (en GPa), module de cisaillement G (en GPa), rapport de Pugh $\frac{B}{G}$, coefficient de Poisson ν à l'équilibre hydrostatique.	32
Tableau III.3	Les vitesses moyennes de propagation du son dans le composé GaSb (V_P vitesse d'onde de compression, V_G vitesse d'onde de cisaillement et V_B vitesse d'onde massive et la température de Debye θ_D (en Kelvin) du composé GaSb calculés dans le cadre de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill (T= 300 K, P=0 GPa),	33

Liste des abréviations

CFC : Cubique à faces centrées

GaSb : Antimoniure de Gallium

DFT : Théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory)

GGA : Approximation du gradient généralisé

LDA : Approximation de la densité locale

PAW : Pseudopotentiel à onde augmentée

EOS : Equation d'état (Equation of state)

Ec_{cut} : Energie de coupure (Energy cut-off)

Et_{tot} : Energie totale (Total energy)

QSA : Approximation quasi statique

QHA : Approximation quasi-harmonique

TDEC : Constantes élastiques dépendantes de la température (Temperature dependant elastic constant)

TE : Expansion thermique (thermal expansion)

Introduction générale

Les semi-conducteurs III-V sont formés d'un élément de la 3^{ème} colonne et d'un élément de la 5^{ème} colonne du tableau périodique des éléments chimiques. Ces matériaux trouvent leurs applications en optoélectronique et particulièrement dans la réalisation des diodes laser et les détecteurs. L'antimoniure de Gallium (GaSb) est un composé binaire appartenant à cette famille de semiconducteurs III-V. Il est utilisé dans la fabrication des composants électroniques, notamment dans la fabrication des détecteurs infrarouges, les photodiodes, les lasers (gap d'énergie ~ 0.72 eV), les cellules solaires, etc.

Dans ce mémoire, nous avons étudié l'effet de la température jusqu'à 798 K sur les propriétés structurales et élastiques de l'Antimoniure de gallium (GaSb), en utilisant les codes de calcul : Quantum-Espresso et Thermo_PW. Nous avons étudié également la dépendance en température de quelques paramètres thermodynamiques du composé semi-conducteur GaSb, telles que : l'énergie totale E, l'énergie libre F, l'entropie S, la capacité calorifique à volume constant C_V .

Ce mémoire est réparti en trois parties où dans le premier chapitre, on présente des généralités sur le matériau étudié (GaSb) comme les propriétés physico-chimiques, les structures cristallines de matériau GaSb et un rappel sur la théorie d'élasticité dans un solide cristallin.

Dans le deuxième chapitre, on présente le cadre théorique dans lequel ce travail a été effectué c'est-à-dire la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Nous présentons les différentes approximations qui précèdent cette théorie comme les approximations de Born Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats de calcul que nous avons effectués. Les résultats obtenus sont confrontés et comparés avec les autres données théoriques et expérimentales disponible dans la littérature.

Finalement, notre travail est clôturé par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités : matériau GaSb et propriétés élastiques

1. Introduction

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. Les semi-conducteurs III-V attirent par leurs propriétés électroniques et interviennent dans la plupart des équipements électriques et optiques. En électronique rapide (hyperfréquences) et en optoélectronique, les composés semi-conducteurs III-V sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes : mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). On citera comme exemple quelques composés binaires et ternaires, (GaAs), (InP, GaAlAs), (InGaAs). Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour la performance de ces dispositifs [1].

2. Propriétés physico-chimiques de l'antimoniure de Gallium

L'antimoniure de Gallium est un composé chimique de formule brute (GaSb). Il s'agit d'un semi-conducteur III-V diamagnétique, c'est un matériau privilégié dans les applications de photo-détecteurs infrarouge, de diodes électroluminescentes infrarouges, voire de cellules thermo-photovoltaïques [2]. Les propriétés physico-chimiques de ces composants sont :

2.1. Le Gallium (Ga)

Le tableau I.1 résume quelques propriétés physico-chimiques du Gallium.

Tableau I.1. Propriétés physico-chimiques du Gallium [3].

Symbole chimique	Ga	Masse atomique	69.72 g/mol
Période	4	Point de fusion	29.78 ⁰ C
Bloc	p	Point d'ébullition	2403 ⁰ C
Configuration	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	Densité (à 29.6 ⁰ C)	5.904 g.cm ⁻³
Numéro atomique	31	Couleur	Blanc argenté

2.2. L'antimoine (Sb)

L'antimoine a des propriétés intermédiaires entre les métaux et les non-métaux. Le tableau I.2 résume quelques propriétés physico-chimiques de l'antimoine.

Tableau I.2. Propriétés physico-chimiques de l'antimoine [3].

Symbole chimique	Sb	Masse atomique	121.76 g/mol
Période	5	Point de fusion	630.6 °C
Bloc	p	Point d'ébullition	1587 °C
Configuration	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	Densité (à 29.6 °C)	6.68 g.cm ⁻³
Numéro atomique	51	Couleur	Gris

L'essentiel des propriétés de l'antimoniure de Gallium (GaSb) sont rassemblées dans le tableau I.3 :

Tableau I.3. Propriétés physico-chimiques de l'antimoniure de Gallium GaSb [3].

Formule	GaSb	Masse volumique	5.61 g.cm ⁻³
Masse molaire	191.483 ± 0.002 g/mol Ga 36.41 %, Sb 63.59 %	Conductivité thermique	0.32 W.cm ⁻¹ .K ⁻¹
Température de fusion	712 °C	Gap électronique	0.72V

2.3. Les structures cristallines de l'antimoniure de Gallium

L'antimoniure de Gallium (GaSb) se cristallise dans les conditions normales de pression et de température dans la phase zinc-blende (B3) et sous pression il subit un changement de phase vers la phase rocksalt (NaCl) [4].

a. Structure rocksalt (B1) :

La structure rocksalt (NaCl) est représentée par deux réseaux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre de moitié de l'arête du cube ($\frac{a}{2}$), les atomes de Gallium sont disposés sur l'un des réseaux cubiques à faces centrées (CFC) et les atomes de l'antimoine sur l'autre sous réseau. Les coordonnées des atomes de Gallium sont (0, 0, 0) et celles de l'atome d'antimoine sont (1/2,1/2,1/2) dans la maille élémentaire. Le réseau est cubique à faces centrées (CFC) avec 4 molécules de GaSb par maille conventionnelle, autour de chaque atome, on trouve 4 atomes équidistants de l'espace opposé, disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier [5].

La figure I.1 présente la structure NaCl (Rock-salt) du composé GaSb obtenue à l'aide du code VESTA [6].

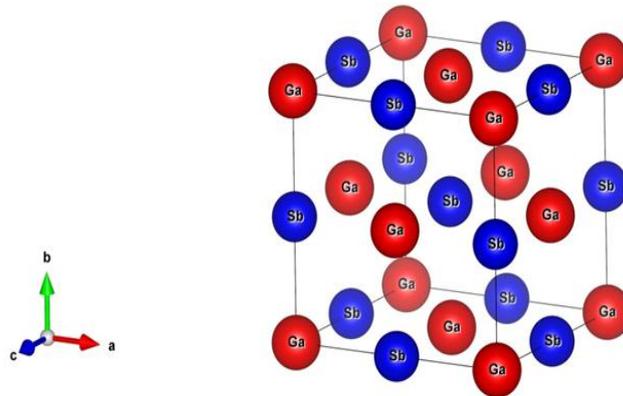


Figure I.1. Structure rocksalt (B1) du composé GaSb.

b. Structure zinc-blende (B3) :

La structure zinc-blende ressemble à celle du diamant. Elle peut être représentée par deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC) imbriqués, décalés du quart de la diagonale du cube de la maille élémentaire, d'une quantité ($a/4, a/4, a/4$), a est le paramètre de maille (paramètre cristallin), il indique la distance entre les atomes dans un cristal [7]. Les coordonnées des atomes de Gallium sont $(0, 0, 0)$ et celles de l'atome d'antimoine sont $(1/4, 1/4, 1/4)$ dans la maille élémentaire. La figure I.2 présente la structure zinc blende du composé GaSb obtenue à l'aide du code VESTA [6].

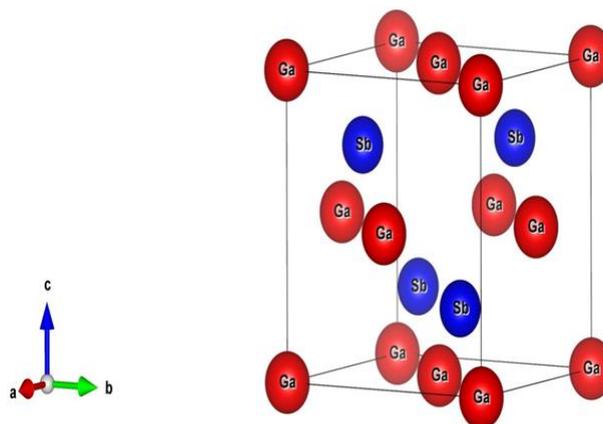


Figure I.2. Structure zinc blende (B3) du compose GaSb.

3. Propriétés élastiques d'un solide cristallin

3.1. Introduction

Les propriétés mécaniques et élastiques des solides traduisent leurs réactions à l'intervention de certains facteurs extérieurs. Dans les cas les plus simples : la traction, la compression, etc. Outre les interventions mécaniques, on peut trouver des contraintes dues à des facteurs liés à la température ou le champ magnétique [8].

Ces propriétés sont déterminées, en premier lieu, par les forces de liaisons entre les atomes ou les molécules constitutives d'un solide. Si la déformation d'un cristal soumis à une contrainte est faible, sa déformation est linéaire par rapport à cette contrainte. Lorsque la contrainte est supprimée, le solide revient à son état initial de manière réversible, ce comportement est dit "élastique". De plus, on observe que la quantité de déformation est proportionnelle aux contraintes appliquées. Au niveau microscopique cela implique que le tenseur de déformation d'un cristal est relié au tenseur de la contrainte par la loi de Hooke (une loi linéaire) [8].

3.2. La loi de Hooke

La loi de Hooke a été généralisée par Cauchy (1789-1857), qui a proposé d'exprimer chaque composante du tenseur de contraintes comme une fonction linéaire des composantes du tenseur de déformations. La loi de Hooke est donc aujourd'hui souvent écrite sous la forme [9] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{I.1})$$

Où :

C_{ijkl} est un tenseur du quatrième ordre appelé tenseur de rigidité ou tenseur d'élasticité.

Avec σ_{ij} est le tenseur de la contrainte et ϵ_{kl} est le tenseur de déformation.

Le tenseur de rigidité C_{ijkl} fait intervenir l'ensemble des caractéristiques élastiques du matériau.

Le tenseur C_{ijkl} a 81 composantes (chaque indice varie de 1 à 3). Toutefois, nous avons vu que les tenseurs de contraintes de Cauchy et de déformations sont symétriques.

Ils n'ont donc chacun que 6 composantes indépendantes, et leur liaison linéaire peut alors être réalisée à l'aide de 36 termes seulement. La forme suivante est souvent utilisée, dans un

repère orthonormé, pour relier les composantes de contraintes et de déformations [9] :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} \\ \epsilon_{12} \end{bmatrix} \quad (\text{I.2})$$

Selon la notation de Voigt, les indices se réduisent comme suit : $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $23 \equiv 32 \rightarrow 4$, $13 \equiv 31 \rightarrow 5$, $12 \equiv 21 \rightarrow 6$.

