

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE 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 d'Electronique

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

Filière : Electronique

Spécialité : Microélectronique

Par : Sofia ZEHAR

Sounia MOHAMADI

Thème

*Etude ab-initio des propriétés structurales et
électroniques des alliages ternaires BN_xP_{1-x}*

Soutenu le : 17/09/2019

Devant le jury :

- | | |
|----------------|--------------|
| • Dr. DJEMOUAI | Président |
| • Dr. FARES | Examineur |
| • Dr. BIOUD | Encadreur |
| • G.BELGOURI | Co-Encadreur |

Année Universitaire 2018/2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé à l'université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Nous remercions, avant tout Dieu, le tout puissant de nous avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce mémoire.

*On souhaite remercier notre encadreur **Dr. BIOUS** Docteur à l'université de BBA qui a dirigé ce travail, de nous avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant, pour son aide et sa compétence qui nous ont été d'un soutien. Egalement notre Co-encadreur **Mme BELGOUMRI** pour sa patience et ses précieux conseils.*

*Nos vifs remerciements à **Dr. DJEMOUAI** pour avoir accepté de présider le jury.*

*On tient à remercier vivement **Dr. FARES** d'avoir fait partie du jury en qualité d'examineur et pour nous avoir honorés par sa présence au jury.*

*Enfin, on doit une dette certaine à **nos familles** et à **nos parents** surtout, qui ont été nos plus fidèles supporteurs et qui nous ont aidés à traverser cette période.*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :
A mes très chers parents: Abdelkrim et Hayet.
A ma très chère sœur: Nour El Houda.
A mes très chers frères : Saif Eddine, Mohamed et Houssam
Eddine.
A mes chères : Sonia, Chahrazed.....
A tous mes Amis et mes Familles.
Ainsi que tous ce que m'ont aidées pour réaliser ce mémoire.

Sofia ZEHAR

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail fruit de plusieurs années de
patience :*

*A mon cher **père Halim** symbole de sacrifice, et à **ma chère
mère Samira** symbole de tendresse*

*A mes frères : **Zaki, Riad et Issam.***

*A mes chères : **Zakaria, Sofia, Chahrazed, Fatene...***

A tous mes Amis et ma famille

A tous ces que je connaisse et qui me sont chers

A mes enseignants, lumières de mon chemin.

Sounia MOHAMADI

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	01
------------------------------------	----

Références.....	03
-----------------	----

Chapitre I : Semi conducteurs et leurs alliages

I.1.Introduction.....	04
-----------------------	----

I.2.Définition d'un semi conducteur.....	04
--	----

I.3.Propriétés électriques des semi conducteurs.....	05
--	----

I.4. Différents types de semi conducteurs.....	05
--	----

I.5.Nature du gap d'énergie.....	07
----------------------------------	----

I.6.Densité d'état.....	10
-------------------------	----

I.7.Structures cristallines des semi conducteurs.....	11
---	----

I.8.Le paramètre du réseau.....	14
---------------------------------	----

I.9.Conclusion.....	16
---------------------	----

I.10.Références I.....	17
------------------------	----

Chapitre II : Calcul Ab-initio et outils de simulation

II.1.Introduction.....	18
------------------------	----

II.2.Approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger.....	18
--	----

II.2.1.Approximation de Born-Oppenheimer.....	20
---	----

II.2.2.Approximation de Hartree.....	21
--------------------------------------	----

II.2.3.Approximation de Hartree-Fock.....	21
---	----

II.3.Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	22
---	----

I.3.1.Introduction.....	22
-------------------------	----

II.3.2.Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	23
---	----

II.3.2.1. 1 ^{er} théorème de Hohenberg-Kohn.....	23
---	----

II.3.2.2.2 ^{ème} théorème de Hohenberg-Kohn.....	23
II.3.2.3.Fonctionnelle d'échange et corrélation.....	24
a)-Approximation de la densité locale.....	25
b)- Approximation du gradient généralisé GGA.....	25
II.3.2 .4.Cycle autocohérent dans les calculs de la DFT.....	26
II.4.Méthodes du pseudopotentiel et ondes planes.....	27
II.4.1.Introduction.....	27
II.4.2.Théorème de Bloch.....	28
II.4.3.Développement sur une base d'ondes planes.....	29
II.4.4.Pseudopotentiel.....	30
II.5.Références II.....	32

Chapitre III : Procédure de simulation

III.1.Introduction.....	33
III.2.Démarche générale pour lancer un calcul.....	33
III.3.Grandeurs liées à la convergence.....	33
III.4.Le code ABINIT.....	34
III.4.1.Fichiers nécessaires.....	34
III.4.2. Etude de convergence.....	35
* L'énergie de coupure.....	35
** Le nombre de points k (nkpt).....	36
III.4.3.Optimisation du paramètre de maille a.....	37

III.4.4. Propriétés électroniques.....	38
a)- Structure de bande.....	38
b)- Densité de charge.....	39
III.5. Références III.....	40

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	41
IV.2. Méthode de calcul.....	41
IV.3- Résultats obtenus.....	43
IV.3.1- Propriétés structurales.....	43
IV.3.1.1- Propriétés structurales à l'équilibre.....	43
IV.3.1.2- Effet de la compression sur la densité cristalline.....	48
IV.3.2- Propriétés électroniques.....	49
IV.3.2.1- Structure de bandes d'énergie.....	49
IV.3.2.2- Densité de charge.....	52
IV.4. Références IV.....	54
Conclusion générale	56

Liste des figures

Liste des figures

Figure I-1: Conductivité électrique à 300 K de quelques types de matériaux.....	05
Figure I-2: Illustration d'un semi-conducteur extrinsèque de type N.....	06
Figure I-3: Illustration d'un semi-conducteur extrinsèque de type P.....	07
Figure I-4: Transition directe et indirecte dans les matériaux semi-conducteurs.....	08
Figure I-5: Structures de bandes du Silicium, du Germanium, du Phosphore de gallium et de l'Arséniure de gallium dans les directions de haute symétrie.....	09
Figure I-6: Evolution de E_g en fonction de la température pour le Si et le GaAs.....	10
Figure I-7: Profil de la densité de charge de BN à une pression nulle et à la pression de transition structurale.....	11
Figure I-8: Structure zincblende (sphalérite) des matériaux semi-conducteurs.....	12
Figure I-9: Structure wurtzite des matériaux semi-conducteurs (AlN, BN, ZnSe,etc.).....	12
Figure I-10: Première zone de Brillouin (octaèdre tronqué) d'un cristal cubique à faces centrées (CFC).....	13
Figure I-11: La longueur d'onde, le gap énergétique et le paramètre du réseau des matériaux semi-conducteurs les plus communs.....	15
Figure I-12: Ajustement du paramètre de maille a en fonction de la composition x	16
Figure II-1: Cycle autocohérent (self-consistance) dans le calcul de la DFT.....	27
Figure II-2: Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudofonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.....	31

Figure IV-1: Variations des énergies totales en fonction de E_{cut} des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$	43
Figure IV-2: Variations des énergies totales en fonction de $nkpt$ des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$	44
Figure IV-3: Variations de E_{totale} en fonction du volume des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$	45
Figure IV-4: Variations des propriétés structurales (a_0 , B_0 et B_0') en fonction de la concentration du bore x dans les alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$	47
Figure IV-5: Variations de la densité cristalline en fonction de la concentration du bore x dans les alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$	48
Figure IV-6: Variations de la densité cristalline en fonction de la pression hydrostatique dans les alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$	49
Figure IV-7: Structures de bandes des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ en fonction des directions hautes symétries dans la première zone de Brillouin.....	51
Figure IV-8: Variations du gap d'énergie E_g en fonction de la concentration du bore x dans les alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$	53
Figure IV-9: Densité de charge en fonction de la distance selon la direction $\langle 111 \rangle$ des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$	54

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Le fichier <i>bnp.in</i> pour le teste de convergence de E_{cut}	35
Tableau III.2 : Le fichier <i>bnp.files</i> pour le test de E_{cut}	36
Tableau III.3 : Le fichier <i>bnp.in</i> pour le test de $nkpt$	36
Tableau III.4 : Le fichier <i>bnp.files</i> pour le test de $nkpt$	37
Tableau III.5 : Le fichier <i>bnp.in</i> de $BN_{0.5}P_{0.5}$ pour l'optimisation de a	37
Tableau III.6 : Le fichier <i>bnp.files</i> pour l'optimisation de a	38
Tableau III.7 : Le fichier <i>bnp.in</i> pour l'étude de la structure de bande.....	38
Tableau III.8 : Le fichier <i>bnp.files</i> pour l'étude de la structure de bande.....	39
Tableau IV.1 : Constante de réseau (Å), module de rigidité (GPa) et sa dérivée des alliages BN_xP_{1-x} en comparaison avec les résultats théoriques et expérimentaux.....	46
Tableau IV.2 : Valeurs calculées des gaps : $\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$, $\Gamma_V \rightarrow X_C$, $\Gamma_V \rightarrow L_C$ et $\Gamma_V \rightarrow \Delta_{min}$ (en eV) pour BN_xP_{1-x} en comparaison avec les autres valeurs de la littérature.....	52

Introduction générale

Introduction générale

La nouvelle technologie des semiconducteurs cherche de plus en plus sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux ou plusieurs éléments différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles, faisant référence à des familles d'alliages, tels que les matériaux III-V, II-VI et I-VII dont on cherche à découvrir les possibilités offertes par leurs associations [1].

L'outil de base qui sert de guide à cette nouvelle technologie est actuellement la modélisation et la simulation numérique. Il s'agit de décrire et de prédire le comportement de ces matériaux par des expressions et des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales de différentes propriétés physiques, chimiques, etc. Ces méthodes permettent d'effectuer des simulations ou des expériences virtuelles qui peuvent prédire le comportement de ces matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum [1].

Les méthodes de calcul des propriétés physiques mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes de calcul dites *ab-initio*. Parmi ces méthodes, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est une méthode appropriée à la modélisation des solides cristallins [2].

Ce mémoire a pour but de contribuer à l'étude des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$. Ce modeste manuscrit se divise en deux grandes parties :

La première présente le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail et qui est rédigée dans les deux premiers chapitres. La deuxième partie de ce mémoire rédigée dans lequel nous présentons la procédure de simulation ainsi que les résultats de nos calculs *ab-initio*

de différentes propriétés étudiées. Les résultats obtenus de différentes propriétés structurales et électroniques des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ sont ensuite analysés, confrontés et comparés avec les autres valeurs expérimentales et théoriques de la littérature.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Références

- [1] Y. Chibane, Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de l'alliage $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$, Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie d'Oran (Mohamed Boudiaf), Oran (2011).
- [2] C. Maouche, Calcul numérique des propriétés structurales et électroniques du BBi, Mémoire de Master, Université Bordj Bou Arréridj, Bordj Bou Arréridj (2014).

Chapitre I

SEMICONDUCTEURS ET LEURS ALLIAGES

Chapitre I

SEMICONDUCTEURS ET LEURS ALLIAGES

I.1. Introduction

Les matériaux semiconducteurs ont acquis une importance considérable dans notre société. Ils sont à la base de tous les composants électroniques et optoélectroniques qui entrent dans la fabrication des dispositifs de l'informatique, de télécommunications, de télévision, dans l'industrie des automobiles et les appareils de l'électroménager, etc [1, 2].

Les propriétés optiques et électroniques des semiconducteurs sont souvent les limites de performances des composants élaborés. La connaissance des différentes propriétés de ces matériaux s'avère primordiale. Il faut noter que les propriétés macroscopiques de ces matériaux sont très liées aux leurs structures élémentaires (structure cristalline).

I.2. Définition d'un semiconducteur

Les semiconducteurs sont des corps solides dont la conductivité électrique se situe entre celle des métaux et celle des isolants (généralement elle est plus proche de la conductivité des isolants que celle du conducteur, on les appelle alors des semi-isolants). La conductivité électrique des solides est une propriété qui est due à la présence d'électrons libres de se déplacer dans le milieu et de générer ainsi un courant électrique. L'étude des corps purs et bien cristallisés montre que les cristaux se séparent en deux grandes familles au voisinage du zéro-absolu (-273°C). Les métaux conducteurs de l'électricité, qui contiennent un grand nombre d'électrons libres, et les isolants, où tous les électrons participent à des liaisons chimiques et sont donc fortement liés. Certains isolants deviennent conducteurs à plus haute température, en particulier s'ils contiennent des impuretés, des défauts cristallins ou des défauts de stœchiométrie (écart par rapport à la composition chimique nominale) ; ce sont par définition les semiconducteurs. Un semiconducteur est donc un cristal qui est isolant s'il est pur et au

zéro-absolu, et dont la conductivité électrique est due à l'agitation thermique, à des impuretés ou à différents types de défauts [1].

I.3. Propriétés électriques des semiconducteurs

Un semiconducteur est un matériau caractérisé par des propriétés physicochimiques bien déterminées obéissant à des lois typiques évoquant l'ensemble des composants et dispositifs dont le fonctionnement est étroitement lié à l'utilisation de ces semiconducteurs.

La conductivité des semiconducteurs est entre celle des métaux et celle des isolants (Figure I-1) se comportant comme des isolants au zéro absolu, conduisant de l'électricité de façon limitée à température ambiante comme le montre la figure ci dessous. Leurs caractéristiques peuvent être modifiées en fonction de la température ou en fonction des impuretés ajoutées en les dopant afin d'altérer leurs propriétés électriques.

Ces variations dans la conductivité électrique sous l'influence de divers facteurs font des semiconducteurs les matériaux de choix pour l'électronique et ses applications.

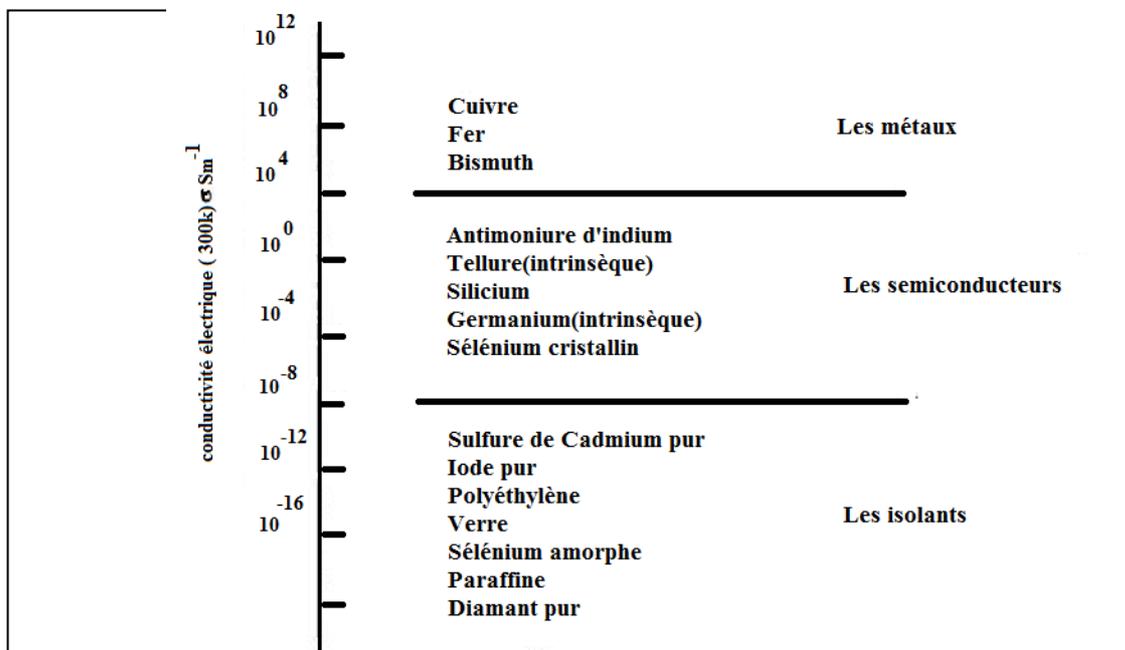


Figure I-1 : Conductivité électrique à 300 K de quelques types de matériaux [3].

