



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE: Master

Filière : Physique
Option : Physique des Matériaux

THÈME :

Etudes de premier principe des propriétés structurales, électroniques
et élastiques des composés XP (X=B, Al, Ga)

Préparé par : BEZZI Hanane

Soutenu le : 03/07/2023

Devant le jury :

Président :	Kahoul Abdelhalim	Pr	Université de BBA
Rapporteur :	Daoudi Salim	Pr	Université de BBA
Examineur:	Lebga Noudjoud	MCA	Université de BBA

Année Universitaire 2022-2023

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, Je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère :

Mon cher père

Je n'oublierai sa gentillesse, ses sacrifices et ces encouragements, il était toujours un guide dans toutes mes actions et un refuge. Qu'il trouve dans ce travail l'expression de mon grand amour envers lui et de ma grande reconnaissance !

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse, Ma lumière du jour et l'étoile de mes nuits, mon symbole de patience, d'amour et de tendresse, Mon adorable mère

*Je fais également un clin d'œil aux autres personnes de ma vie : mes frères, Billal et Badreldine
Et mes sœurs : Feryal, Salsabil et Souad.*

*Je n'oublie pas de penser à ma fidèle amie
Aychouche que je considère comme ma sœur, avec laquelle
j'ai partagée beaucoup de moments de plaisir*

Que dieu les garde tous

Bezzi Hanane

Remerciements

Je tiens avant tout à adresser notre reconnaissance à notre Dieu tout puissant de nous avoir permis d'en arriver là, car sans lui rien n'est possible.

En effet, le présent mémoire de Master n'aurait pu avoir le jour sans la contribution de nombreuses personnes, dont je me fais aujourd'hui un plaisir et un devoir de les remercier.

*Je suis reconnaissant à mon encadreur **Daoudi salim** qui m'a aidée à progresser dans ce travail grâce à ses conseils, directifs, son esprit critique et son soutien tout long de la réflexion de cette recherche. Et qui a bien voulu assurer le suivi de mon étude à travers son encouragement et ses précieux conseils qui m'ont été très utiles dans l'élaboration de cette recherche.*

je remercie vivement les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail

Je tiens à remercier vivement tous mes enseignants qui nous ont aidés à l'accumulation des connaissances nécessaires durant le cursus universitaire.

Mes vifs remerciements s'adressent à toute ma famille.

*Tous ceux qui ont participé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail
Je trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et remerciements.*

MERCI

Bezzi Hanane

Liste des figures

Figure I.1 :	La maille primitive cfc et les vecteurs de réseau (à gauche), la maille de wigner-seitz pour de cfc (à droite)	6
Figure I.2 :	La structure cristalline de GaP dessiné à l'aide de logiciel DS Biovia materials studio	7
Figure I.3 :	La structure des bandes de BP	9
Figure I.4 :	Compression uniforme	13
Figure II.1:	Le pseudopotentiel et le potentiel ionique réel	27
Figure II.2:	Pseudofonction d'onde et la fonction d'onde rée	28
Figure III.1:	Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour le BP	34
Figure III.2:	Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour l'AIP	35
Figure III.3:	Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour le GaP	35

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Classification des éléments de la colonne III, IV, et V dans le tableau périodique	3
Tableau I.2 :	Propriété des principaux composés binaires III-V à 300 K	4
Tableau I.3 :	Le nombre des constants élastiques indépendant pour la structure cubique	11
Tableau III.1 :	Les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du AlP, BP, et GaP	32
Tableau III.2 :	Les propriétés structurales des composés BP, AlP et GaP ; paramètre de la maille a , le module de compressibilité B_0 .	33
Tableau III.3 :	Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour BP, AlP, GaP.	37
Tableau III.4 :	Les modules d'élasticité C_{ij} en (GPa) pour les composés BP, AlP, et GaP dans la structure zinc blende.	38
Tableau III.5 :	Le factor d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson (ν) pour BP, AlP et GaP	39