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{I.3})$$

Les 36 constantes élastiques sont indépendantes. Cependant, dans les cristaux, beaucoup d'entre eux sont identiques en raison de la symétrie. En particulier, dans les cristaux cubiques

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}, \quad C_{12} = C_{21} = C_{23} = C_{32} = C_{13} = C_{31}, \quad C_{44} = C_{55} = C_{66} \quad (\text{I.4})$$

Du fait que les axes x, y et z sont identiques par symétrie. De plus, les composantes de cisaillement hors la diagonale sont nuls,

$$C_{45} = C_{54} = C_{56} = C_{65} = C_{46} = C_{64} = 0 \quad (\text{I.5})$$

Et le couplage compression/cisaillement mixte ne se produit pas par conséquent.

La matrice d'élasticité d'un cristal de forme cubique et à cause de la symétrie, le tenseur d'élasticité ayant seulement trois composantes indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} est décrit par l'équation suivante [10] :

$$C_{ijkl} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & 0 & C_{44} & 0 \\ & & & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{I.6})$$

3.3. Modules élastiques

a. Module de rigidité B (Bulk modulus)

Le module d'élasticité isostatique (bulk modulus) est la constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau soumis à une compression hydrostatique. Généralement noté B . Il est défini selon l'équation [11] :

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (\text{I.7})$$

Où : V est le volume de la maille , P est la pression appliquée.

Pour un matériau isotropique, on l'exprime en fonction du module de cisaillement μ et du module d'Young E par l'expression [11]:

$$B = \frac{\mu E}{3(3\mu - E)} \quad (\text{I.8})$$

b. Module de cisaillement μ (Shear-modulus)

Le module de cisaillement μ est le rapport entre la contrainte de cisaillement (contrainte tangentielle) appliquée σ et l'angle de déformation résultant θ . C'est une grandeur propre à chaque matériau et intervient dans la caractérisation des déformations causées par les efforts de cisaillement [12]:

$$\mu = \frac{\sigma}{\theta} \quad (\text{I.9})$$

Pour un matériau isotropique, on l'exprime en fonction en fonction du module d'Young E et du coefficient de Poisson ν par l'expression [11, 12]:

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (\text{I.10})$$

c. Module de Young E

Le module de Young E (en unité de pression) est un rapport entre la contrainte de traction appliquée et la déformation que subit un matériau. Ce paramètre s'exprime selon l'équation [13] :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{I.11})$$

Où σ est la contrainte (en unité de pression) et ε est l'allongement relatif ou la déformation (adimensionnel).

Pour un matériau isotropique, le module d'Young E s'exprime en fonction du module de rigidité B et du module de cisaillement μ par cette expression [11]:

$$E = \frac{9B\mu}{(3B+\mu)} \quad (\text{I.12})$$

d. Coefficient de Poisson ν

Le coefficient de Poisson ν caractérise la contraction du matériau perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué selon l'équation suivante [11]:

$$\nu = \frac{(l_0 - l)/l_0}{(L_0 - L)/L_0} = -\frac{\Delta l/l_0}{\Delta L/L_0} = -\frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{xx}} \quad (\text{I.13})$$

figure (I.3) montre la contraction du matériau perpendiculairement à l'effort appliqué :

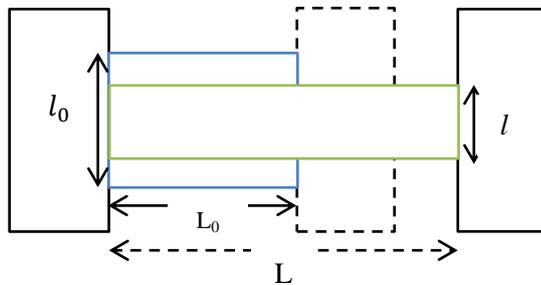


Figure I.3. Illustration de la contraction d'un matériau.

Où l_0 , L_0 sont la largeur et la longueur initiale, l et L la largeur et la longueur après la traction. Pour un matériau isotropique, le coefficient de Poisson ν s'exprime en fonction du module de rigidité B et du module de cisaillement μ par cette expression [11]:

$$\nu = \frac{3B-2\mu}{2(3B+\mu)} \quad (\text{I.14})$$

e. Facteur d'anisotropie A

L'anisotropie est la propriété d'une grandeur physique de dépendre de la direction. Pour une symétrie cubique, le facteur d'anisotropie peut être donné en fonction des constantes élastiques comme suit [14]:

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{I.15})$$

Pour un matériau isotrope $A=1$, alors que toute valeur différente de l'unité indique une anisotropie et l'écart traduit le degré d'anisotropie [14].

3.4. Température de Debye et vitesses de propagation des ondes élastiques

a. Vitesses de propagation des ondes élastiques

Un matériau parfaitement isotrope est un matériau pour lequel A (facteur d'isotropie) = 1.0, la plupart des solides cristallins ne sont pas parfaitement isotropes dans leurs propriétés élastiques. Les vitesses de propagation des ondes élastiques en ces matériaux sont, ainsi, fortement dépendantes des directions de propagation. Si la densité cristalline ρ ainsi que les constantes élastiques C_{ij} d'un cristal cubique sont connus, on peut calculer facilement les vitesses de propagation des ondes élastiques dans certaines directions cristallographiques spécifiques (par exemple la direction [100]) à l'aide de la relation générale suivante [15]:

$$v_s = \left(\frac{C_{ij}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{I.16})$$

b. Température de Debye θ_D

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion et l'énergie de vibration à point zéro. La température de Debye est liée à la vitesse moyenne de propagation des ondes élastiques dans le matériau suivant la relation [16] :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{m} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{I.17})$$

Où :

n est le nombre d'unité par formule, m : masse molaire, h : constante de Planck, k : constante de Boltzmann, N_A : Nombre d'Avogadro, ρ la densité cristalline et v_m est la vitesse moyenne de propagation de l'onde élastique.

La vitesse moyenne de l'onde élastique s'exprime en fonction des vitesses transversales v_t et longitudinales v_l selon l'équation [16] :

$$v_m = \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)}} \quad (\text{I.18})$$

Les vitesses transversale v_t et longitudinale v_l sont décrites par les équations suivantes :

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{I.19})$$

et

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (\text{I.20})$$

B , G et ρ représentent le module de rigidité, le module de cisaillement et la densité cristalline, respectivement.

Pour les agrégats polycristallins, on note que la valeur du module de cisaillement G est une moyenne arithmétique, qui est généralement calculé à partir de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [16] :

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cité d'une façon générale quelques propriétés physico-chimiques du composé GaSb. Ensuite, nous avons exposé la théorie d'élasticité d'un solide cristallin, en commençant par la loi de Hooke et son expression tensorielle puis la définition de quelques paramètres liés à l'élasticité du solide tels que : le module de rigidité, module de cisaillement, module d'Young, coefficient de poisson, facteur d'anisotropie, vitesse de propagation de l'onde élastique dans le solide cristallin et la température de Debye.

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

1. Introduction

Les codes de calcul dans tous les domaines et particulièrement le domaine de la physique de l'état solide, ont été mis en service ces dernières décennies. Devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément les différentes interactions dans la matière. Ces codes utilisent des méthodes Ab-initio ou des principes premiers, faisant intervenir des constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT (théorie fonctionnelle de la densité) implantée dans ces codes est considérée comme la meilleure méthode de calcul quantique de la structure de la matière. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique de la charge [17].

2. L'équation de Schrödinger d'un système à N corps

Tout système à N corps et particulièrement un système cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (les électrons) et lourds (les noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [18]:

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

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

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

$r_i (i = 1 \dots N_e)$, représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons ;

$R_i (i = 1 \dots N_\alpha)$, sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système.

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

a) L'énergie cinétique totale des électrons [18]:

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

Avec : m est la masse de l'électron, N_e est le nombre d'électrons, \hbar est la constante réduite de Planck.

b) L'énergie cinétique totale des noyaux [18]:

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

Où :

M est la masse du noyau, N_{α} est le nombre d'atomes dans le cristal.

c) L'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons :

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (\text{II.5})$$

d) L'énergie d'interaction noyau-noyau :

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

Z_{α} et Z_{β} sont la charge des noyaux α et β

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

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

L'équation de Schrödinger du système a pour expression :

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

L'équation (II.8) est une équation à $3(Z + 1)N_{\alpha}$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près 10^{22} d'atomes, il est impossible de résoudre cette équation. Il existe certaines approximations pour simplifier l'équation de Schrödinger. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer ou approximation adiabatique [18].

3. Approximation de Born-Oppenheimer

Selon, Born et Oppenheimer, le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que le mouvement des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_Z des noyaux et

l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.8) devient [5]:

$$(T_e + U_{eZ} + U_{ee}) \Psi = E \Psi \quad (\text{II.9})$$

Où :

T_e est l'énergie cinétique des électrons,

U_{eZ} est l'énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons,

et U_{ee} représente l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

Le problème est maintenant purement électronique et la vibration du réseau est presque négligeable ; ce qui donne à cette approximation le nom d'adiabatique. Cependant, le problème est plus simple qu'au début, mais toujours difficile à manipuler [5].

4. Approximation de Hartree

Cette approximation prend comme départ les équations à un électron, le potentiel ionique s'écrit :

$$U_{ion}(\vec{r}) = - \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r} - R_i|} \quad (\text{II.10})$$

Tous les autres électrons dans le système contribuent eux aussi dans le potentiel. Le potentiel dû à ces électrons est approximé par l'interaction électrostatique d'un électron avec tous les autres et qui peut être écrit en termes de la densité suivant :

$$U_H(\vec{r}) = \int dr [\rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}')] \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.11})$$

Où le potentiel auto-cohérent dû à l'électron i est exclu. Pour calculer le potentiel de Hartree, il faut connaître la distribution de la densité électronique du système. Si les électrons sont supposés indépendants alors il est difficile de construire cette densité des états propres d'un seul électron [5].

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{Ne} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.12})$$

En utilisant cette densité de charge, le potentiel total de l'électron s'écrit :

$$U_i(\vec{r}) = U_{ion} + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' |\Psi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.13})$$

Ce potentiel est différent pour les orbitaux qui ne sont pas orthogonaux, et dépend des orbitales Ψ_j et la solution de l'équation (II-13) devrait se faire d'une manière auto-cohérente.

Les électrons sont assumés non interagissant, et les N fonctions d'ondes électroniques sont juste le produit des fonctions à un électron [5].

$$\Psi_e = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II.14})$$

Cette fonction d'onde Ψ_e (équation II.14) peut être utilisée avec l'équation (II.13) pour retrouver la valeur de \hat{H} par un principe variationnel :

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_i \int dr \Psi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ion}(r) \right) \Psi_i(r) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \int dr d\vec{r}' \frac{|\Psi_i(r)|^2 |\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|r - \vec{r}'|} \quad (\text{II.15})$$

En introduisant le multiplicateur de Lagrange μ_j , pour la condition que les fonctions d'ondes à un électron sont normalisées et la minimisation de l'équation précédente par rapport à les fonctions d'ondes comme :

$$\frac{\delta}{\delta \Psi} \left[\langle \hat{H} \rangle - \sum_j \mu_j \int |\Psi_j|^2 dr \right] = 0 \quad (\text{II.16})$$

Ceci conduit à un ensemble d'équations à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_i(r) \right) \Psi_i(r) + \sum_{i \neq j} d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|r - \vec{r}'|} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.17})$$

Ces équations sont connues comme les équations de Hartree.