I.4. Différents types de semiconducteurs

On distingue deux types de semiconducteurs :

* **Les semiconducteurs intrinsèques** sont des semiconducteurs dépourvus de toute impureté (taux d'impuretés très faible, moins de 1 atome d'impureté pour 10^{13} atomes de l'élément semiconducteur) susceptible de modifier la densité de porteurs de charge. Les électrons de la bande de conduction ne peuvent résulter que de l'excitation thermique d'électrons liés de la bande de valence. Il en résulte que les électrons et les trous existent nécessairement par paires et $n = p = n_i$ est appelé densité de porteurs intrinsèques, c'est une caractéristique du semiconducteur à une température donnée [4].

* **Les semiconducteurs extrinsèques** sont des semiconducteurs intrinsèques dopés par des impuretés spécifiques, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage, lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc.) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc.). On distingue deux types de semiconducteurs extrinsèques:

- Les semiconducteurs extrinsèques dopés N peuvent être obtenus en introduisant dans le réseau (de silicium par exemple) des atomes pentavalents tels que le phosphore P, l'arsenic As (dopage N) ; certaines liaisons se casent laissant place à ces extra atomes qui ont cinq électrons de valence, ce qui comble les liaisons en laissant un électron libre dans le cristal peu lié au noyau et passe aisément dans la bande de conduction (Figure I-2) [5, 6].

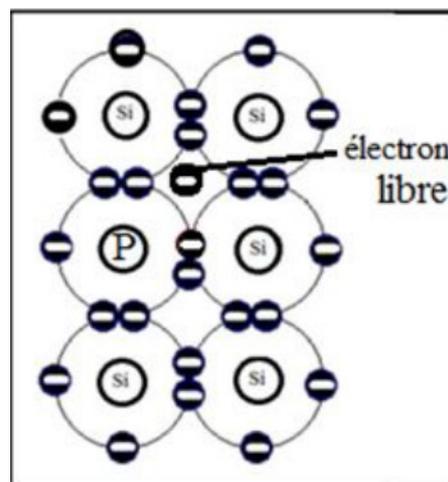


Figure I-2 : Illustration d'un semiconducteur extrinsèque de type N [5].

Les atomes pentavalents ou donneurs deviennent des ions positifs après le passage des électrons excédentaires dans la bande de conduction. Ceci qui augmente considérablement la conductivité du matériau dopé. Les charges négatives (électrons) sont dits majoritaires, comme on peut le voir dans la figure suivante [5, 6]

- Les semiconducteurs extrinsèques dopés P peuvent être obtenus en introduisant des atomes trivalents tels que : le bore B, l'aluminium Al, le gallium Ga, l'indium In, etc. Il manque, alors, à l'impureté un électron de valence pour assurer les 4 liaisons avec les atomes de silicium voisins. Un faible apport d'énergie (0.05 eV) suffit pour qu'un électron d'un silicium voisin soit capté par l'impureté : il y a formation d'un trou peu lié et donc mobile. Les atomes trivalents (accepteurs) deviennent des ions négatifs par capture d'un électron. Compte tenu des taux de dopage, ces trous sont beaucoup plus nombreux que les porteurs intrinsèques du cristal pur [5, 6].

La conduction extrinsèque de type P (positive) augmente et est assurée par des trous, les trous deviennent majoritaires. La figure I-3 explique clairement le phénomène.

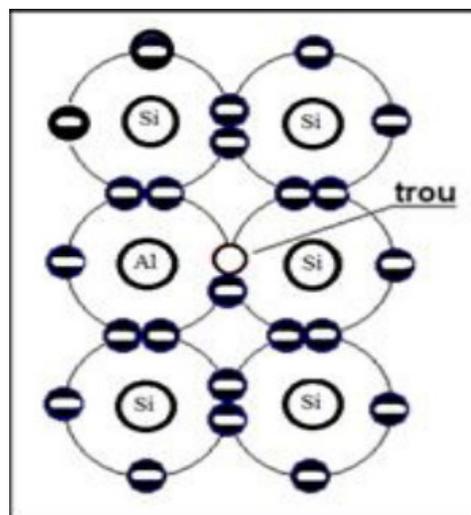


Figure I-3 : Illustration d'un semiconducteur extrinsèque de type P [5].

I.5. Nature du gap d'énergie

Pour un cristal semiconducteur, le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) sont caractérisés par une énergie E_g (gap d'énergie) et un

vecteur d'onde k . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de k , on dit que le semiconducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de k différentes, on dit que le semiconducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre matériaux semiconducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semiconducteurs à gap direct (Figure I-4), ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques [7].

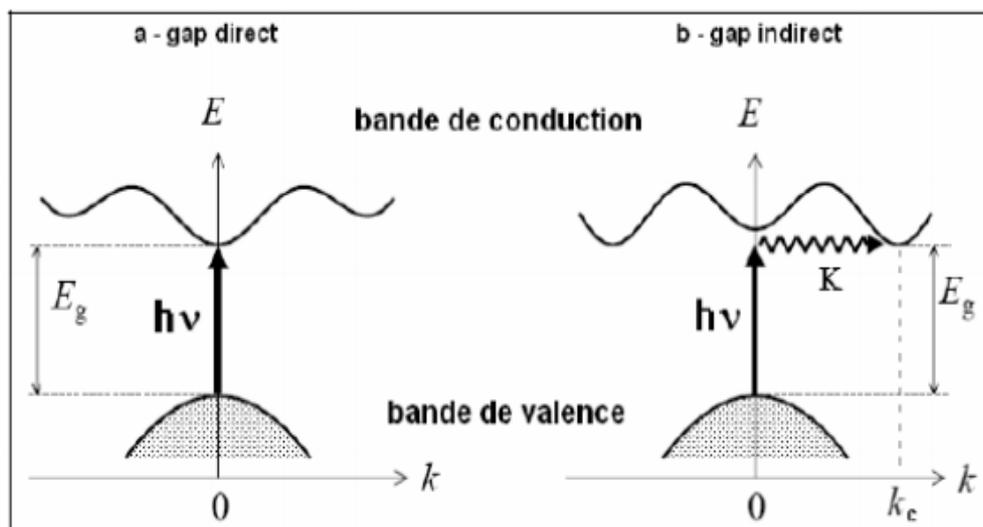


Figure I-4 : Transition directe et indirecte dans les matériaux semiconducteurs [7].

Actuellement les technologies de circuits intégrés utilisent le silicium Si , le germanium Ge , l'arséniure de gallium ($GaAs$), et Phosphure de Gallium (GaP) comme matériau semiconducteur de base de largeur de bande interdite intermédiaire s'adaptant aux contraintes imposées par les applications à des températures normales, soit de 0 à 100 °C. Les différents types de structure de bande sont représentés sur la figure I-5, suivant les directions de plus haute symétrie de l'espace réciproque, c'est-à-dire suivant les directions $\Delta <001>$ et $\Lambda <111>$.

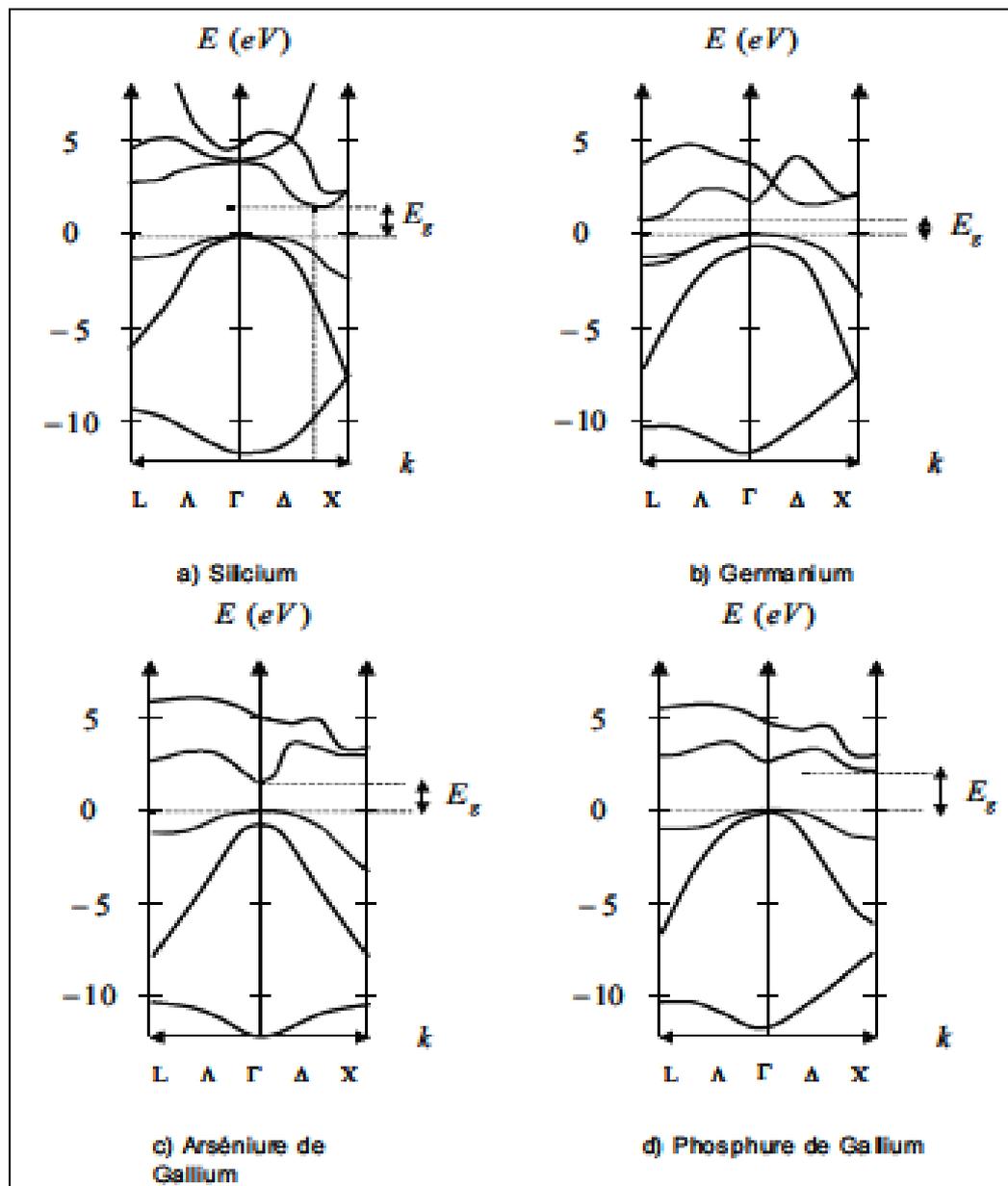


Figure I-5 : Structures de bandes du Silicium, du Germanium, du Phosphure de gallium et de l'Arséniure de gallium dans les directions de haute symétrie [4].

La bande interdite est grisée, les bandes supérieures sont les bandes de conduction, les bandes inférieures sont les bandes de valence. Au zéro degré absolu la bande de valence est pleine d'électrons, la bande de conduction est vide. A la température ambiante, à laquelle fonctionnent la plupart des composants électroniques, certains électrons sont thermiquement excités depuis la bande de valence et occupent la bande de conduction [4].

La figure I-6 illustre les variations des énergies de gap du silicium et d'arséniure de gallium (GaAs) en fonction de la température. Cette figure montre que la performance de ces matériaux se dégrade progressivement à des hautes températures.

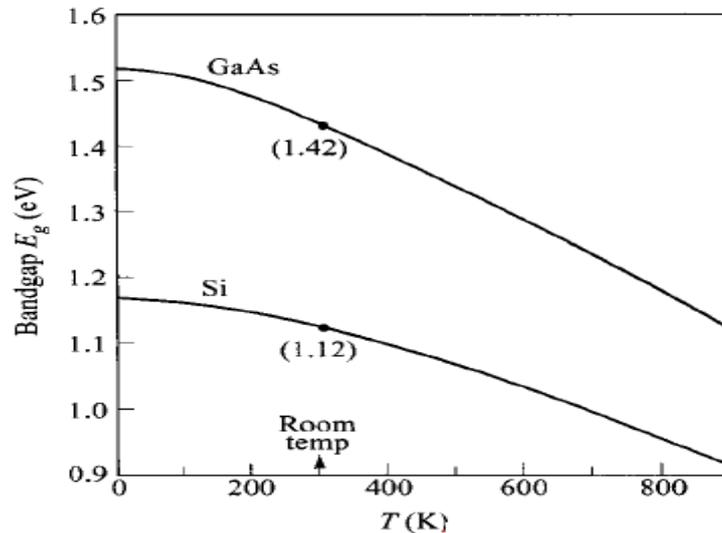


Figure I-6: Evolution de E_g en fonction de la température pour le *Si* et le *GaAs* [8].

La taille de la bande interdite (E_g) donne des caractéristiques électriques importantes à chaque semiconducteur. Ces variations peuvent être décrites approximativement par la fonction universelle suivante [8] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{a T^2}{(T + b)} \quad (\text{I.1})$$

où a et b sont des constantes obtenues avec un bon fit des données expérimentales, $E_g(0)$ c'est la valeur du gap d'énergie à $T = 0$ K et T c'est la température.

Les valeurs des constantes $E_g(0)$, a et b sont respectivement: 1.17 eV, 4.9×10^{-4} eV/K et 655 K pour silicium, 1.52 eV, 5.4×10^{-4} eV/K et 204 K pour le GaAs [8].

I.6. Densité d'état

La densité d'état totale $n(\epsilon)$ est une grandeur très utile car c'est une grandeur moyenne qui ne nécessite pas la périodicité de la structure, mais qui est néanmoins extrêmement riche de renseignements physiques. La densité électronique totale donne le nombre d'états électroniques d'énergie donnée. On traite cette densité dans l'espace direct. On obtient cette densité par

intégration sur la zone de Brillouin en utilisant la méthode des tétraèdres. La projection de la densité électronique totale sur l'harmonique sphérique (s , p , d et f) donne la densité électronique partielle. Elle donne des informations sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux. La densité électronique précise la nature de liaisons entre les constituants du matériau, donne une idée sur la distribution électronique et montre l'origine des propriétés électroniques et optiques [9]. La figure I-7 montre les profils de la densité de charge de valence du nitrure de bore (BN) BN dans la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$ à une pression nulle et à la pression de transition structurale (845 GPa). Ces profils présentent un maximum du côté de l'atome N ce qui confirme la forte localisation de la densité de charge dans cette région [10].

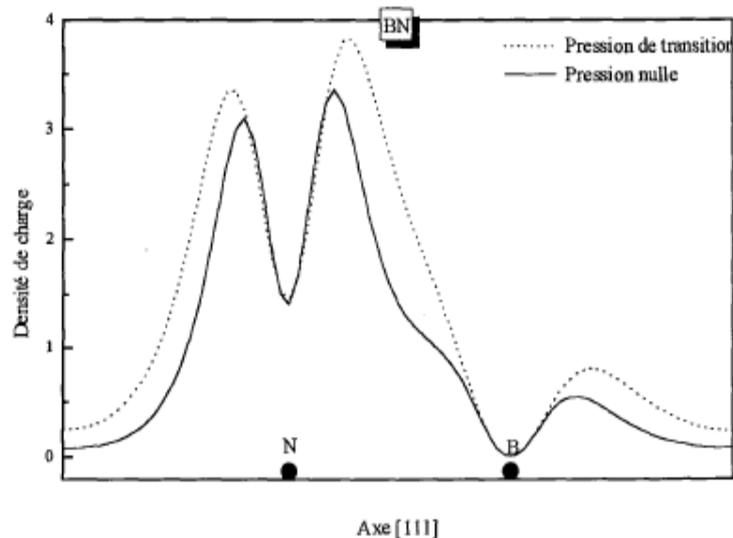


Figure I-7: Profil de la densité de charge de BN à une pression nulle et à la pression de transition structurale [10].

I.7. Structures cristallines des semiconducteurs

Un grand nombre de solides se cristallisent dans une structure périodique. L'immense majorité des semiconducteurs utilisés dans les applications électroniques (Si, Ge) ou optoélectroniques (composés III-V comme le GaAs, GaP, etc.) sont basés sur la même structure cristallographique formant un cristal avec arrangement zincblende dite aussi sphalérite, comme le montre la figure I-8.