Table des matières

Dédicace	i
Remerciment	ii
Table des matiere	iii
Liste des tableaux	vi
Liste des figures	vii
Introduction	1
Chapitre I : Généralités sur quelques propriétés physiques des semi-conducteurs III-V ...	3
I.1. Introduction:	3
I.2. Semi-conducteur III-V :	3
I.2.1 Définition :.....	3
I.2.2 Les composés binaires, ternaires et quaternaires des S-C III-V :.....	3
I.2.2.1. Les composés binaires :.....	4
I.2.2.2. Les composés ternaires et quaternaires :	4
I.3. Propriétés des semi-conducteurs III-V :.....	5
I.3.1. La structure cristallines :.....	5
I.3.1.1. Le réseaux réciproque :.....	7
I.3.1.2. La première zone de Brillouin :.....	7
I.3.2. Propriétés électroniques :	8
I.3.2.1. Structure de bande d'énergie électronique :	8
I.4. Les propriétés élastiques :	9
I.4.1. Le tenseur de déformation :	10
I.4.2. Le tenseur des contraintes :.....	10
I.4.2. Relation entre le tenseur contrainte et tenseur de déformation :	10
I.4.3. Module de Yong :	12
I.4.4. Coefficient de poisson :	12

I.4.5. Le module de compressibilité :.....	12
I.4.6. Modules d'élasticité pour des solides polycristallins :.....	13
I.4.7. Les conditions de stabilité mécanique et les facteur anisotropies:	14
I.5. Conclusion :.....	15
Chapitre II : Notion fondamentales sur la DFT	
II.1. Introduction :.....	16
II.2. Problème à N-corps :	16
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique) :	17
II.2.2. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock :.....	18
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	21
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :.....	21
II.3.2. Les équations de Kohn et Sham :	22
II.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :	23
II.3.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :	24
II.3.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :	24
II.4. Méthodes de calcul pour le système cristallin :	25
II.4.1. Méthodes des ondes planes et L'énergie de coupure:.....	25
II.4.2. Les pseudopotentiels :	26
II.4.2.1. Pseudopotentiels de Vanderbilt Ultra-soft (USP) :	28
II.4.3. Le grille de points k :.....	29
II.4.4. Codes de structure électronique de premiers principes :.....	29
II.5. Conclusion :	31
Chapitre III: Résultats et discussions	32
III.1. Introduction:	32
III.2. Détails du calculs :	32
III.2.1. Les données d'entrées :	32
III.2.2. L'énergie de coupure E_{cut} et NK-point :	33

III.3. Propriétés structurales:	33
III.4. Propriétés Electroniques :.....	34
III.5. Les propriétés élastiques :.....	37
III.5.1. Les constants élastiques :.....	37
III.5.2.Stabilité mécanique :.....	38
III.5.3. Les modulesd'élasticité :.....	39
III.5.4.Ductilité / Fragilité:.....	39
III.6. Conclusion :.....	40
Conclusion générale	41
Références	

Introduction générale

Introduction

Les semi-conducteurs sont aujourd'hui le domaine de recherche le plus actif et le plus passionnant. En effet, les semi-conducteurs sont les matériaux les plus intéressants découverts par l'homme. Ils sont au cœur du monde moderne, en raison de leurs caractéristiques et propriétés qui les ont rendus très utiles dans l'industrie technologique. Il est difficile de trouver un circuit intégré ou un appareil moderne qui ne soit pas basé sur des semi-conducteurs. Cette révolution commence en 1947, lorsque le transistor à jonction bipolaire a été inventé pour la première fois, ce qui a ouvert de nouvelles portes à l'industrie électronique et contribue à améliorer la capacité d'appareils tels que les ordinateurs et les téléphones portables. L'une des composées semi-conducteurs sont les semi-conducteurs III-V qu'on est intéressé d'étudier dans ce travail [1].

Les semi-conducteurs III-V ont attiré une attention considérable dans le domaine des sciences et de l'ingénierie des matériaux en raison de leurs propriétés électriques et mécaniques uniques. Ces semi-conducteurs, qui sont composés d'éléments des troisièmes et cinquièmes groupes du tableau périodique, ont été largement étudiés pour leur potentiel d'applications dans divers dispositifs électroniques et optoélectroniques.

L'étude des semi-conducteurs III-V a des implications pratiques significatives pour le développement de nouveaux matériaux pour une large gamme d'applications, notamment les transistors à haute performance, les dispositifs optoélectroniques et les cellules solaires. Par conséquent, Cette mémoire vise à étudier les propriétés fondamentales des composés XP (X= B, Al, Ga), notamment leur structure cristalline, leur structure de bande électronique et leurs propriétés optique [2].