La répulsion coulombienne entre les électrons du système U_{ee} est surestimée car les électrons sont supposés indépendants et le principe d'exclusion de Pauli n'est pas respecté [5].

5. L'approximation Hartree-Fock

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c.-à-d. que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (\text{II.18})$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique. La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères à été proposée en 1930 par Fock-Slater est connue par la méthode de Hartree-Fock.

La fonction d'onde est un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques [19].

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\phi_i(x_1)\phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_N)\rangle \quad (\text{II.19})$$

En remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé sur N spin-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [19].

$$\Psi^S(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1, \sigma_1) & \Phi_1(x_2, \sigma_2) & \dots & \Phi_1(x_{N-1}, \sigma_{N-1}) & \Phi_1(x_N, \sigma_N) \\ \Phi_2(x_1, \sigma_1) & \Phi_2(x_2, \sigma_2) & \dots & \Phi_2(x_{N-1}, \sigma_{N-1}) & \Phi_2(x_N, \sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_N(x_1, \sigma_1) & \Phi_N(x_2, \sigma_2) & \dots & \Phi_N(x_{N-1}, \sigma_{N-1}) & \Phi_N(x_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.20})$$

Avec $\Phi_i(x_1, \sigma_1)$ est le spin orbital de la particule d'indice i.

Sous la forme développée, ce déterminant de Slater s'exprime :

$$\Psi^S(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{p_q} P_q \{ \phi_i(x_1)\phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_N) \} \quad (\text{II.21})$$

Où P_q est un opérateur de permutation, p_q est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

Dans l'équation (I.20), le facteur $(N!)^{(-1/2)}$ s'assure que la condition de normalisation est réalisée.

$$\langle \Psi^S | \Psi^S \rangle = 1 \quad (\text{II.22})$$

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c.-à-d., le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie [19].

6. La théorie de la fonctionnelle de la densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour des systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons.

La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction

fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [19]

6.1. Théorème de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) [20]. Les deux théorèmes sont comme suit :

a. Théorème01:

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $U_{ext}(\vec{r})$ donnée. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'ondes. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, ρ_0 comme suit [20]:

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int U_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) dr \quad (\text{II.23})$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{II.24})$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr' + G[\rho] \quad (\text{II.25})$$

$G[\rho]$ Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

b. Théorème 02 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie [20]:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II.26})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode vibrationnelle [20].

6.2. Les équations de Kohn- Sham

Kohn et Sham ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + U_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.27})$$

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

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

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + U_{ion}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_{XC}(\vec{r}) \right] |\varphi(\vec{r})_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi(\vec{r})_i\rangle \quad (\text{II.28})$$

$\varphi(\vec{r})_i$: La fonction d'onde de l'électron i ;

$U_{ion}(\vec{r})$: représente le potentiel ionique ;

$U_H(\vec{r})$: représente le terme de Hartree donné par :

$$U_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \quad (\text{II.29})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange corrélation E_{XC} par rapport à la densité :

$$U_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC} [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.30})$$

Donc les équations de Kohn –Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + U_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi(\vec{r})_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi(\vec{r})_i\rangle \quad (\text{II.31})$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$U_{eff}(\vec{r}) = U_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) \cdot d\vec{r}_j + U_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

Les orbitales des Kohn et Sham sont décrites par l'expression suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.33})$$

Les équations (II.31) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation (II.30) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée.

A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte,

jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé) [20].

La figure II.1 montre l'organigramme de la résolution de l'équation de Kohn et Sham.

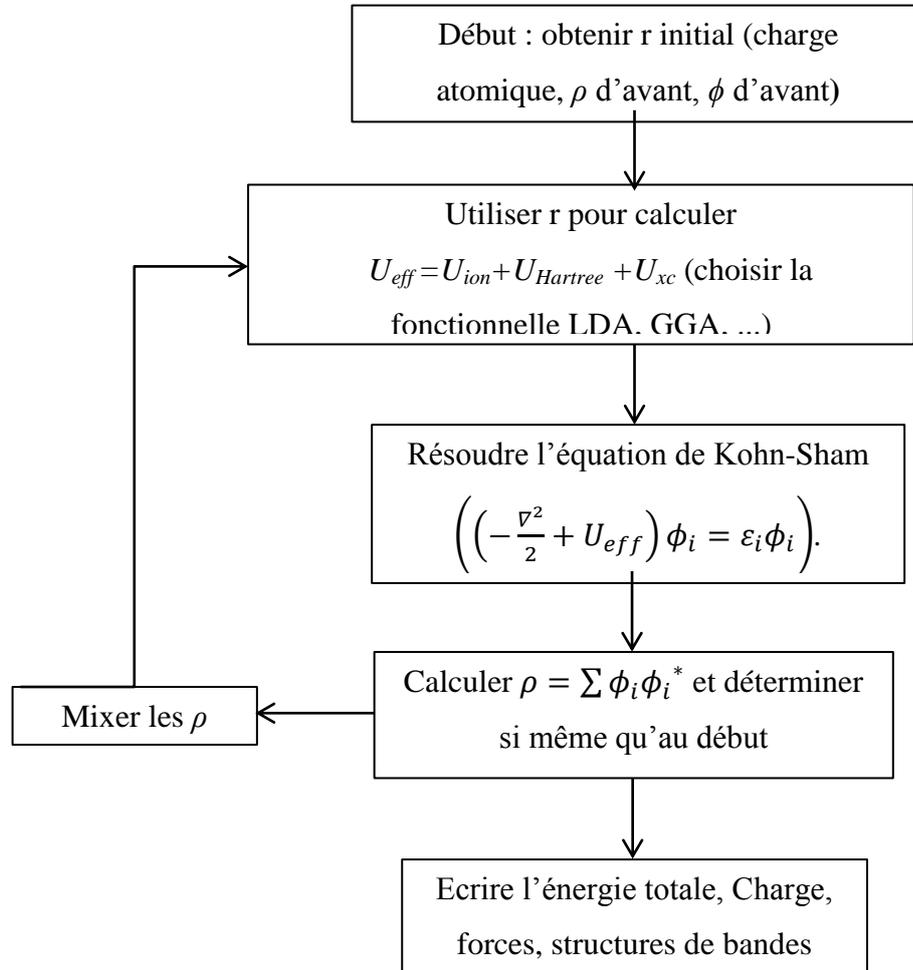


Figure II.1. Organigramme de résolution de l'équation de Kohn et Sham [23].

6.3. Potentiel d'échange et de corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_x[n(\vec{r})]$ ainsi, pour résoudre l'équation de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique, la corrélation non dynamique. L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au

principe de Pauli qui énonce que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit [21]. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde. L'effet de corrélation désigne la dépendance entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne, Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'ondes électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction " self-interaction ", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence de l'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximation [21].

6.4. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation) est basée sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange-corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, Variationnels Quantum Monte-Carlo). C'est une approximation qui repose sur l'hypothèse que les termes d'échange corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante [22] :

$$E_{XC}^{LDA} = \int dr \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] \quad (\text{II.34})$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons libres, paramétrées pour différentes valeurs de la densité électronique. On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans les cas assez particuliers où la densité ρ varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, à celle donnée par l'approximation Hartree-Fock. Cette observation doit néanmoins être tempérée dans plusieurs cas. La LDA donne, par exemple une très mauvaise

estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100% d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Plus gênant est le fait qu'elle ne permet pas de corriger le problème de self interaction [22]. Il a été également noté que : Les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées, et que l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue. Les longueurs de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, souvent faiblement, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes. Les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées et l'erreur peut même avoisiner les 50% dans quelques cas pathologiques. Si l'on rentre un peu plus dans le détail, on s'aperçoit que pour les atomes, la LDA sous-estime d'environ 10% le terme d'échange et surestime d'à peu près 100% le terme de corrélation. Cette erreur de 100% a été attribuée au fait que, contrairement au gaz uniforme où il intervient pour moitié, le terme de corrélation dans les systèmes finis est beaucoup plus faible pour les électrons de même spin que pour les électrons de spin opposé. Par conséquent, en retranchant ce terme, il est possible de diminuer notablement l'erreur sur la corrélation. En pratique, celle-ci diminue d'un ordre de grandeur. Puisque, mis à part la mésestimation du gap, toutes ces insuffisances concernent les propriétés de l'état fondamental, il est tout à fait possible, en principe, d'améliorer la qualité des résultats sans perdre les avantages que procure la DFT [22].

6.5. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de la densité $\rho(r)$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\nabla\rho(r)$. C'est l'approximation du gradient généralisé (GGA). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation [22]:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})]^{GGA} = \int d\vec{r}^3 \varepsilon(\rho(\vec{r})\nabla\rho(\vec{r})) \quad (\text{II.35})$$

7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu l'importance de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) du fait qu'elle permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie très répandue en physique des solides est utile pour évaluer finement les différentes propriétés physiques des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer les propriétés physiques des cristaux à moindre coût grâce à l'intégration de la théorie de la DFT dans la majorité des codes de calcul ab-initio d'une part et aux méthodes numériques utilisées d'autre part. Ainsi les pseudos potentiels permettent de réduire la taille du Hamiltonien en ne tenant compte que des électrons de valence de l'atome [14].

Chapitre III

Résultats et discussions

1. Introduction

Dans ce mémoire, nos calculs ont été faits dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT à l'aide du code Quantum ESPRESSO [24] et le code Thermo_PW [25].

A l'équilibre hydrostatique, les constantes élastiques et quelques paramètres tels que le module de rigidité B , le module de Young E , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson ν , la température de Debye θ_D , est la vitesse moyenne de propagation des ondes élastiques dans le matériau GaSb ont été calculés dans le cadre de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill.

Pour voir l'effet de la température sur quelques paramètres structuraux (le paramètre de maille (ou volume de la maille), les constantes élastiques et quelques grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie vibrationnelle E_{Ph} , l'énergie libre de Debye F , l'entropie S , la température de Debye θ_D , la capacité calorifique à volume constant C_V , nous avons fait des calculs à l'aide du code Thermo_PW [25] dans le cadre de l'approximation quasi-statique (QSA).

Quelques résultats des propriétés thermodynamiques telles que l'énergie libre de Debye, l'énergie vibrationnelle, l'entropie et la capacité calorifique du composé GaSb ont été comparées avec celles du semi-conducteur binaire ScP [26].