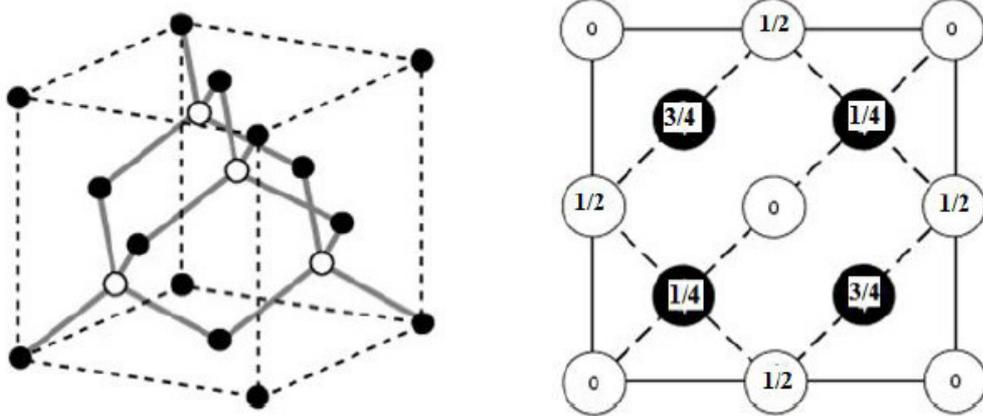


Figure I-8 : Structure zincblende (sphalérite) des matériaux semiconducteurs.

Les atomes du réseau sont à liaisons tétraédriques se décomposant en deux sous réseaux cubiques faces centrées décalés l'un par rapport l'autre par un quart de la diagonale du cube d'une valeur de $(a/4, a/4, a/4)$, a étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube. Certains composés semiconducteurs II-VI (comme ZnSe) cristallisent en deux structures l'une cubique zincblende, la plus stable et la plus utilisée, et l'autre hexagonale, dite aussi wurtzite (Figure I-9).

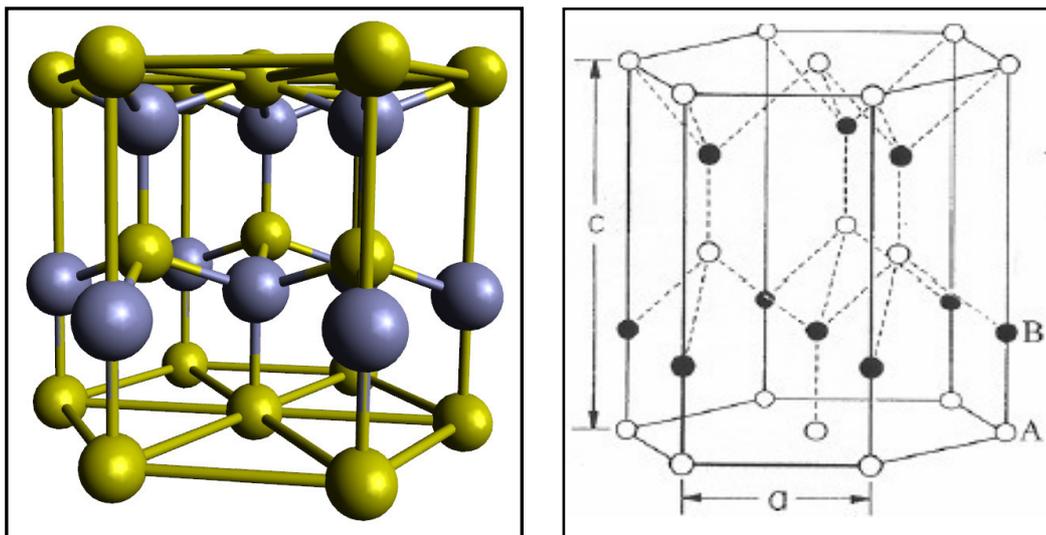


Figure I-9 : Structure wurtzite des matériaux semiconducteurs (AlN, BN, ZnSe, etc.) [11].

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées [énergie - vecteur d'onde] dans lequel on représente les variations des fréquences

de vibrations du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde k caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique).

Le réseau réciproque associé à la structure de type zincblende est cubique centré. Sa maille élémentaire correspond à la première zone dite de Brillouin (Figure I-10). Elle présente un centre de symétrie Γ à l'origine ($k = 0$), et un certain nombre d'axes de symétries, trois axes équivalents $\langle 100 \rangle$ coupant le bord de la zone de Brillouin aux points X , et quatre axes équivalents $\langle 111 \rangle$ avec les points correspondants L [12].

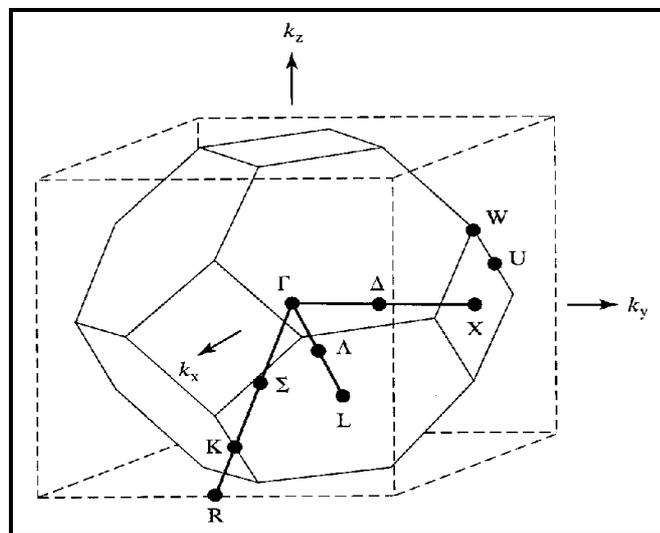


Figure I-10: Première zone de Brillouin (octaèdre tronqué) d'un cristal cubique à faces centrées (CFC) [12].

Dans la première zone de Brillouin d'un cristal CFC, les principaux points de haute symétrie dans cette structure sont :

Γ : ce point est le centre de la 1^{ère} zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma} (0, 0, 0)$.

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

Nous avons donc: $k_X = (2\pi/a) (\pm 1, 0, 0)$, $k_Y = (2\pi/a) (0, \pm 1, 0)$, et $k_Z = (2\pi/a) (0, 0, \pm 1)$.

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

$$k_L = (2\pi/a) (1, 1, 1).$$

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

$$k_W = (2\pi/a) (0, 0.5, 1).$$

Les lignes de hautes symétries de cette structure sont les suivantes :

Directions Δ : direction $\langle 100 \rangle$ et équivalentes ;

Directions Λ : direction $\langle 111 \rangle$ et équivalentes ;

Directions Σ : direction $\langle 110 \rangle$ et équivalentes [12].

Les alliages cristallisant dans la structure zincblende sont des cristaux simples manquant d'un centre de symétrie. Cette structure présente un taux de compacité d'ordre 0.35 (taux de remplissage). Elle est donc considérée comme étant une structure ouverte, d'où la possibilité d'insérer autres atomes légers. Donc il devient possible d'avoir des alliages de tout type aux propriétés différentes généralement mieux que celles de ses constituants. D'après la théorie des alliages, le paramètre du réseau, un paramètre très important lors de la croissance des matériaux semiconducteurs, est ajustable, donc, on peut jouer sur la structure [13].

I.8. Le paramètre du réseau

Les chercheurs explorent continuellement de nouvelles techniques afin de répondre à la demande sans cesse croissante de nouveaux produits. Ce développement exige la maîtrise des matériaux utilisés dans la conception des composants. La plupart de ces matériaux sont obtenus par alliage sur des substrats standard. Ils pourraient à priori couvrir une large gamme de compositions et donc d'applications comme le montre la figure I-11.

La majorité des semiconducteurs utilisés dans l'électronique cristallisent dans le system cubique, alors le réseau est entièrement défini par une seule grandeur dite a qui est la constante du réseau ou le paramètre de maille cristalline. Le paramètre de maille d'une structure dépend de la nature des éléments chimiques mis en jeu. Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments ou la constituent est grande [13].

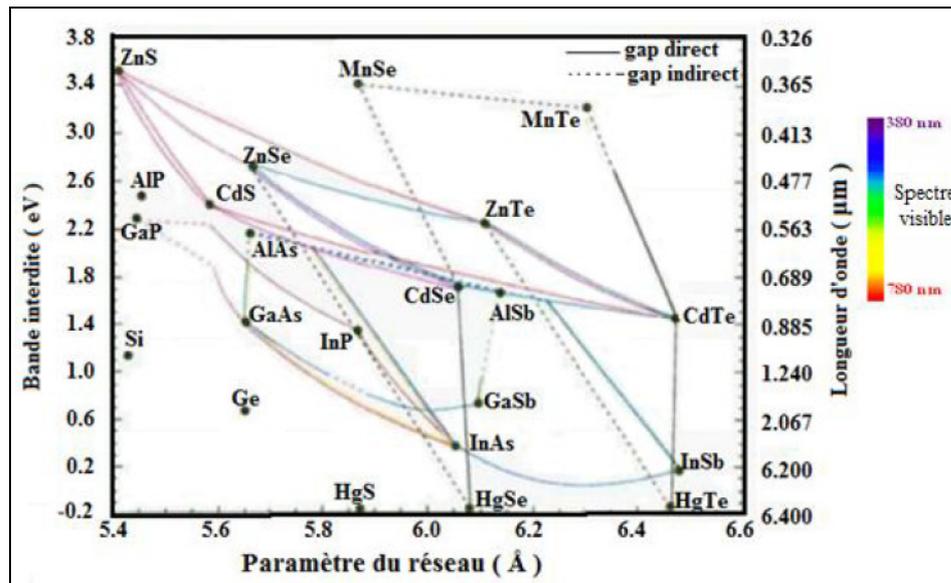


Figure I-11: La longueur d'onde, le gap énergétique et le paramètre du réseau des matériaux semiconducteurs les plus communs [13].

Dans la structure cristalline, il existe des axes où l'on ne rencontre aucune liaison, permettant alors l'implantation de dopants favorisant le contrôle de certaines propriétés du matériau sans le modifier pour autant. Ainsi dans le cas d'une structure donnée, l'incorporation d'indium, par exemple, dans la maille cristalline augmente le paramètre de maille. Le choix des matériaux pour une application donnée doit nécessairement mener à des compromis. Pour les applications industrielles les critères économiques s'ajoutent en plus des considérations techniques. Opter pour une application électronique veut dire, par exemple, choisir une longueur d'onde de fonctionnement [14].

Le critère de choix d'un composé semiconducteur est basé sur la possibilité qu'il possède d'incorporer d'autres éléments en fonction du rapport entre le paramètre du réseau et les dimensions des atomes qui le constituent, et ainsi pouvoir étendre sa gamme de longueurs d'onde sur un domaine plus large en fonction, bien sûr, des atomes incorporés et du taux d'incorporation.

La possibilité de réaliser des alliages ternaires, quaternaires ou quasi binaires ouvre la possibilité de réaliser des matériaux dont la largeur de bande interdite, et les propriétés optiques, varient dans une très large gamme de longueurs d'onde. Le paramètre de réseau, lui

aussi, est fonction de la composition offrant plus de flexibilité dans le choix de tel ou tel matériau semiconducteur pour une application donnée selon le domaine d'utilisation [14].

Le choix du paramètre de maille de l'alliage en fonction de la composition x bien sûr et en restant toujours dans l'intervalle des valeurs des paramètres des composés parents comme le montre la figure I-12. En choisissant un alliage donné avec un paramètre de maille a , on peut avoir une idée sur le gap associé et ainsi la longueur d'onde absorbée ou émise.

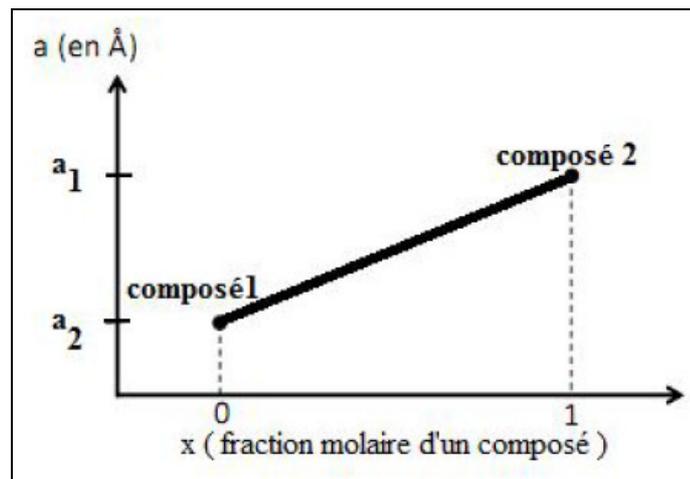


Figure I-12: Ajustement du paramètre de maille a en fonction de la composition x [14].

I.9. Conclusion

L'importante croissance des semi-conducteurs au niveau mondial est liée au fait que ces matériaux forment la base de la révolution technologique de ces quarante dernières années dans le domaine de l'électronique qui, au sens large représente le marché mondial le plus important à l'heure actuelle en même temps que celui qui bénéficie de la croissance la plus rapide. Les matériaux semi-conducteurs interviennent principalement en microélectronique (dominée par le Silicium), dans les domaines radiofréquences et hyperfréquences; applications militaires et spatiales ainsi qu'en optoélectronique. L'activité de recherche concernant la microélectronique, est importante et porte sur la recherche de nouveaux matériaux, de nouveaux procédés, de nouvelles architectures de transistors pour répondre à des besoins différents (calcul logique, mémoires, analogique,...) [2].

I.10. Références I

- [1] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/semiconducteurs/> (visité le 08/05/2019).
- [2] A. Tararbit, Etude sur les différentes propriétés des semi-conducteurs (Si, Ge, SiC, GaAs, NGe), Rapport de Master 1, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2009).
- [3] J P. Mercier, W. Kurz, G. Zambelli, " Introduction à la science des matériaux ", 3eme édition ,(1999)
- [4] M. Henry, F. Hervé, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Cours et exercices corrigés, 6^{ème} édition, Dunod (2009).
- [5] M. Sauzade, Introduction à l'électronique analogique, Paris sud, (1995)
- [6] http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/j-j-rousseau/enseignements/physique/02/cours_elec/semicon.pdf (visité le 08/05/2019).
- [7] R. F. Pierret, Semiconductor device fundamentals, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., (1996)
- [8] S. M. Sze, Semiconductor devices-physics and technology, Wiley-Interscience (1985).
- [9] M. A. Ghebouli, Etude des propriétés physiques des semiconducteurs par les méthodes ab initio, Thèse de doctorat; Université Bordj Bou Arréridj (2015).
- [10] F. El Haj Hassan, Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés a base de bore et de cuivre, Thèse de Doctorat, Université de Metz (2000).
- [11] <https://minerva.mlib.cnr.it/mod/book/view.php?id=269&chapterid=106> (visité le 08/05/2019).
- [12] S. M. Sze, Physics of semiconductor devices, John Wiley & Sons (1981).
- [13] J-L. Bonardet, Gérard Papin, L'indispensable en état solide ,édition Julien Barret, (2004) .
- [14] H. Mathieu, Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques , 4Ed , Masson , (1998).

Chapitre II

CALCUL AB-INITIO ET OUTILS DE SIMULATION

Chapitre II

CALCUL AB-INITIO ET OUTILS DE SIMULATION

II.1. Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte "équation à plusieurs corps" qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement du problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile et n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Au niveau des méthodes de premiers principes il existe deux grandes catégories: les méthodes Hartree-Fock (HF), communes aux chimistes, et la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), plus employée par les physiciens [1].

Au cours de ce chapitre, on va essayer de discuter certaines méthodes d'approximation fréquemment utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.2. Approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger

L'objectif commun de toutes les méthodes d'approximation utilisées est de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système quantique sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation [1]:

$$H\Psi(R, r) = E \Psi(R, r) \quad (\text{II.1})$$

Où H est l'opérateur hamiltonien, qui nous permet de trouver l'énergie du système (En mécanique quantique, les propriétés physiques sont tous associées à des opérateurs).