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique des propriétésdes semi-conducteurs III-V est représentée.

Dans le deuxième chapitre, on va explorer la partie théorique de ce travail : le DFT, Premièrement présenter par Hoedberg et Kohn [3]. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur le principe fondamental que l'énergie totale d'un système peut être exprimée en termes de la densité électronique. En d'autres termes, la densité électronique est une quantité fondamentale qui permet de décrire l'énergie et la structure électronique d'un système.

La DFT est largement utilisée pour modéliser et prédire les propriétés électroniques de divers systèmes tels que les molécules, les solides et les surfaces. Elle est également utilisée pour optimiser la conception de nouveaux matériaux dans des domaines tels que la catalyse, la photovoltaïque, l'électronique et bien d'autres [4].

Dans le dernier chapitre, nous donnerons les résultats de calcul obtenus pour les différentes composées sélectionnées avec une discussion et une comparaison avec des résultats expérimentaux.

En fin une conclusion générale achève ce travail.

Chapitre I

Propriétés physiques

des semi-conducteurs III-V

I.1. Introduction

Les semi-conducteurs III-V ont des propriétés électroniques uniques qui les rendent utiles dans de nombreuses applications, notamment dans les dispositifs électroniques tels que les transistors, les diodes et les cellules solaires. Les semi-conducteurs III-V présentent des performances élevées en termes de conductivité électrique et d'efficacité lumineuse, ce qui en fait des choix populaires pour les applications dans l'industrie des semi-conducteurs.

Pour bien étudier ces derniers, il faut d'abord explorer leurs différentes propriétés. Nous citerons dans ce chapitre les caractéristiques et les avantages des semi-conducteurs III-V.

I.2. Semi-conducteur III-V

I.2.1 Définition

Les semi-conducteurs III-V sont des matériaux cristallins qui sont composés de mélanges d'éléments du groupe III (par exemple, l'aluminium, le gallium, l'indium) et du groupe V (par exemple, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine) dans le tableau périodique des éléments.

On peut obtenir un semi-conducteur III-V si la somme des électrons des deux espèces est égale à 8 électrons. [2] Si on prend par exemple le phosphore P de 5 électrons de valence et le Bore B de 3 électrons de valence, la somme des électrons des deux espèces est égale : 8, donc le BP est un semi-conducteur. Les éléments qui satisfont cette condition sont donnés dans le tableau I.1

Tableau I.1 : classification des éléments de la colonne III, IV, et V dans le tableau périodique.

III	IV	V
$10.81 {}^5B$	$12.01 {}^6C$	$14.01 {}^7N$
$26.98 {}^{13}Al$	$28.09 {}^{14}Si$	$30.97 {}^{15}P$
$69.74 {}^{31}Ga$	$72.59 {}^{32}Ge$	$74.92 {}^{33}As$
$114.82 {}^{49}In$	$118.69 {}^{50}Sn$	$121.75 {}^{51}Sb$

I.2.2 Les composés binaires, ternaires et quaternaires des S-C III-V

I.2.2.1. Les composés binaires

De tous les composés binaires possibles, certains ont un intérêt potentiel différent des autres. L'étude de leurs propriétés, en particulier de la structure des bandes, indique que les éléments les plus légers produisent des composés ayant une large bande interdite et indirecte, avec une masse effective élevée des électrons.

La faible mobilité des porteurs de charge dans les composés à base de bore, d'aluminium ou d'azote limite leur utilisation dans les applications d'électronique rapide [5]. Cependant, ils peuvent être utiles dans des domaines tels que les capteurs ou les transistors de puissance [6]. D'autre part, les semi-conducteurs à base de gallium et d'indium sont très utilisés en optoélectronique grâce à leur structure de bande directe qui facilite les transitions optiques efficaces. Les composés de la famille III-V, tels que le GaAs, le GaSb, l'InP, l'InAs et l'InSb, présentent une gamme de propriétés remarquables, telles qu'une faible tension de seuil, une haute sensibilité aux faibles niveaux de lumière, une grande résistance aux radiations et une grande efficacité de conversion d'énergie [7]. Le tableau I-2 fournit des informations sur les différents paramètres des matériaux de la famille III-V, aidant ainsi les scientifiques et les ingénieurs à choisir les matériaux les plus adaptés à leurs applications spécifiques. En somme, la sélection du semi-conducteur approprié dépend de la nature et des exigences de l'application pour laquelle il est utilisé.