2. Techniques et détails de calcul

2.1. Description des codes utilisés dans les calculs

a. Quantum ESPRESSO

Quantum Espresso est un programme de modélisation de matériaux conçu pour la simulation des matériaux à l'échelle nanométrique. Diverses propriétés peuvent être calculées à l'aide de ce code, telles que les propriétés structurales, électroniques, élastiques, dynamiques, etc. Quantum ESPRESSO utilise une base d'ondes planes et la technique des pseudo-potentiels. Il existe des bibliothèques de pseudo-potentiels de différents types (ultra soft, à norme conservée, à ondes augmentées et projetées PAW) générées pour le code Quantum Espresso [27].

b. Thermo_PW

Thermo_PW est un ensemble de pilotes Fortran pour le calcul parallèle et/ou automatique des propriétés des matériaux en faisant appel à des routines du code Quantum ESPRESSO. A l'aide du code Thermo_PW on peut faire des calculs de diverses propriétés des matériaux solides tels que les métaux, les semi-conducteurs, etc. Parmi les propriétés qu'on peut étudier avec le code Thermo_PW, on cite les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques, élastiques, vibrationnelles etc.

2.2. Détails de calcul

Avant de lancer des calculs pour étudier une telle propriété, il est recommandé de faire des tests de convergence où la propriété dépend sur quelques paramètres notamment l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

Dans nos calculs, les pseudo-potentiels utilisés sont ceux à ondes augmentées et projetées PAW, alors que le terme d'échange et de corrélation est estimé dans l'approche du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [28]. Nous avons utilisé les pseudo-potentiels Ga.pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.upf pour l'atome de Gallium et Sb.pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.upf pour l'atome d'antimoine qui sont disponibles dans la librairie pslibrary1.0.0 dans le web [29].

Avant de commencer nos calculs de différentes propriétés, une série de tests a été faite sur deux paramètres importants : l'énergie de coupure E_{cut} (cutoff) et la densité de la grille de points k (meshgrid) dans la zone de Brillouin.

Les tests de convergence montrent que les valeurs qui vérifient la convergence de l'énergie totale ($\Delta E \approx 10^{-4} Ry$) du système sont : un cutoff d'énergie sur les fonctions d'onde correspondant à 70 Ry, un cutoff de la densité de charge égal à 700 Ry et un réseau de points k de dimension 6x6x6 dans la zone de Brillouin échantillonné par la technique de Monkhorst et Pack [30].

3. Résultats et leurs discussions

3.1. Paramètre de maille et l'équation d'état (EOS)

Pour déterminer le paramètre de maille a_0 , le module de rigidité B_0 ainsi que sa dérivée B'_0 , nous avons effectué une série de calcul de l'énergie totale du composé GaSb dans la phase zinc-blende (B3) autour du volume de l'équilibre. La courbe énergie–volume correspondant au composé GaSb dans la phase zinc-blende (B3) est représentée sur la figure III.1.

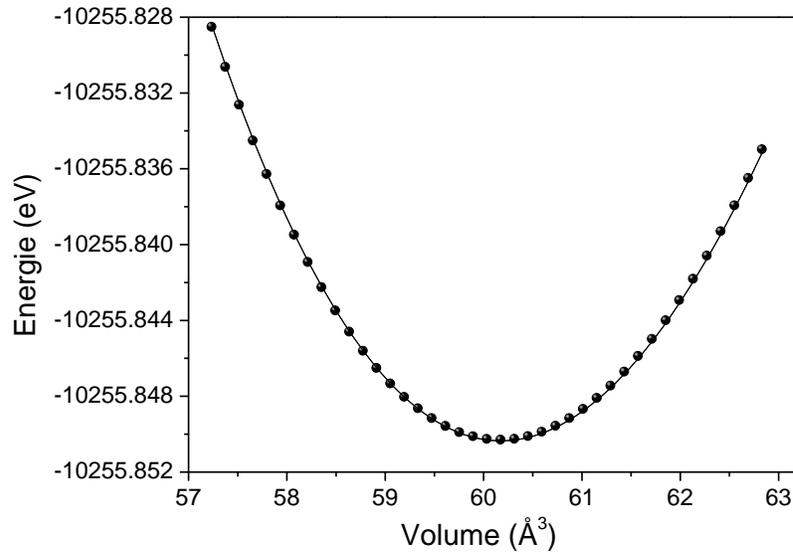


Figure III.1. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille du composé GaSb dans la phase zinc-blende à pression nulle.

Nous avons ensuite effectué un traçage de la courbe énergie-volume à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [31] on aura le paramètre de maille a_0 , le module de rigidité B_0 et sa dérivée B'_0 selon l'équation :

$$E(V) - E_0 = \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ B'_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

E_0 : est l'énergie de l'état fondamental du système au volume d'équilibre.

B_0 : est le module de rigidité.

B'_0 : est la dérivée du module de rigidité par rapport à la pression.

Le tableau III.1 résume les valeurs des paramètres a_0 , B_0 et B'_0 du composé GaSb dans la phase zinc-blende (B3) calculés avec l'approximation GGA (PBE) et comparés avec les autres résultats expérimentaux [32-34] et théoriques [35-37]. La valeur du paramètre de maille d'équilibre a_0 obtenue par le fit de l'équation III.1 est estimée à 6.220 Å, une valeur de 44.84 GPa pour le module de rigidité, et une valeur de 4.22 pour sa dérivée. A partir du tableau III.1, on remarque que notre résultat de la constante de réseau est en bon accord avec la valeur expérimentale 6.130 Å [33], et les autres valeurs théoriques [35-37]. La déviation entre notre valeur calculée (6.220 Å) de la constante de réseau a_0 et le résultat expérimental (6.130 Å) rapporté par Böer et Pohl [33] ne dépasse pas 1.5 %.

Malgré nos valeurs du module de la compressibilité B_0 et de sa dérivée par rapport à la pression B'_0 sont relativement inférieures en comparaison avec les valeurs expérimentales [32, 34], ils sont en général en accord avec les autres valeurs théoriques [35-37]. Les petites différences entre nos valeurs et celles de la littérature, peuvent être expliquées par l'utilisation de différentes formes de pseudo-potentiels, et d'énergie d'échange et de corrélation.

Tableau III.1. Paramètre de maille a_0 , module de rigidité B_0 et dérivée du module de rigidité B'_0 du composé GaSb dans la phase zinc-blende comparés avec les données expérimentales et théoriques.

^aRef [32], ^bRef[33], ^cRef [34], ^dRef[35], ^eRef[36], ^fRef[37].

GaSb	Présent travail (GGA-PBE)	Expérimentale	Autres travaux
a_0 (Å)	6.220	6.096 ^a , 6.130 ^b	6.005 ^d , 5.981 ^e , 6.2145 ^f
B_0 (GPa)	44.84	56.31 ^a , 55.4 ^c	56 ^d , 56.7 ^e , 44.64 ^f
B'_0	4.22	4.78 ^a	4.64 ^d , 4.662 ^e , 4.82 ^f

L'étude de l'équation d'état (EOS) signifie l'étude de la relation pression, volume et température (P-V-T), elle facilite la connaissance de la nature des théories de l'état solide [38]. L'équation d'état (EOS) nous aide également à déterminer les valeurs des paramètres thermodynamiques fondamentaux des composés semi-conducteurs et d'autres matériaux [38]. Afin de montrer comment les paramètres structuraux du composé GaSb se comportent sous l'effet de la pression externe, les volumes de la maille primitive sont calculés à des valeurs fixes de pression hydrostatique dans la gamme 0 à 3.5 GPa. La figure III.2 montre la variation du volume V du composé GaSb en fonction de la pression p . L'ajustement de nos données concernant le volume V en fonction de la pression p obéit à l'expression polynomiale suivante :

$$V = 60.18 - 1.33p + 0.06p^2 \quad (\text{III.2})$$

Où V est exprimé en \AA^3 , et p en GPa.

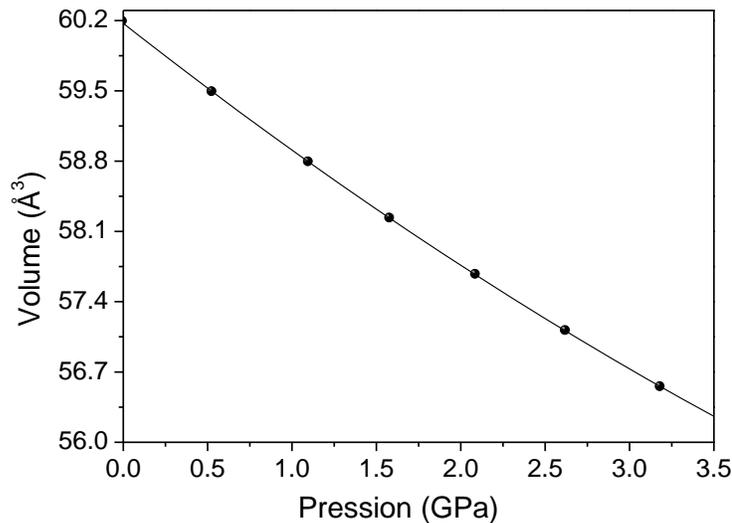


Figure III.2. Variation du volume du composé GaSb en fonction de la pression.

La densité cristalline ρ du matériau est liée à l'arrangement atomique et la densité électronique correspondante [32]. La densité cristalline ρ peut être calculée comme suit [39, 40] :

$$\rho = ZM/N_A V \quad (\text{III.3})$$

Où Z est le nombre de molécules par maille, M est le poids moléculaire, N_A est le nombre d'Avogadro et V est le volume de la maille (pour les composés binaires qui cristallisent dans la structure cubique de zinc-blende (B3) ($V = a^3$)). La dépendance à la pression de la densité cristalline ρ pour le matériau GaSb est présentée sur la figure III. 3. D'après la courbe de la figure III. 3, nous observons clairement que la densité cristalline ρ du semi-conducteur GaSb augmente avec l'augmentation de la pression. Des comportements qualitatifs similaires ont été rapportés pour la densité cristalline ρ en fonction de la pression pour le composé semi-conducteur cubique zinc-blende AlP [41], les composés intermétalliques CuX ($X = \text{Sc}$ et Pd) [42], le composé intermétallique Yttrium-Rhodium (YRh) [43], le phosphore de thallium (TlP) [44] et le phosphore de bore (BP) [45]. La densité cristalline ρ du matériau GaSb a commencé avec la valeur de 5.283 g/cm^3 à pression nulle, et elle atteint la valeur de 5.652 g/cm^3 à 3.5 GPa . A pression nulle, notre valeur (5.283 g/cm^3) de ρ est légèrement inférieure à la valeur expérimentale (5.615 g/cm^3) rapportée par Adachi [32].

Contrairement aux gaz et aux liquides, pour lesquels la masse volumique ne dépend que de la température et de la pression, celle-ci d'une particule solide dépend également de l'assemblage moléculaire et, par conséquent, varie avec la structure et le degré de cristallinité [42].