L'hamiltonien H contient tous les termes d'énergie [1, 2]:

$$H_{total} = T_Z + T_e + U_Z + U_e + U_{ez} \quad (\text{II.2})$$

Comme le montre les deux équations précédentes, cet opérateur peut être décomposé en deux fondamentales contributions, cinétique et potentielle.

➤ L'énergie cinétique totale des noyaux peut être donnée comme suit [2, 3]:

$$\hat{T}_z = \sum_{\alpha} \hat{T}_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2 M_{\alpha}} \right) \quad (\text{II.3})$$

Avec $\hbar = h/2\pi$, h est la constante de Planck, et M_{α} est la masse du noyau.

➤ L'énergie cinétique totale des électrons peut être donnée par cette expression:

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2 m} \right) \quad (\text{II.4})$$

Avec toujours $\hbar = h/2\pi$, et m est la masse de l'électron.

➤ L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux s'écrit comme suit :

$$\hat{U}_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{U}_{\alpha\beta} \quad (\text{II.5})$$

Avec Z_{α} et Z_{β} sont la charge des noyaux α et β , respectivement.

➤ L'énergie d'interaction des électrons deux par deux peut être donnée par :

$$\hat{U}_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{U}_{ij} \quad (\text{II.6})$$

➤ L'énergie d'interaction noyaux-électrons est donnée par :

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

R et r : Sont les coordonnées des noyaux et des électrons, respectivement.

L'équation de Schrödinger d'un système quantique pourra donc être représentée sous la forme suivante [2, 3]:

$$\left(\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez} \right) \Psi (r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \Psi (r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.8})$$

Cette équation contient un très grand nombre de variables, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps, et qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations [2].

II. 2. 1. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est dite *adiabatique*, elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, T_z est supposée nulle et U_z est supposée constante (considérée nulle par un choix convenable de l'origine). On définit une fonction d'onde des électrons Ψ_e , avec un Hamiltonien dû seulement aux électrons par [2, 3]:

$$H_e = T_e + U_e + U_{ez} \quad (\text{II.9})$$

L'équation électronique de Schrödinger s'écrit alors:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.10})$$

Bien que le problème soit considérablement simplifié, la résolution exacte de (II.10) est toujours demeure impossible, car la complexité des interactions électron-électron rend cette approximation insuffisante à la résolution de l'équation de Schrödinger, donc son couplage à l'approximation de Hartree.

II. 2. 2. Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Cette approche consiste à remplacer l'interaction d'un électron i avec le reste des autres électrons par l'interaction de celui-ci avec un champ moyen créé par la totalité des autres électrons. L'hamiltonien h_i dû à un électron s'écrit alors [3]:

$$h_i = -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(r) + V_H(r) \quad (\text{II.11})$$

Où $V_{ext}(r)$ représente le potentiel dû aux interactions électrons-noyaux dans le système.

$$V_{ext}(r) = -ke^2 \sum_k \frac{Z_k}{|r - R_k|} \quad (\text{II.12})$$

$$V_H(r) = ke^2 \sum_j \int |\phi_j(r)|^2 \frac{1}{|r - r'|} d^3r' \quad (\text{II.13})$$

Le potentiel de Hartree $V_H(r)$ est le potentiel d'interaction coulombienne moyen du i^{eme} électron avec les autres. Ce potentiel est exprimé en fonction des ondes mono-électroniques $\phi_j(r)$, d'où l'appellation approximation du champ autocohérent.

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres et ne prend pas en considération l'interaction électron-spin. Ceci explique que la répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée et le principe d'exclusion de Pauli n'est pas vérifié [3].

II. 2. 3. Approximation de Hartree-Fock

La résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Hartree-Fock se fera en tenant compte de l'effet du spin électronique « principe d'exclusion de Pauli ». Fock exprima la fonction d'onde multiélectronique Ψ antisymétrique comme un déterminant de Slater construite à partir de N fonctions d'ondes mono-électroniques [3].

$$\Psi (x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_{N_e}(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Où N est le nombre d'électrons, x_i représente les variables r_i et s_{zi} , tandis que $\varphi_i(x_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique dépendante des coordonnées spatiales et du spin, tel que la fonction d'onde électronique (II. 13) vérifie le principe de Pauli (II. 12) [3].

II. 3. Théorie de la fonctionnelle de la densité

I. 3.1. Introduction

Résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons doit utiliser des approches qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. Nous avons vu précédemment quelques méthodes approximatives proposées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Les méthodes de Hartree-Fock (HF) sont les plus utilisées pour l'étude des propriétés chimiques des atomes, particules ou solides. Pour les physiciens, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur la densité électronique ρ en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde Ψ demeure la plus favorable.

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'hamiltonien, les électrons sont définis comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée, et correspond à la densité électronique [1]. Dans le formalisme de la DFT, l'hamiltonien ne dépendant que de la densité électronique ρ , sa construction peut se faire avec un coût linéaire par rapport au nombre d'électrons [4]. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des

perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique ρ et l'énergie totale du système exactement.

II. 3. 2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de *Hohenberg-Kohn* [5]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux : [5]

II. 3. 2. 1. 1^{er} Théorème de Hohenberg-Kohn

Le 1^{er} théorème de Hohenberg-Kohn montre que toutes les propriétés électroniques d'un système quantique quelconque peuvent être obtenues en connaissant seulement la fonction de la densité électronique $\rho(r)$. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$ et le potentiel externe $V_{ext}(r)$ et donc entre $\rho_{fond}(r)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond} .

$$E = E[\rho_{fond}] = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II.14})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II.15})$$

Où $F_{HK}(\rho_{fond})$ c'est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, $T[\rho]$ c'est l'énergie cinétique, et V c'est l'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental ρ_{fond} est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du 2^{ème} théorème de Hohenberg et Kohn [5].

II. 3. 2. 2. 2^{ème} théorème de Hohenberg-Kohn

Le 2^{ème} théorème de Hohenberg-Kohn montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho(r)$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental ρ_{fond} .

$$E[\rho_{fond}] = \text{Min}E[\rho] \quad (\text{II.16})$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que [5, 6] :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad (\text{II.17})$$

En résumé que toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.

L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement la densité électronique est celle de l'état fondamental [5].

II. 3. 2. 3. Fonctionnelle d'échange et corrélation

Comme on a déjà vu précédemment, la connaissance de la forme de la fonctionnelle dans la méthode DFT pour un potentiel externe donne l'énergie de l'état fondamental. Kohn et Sham ont utilisé les propriétés variationnelles pour déterminer l'énergie de l'état fondamental en écrivant l'énergie totale (pour un atome avec une généralisation aux molécules et aux solides) comme suit [3]:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r)V(r)d^3r \quad (\text{II.18})$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad (\text{II.19})$$

Où $T_s(\rho)$, $E_H(\rho)$, $E_{ii}(\rho)$ et $E_{ei}(\rho)$ sont l'énergie cinétique d'une particule, l'énergie de Hartree, l'énergie d'interaction noyau-noyau et l'énergie d'interaction coulombienne électrons-noyau. La connaissance de E_{xc} donnera l'énergie totale [3].

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation

précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, les approximations de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA) [3, 6].

a)-Approximation de la densité locale

L'idée de l'approximation de la densité locale (LDA) est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépend faiblement des variations de la densité autour de ce même point r [6]. Ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme [7]. Elle est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes. Cette approximation peut-être définie comme suit [6, 7]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.20})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme.

b)- Approximation du gradient généralisé GGA

Dans la LDA, la connaissance de la densité au point r est employée, 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 $\rho(r)$. C'est pour cela, qu'une autre voie est possible, qui consiste à utiliser une fonction de la densité et de son gradient pour l'énergie d'échange-corrélation [6].

$$E_{xc}[\rho]^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.21})$$

Cette modélisation est dénommée approximation du gradient généralisé (GGA).

II. 3. 2. 4. Cycle autocohérent dans les calculs de la DFT

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations autocohérent illustré par l'organigramme de la figure (II-1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H - \epsilon_i S) = 0$ (H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées [7].

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante [3, 7]:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.22})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [7].

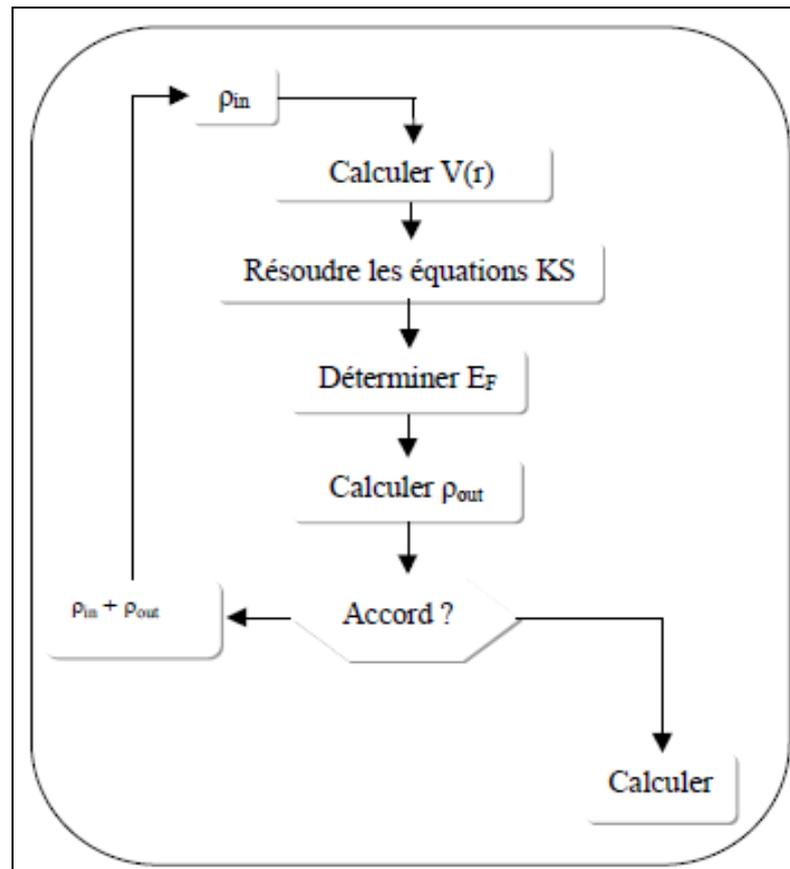


Figure II-1: Cycle autocohérent (self-consistence) dans le calcul de la DFT [8].

II.4. Méthodes du pseudopotentiel et ondes planes

II.4.1. Introduction

Dans le formalisme de la DFT, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentées par des observables dans le problème à une particule, mais il reste l'énorme tâche de manipuler un nombre infini d'électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel statique d'un nombre infini de noyaux ou d'ions. A ce stade, une fonction d'onde doit être calculée pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système. Ce problème peut être surmonté en appliquant le théorème de Bloch à la fonction d'onde électronique. Ce qui va naturellement conduire à utiliser une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux dans l'espace réciproque [2].

II.4.2. Théorème de Bloch

Les propriétés de symétrie, l'invariance par translation dans le réseau direct et la commutation de l'hamiltonien de Kohn et Sham avec l'opérateur de translation conduisent à une fonction d'onde mono-électronique de Kohn et Sham $\psi_i(r)$ qui s'écrit sous forme d'un produit d'une onde plane $\exp(ik \cdot r)$ par une fonction $u_i(r)$ ayant la périodicité du réseau cristallin [2, 3].

$$\psi(r) = u(r)\exp(ik \cdot r) \quad (\text{II.23})$$

Avec

$$u(r) = u(r + R) \quad (\text{II.24})$$

Où k et R sont respectivement le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et le vecteur de translation du réseau direct.

La fonction $u(r)$ s'écrit:

$$u(r) = \sum_G C_G \exp(iG \cdot r) \quad (\text{II.25})$$

Où G est un vecteur du réseau réciproque défini par $G \cdot R = 2\pi m$ (m est un entier).

La fonction d'onde $\psi(r)$ s'écrira sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\psi(r) = \sum_G C_{k+G} \exp i(k + G)r \quad (\text{II.26})$$

La fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un électron libre $\exp(ikr)$ modulée par le potentiel périodique du réseau à travers la fonction $u(r) = u(r + R)$. L'indice de bande n'apparaît pas dans l'expression de la fonction d'onde, car pour k donné, il existe plusieurs solutions de l'équation de Schrödinger où chaque valeur de l'indice correspond à un niveau de bande d'énergie [3].

II.4.3. Développement sur une base d'ondes planes

L'idée la plus naturelle pour représenter les fonctions d'ondes $\psi(r)$ dans l'équation (II.26) est un développement en ondes planes. Ces dernières présentent les avantages d'un formalisme simple et de former une base complète [8].

Avec une telle décomposition, les équations de Kohn et Sham peuvent être théoriquement résolues. En pratique deux considérations font obstacle à la représentation des fonctions d'ondes. D'une part, il existe une infinité de vecteurs G , combinaisons linéaire des vecteurs du réseau réciproque ; d'autre part, les vecteurs k appartenant à la première zone de Brillouin sont également en nombre infini [8].

Pour résoudre le premier problème, on est amené à définir une énergie de coupure E_{cut} au-delà de laquelle les vecteurs G ne seront pas pris en compte. Cette énergie E_{cut} permet de limiter le nombre d'ondes planes nécessaire au calcul. Cette condition est définie par l'équation suivante [8] :

$$|k+G|^2 \leq \frac{2m_e}{\hbar^2} E_{cut} \quad (\text{II.27})$$

La valeur de cette énergie E_{cut} dépend du système étudié et on particulier du choix du pseudopotentiels pour la description de l'interaction cœur-valence.

Si E_{cut} est trop faible, le nombre d'ondes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'ondes et la densité de charge. Par contre le temps de calcul augmente fortement avec la valeur de E_{cut} . On doit donc déterminer une E_{cut} réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée.

Un développement des fonctions d'ondes sur une base d'ondes planes possède de nombreux avantages tels que [8]:

- La convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlée, tout simplement, en augmentant le nombre d'ondes planes.
- Le calcul des forces est considérablement simplifié.

- Puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace, donc il n'y a pas de problème de superposition de bases.
- Elles permettent l'usage massif des transformées de Fourier rapides (FFT) (pour passer de l'espace direct à l'espace réciproque), ce qui leur confère une grande efficacité d'utilisation, puisque ce type d'opération est implémenté sur la plupart des machines avec un haut degré d'optimisation.

Le deuxième problème mentionné précédemment peut être résolu par un bon choix de l'échantillonnage de la zone de Brillouin [8].

II.4.4. Pseudopotentiel

L'emploi du pseudopotentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé un succès considérable ces dernières années dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide.

L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physique, c'est-à-dire le concept de base du pseudopotentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine [2].

En pratique, les fonctions d'onde $\psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudofonctions d'ondes $\psi^{ps}(r)$ (Figure II-2).

L'égalité $\psi(r) = \psi^{ps}(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'ondes [2].

Ces pseudofonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques.

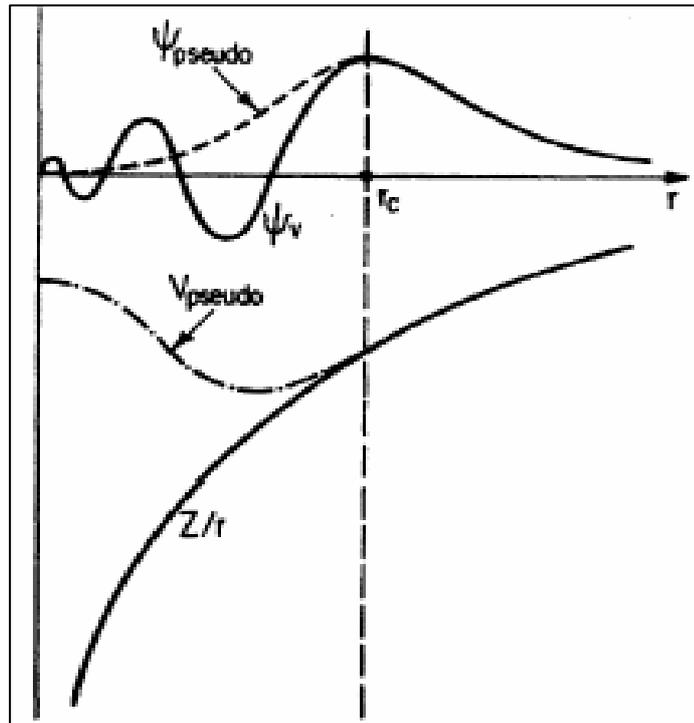


Figure II-2: Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudofonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte [2, 8].

La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudofonctions d'ondes et les fonctions d'ondes de valence aient les mêmes énergies propres.

L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange corrélation [2].

II. 5. Références II

- [1] Y. Chibane, Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de l'alliage $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$, Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie d'Oran (Mohamed Boudiaf), Oran (2011).
- [2] N. Lebga, Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap: Les composés B-V, les alliages $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ et $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, le $\beta\text{-SiC}$, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2011).
- [3] M. A. Ghebouli, Etude des propriétés physiques des semiconducteurs par les méthodes *ab initio*, Thèse de doctorat; Université Bordj Bou Arréridj (2015).
- [4] <http://ljk.imag.fr/membres/Claire.Chaudin/Documents/these/node15.html> (visité 11/05/2019).
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review*, 136, (3B), (1964). 864-871
- [6] C. Maouche, Calcul numérique des propriétés structurales et électroniques du BBi, Mémoire de Master, Université de Bordj Bou Arréridj, (2014).
- [7] F. El Haj Hassan, Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés a base de bore et de cuivre, Thèse de Doctorat, Université de Metz (2000).
- [8] S. Aouadi, Calcul *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semiconducteurs III-V a base de phosphore, Thèse de Doctorat, Université de Sétif (2009).

Chapitre III

PROCEDURE DE

SIMULATION

Chapitre III

PROCEDURE DE SIMULATION

III. 1. Introduction

Les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les différentes propriétés physiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Il est ainsi possible de faire des calculs *ab-initio* avec des précisions croissantes et pour des systèmes de plus en plus larges des grandeurs aussi diverses que les coefficients piézoélectriques, le spectre d'absorption optique ou encore la caractéristique courant-tension d'une diode moléculaire. L'absence des paramètres empiriques permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience [1].

III. 2. Démarche générale pour lancer un calcul

Pour calculer l'énergie de l'état fondamental d'un groupement d'atomes (crystal) avec le code ABINIT, il faut prendre en considération deux paramètres.

Le premier point c'est la composition chimique de la matière étudié (les numéros atomiques des atomes constituent le crystal), le second consiste à définir un ensemble de positions atomiques (structure cristalline ou bien la phase). Le calcul de l'état fondamental d'un système quantique est effectué pour un ensemble de positions atomiques fixes; l'utilisateur doit donc disposer d'un certain nombre d'informations concernant la géométrie de la structure cristalline considérée.

III. 3. Grandeurs liées à la convergence

Deux grandeurs fondamentales affectent fortement la convergence de l'énergie fondamental, et part conséquent les résultats de différentes propriétés étudiés.

➤ l'énergie de coupure E_{cut} , qui est l'énergie maximale des ondes planes à prendre en compte pour modéliser la fonction d'onde ; un nombre trop petit d'ondes planes peut se révéler insuffisant à modéliser celle-ci, et un nombre trop grand augmentera considérablement les temps de calcul.

➤ la division en points k de l'espace réciproque ; les calculs seront effectués en chacun de ces points k , et un échantillonnage insuffisant de la zone de Brillouin mènera à des résultats mal convergés ; à l'inverse un trop grand nombre de points k conduirait à des temps de calculs démesurés.

La vérification de la convergence des calculs est une étape cruciale en modélisation numérique. Selon la complexité et la taille du système, la convergence peut être plus ou moins longue à atteindre [2].

III. 4. Le code Abinit

L'ABINIT est un code de chimie quantique fondé sur la méthode de la DFT. Il est développé par Xavier Gonze et Jean-Michel Beuken de l'unité de Physico-Chimie et de Physique des Matériaux de l'Université Catholique de Louvain, en Belgique. L'exécutable séquentiel d'Abinit s'appelle *Abinis* (pour plus de détails SVP voir: <http://www.abinit.org>).

Le programme Abinit utilise les méthodes de pseudopotentiels. Les calculs réalisés à l'échelle atomique permettent de déterminer l'état fondamental d'un système réel.

Il permet d'effectuer des calculs ab-initio de structure électronique, de structure de phonons, de forces de contrainte, de tenseurs diélectriques, etc. Il s'agit réellement d'un package complet, doté de fonctions simples et de variables claires [2].

III. 4. 1. Fichiers nécessaires

Pour pouvoir lancer les calculs d'un composé ternaire (par exemple l'alliage $\text{BN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$), il faut préparer un dossier qu'on l'appelle par exemple "*bnp*". Ce dossier doit contenir les noms des fichiers de base. Le premier c'est le fichier de donnée, qu'on l'appelle "*bnp.in*", le second

c'est le fichier *files*, qu'on l'appelle "*bnp.files*", ce dernier représente le chemin, les noms des fichiers qui contiennent les pseudopotentiels, et finalement le fichier exécutable (abinis).

III. 4. 2. Etude de convergence

* L'énergie de coupure

- ❖ 1^{ère} étape : on a besoin de 4 fichiers : fichier d'entrée (*bnp.in*), fichier *files* (*bnp.files*) les fichiers du pseudopotentiel des atomes (*5b.pspnc*, *7n.pspnc*, *15p.pspnc* par exemple) et le fichier exécutable (*Abinis*).
- ❖ 2^{ème} étape : Pour effectuer la convergence par rapport à E_{cut} , il suffit de faire certaines rectifications dans les fichiers de donnée (*bnp.in*) et *files* (*bnp.files*) préparés pour le silicium Si. Les modifications proposées sont présentés dans le Tableau III.1, et le Tableau III.2, respectivement.

<i>bnp.in</i>			
ndtset	8		
acell	3*	7.96 bohr	
rprim			
	0.0	0.5	0.5
	0.0	0.5	0.5
	0.0	0.5	0.5
ntypat	2		
znucl	5	7	15
npsp	3		
ntypalch	1		
mixalch	0.5	0.5	
xred	0.0	0.0	0.0
	0.25	0.25	0.25
ngkpt	6	6	6
nshiftk	4		
ecut:	30		
ecut+	10		

Tableau III.1 : Le fichier *bnp.in* pour le teste de convergence de E_{cut} .

Ces instructions montrent que le calcul sera effectué 8 fois avec un pas de 10 en allant de $E_{cut} = 30$ jusqu'à la valeur finale obtenu après les neuf étapes (c-à-dire 100).

- ❖ 3^{ème} étape : Exécution du code, par l'instruction `abinis<bnp.files>log`.

Les résultats des calculs seront notés dans un fichier de type out (bnp.out).

Remarque : la valeur $7.96 \text{ bohr} = 4.215 \text{ \AA}$, ($1 \text{ bohr} = 0.529177249 \text{ \AA}$) de la constante de réseau l'alliage $\text{BN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ est déterminée théoriquement par une autre approche [3].

<i>bnp.files</i>
bnp.in
bnp.out
bnp.cut
bnp.cut
5b.pspnc
7n.pspnc
15p.pspnc

Tableau III.2 : Le fichier *bnp.files* pour le test de E_{cut} .

** Le nombre de points k (*nkpt*)

De la même manière que le test de E_{cut} , pour faire le test de *nkpt* on doit préparer le fichier d'entrée (bnp.in) et fichier files (bnp.files). Les modifications nécessaires sont portées dans le Tableau III.3, et le Tableau III.4, respectivement.

<i>bnp.in</i>
ndtset 4
acell 3*7.96
rprim
0.0 0.5 0.5
0.0 0.5 0.5
0.0 0.5 0.5
znucl 5 7 15
npsp 3
ntypalch 1
mixalch 0.5 0.5
xred 0.0 0.0 0.0
0.25 0.25 0.25
ecut 90
ngkpt1 2 2 2
ngkpt2 4 4 4
ngkpt3 6 6 6
ngkpt4 8 8 8

Tableau III.3 : Le fichier bnp.in pour le test de *nkpt*.

<i>bnp.files</i>
bnpkpt.in
bnpkpt.out
bnpkpti
bnpkpto
bnpkpt
5b.pspnc
7n.pspnc
15p.pspnc

Tableau III.4 : Le fichier *bnp.files* pour le test de *nkpt*.

Après avoir exécuté le code, par l'instruction abinis <bnp.files >log. Les résultats de calcul seront notés dans un fichier de type out (bnp.out).

III. 4. 3. Optimisation du paramètre de maille *a*

Après avoir déterminé l'énergie de coupure E_{cut} , ainsi que le nombre de points spéciaux *nkpt* qui donnent la meilleure convergence possible de l'énergie totale, nous pouvons maintenant passer à la détermination du paramètre de maille *a*. On a besoin de 4 fichiers : fichier d'entrée bnp.in, fichier de bnp.files, les fichiers du pseudopotentiel des atomes (5b.pspnc, 7n.pspnc, 15p.pspnc) le fichier exécutable (abinis). Les modifications nécessaires sont portées dans le Tableau III.5, et le Tableau III.6, respectivement.

bnp.in			
ndtset	12		
acell:	3*7.2	acell + 0.1	0.1 0.1
rprim			
	0.0	0.5	0.5
	0.0	0.5	0.5
	0.0	0.5	0.5
xred	0.0	0.0	0.0
	0.25	0.25	0.25
znucl	5	7	15
npsp	3		
ntypat	1		
ntypalch	1		
mixalch	0.5	0.5	
ecut	90		
ngkpt	6	6	6

Tableau III.5 : Le fichier bnp.in de $\text{BN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ pour l'optimisation de *a*.

<i>bnp.files</i>	
bnpa.in	
bnpa.out	
bnpai	
bnpao	
bnpa	
5b.pspnc	
7n.pspnc	
15p.pspnc	

Tableau III.6 : Le fichier *bnp.files* pour l'optimisation de *a*.

Après avoir exécuté le code, par l'instruction `abinis < bnp.files > log`. Les résultats de calcul seront notés dans un fichier de type out (*bnp.out*).

III. 4. 4. Propriétés électroniques

a)- Structure de bande

Après avoir déterminé le paramètre de maille d'équilibre, on peut maintenant passer à l'étude de la structure de bande. Les modifications nécessaires sont portées dans le Tableau III.7, et le Tableau III.8, respectivement.

<i>bnp.in</i>			
	0.0	0.5	0.5
	0.0	0.5	0.5
	0.0	0.5	0.5
ndtset	2		
ndivk2	10	12	17
nband2	8		
kptbounds2	0.5	0.0	0.0 # L point
	0.0	0.0	0.0 # Gamma
point			
	0.0	0.5	0.5 # X point
	1.0	1.0	1.0 # Gamma
point			
acell	3*8.10		
xred	0.0	0.0	0.0
	0.25	0.25	0.25
znucl	5	7	15
npsp	3		
ntypalch	1		
mixalch	0.5	0.5	
ecut	90		
ngkpt	6	6	6

Tableau III.7 : Le fichier *bnp.in* pour l'étude de la structure de bande.

<i>bnp.files</i>
bnpele.in
bnpele.out
bnpelei
bnpeleo
bnpele
5b.pspnc
7n.pspnc
15p.pspnc

Tableau III.8 : Le fichier *bnp.files* pour l'étude de la structure de bande.

Après avoir exécuté le code, par l'instruction abinis < bnp.files > log. Les résultats de calcul seront notés dans un fichier de type out (bnp.out).

b)- Densité de charge

Pour l'étude de la densité de charge, on procède de la manière suivante :

- ❖ On fait ouvrir l'exécutable (cut3d).
- ❖ On va écrire le nom du fichier : t35o_DS1_DEN puis on appui sur la touche entrée ;
- ❖ On va choisir **1** ensuite on appui sur la touche entrée, après on va choisir **2** et on appui sur la touche entrée, puis on va choisir **2** pour la 2^{ème} fois et on appui sur la touche entrée ;
- ❖ Ensuite on va choisir les cordonnées -1 -1 -1 et on appui sur la touche entrée, après on va choisir les cordonnées 1 1 1 et on appui sur la touche entrée, après on va choisir 50 par exemple et on appui sur la touche entrée, puis on va écrire le nom de fichier : t35Dens et on appui sur la touche entrée ;
- ❖ Ensuite on va choisir 0.
- ❖ Les résultats de calcul seront trouvés dans un fichier de type out (t35Dens.out).[2]

III. 5. Références III

- [1] <http://perso.neel.cnrs.fr/xavier.blase/OLDER/CalculsAbInitio.pdf> (visité 02/03/2019).
- [2] C. Maouche, Calcul numérique des propriétés structurales et électroniques du BBi, Mémoire de Master, Université de Bordj Bou Arreridj, (2014).
- [3] R. Mohammad, S. Katircioglu, The structural and electronic properties of BN and BP compounds and $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ alloys, Journal of Alloys and Compounds 478 (2009) 531-537.

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction

Dans ce 4^{ème} chapitre, on va essayer d'effectuer les calculs du premier principe dites : Ab-initio, basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), combinée avec la méthode du pseudopotentiel afin d'étudier les propriétés structurales en particulier la constante de réseau, le module de rigidité et sa dérivée, ainsi que les propriétés électroniques telles que la structure de bandes d'énergie et la distribution de la densité de charge de valence des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ en leur phase la plus stable dite zincblende (B3).

IV.2. Méthode de calcul

Les résultats des calculs *ab initio* présentés dans ce mémoire sont effectués en utilisant la méthode du pseudopotentiel et des ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité, implémentée dans le code ABINIT [1]. Les avantages majeurs de cette approche sont: le bon contrôle de la convergence en respectant tous les paramètres computationnels employés, la bonne facilité de calculer les forces et les contraintes, et la capacité d'économiser le temps de calculs en négligeant les électrons du cœur [2].

La forme proposée par Trouiller Martins [3] est utilisée pour le pseudopotentiel. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) [4]. Les intégrations dans le réseau réciproque ont été faites en utilisant la méthode de génération des points \mathbf{k} de Monkhorst et Pack [5].

La figure IV-1 montre les variations des énergies totales (E) en fonction de l'énergie critique (E_{cut}) des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$. A travers ces figures, on constate que la valeur de 90 Ha (1Ha = 27.211396 eV) est largement suffisante pour obtenir des bonnes convergences de l'énergie totale pour tous les alliages considérés.