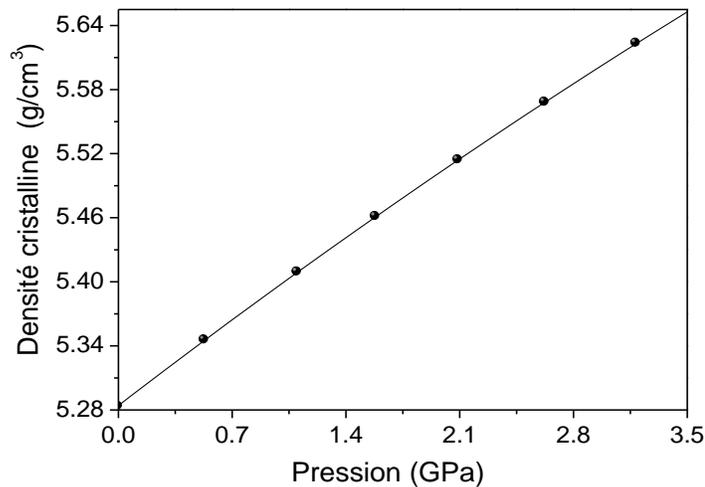


Figure III.3. Variation de la densité cristalline du composé GaSb en fonction de la pression.

L'ajustement de nos données concernant la densité cristalline ρ en fonction de la pression p obéit à l'expression suivante :

$$\rho = 5.284 + 0.118p - 3.45 \times 10^{-3} p^2 \quad (\text{III.4})$$

Où ρ est exprimée en g/cm^3 , et p est exprimée en GPa.

Une deuxième manière était généralement utilisée pour présenter l'effet du comportement en compression sur les grandeurs physiques, c'est-à-dire en fonction de la constante de réseau normalisée (a/a_0) [46]. La densité cristalline ρ de GaSb pour différentes valeurs de (a/a_0) est représentée sur la figure III.4. L'ajustement de nos données concernant la densité cristalline ρ en fonction de (a/a_0) obéit à l'expression polynomiale suivante :

$$\rho = 54.52 - 82.63 (a/a_0) + 33.40 (a/a_0)^2 \quad (\text{III.5})$$

Où (a/a_0) est sans dimension (sans unité), et ρ est exprimée en g/cm^3 .

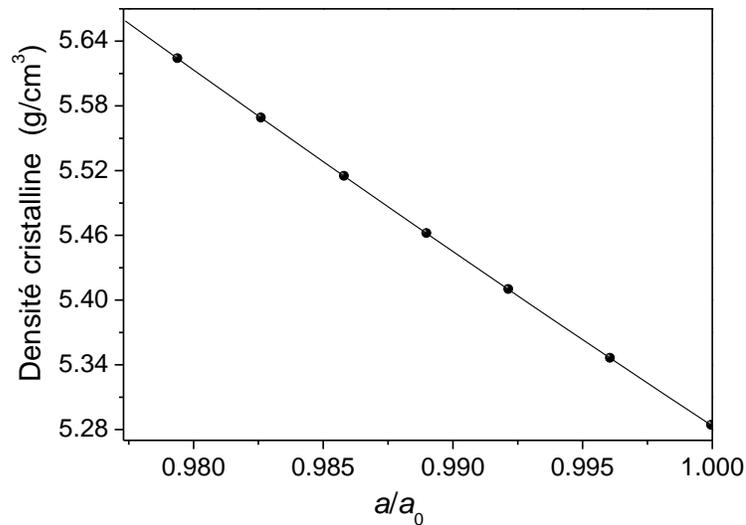


Figure III.4. Variation de la densité cristalline en fonction de a/a_0 pour le composé GaSb.

3.2. Effet de la température sur les propriétés structurales

a. Volume de la maille

La figure III.5 nous montre la variation du volume de la maille du composé GaSb en fonction de la température T . D'après la figure III.5, on remarque que le volume de la maille V du semi-conducteur GaSb dans la phase zinc-blende augmente avec la croissance de la température. Le volume de la maille V du matériau GaSb commence avec une valeur de $\sim 60.74 \text{ \AA}^3$ à la température $T=0 \text{ K}$, et il atteint la valeur d'environ 62.55 \AA^3 à $T=800 \text{ K}$.

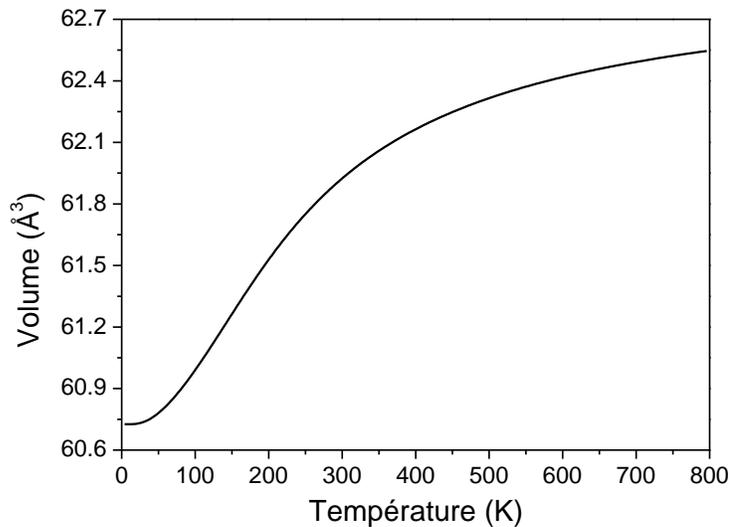


Figure III.5. Evolution du volume V de la maille du semi-conducteur GaSb avec la température T .

b. Densité cristalline

De la figure III.6, on remarque que la densité cristalline ρ du GaSb diminue progressivement avec la température. Comme le volume de la maille est inversement proportionnel avec ρ (Equation. III.3), et donc la densité cristalline diminue avec l'augmentation de la température.

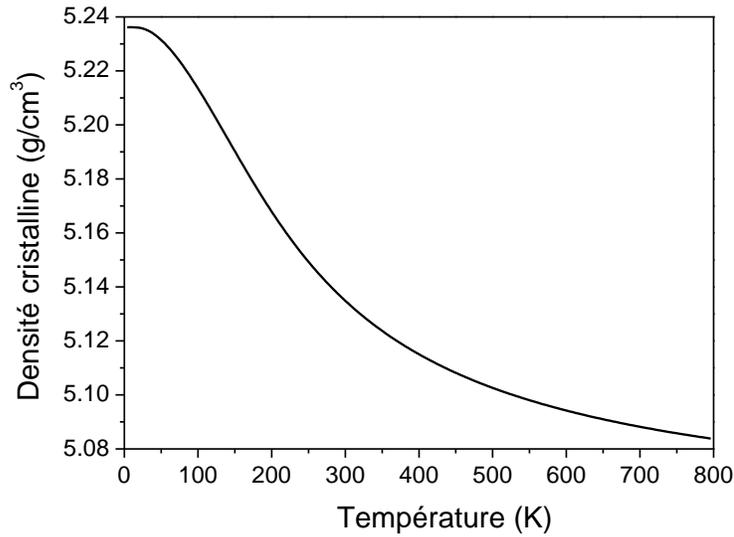


Figure III.6. Evolution de la densité cristalline composé semi-conducteur GaSb avec la température.

L'ajustement de nos données concernant la densité cristalline ρ en fonction de la température T obéit à l'expression de Lorentz suivante :

$$\rho = 5.072 + \frac{2(121.84)}{\pi} \frac{468.16}{4(T - 2.24)^2 + (468.16)^2} \quad (\text{III.6})$$

Où ρ est exprimée en g/cm^3 ,

et la température T est exprimée en K.

3.3. Effet de la température sur les propriétés élastiques

a. Propriétés élastiques à l'équilibre ($T=0$ K, $P=0$ GPa)

Les constants élastiques d'un solide donnent un lien entre le comportement mécanique et dynamique du matériau et la nature des forces agissantes dans ce solide [23]. Elles sont également importantes car elles donnent des informations sur la stabilité et la rigidité du matériau étudié [47]. Le tableau III.2 reporte les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , le module de rigidité B_0 , le module de cisaillement G , le module de Young E , le rapport de Pugh $\frac{B_0}{G}$ et coefficient de Poisson ν du composé GaSb à l'équilibre hydrostatique, en comparaison avec les autres valeurs de la littérature [37, 48-51].

Tableau III.2. Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , le module de rigidité B (en GPa), module de Young E (en GPa), module de cisaillement G (en GPa), rapport de Pugh $\frac{B}{G}$, coefficient de Poisson ν à l'équilibre hydrostatique.

^aRef [48], ^bRef [49], ^c Ref [50], ^d Ref [37], ^e Ref [51].

GaSb	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$B(GPa)$	$G(GPa)$	$E(GPa)$	$\frac{B}{G}$	ν
Ce travail	70.96	30.76	33.46	44.16	27.27	67.84	1.61	0.24
Exp.	88.34 ^a	40.23 ^a	43.22 ^a	56.3 ^a	-	-	-	-
Autres	79-	68.1-	9.7-21.8 ^b	72.2-75.6 ^b	-	-	-	-
	88.2 ^b	74.8 ^b	41.5 ^c	-	-	66.48 ^c	-	0.30 ^c
	89.8 ^c	38.7 ^c	49.73 ^d	45.36 ^d	35.11 ^d	83.73 ^d	1.29 ^d	0.19 ^d
	73.21 ^d	31.44 ^d	46.2 ^e	-	-	69.9 ^e	-	0.30 ^e
	92.7 ^e	38.7 ^e						

Le module de rigidité B , le module de Young E , le module de cisaillement G , et le coefficient de Poisson ν ont été calculés dans le cadre de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill implémenté dans le code Thermo_PW[25].

Pour un système cubique les critères de Born [52] pour la stabilité mécanique du système sont :

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{III.7})$$

On constate que le composé GaSb dans la phase zinc-blende est mécaniquement stable car les critères de stabilité mécanique sont vérifiés.

A partir du tableau III.2, on observe que nos résultats des constantes élastiques du composé GaSb sont inférieures en comparaison avec les valeurs expérimentales [48]. Mais elles sont en général en accord avec les autres valeurs théoriques [37, 49-51]. Par exemple, la déviation entre notre valeur (30.76 GPa) de la constante C_{12} et le résultat théorique (31.44 GPa) rapporté par Salehi et al. [37] est estimée à environ 2.16 %.

Le rapport de Pugh $\frac{B}{G}$ décrit la ductilité du matériau basant sur les critères de Pugh [53]. Selon ces critères [53], si le rapport de Pugh $\frac{B}{G}$ est entièrement supérieur à 1.75 le matériau est ductile, sinon il est de nature fragile. D'après la valeur du rapport de Pugh du semi-conducteur GaSb qui

vaut 1.61 qui est inférieur à la valeur 1.75, donc le semi-conducteur GaSb est un matériau fragile.

L'anisotropie élastique veut dire qu'un objet physique ne possède pas les mêmes propriétés dans toutes les directions de l'espace. Autrement dit, l'anisotropie élastique d'un cristal signifie que ses propriétés mécaniques dépendent de la direction cristallographique [42]. L'éventuelle première définition de cette sorte de mesure remonte au rapport de Zener exprimé en fonction des constantes élastiques comme suit [26, 42]:

$$A = (2C_{44}) / (C_{11} - C_{12}) \quad \text{(III.8)}$$

Si $A = 1$, le matériau est isotrope sinon le matériau est anisotrope. D'après la valeur du paramètre d'anisotropie A du semi-conducteur GaSb qui vaut 1.66 qui est relativement supérieur à l'unité, donc le semi-conducteur GaSb est un matériau isotropique dans ces propriétés élastiques. Si $A > 1$, cela signifie que le cristal est plus rigide le long des diagonales $\langle 111 \rangle$ du cube, et quand $A < 1$ ceci signifie qu'il est plus rigide le long des axes $\langle 100 \rangle$ du cube (c-à-d : le long des directions les plus denses) [42], donc le semi-conducteur GaSb est plus rigide le long des diagonales $\langle 111 \rangle$.

Les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales V_l , transversales V_t , moyennes V_m , massive $V_B = \sqrt{B/\rho}$ et la température de Debye θ_D du composé GaSb à l'équilibre hydrostatique sont rassemblées dans le tableau III.3, en comparaison avec les autres valeurs de la littérature [32, 37, 54].

Tableau III.3. Les vitesses moyennes de propagation du son dans le composé GaSb (V_P vitesse d'onde de compression, V_G vitesse d'onde de cisaillement et V_B vitesse d'onde massive et la température de Debye θ_D (en Kelvin) du composé GaSb calculés dans le cadre de l'approximation de Voigt-Hill (T=300K, P=0GPa).

^aRef [37], ^b Ref [54], ^c Ref [32] Exp.

GaSb (B3)	$V_l(km/s)$	$V_t(km/s)$	$V_m(km/s)$	$V_B(km/s)$	$\theta_D(K)$
Ce travail	3.903	2.272	2.521	2.891	241.3
Autres	4.239 ^a	2.616 ^a	2.886 ^a	-	300.9 ^a
	5.790 ^b	3.110 ^b	0.742 ^b	-	143 ^b , 240 ^c

A partir du tableau III.3, on constate que nos résultats des vitesses de propagation du son dans le composé GaSb sont relativement inférieures par rapport aux autres valeurs théoriques [37, 54], alors que notre valeur de la température de Debye θ_D est en excellent accord avec la valeur expérimentale $\theta_D = 240$ K mesurée à $T = 273$ K [32]. La déviation entre notre valeur (241.3 K) de θ_D et le résultat expérimental (240 K) rapporté dans la Réf [32] est estimée à 0.54 %.

b. Effet de la température sur les constantes élastiques

Deux méthodes sont implémentées dans le code Thermo_PW [25] pour le calcul des constantes élastiques en fonction de la température : la méthode basée sur l'approximation quasi-statique QSA et la méthode basée sur l'approximation quasi-harmonique QHA. Dans ce mémoire, nous avons utilisé la méthode basée sur l'approximation quasi-statique QSA, car la méthode quasi-harmonique est coûteuse en temps de calcul malgré qu'elle donne des résultats mieux que ceux obtenus par la méthode quasi-statique.

L'approximation quasi-statique (QSA) ignore les détails fins de la dépendance des contraintes avec la température, c'est-à-dire qu'elle néglige la contribution de l'énergie libre vibrationnelle dans les configurations contraintes, et ne prend en compte que la dépendance volume-température (T).

Dans l'approximation quasi-statique (QSA), les constantes élastiques dépendent de la température (TDEC) sont calculés en supposant que la température ne produit qu'une expansion thermique (TE). À chaque température, les constantes élastiques sont calculées à la géométrie qui minimise l'énergie libre de Helmholtz, mais les constantes élastiques elles-mêmes sont calculées comme des dérivées secondes de l'énergie totale (cadre de la théorie de la DFT) par rapport à la déformation.

Le calcul se fait en deux étapes dépendantes :

Etape 1 : Le code calcule les constantes élastiques à $T=0$ K pour des différentes configurations géométriques.

Etape 2 : Le code interpole les constantes élastiques à $T= 0$ K calculées dans l'étape précédente à

la géométrie qui minimise l'énergie libre de Helmholtz (ou Gibbs à pression finie) à la température T .

Les variations des constantes élastiques du semi-conducteur GaSb en fonction de la température sont présentées sur la figure III. 7. De cette figure, on remarque que les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} calculées dans le cadre de l'approximation quasi-statique (QSA) diminuent avec l'augmentation de la température T . Les meilleurs fits de nos données des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en fonction de la température T obéissent aux expressions de Lorentz suivantes :

$$C_{11} = 62.01 + \frac{2(5539.14)}{\pi} \frac{489.04}{4(T + 1.22)^2 + (489.04)^2} \quad (\text{III.9a})$$

$$C_{12} = 22.94 + \frac{2(4403.16)}{\pi} \frac{448.75}{4(T - 4.31)^2 + (448.75)^2} \quad (\text{III.9b})$$

$$C_{44} = 30.90 + \frac{2(1584.06)}{\pi} \frac{485.05}{4(T - 4.47)^2 + (485.05)^2} \quad (\text{III.9c})$$

Où C_{ij} sont exprimés en GPa, et T est exprimée K.

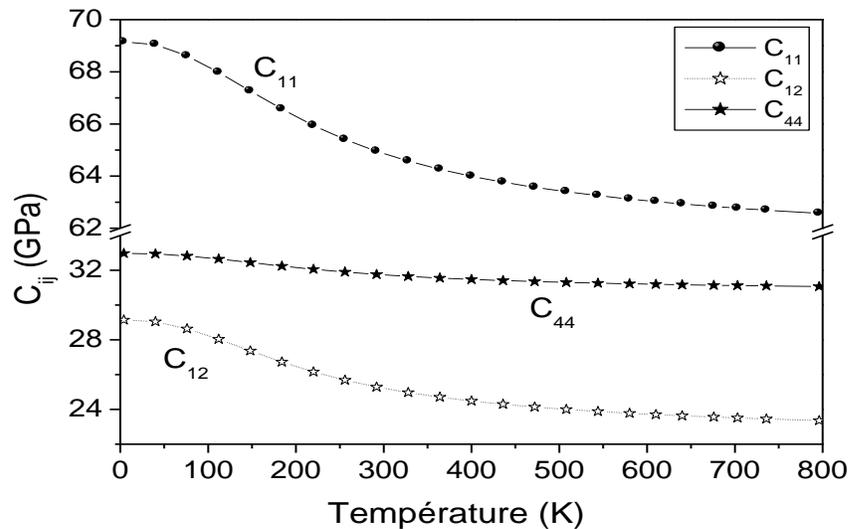


Tableau III.7. Evolution des constantes élastiques du semi-conducteur GaSb en fonction de la température.

Les variations du module de rigidité du semi-conducteur GaSb en fonction de la température sont présentées sur la figure III. 8. De la figure III.8, on remarque que le module de rigidité B diminue avec l'augmentation de la température T . Les meilleur fit de nos données du module de rigidité B en fonction de la température T obéit à l'expression de Lorentz suivante :

$$B = 35.97 + \frac{2(4775.35)}{\pi} \frac{462.99}{4(T - 2.29)^2 + (462.99)^2} \quad (\text{III.10})$$

Où B sont exprimés en GPa, et T est exprimée K.

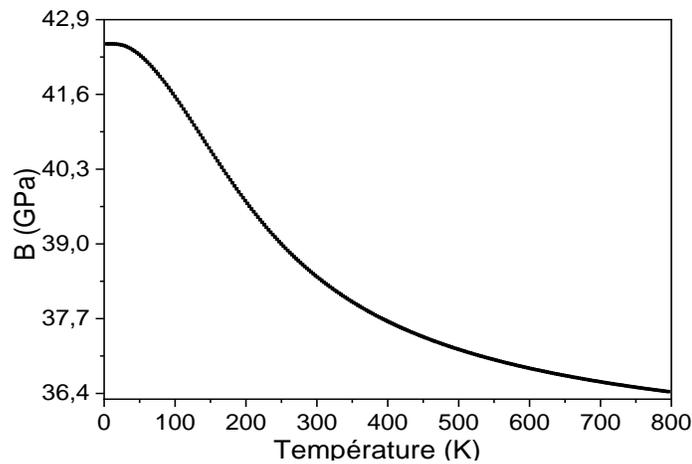


Figure III.8. Evolution du module de rigidité du semi-conducteur GaSb en fonction de la température.

La figure III. 9 montre la variation du facteur d'anisotropie A du composé GaSb en fonction de la température. D'après cette figure, on constate aussi que le facteur d'anisotropie A diminue avec l'augmentation de la température T . Le meilleur fit de ce paramètre en fonction de la température T obéit à l'expression de Lorentz suivante :

$$A = 1.58 + \frac{2(38.66)}{\pi} \frac{365.68}{4(T - 20.70)^2 + (365.68)^2} \quad (\text{III.11})$$

Où A est sans dimension (sans unité), et T est exprimée en Kelvin.

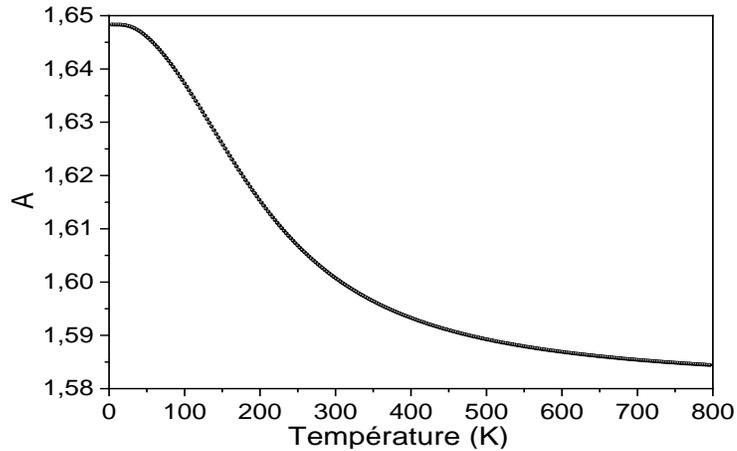


Figure III.9. Evolution du paramètre d'anisotropie A du semi-conducteur GaSb en fonction de la température.

Le coefficient de Poisson ν est généralement utilisé pour décrire la nature ductile ou fragile des matériaux. Si la valeur du coefficient de Poisson ν est supérieure à 0.26, le matériau est ductile alors que si elle est inférieure à 0.26, le matériau est fragile. Comme la valeur du coefficient de Poisson que nous avons calculé est égale 0.24 qui est une valeur inférieure à 0.26, donc le composé GaSb est de comportement fragile. La variation du coefficient de Poisson ν du semi-conducteur GaSb en fonction de la température est présentée sur la figure III. 10.

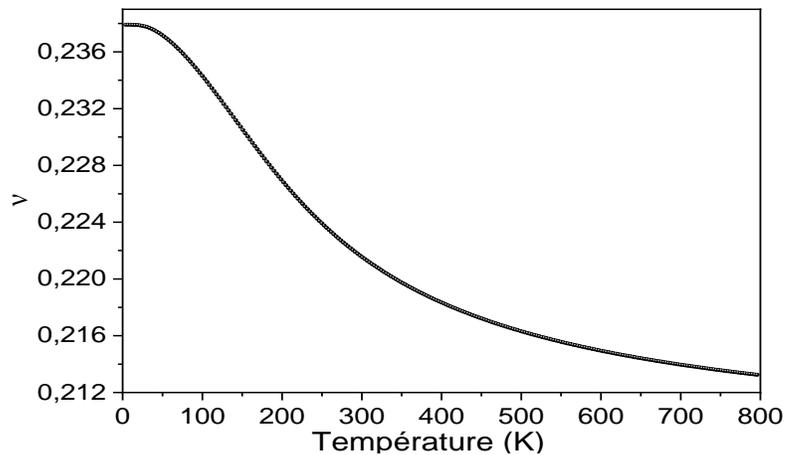


Figure III.10. Variation du coefficient de Poisson ν du semi-conducteur GaSb en fonction de la température.