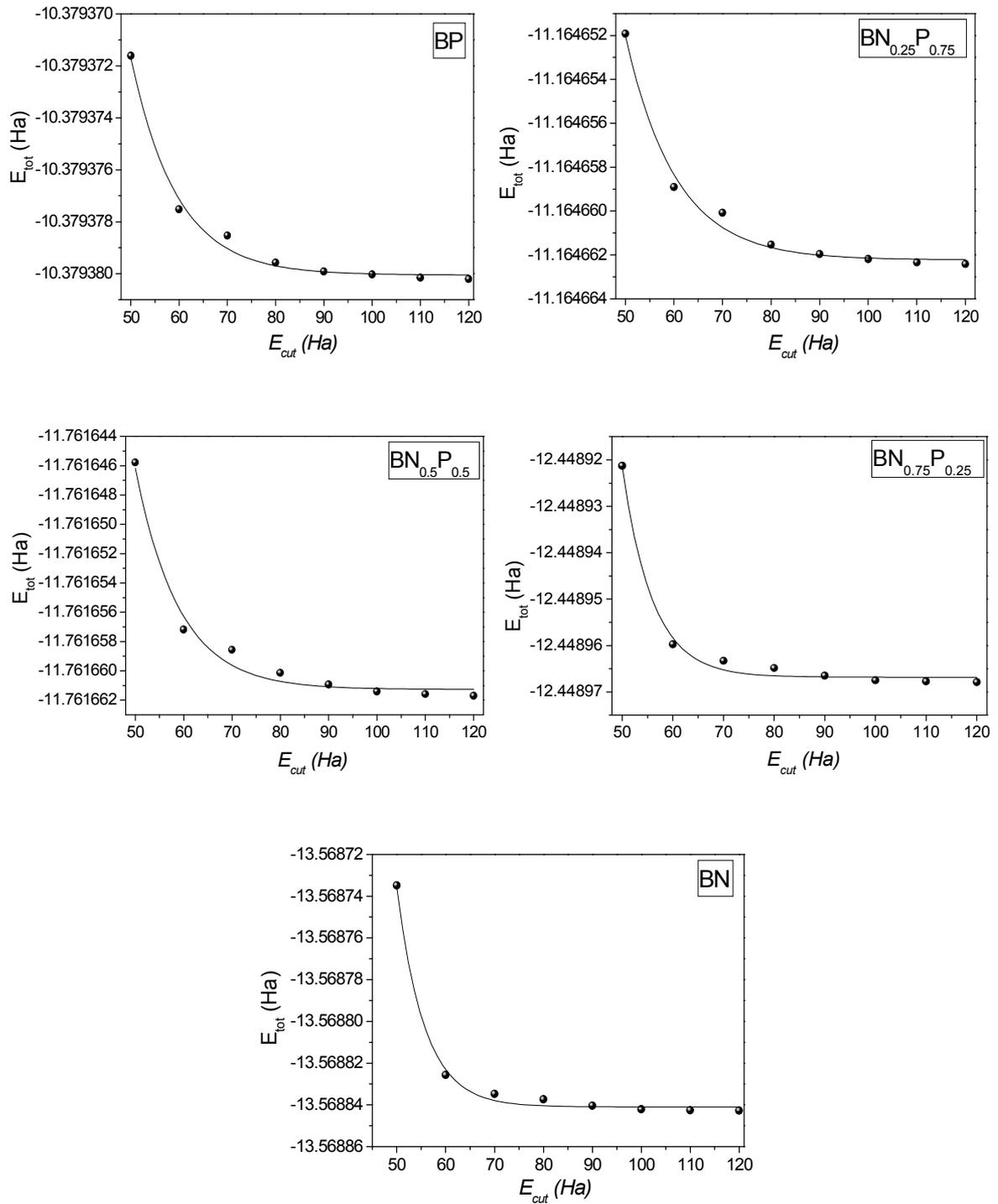


Figure IV-1: Variations des énergies totales en fonction de E_{cut} des alliages BN_xP_{1-x} .

Le deuxième test se fait sur le nombre de points k présent en compte dans l'intégration à travers la zone de Brillouin. La figure IV-2 montre les variations des énergies totales (E) en fonction du nombre de points ($nkpt$) des alliages BN_xP_{1-x} . A travers ces figures, on constate que la valeur de 28 points ($6 \times 6 \times 6$) est largement suffisante pour obtenir des bonnes convergences de l'énergie totale pour tous les alliages considérés.

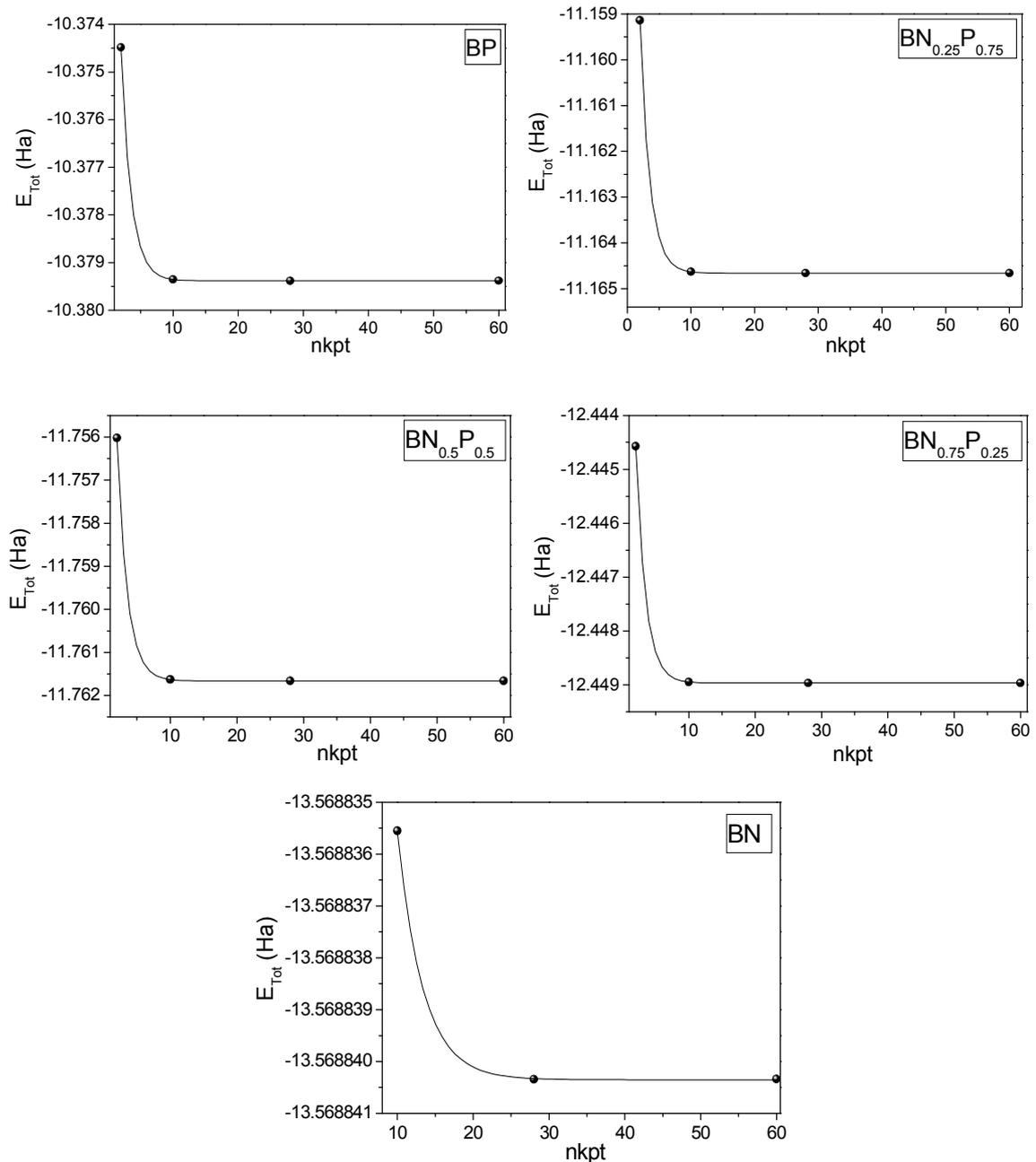


Figure IV-2: Variations des énergies totales en fonction de $nkpt$ des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$.

IV.3- Résultats obtenus

IV.3.1- Propriétés structurales

IV.3.1.1- Propriétés structurales à l'équilibre

L'étude des propriétés structurales est un point de départ à cause de leurs importances dans la compréhension d'autres propriétés électroniques,...etc. Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre, en particulier : le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' , on a effectué un calcul de l'énergie totale E_{tot} pour

différentes valeurs du volume de la maille. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'états de Murnaghan [6]

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

Où, V_0 est le volume d'équilibre, et $E(V_0)$ c'est l'énergie totale de l'état d'équilibre.

Les variations de E_{tot} en fonction du volume de la maille des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ sont représentées sur la figure IV-3.

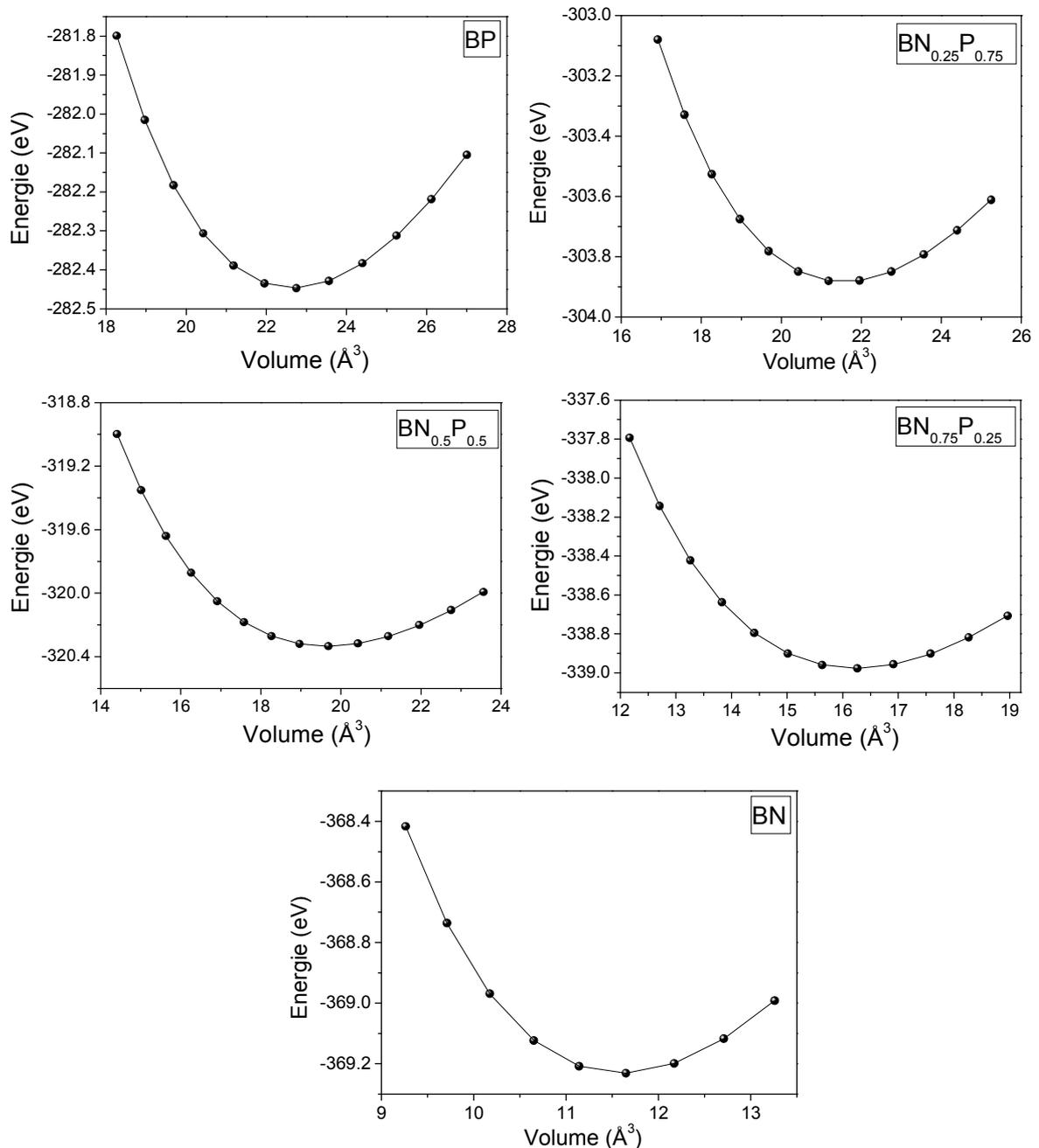


Figure IV-3: Variations de E_{totale} en fonction du volume des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$.

Les résultats obtenus des différents paramètres (a_0 , B_0 et B_0') sont reportés dans le tableau IV.1. Les propriétés structurales (a_0 , B_0 et B_0') qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés sont été calculées et comparées aux résultats théoriques de Mohammad et Katircioglu [7], ainsi qu'aux valeurs mesurés expérimentalement [8-12]. De point de vue théorique, les dernières décennies ont enregistré un nombre élevé de travaux basés sur des calculs du premier principe et la méthode du pseudopotentiel. A partir du tableau IV. 1, on remarque que nos résultats de la constante de réseau des composés binaires BP et BN sont en bon accord avec les résultats théoriques [7], ainsi qu'aux valeurs mesurées expérimentalement [8, 9]. Les déviations de nos valeurs théoriques de la constante de réseau par apport aux valeurs expérimentales sont 1.12% pour le composé BP et 0.6% pour le composé BN, respectivement. Aussi, nos calculs confirment la règle générale que l'approximation de la densité locale (LDA) sous-estime les valeurs du paramètre de maille, et surestime ceux du module de rigidité.

$\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$		La constante de réseau a_0 (Å)	Module de rigidité B_0 (GPa)	Dérivé du module de rigidité B_0'
$x = 0$ (BP)	Présent calcul	4.4925	172.28	3.643
	Autres calculs	4.544 ^[7]	162 ^[7]	4.03 ^[7]
	Expériences	4.543 ± 0.01 ^[8]	152 ± 5 ^[8]	4.3 ± 0.5 ^[8]
$x = 0.25$ ($\text{BN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$)	Présent calcul	4.4176	175.22	3.629
	Autres calculs	4.403 ^[7]	180 ^[7]	3.90 ^[7]
$x = 0.5$ ($\text{BN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$)	Présent calcul	4.2847	186.38	3.573
	Autres calculs	4.215 ^[7]	210 ^[7]	3.8 ^[7]
$x = 0.75$ ($\text{BN}_{0.75}\text{P}_{0.25}$)	Présent calcul	4.0195	237.59	3.523
	Autres calculs	3.960 ^[7]	246 ^[7]	3.91 ^[7]
$x = 1$ (BN)	Présent calcul	3.5934	393.66	3.458
	Autres calculs	3.624 ^[7]	376 ^[7]	3.70 ^[7]
	Expériences	3.615 ^[9]	369 ± 14 ^[10] 400 ^[11]	3.48 ± 0.41 ^[12]

Tableau IV.1: Constante de réseau (Å), module de rigidité (GPa) et sa dérivée des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ en comparaison avec les résultats théoriques [7] et expérimentaux [8-12].

Il est à souligner qu'à part le travail théorique de Mohammad et Katircioglu [7], peu d'informations sont disponibles concernant tous les propriétés physiques de ces alliages.

A partir du tableau IV. 1, on remarque aussi que nos résultats de différents paramètres (a_0 , B_0 et B_0') des alliages $\text{BN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$, $\text{BN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, et $\text{BN}_{0.75}\text{NP}_{0.25}$ sont en général en accord avec les résultats théoriques de Mohammad et Katircioglu [7]. Les déviations de nos valeurs de la constante de réseau par rapport aux valeurs théoriques de la Réf. [7] sont 0.33% pour $\text{BN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$, 1.65% pour $\text{BN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, et 1.50% pour $\text{BN}_{0.75}\text{NP}_{0.25}$, respectivement.