De la figure III.10, on remarque que le coefficient de Poisson ν du composé GaSb diminue avec l'augmentation de la température T . Le meilleur fit de nos résultats du ν en fonction de la température T obéit à l'expression de Lorentz suivante :

$$\nu = 0.21 + \frac{2(19.79)}{\pi} \frac{469.68}{4(T - 3.16)^2 + (469.68)^2} \quad (\text{III.12})$$

Où ν est sans dimension (sans unité), et T est exprimée en Kelvin.

La variation du module de Young E , du semi-conducteur GaSb en fonction de la température est présentée sur la figure III. 11. De la figure III.11, on remarque que le module de Young E du composé GaSb diminue avec l'augmentation de la température T .

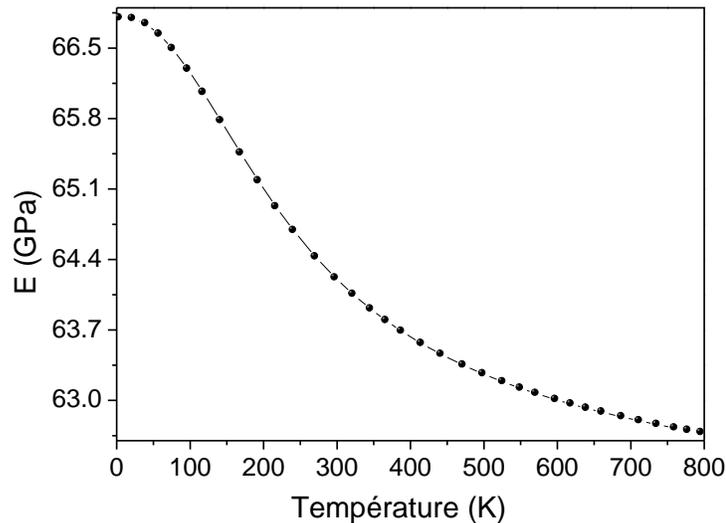


Figure III.11. Evolution du module de Young E du semi-conducteur GaSb en fonction de la température.

Le meilleur fit de nos résultats du E en fonction de la température T obéit à l'expression de Lorentz suivante :

$$E = 62.29 + \frac{2(3682.86)}{\pi} \frac{514.50}{4(T + 0.40)^2 + (514.50)^2} \quad (\text{III.13})$$

Où E sont exprimés en GPa, et T est exprimée Kelvin.

3.4. Effet de la température sur propriétés thermodynamiques

a. Capacité calorifique

La chaleur massique ou spécifique, appelée aussi capacité calorifique d'un matériau est une propriété physique très importante, qui permet de relier les variations de la température du réseau au nombre de phonons présents [42]. Elle est définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter sa température d'un degré Kelvin, exprimée en Joule/mol.kelvin. C'est une grandeur extensive : plus la quantité de la matière est importante, plus la capacité thermique est grande [42]. La figure III.12 présente l'évolution de la capacité calorifique à volume constant C_V du composé GaSb en fonction de la température vis-à-vis à celle du semi-conducteur ScP [26]. D'après cette figure, on remarque que la capacité calorifique C_V croît avec l'augmentation de la température pour $T < 400 K$. Pour des températures élevées, la capacité calorifique se rapproche à une valeur limite $\sim 49 J/mol.K$ (loi de Dulong et Petit). En comparant la courbe de la capacité calorifique C_V du composé GaSb avec celle du ScP [26], on remarque que les deux courbes ont presque la même forme générale avec un petit écart.

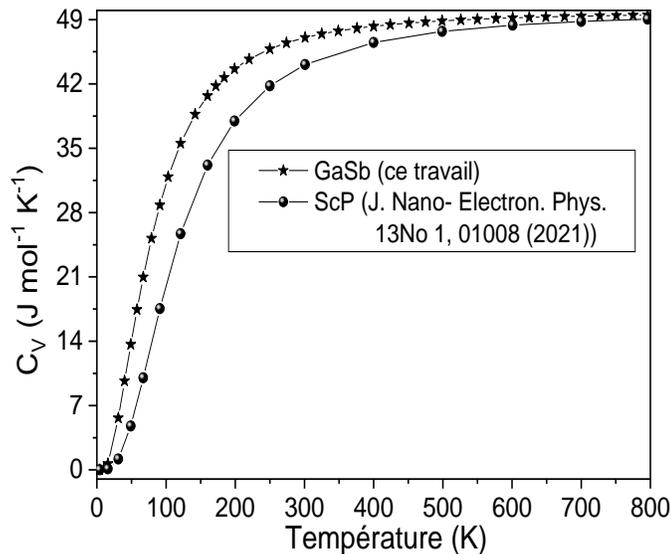


Figure III.12. Evolution de la capacité calorifique à volume constant du composé GaSb en fonction de la température et comparé avec celle du composé ScP.

Des comportements qualitatifs similaires ont été rapportés pour la capacité calorifique C_V en fonction de la température T pour le semi-conducteur AlP [41], les matériaux binaires CuX (X = Sc et Pd) [42], et le composé intermétallique (YRh) [43].

b. L'entropie S

Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro-absolu, tous les atomes d'un solide entrent progressivement en vibration avec une amplitude et une fréquence croissante jusqu'à une température-seuil appelée température de Debye. La figure III.13 montre l'évolution de l'entropie S avec la température du composé GaSb.

Dans l'intervalle de température de 0 à 800 K, l'entropie S du GaSb augmente rapidement avec l'augmentation de la température T . L'entropie S du semi-conducteur GaSb commence par une valeur nulle à $T = 0$ K, et elle atteint une valeur d'environ $119 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à $T = 800$ K.

Comparée avec l'évolution de l'entropie du ScP [26], l'allure générale de l'entropie du GaSb se ressemble à celui du ScP [26] mais avec un écart qui croît avec la croissance de la température.

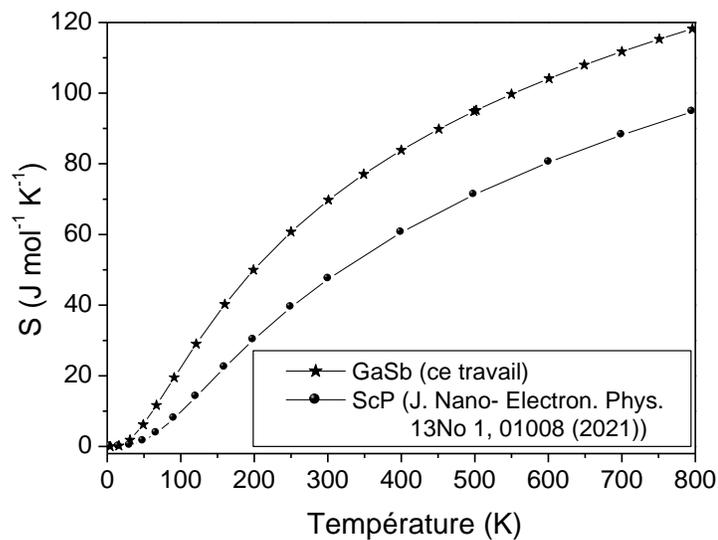


Figure III.13. Evolution de l'entropie S du composé GaSb en fonction de la température et comparé avec celui du composé ScP [26].

4. Conclusion

Ce troisième chapitre était consacré pour l'étude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques du composé GaSb, en utilisant les codes Quantum ESPRESSO [24] et Thermo_PW [25]. La connaissance de ces propriétés est fondamentale dans de nombreuses applications en particulier en hautes températures.

Ce travail montre que quelques paramètres telles que : la densité cristalline, les constantes élastiques et les autres propriétés mécaniques diminuent en fonction de la température T , alors qu'un comportement opposé est observé, pour le volume de la maille, la capacité calorifique C_V , et l'entropie S .

On note aussi que les mêmes tendances des propriétés précédentes sont observées dans la littérature pour plusieurs autres matériaux, à savoir : ScP [26], AIP [41], CuX (X = Sc et Pd) [42], et YRh [43], ...etc.

Conclusion générale

Dans ce mémoire nous avons étudié l'effet de la température sur les propriétés élastiques et thermodynamiques de l'antimoniure de gallium dans la phase zinc-blende (B3) en utilisant les codes Quantum Espresso et Thermo_PW.

D'après les résultats que nous avons obtenus, on peut conclure ceux qui suivent :

- Nos valeurs des paramètres : paramètre de maille a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée B'_0 calculés dans le cadre de l'approximation GGA sont en bon accord avec les autres résultats théoriques et expérimentaux présents dans la littérature.
- Nos calculs montrent que le volume de la maille du composé GaSb augmente avec l'augmentation de la température contrairement à l'effet de la pression.
- Nos valeurs des constantes élastiques du composé GaSb sont inférieures en comparaison avec les valeurs expérimentales et elles sont en général en accord avec les autres valeurs théoriques.
- Le matériau GaSb dans la phase zinc-blende (B3) satisfait les critères de stabilité mécanique de Born.
- Le matériau GaSb a un rapport de Pugh $\frac{B}{G}$ égal à 1.61 qui est inférieur à 1.75, ce qui signifie qu'il est un matériau de nature fragile.
- Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} du composé GaSb calculées dans le cadre de l'approximation quasi-statique (QSA) implémentée dans le code Thermo_PW diminuent avec l'augmentation de la température T ainsi que le module de rigidité B et le coefficient de Poisson ν .
- Dans la littérature, des comportements qualitatifs similaires ont été observés pour les paramètres thermodynamiques tels que l'entropie s et la capacité calorifique C_V en fonction de la température T pour les autres matériaux de structures différentes.