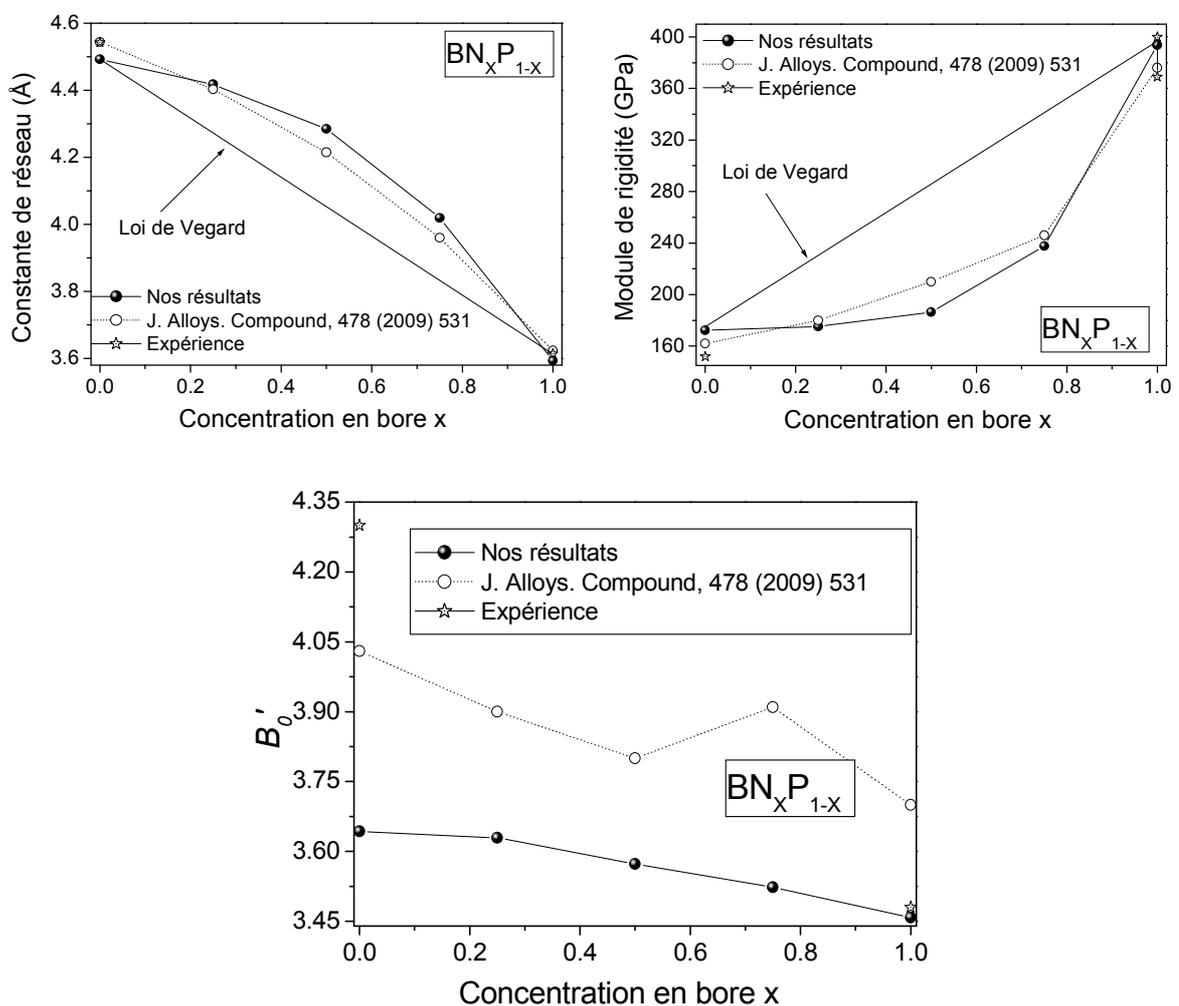


Figure IV-4: Variations des propriétés structurales (a_0 , B_0 et B_0') en fonction de la concentration du bore x dans les alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$.

D'après les différentes courbes de la figure IV-4, on constate que le paramètre de réseau a_0 , ainsi que la dérivée B_0' diminuent d'une façon monotone en fonction de l'augmentation de x , tandis que le module de compressibilité B_0 augmente.

La caractéristique fondamentale d'un matériau dans *l'état cristallin* est d'être formée d'un arrangement périodique d'atomes ou de molécules. Comme on a déjà vu il ya 4 molécules par maille dans une structure cubique zincblende, les densités moléculaire d_M et cristalline g sont respectivement données par [13]

$$d_M = 4/V \quad (IV-2)$$

$$g = M \cdot d_M / N = 4M/N \cdot V \quad (IV-3)$$

Où, V c'est le volume de la maille, M c'est la masse moléculaire, et N c'est le nombre d'Avogadro ($N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Les variations de la densité cristalline g en fonction de la concentration du bore x des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ sont présentées sur la figure IV-5, en comparaison avec les résultats expérimentaux (symbole étoile) reportés par Adachi [13].

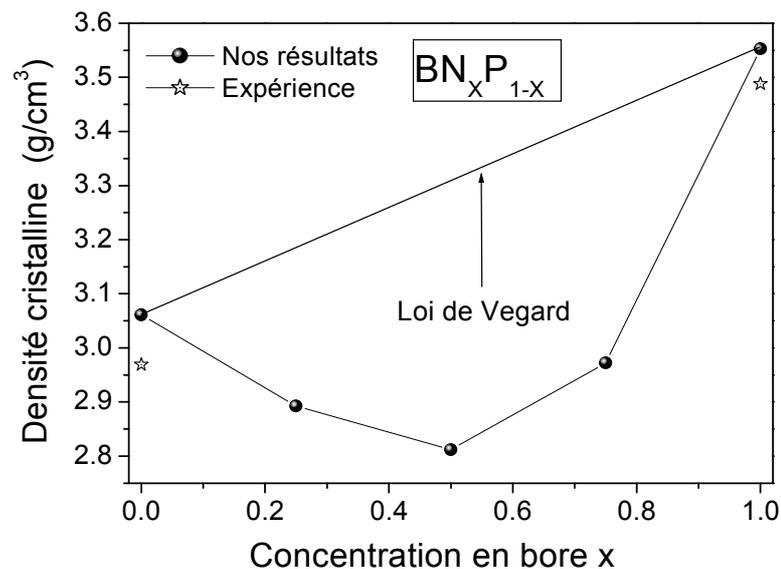


Figure IV-5: Variations de la densité cristalline en fonction de la concentration du bore x dans les alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$.

D'après la courbe de la figure IV-5, on constate que la densité cristalline varie d'une façon non-monotone en fonction de l'augmentation de la concentration du bore x , où elle commence par une diminution jusqu'à la valeur $x = 0.5$, ensuite elle augmente avec l'augmentation de la concentration de bore jusqu'à la valeur $x = 1$.

IV.3.1.2- Effet de la compression sur la densité cristalline

Les variations de la densité cristalline en fonction de la pression hydrostatique des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ sont présentées sur la figure IV-6, avec d'autres résultats théorique de la littérature [14, 15]. D'après les courbes de la figure IV. 6, on constate que la densité cristalline varie d'une façon monotone en fonction de l'augmentation de la pression.

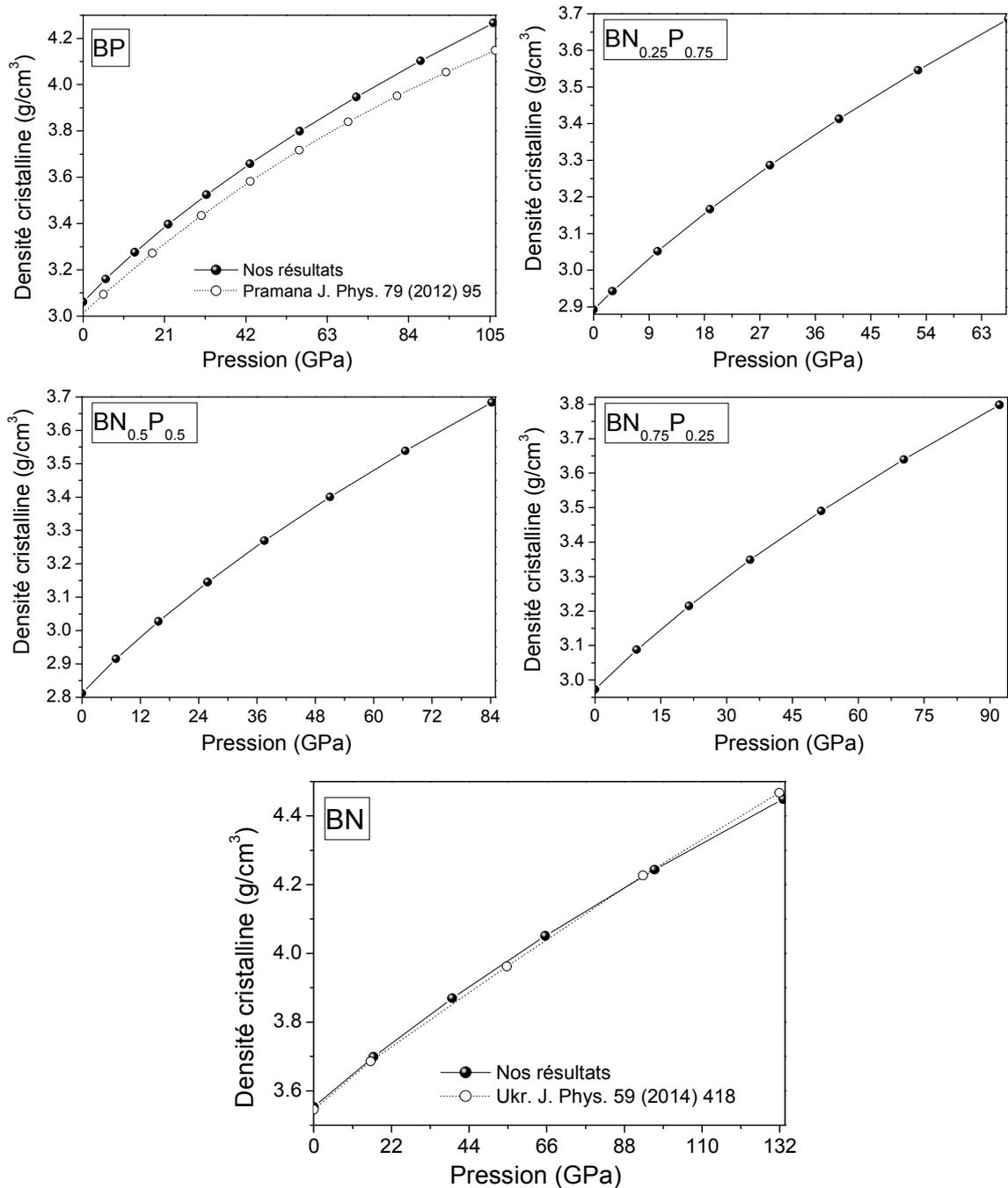


Figure IV-6: Variations de la densité cristalline en fonction de la pression hydrostatique dans les alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$.

D'une manière générale, la densité cristalline en fonction de la pression présente une variation quadratique sous la forme suivante :

$$g(p) = g(0) + a p + b p^2 \quad (\text{IV-4})$$

Pour les alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$, les différentes courbes la densité cristalline peuvent être interpolées par les équations suivantes :

$$g = 3.074 + 1.51 \times 10^{-2} p - 3.73 \times 10^{-5} p^2 \quad (x = 0) \quad (\text{IV-5a})$$

$$g = 2.897 + 1.50 \times 10^{-2} p - 4.93 \times 10^{-5} p^2 \quad (x = 0.25) \quad (\text{IV-5b})$$

$$g = 2.820 + 1.34 \times 10^{-2} p - 3.84 \times 10^{-5} p^2 \quad (x = 0.5) \quad (\text{IV-5c})$$

$$g = 2.978 + 1.14 \times 10^{-2} p - 2.77 \times 10^{-5} p^2 \quad (x = 0.75) \quad (\text{IV-5d})$$

$$g = 3.557 + 0.84 \times 10^{-2} p - 1.28 \times 10^{-5} p^2 \quad (x = 1) \quad (\text{IV-5e})$$

A une pression nulle, nos valeurs de la densité cristalline sont 3.061 g/cm^3 pour le semiconducteur BP et 3.553 g/cm^3 pour le composé BN, respectivement. Elles sont, respectivement, en bon accord avec les résultats expérimentaux 2.9693 g/cm^3 et 3.488 g/cm^3 reportés par Adachi [13]. Les déviations de nos valeurs théoriques de la densité cristalline par rapport aux valeurs expérimentales sont 3.1% pour BP et 2% pour BN, respectivement. On note un manque de données de ce paramètre relatif aux autres alliages ternaires.

IV.3.2- Propriétés électroniques

IV.3.2.1- Structure de bandes d'énergie

Dans ce paragraphe, on va proposer d'étudier la structure de bandes de ces alliages. Les structures de bandes sont calculées selon les principales lignes de haute symétrie incluant les points L, Γ et X pour 40 points dans la première zone de Brillouin (Figure IV-7).

Les calculs ont été effectués avec les paramètres de maille d'équilibre. Les résultats obtenus permettent de calculer les valeurs des gaps direct et indirect, qui sont très importants pour l'étude des transitions optiques et les photoémissions qui s'en suivent [16].

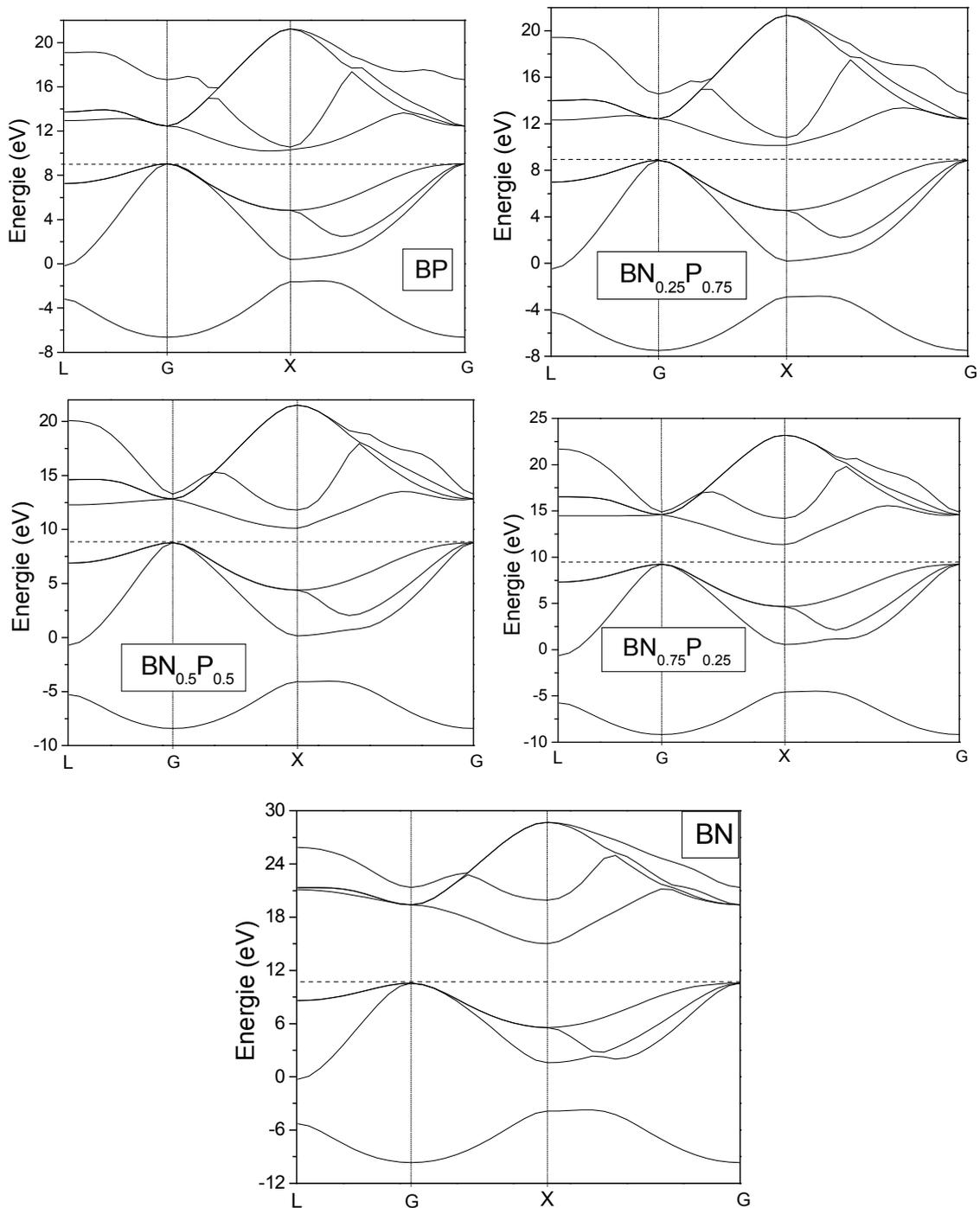


Figure IV-7: Structures de bandes des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ en fonction des directions hautes symétries dans la première zone de Brillouin.