Références bibliographiques

Référence

- [1] N. Baghdadli, "Etude des propriétés optoelectroniques des semiconducteurs III-V à base de Galium," Mémoire de Magister, Université Abou-Bakr Belkaid, Tlemcen, (2010).
- [2] A. Moussali, "Etude des propriétés structurales et électroniques de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ par la méthode ab-initio FP-LMTO," Mémoire de Magister, Université Djilali Liabes, Sidi Bel-Abbes, (2016).
- [3] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Antimoine>, <https://fr.wikipedia.org/wiki/Gallium>, consulté le 23/03/2022 à 10h.35min.
- [4] P. Pawar, V. Abdul Shukoor, S. Singh, "Study of effect of temperature on phase transition pressure of GaAs and GaSb," IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng 360, 012060 (2018).
- [5] A. Moussa, "Etude des propriétés structurales, électroniques et dynamiques de l'InN," Mémoire de Magister, université d'Oran, (2011).
- [6] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal," volumetric and morphology data, J. Appl. Crystallogr. 44, 1272 (2011).
- [7] M. Berkat, "Etude et simulation d'une structure à base de $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ /GaSb pour la détection," Mémoire de Master, Université Saad Dahlab, Blida, (2016).
- [8] R. Haichour, "Étude des propriétés structurales et élastiques sous haute pression de SrTiO_3 ," Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2011).
- [9] R. Fortunier, "158 Cours Fauriel," Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne, France. https://www.emse.fr/~fortunier/cours/Constitutive_Equations/poly.pdf.
- [10] E. Y. Tsybal, "Physics 927, Section 4: Elastic Properties," University of Nebraska–Lincoln. https://unlcms.unl.edu/cas/physics/tsybal/teaching/SSP-927/Section%2004_Elastic_Properties.pdf.
- [11] B. Wachtman, W. Roger Cannon, and M. John Matthewson, "Mechanical properties of ceramics," John Wiley & Sons, Inc. (2009).
- [12] S. Bouras, "Etude des propriétés physiques des composés semi-conducteurs A_2PtH_6 , (A=K, Rb, Cs), NaXIrH_6 (X= Ca, Sr, Ba) et $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{S}_y\text{Te}_z\text{Se}_{1-y-z}$ par ab initio," Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif 1, (2015).
- [13] L. Bendjaballah, "Calcul numérique du module d'Young d'un matériau homogène et isotrope basé sur la théorie des poutres," Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, (2010).
- [14] R. Grini, "Etude théorique des propriétés structurales et élastiques du composé intermétallique MgCu," Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi de Bordj Bou Arreridj, (2019).
- [15] S. Daoud, "Etude numérique des propriétés structurales, élastiques et mécaniques des composés binaires III-V à base de bore (BN, BP, BAs et BSb)," Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif 1, (2013).
- [16] F. Gatt, "Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés III- P," Mémoire de Master, Université Mohammed Khider, Biskra, (2014).
- [17] R. Belhaddad, "Etude des propriétés mécaniques de l'alliage SiGeC," Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi de Bordj Bou Arreridj, (2021).
- [18] A. Khadar, "Etude ab-initio des propriétés structurales électroniques et élastiques du composé ScSb," Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi, Bordj Bou Arreridj, (2021).
- [19] A. Bahnes, "Etude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers," Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2014).
- [20] M. A. Belhadj, "Effet de dopage du lanthane sur les propriétés structurales, élastiques, thermodynamique et électroniques du composé YBi," Thèse de Doctorat, Université Djillali Laibes de Sidi Bel Abbes, (2018).
- [21] M. Laoubi, "Théorie de la fonctionnelle de la densité," Mémoire de Licence, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi de Bordj Bou Arreridj, (2015).
- [22] F. Messar, "Etude des propriétés structurales et électroniques du composé $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$," Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, (2010).
- [23] A. Benamrani, "Propriétés structurales, optoelectroniques élastiques et dynamiques des Semi-conducteurs type II-VI," Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, (2012).
- [24] P. Giannozzi, et al. QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. J. Phys. Condens. Matter, 21, 1 (2009).
- [25] https://dalcorso.github.io/thermo_pw.

- [26] A. Benamrani, S. Daoud, and P. K. Saini, "Structural, Elastic and Thermodynamic Properties of ScP," Compound: DFT Study, *J. Nano- Electron. Phys.* 13, 01008 (2021).
- [27] P. Giannozzi et al, Quantum ESPRESSO toward the exascale, *J. Chem. Phys.* 152, 154105 (2020).
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [29] <https://dalcorso.github.io/pslibrary/>.
- [30] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [31] F. Birch, "Finite elastic strain of cubic crystals," *Phys. Rev.* 71, 809 (1947).
- [32] S. Adachi, "Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors," John Wiley & Sons Ltd (2005).
- [33] K.W. Böer, U.W. Pohl, "Semiconductor Physics, Springer International Publishing AG," Switzerland (2018).
- [34] S. Muramatsu, M. Kitamura, "Simple expressions for elastic constants c_{11} , c_{12} , and c_{44} and internal displacements of semiconductors," *J. Appl. Phys.* 73, 4270 (1993).
- [35] T. K. Gajaria, S. D. Dabhi, P. K. Jha, "ab-initio Energetics and Thermoelectric Profiles of Gallium Pnictide Polytypes," *Sci. Rep.* 9, 5884 (2019).
- [36] S. Q. Wang, H. Q. Ye, "A plane-wave pseudo-potential study on III-V zinc-blende and wurtzite semiconductors under pressure," *J. Phys. Condens. Matter.* 14, 9579 (2002).
- [37] H. Salehi, H.A. Bادهian, M. Farbod, "First principle study of the physical properties of semiconducting binary antimonide compounds under hydrostatic pressures," *Mater. Sci. Semicond. Process.* 26, 477 (2014).
- [38] P. Bhardwaj, S. Singh, "Temperature-pressure behavior and equation of state of praseodymium pnictides," *Mater. Sci. Semicond. Process.* 31, 44 (2015).
- [39] S. Daoud, A. Latreche, "Comment on density functional investigation on electronic structure and elastic properties of BeX at high pressure," *Indian J. Phys.*, 90 (11), 1243 (2016).
- [40] H. Rekab-Djabri, Manal M. Abdus Salam, S. Daoud, M. Drief, Y. Guermit, S. Louhibi-Fasla, "Ground state parameters, electronic properties and elastic constants of CaMg₃: DFT study," *J. Magnes. Alloy*, 8 (4), 1166 (2020).
- [41] S. Daoud, N. Bioud, N. Lebga, "Structural, elastic, piezoelectric and electronic properties of (B3) AIP compound under pressure," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 16, 207 (2014).
- [42] A. Benmakhlof, "Contribution à l'étude des propriétés physiques et mécaniques des composés intermétalliques CuX (X = Sc et Pd)," Thèse de Doctorat, Université de Laghouat, (2021).
- [43] A. Benamrani, S. Daoud, Manal M. Abdus Salam, H. Rekab-Djabri, "Structural, elastic and thermodynamic properties of YRh: DFT study," *Mater. Today Commun.* 28(9), 102529 (2021).
- [44] S. Daoud, N. Bioud, "Structural properties of (B3) TIP under pressure," *Int. J. Phys. Res.*, 2 (2), 50 (2014).
- [45] S. Daoud, K. Loucif, N. Bioud, N. Lebga, L. Belagraa, "Effect of hydrostatic pressure on the structural, elastic and electronic properties of (B3) boron phosphide," *Pramana - J. Phys.*, 79 (1), 95 (2012).
- [46] S. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid, S. Meçabih, B. Abbar, "Pressure dependence of electronic and optical properties of zincblende BP, BAs and BSb compounds," *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 11, 994 (2009).
- [47] A. Aliakbari, P. Amiri, "Structural elastic, electronic, thermic, and phononic properties of yttrium carbide: First Principles calculations," *Mater. Chem. Phys.*, 270, 124744 (2021).
- [48] H. J. Mcskimin, A. Jayaraman, P. Andreatch, T. B. Bateman, "Elastic moduli of gallium antimonide under pressure and the evaluation of compression to 80 kbar," *J. appl. Phys.* 39, 4127 (1968).
- [49] T. Soma, H. Kagaya, "The metallic and ionic contributions to lattice vibrations of 111-v covalent crystals," *Phys. Stat. Sol. (b)* 118, 245 (1983).
- [50] V. Pareshkumar Shaileshkumar, "Application of pseudo-potential theory to certain binary, ternary and quaternary semiconductors," Ph. D Thesis, Sardar Patel University, (2012).
- [51] S. Q. Wang, H. Q. Ye, "Elastic properties and phase stability of III-V compounds," *Phys. Stat. Sol. (b)* 240, 45 (2003).
- [52] M. Born, K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices," Clarendon, Oxford, (1954).
- [53] S. F. Pugh, P. Magazine, "Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *Lond. Edinb. Dublin philos. mag. j. sci.* 45, 823 (1954).
- [54] D. Varshney, G. Joshi, M. Varshney, S. Shriya, "Pressure induced structural phase transition and elastic properties in BSb, AlSb, GaSb and InSb compounds," *Physica B: Condens. Matter*, 405, 1663 (2010).

ملخص:

في هذه المذكرة ، درسنا تأثير درجة الحرارة على الخصائص البنيوية والمرنوية والديناميكية الحرارية لأشباه الموصلات الثنائية GaSb في طور مزيج الزنك (B3) باستخدام أكواد الحساب Quantum Espresso و Thermo_PW. تم تقدير معامل التبادل والارتباط باستخدام طريقة التدرج المعمم GGA-PBE لـ Perdew-Burke-Ernzerhof. تتوافق القيم التي تم الحصول عليها للمعاملات الهيكلية كثابت الشبكة a_0 ، ومعامل الصلابة B_0 ومشتقته B'_0 مع النتائج النظرية والتجريبية الأخرى المتوفرة في المراجع. تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على الثوابت المرنة باستخدام كود Thermo_PW في إطار التقريب شبه الثابت QSA. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها تناقصاً رتيبياً في الثوابت والمعاملات المرنوية لمركب GaSb مع زيادة درجة الحرارة. بالإضافة إلى ذلك ، لوحظت سلوكيات نوعية متشابهة في المراجع للمعاملات الديناميكية الحرارية مثل السعة الحرارية C_V والانتروبي s بدلالة درجة الحرارة T للمواد الأخرى ذات الهياكل المختلفة.

كلمات مفتاحية:

أنتيمونيد الغاليوم ، نظرية دالة الكثافة DFT ، ثوابت مرنوية ، Quantum Espresso

Résumé:

Dans ce mémoire, nous avons étudié l'effet de la température sur les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques du semiconducteur binaire GaSb dans la phase zinc-blende(B3) en utilisant les codes de calcul Quantum Espresso et Thermo_PW. Le terme d'échange et de corrélation a été estimé par la méthode du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE).

Les valeurs obtenues des paramètres structuraux i.e le paramètre de maille a_0 , le module de rigidité B_0 et sa dérivée B'_0 sont en accord avec les autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. L'effet de la température sur les constantes élastiques a été étudié en utilisant le code Thermo_PW dans le cadre de l'approximation quasi-statique QSA. Les résultats obtenus montrent une décroissance monotone des constantes et des modules élastiques du composé GaSb avec l'augmentation de la température. En outre, des comportements qualitatifs similaires ont été observés dans la littérature pour les paramètres thermodynamiques tels que la capacité calorifique C_V et l'entropie s en fonction de la température T pour les autres matériaux de structures différentes.

Mots clés :

Antimoniure de Gallium, DFT, constantes élastiques, Quantum Espresso

Abstract:

In this thesis, we studied the effect of temperature on the structural, elastic and thermodynamic properties of the binary semiconductor GaSb in the zinc-blende (B3) phase using Quantum Espresso and Thermo_PW calculation codes. The exchange and correlation term was estimated by the generalized gradient method of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE).

The obtained values of the structural parameters i.e the lattice parameter a_0 , the bulk modulus B_0 and its derivative B'_0 are in agreement with the other theoretical and experimental results available in the literature. The effect of temperature on the elastic constants has been studied using the Thermo_PW code within the framework of the quasi-static approximation (QSA). The obtained results show a monotonous decrease in the constants and elastic moduli of GaSb compound with increasing temperature. Furthermore, similar qualitative behaviors have been observed in the literature for thermodynamic parameters such as heat capacity C_V and entropy s as a function of temperature T for the other materials with different structures.

Key words :

Gallium antimonide, DFT, elastic constants, Quantum-Espresso