D'après ces figures, on constate que le minimum de la bande de conduction du composé BN apparaît exactement au point X, ce qui indique un gap indirect ($\Gamma_v \rightarrow X_c$) avec une valeur de gap $E_g = 4.46$ eV, alors que pour l'alliage $\text{BN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$, le minimum de la bande de

conduction apparaît au voisinage du point X sur la ligne Δ , ce qui indique un gap indirect ($\Gamma_V \rightarrow \Delta_{\min}$) avec une valeur de 1.66 eV. Pour simplifier la comparaison, toutes les valeurs calculées dans ce travail, ainsi que d'autres résultats de la littérature [7, 17-20] sont regroupés dans le tableau (IV.2).

$\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$		$\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$	$\Gamma_V \rightarrow X_C$	$\Gamma_V \rightarrow L_C$	$\Gamma_V \rightarrow \Delta_{\min}$	Eg
$x = 0$ (BP)	Présent calcul	3.41	1.26	3.89	1.15	1.15
	Autres calculs	3.55 ^[7]	5.99 ^[7]	4.87 ^[7]	1.87 ^[7]	1.87 ^[7]
	Expériences	5.0 ^[17]	6.9 ^[17]	8.0 ^[17]	2.1 \pm 0.2 ^[18]	2.1 \pm 0.2 ^[18]
$x = 0.25$ ($\text{BN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$)	Présent calcul	3.54	1.68	3.85	1.66	1.66
	Autres calculs	-	-	-	-	1.81 ^[7]
$x = 0.5$ ($\text{BN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$)	Présent calcul	4.02	1.32	3.49	-	1.32
	Autres calculs	-	-	-	-	1.43 ^[7]
$x = 0.75$ ($\text{BN}_{0.75}\text{P}_{0.25}$)	Présent calcul	5.36	2.12	5.23	-	2.12
	Autres calculs	-	-	-	-	2.61 ^[7]
$x = 1$ (BN)	Présent calcul	8.84	4.46	10.54	-	4.46
	Autres calculs	9.11 ^[7]	5.44 ^[7]	10.26 ^[7]	-	5.44 ^[7]
	Expériences	14.5 ^[19]	13.5 ^[18]	6.2 ^[20]	-	6.2 ^[20]

Tableau IV.2: Valeurs calculées des gaps : $\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$, $\Gamma_V \rightarrow X_C$, $\Gamma_V \rightarrow L_C$ et $\Gamma_V \rightarrow \Delta_{\min}$ (en eV) pour $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ en comparaison avec les autres valeurs de la littérature [7, 17-20].

A partir du tableau IV. 2, on remarque aussi que nos résultats du gap d'énergie Eg des alliages $\text{BN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$, $\text{BN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, et $\text{BN}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ sont différentes (plus faibles) des résultats théoriques de Mohammad et Katircioglu [7]. Les déviations de nos valeurs de Eg par rapport aux valeurs théoriques de la Réf. [7] sont 8.29% pour $\text{BN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$, 7.69% pour $\text{BN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, et 18.8% pour $\text{BN}_{0.75}\text{P}_{0.25}$, respectivement.

Les variations de Eg en fonction de la concentration du bore x des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ sont présentées sur la figure IV-8, en comparaison avec les résultats théoriques reportés par Mohammad et Katircioglu [7] et expérimentaux (symbole étoile) [18, 20].

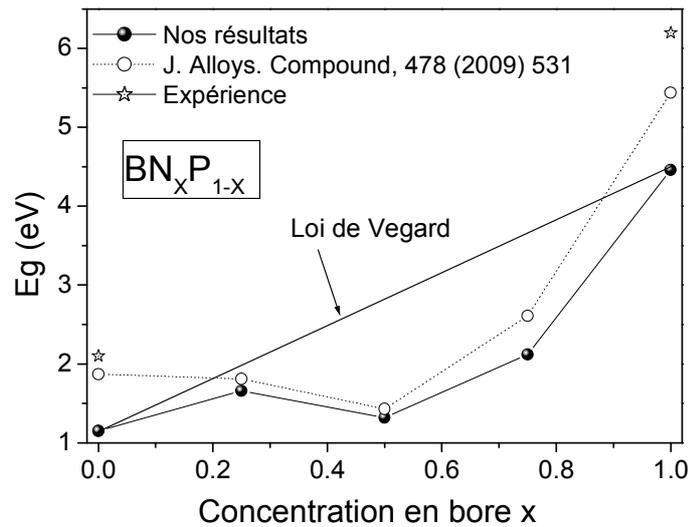


Figure IV- 8: Variations du gap d'énergie E_g en fonction de la concentration du bore x dans les alliages BN_xP_{1-x} .

Tels que tous les autres paramètres, la courbe de la figure IV. 8, montre que le gap d'énergie E_g varie d'une façon non-monotone en fonction de l'augmentation de la concentration du bore x , où il commence par une diminution jusqu'à la valeur $x = 0.5$, ensuite il augmente avec l'augmentation de la concentration de bore x jusqu'à la valeur 1.

IV.3.2.2- Densité de charge

La distribution de la densité de charge de valence dans un matériau cristallin est un aspect très important de la structure électronique, puisqu'elle indique la nature des liaisons cristallines dans ce matériau.

On a étudié la densité de charge de valence des alliages ternaires BN_xP_{1-x} dans leur phase zincblende en traçant le profil de la densité de charge de valence dans la direction selon l'axe $\langle 111 \rangle$ à une pression nulle (Figure IV-9). Les formes globales de la distribution de charge des composés binaires BN et BP, ainsi que des alliages ternaires ont observées sur la figure IV. 9 suggèrent des liaisons ioniques partiellement fortes de B-X ($X = N, P$).

La spécificité du composé phosphure de bore BP réside dans le fait que l'atome de bore B ne possède pas d'états p de cœur. La contribution covalente est plus forte que pour les autres semiconducteurs III-V. Le potentiel très attractif du bore entre en concurrence avec

celui de l'atome du phosphore P pour la charge de valence, ce qui entraîne une faible hétéropolarité et, par conséquent, une très faible ionicité de l'ordre de 0.006 [21].

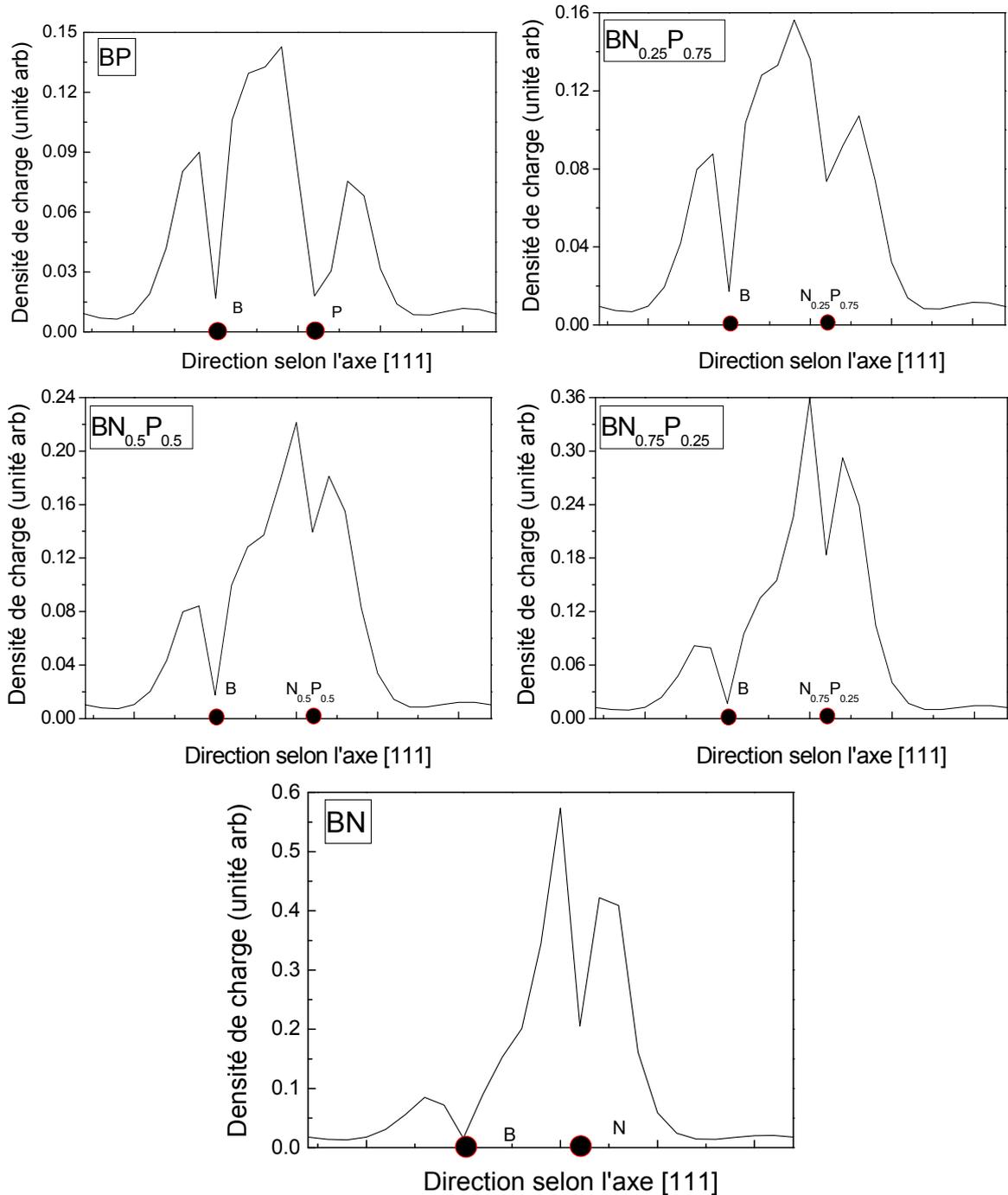


Figure IV-9: Densité de charge en fonction de la distance selon la direction $\langle 111 \rangle$ des alliages $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$.

Le comportement anionique de B est dû au fait que le bore est plus électro-négatif que l'atome du phosphore P. Ces caractéristiques entraînent des valeurs élevées pour le pas du réseau, l'énergie de cohésion et le module de rigidité de ce composé [21].

IV.4. Références IV

- [1] The ABINIT computer code is a common project of the University Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. (URL <http://www.abinit.org>).
- [2]. A. Bedjaoui, Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AlX (X=N, P et As), Mémoire de Magister, Université de Sétif 1 (2011).
- [3] N. Troullier, J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Physical Review B* 43 (1991) 1993-2002.
- [4] J. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B* 45 (1992) 13244-13249.
- [5] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B* 13 (1976) 5189-5192.
- [6] F. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 30 (1944) 244-247.
- [7] R. Mohammad, S. Katircioglu, The structural and electronic properties of BN and BP compounds and $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 478 (2009) 531-537.
- [8] H. Xia, Q. Xia, A.L. Ruoff, BP at megabar pressures and its equation of state to 110 GPa, *Journal of Applied Physics*, 74 (1993) 1660.
- [9] F.P. Bundy, R.H. Wentorf Jr., Direct transformation of hexagonal boron nitride to denser forms, *The Journal of Chemical Physics*, 38 (1963) 1144.
- [10] E. Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloj, M. L. Cohen, Experimental and theoretical equation of state of cubic boron nitride, *Nature*, 337 (1989) 349-352.
- [11] M. Grimsditch, E.S. Zouboulis, A. Polian, Elastic constants of boron nitride, *Journal of Applied Physics*, 76 (1994) 832.
- [12] M.H. Manghnani, *Proceedings of the 5th NIRIM International Symposium on Advanced Material (ISAM 98)*, March 1–5, 1998, Tsukuba, Japan, 1998, p. 73.
- [13] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, 2005.
- [14] 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 Journal of Physics*, 79 (2012) 95-106.

- [15] S. Daoud, N. Bioud, Anisotropy and pressure effect on the elastic and mechanical properties of (B3) BN, *Ukrainian Journal of Physics*, 59 (2014) 418-425.
- [16] C. Maouche, Calcul numérique des propriétés structurales et électroniques du BBi, *Mémoire de Master, Université de Bordj Bou Arreridj*, (2014).
- [17] C. C. Wang, M. Cardona, A. G. Fischer, Preparation, Optical properties, and band structure of boron monophosphide, *RCA Review*. 25 (1964) 159.
- [18] V. G. Aleshin, V. P. Smirnov, B.V. Gantsevich, Band structure of cubic BN, *Soviet Physics Solid State*, 10 (1969) 2282-2284.
- [19] H. R. Philipp, E. A. Taft, Optical Properties of diamond in the vacuum ultraviolet, *Physical Review* 127 (1962) 159.
- [20] A. Agui, S. Shin, M. Fujisawa, Y. Tezuka, T. Ishii, Y. Muramatsu, O. Mishima, K. Era, Resonant soft-x-ray emission study in relation to the band structure of cBN, *Physical Review B* 55 (1997) 2073.
- [21] F. El Haj Hassan, Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre, *Thèse de Doctorat, Université de Metz* (2000).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire a pour but de contribuer à l'étude des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$. L'essentiel des résultats obtenus sont les suivants :

La constante de réseau, la densité cristalline, le module de rigidité et la dérivée du module de rigidité par rapport à la pression de tous ces alliages sont en général en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques de la littérature. Les déviations de nos valeurs de la constante de réseau par rapport aux valeurs expérimentales sont : 1.12% pour BP et 0.6% pour BN, respectivement, tandis que celles des alliages par rapport aux valeurs théoriques [7] sont : 0.33% pour $\text{BN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$, 1.65% pour $\text{BN}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, et 1.50% pour $\text{BN}_{0.75}\text{NP}_{0.25}$, respectivement.

Le paramètre de réseau a_0 , ainsi que la dérivée B_0' diminuent d'une façon monotone en fonction de l'augmentation de la concentration du bore x , tandis que la densité cristalline, ainsi que le module de compressibilité B_0 augmentent.

Pour le composé BP et l'alliage $\text{BN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$, le minimum de la bande de conduction se trouve près du point de X, alors que pour les matériaux étudiés, il se trouve exactement au point de X, rendant ces alliages des semiconducteurs indirects. Nos résultats des gaps d'énergie sont relativement inférieurs des autres résultats de la littératures.

L'analyse des formes globales de la distribution de charge des composés binaires BN et BP, ainsi que des alliages ternaires suggèrent des liaisons ioniques partiellement fortes de B-X ($X = \text{N}, \text{P}$).

Les effets de la concentration de bore x sur la taille du gap d'énergie ainsi que sur la position du minimum de la bande de conduction de tous ces matériaux semiconducteurs sont aussi étudiés. Le gap d'énergie change d'une façon non-monotone en fonction de la concentration du bore x .

Résumé :

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques d'un alliage $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ dans la phase zinc blende. Dans toute l'étude, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT combinée avec la méthode de pseudopotentiel. Les équations de Kohn-Sham ont été résolues d'une manière self consistante en utilisant une base d'ondes planes implantée dans le code ABINIT. Dans le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs calculées par d'autres techniques ab-initio.

Abstract:

In this work, we present a first principle study on the structural and electronic properties of $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ alloy, which crystallize in the zincblende structure. In all the study, we have used ab-initio calculations based on the Density Functional Theory DFT combined with the pseudopotential method. The resolution of the Kohn-Sham equations is performed self-consistently by using a plane wave basis as implemented in the ABINIT code. For the exchange and correlation potential term, we have used Local Density Approximation (LDA) scheme. The obtained values are in good agreement with the previous theoretical Ab-initio calculations.

ملخص:

في هذا العمل قدمنا دراسة عامة حول الخواص البنيوية الإلكترونية للمزيج $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ التي تتبلور على الشكل البلوري ZnS. في هذه الدراسة قمنا باستعمال حساب من المبدأ الأول الذي استخدمنا فيه نظرية DFT مركبة مع طريقة الكمون الكاذب. معادلات كوهن و شام حلت بطريقة التناسق الذاتي باستعمال الأمواج المستوية المدخلة في الشفرة ABINIT. لقد استعملنا في هذه الدراسة التقريب LDA من اجل تمثيل التفاعل التبادلي و التداخلي. حصلنا على نتائج متفقة إلى حد كبير مع النتائج النظرية الأخرى.