Tableau I.2 : Propriété des principaux composés binaires III-V à 300 K [8,9]

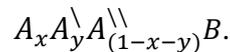
Composé III-V	Eg (ev)	μ cm ² /VS)	a (Å°)
AlSb	1.58	200	6.1355
BP	2		4.5380
GaN	3.36	380	a=3.189,b=5.1 85
GaP	2.026	110	5.4512
GaAs	1.42	8500	5.6533
GaSb	0.72	5000	6.0959
InP	1.35	4600	6.0584

InAS	0.36	33000	6.0584
InSp	0.17	80000	6.4794

I.2.2.2. Les composés ternaires et quaternaires

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore augmenté par la possibilité de créer des alliages à partir de la substitution partielle d'un élément par un autre de la même colonne. Cette technique permet d'obtenir des alliages ternaires et quaternaires, qui se distinguent par des propriétés uniques, telles qu'une bande interdite réglable, une conductivité élevée et une mobilité de charge améliorée. En ajustant les propriétés des matériaux en fonction des besoins spécifiques de l'application, cette méthode offre un potentiel énorme pour la fabrication de dispositifs électroniques avancés, tels que des lasers, des transistors, des détecteurs de lumière et des cellules solaires. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante [2] :

Ternaires : S'il y a substitution de 2 atomes sur l'un des sous réseaux, soit :



Exemple : $Ga_x In_y Al_{(1-x-y)} As.$

Quaternaires 2+2 : S'il y a substitution de 2 atomes sur chacun des deux sous réseaux, soit :



La majorité des solutions solides créées de cette manière sont complètes, avec une approximation de la loi de Vegard qui montre une relation linéaire entre le paramètre de réseau et la composition. On constate également une évolution régulière et progressive des propriétés, telles que la largeur de la bande interdite et les paramètres cristallins, en fonction du taux de substitution.

I.3. Propriétés des semi-conducteurs III-V

I.3.1. La structure cristalline

Les semi-conducteurs III-V tels que l'arséniure de gallium (GaAs), l'aluminium arséniure (AlAs), l'antimoniure d'aluminium (AlSb), et d'autres encore, ont une structure cristallographique similaire à celle de la blende de zinc. Cette structure est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un étant composé d'éléments III et l'autre d'éléments

V. Les deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale principale, l'atome en rouge représente un élément III et l'atome en jaune représente un élément V). Dans la maille élémentaire, on trouve deux atomes : le premier (Ga) se situe à l'origine et l'autre (As) se trouve à $(a/4, a/4, a/4)$, où a représente le paramètre de maille du matériau.

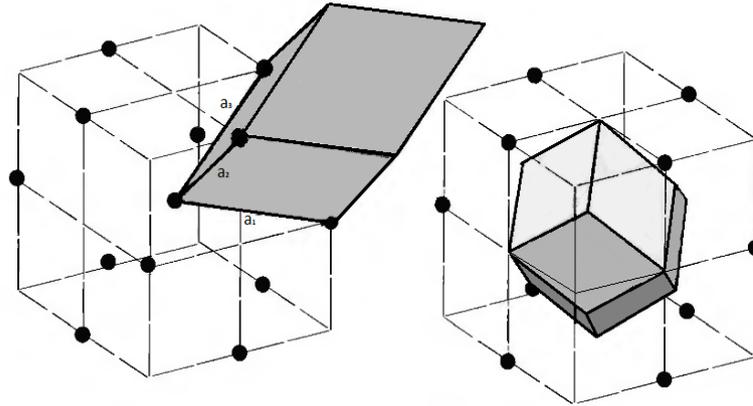


Figure I.1 : la maille primitive cfc et les vecteurs de réseau (à gauche), la maille de wigner-seitz pour de cfc (à droite) [4].

La structure cfc est illustrée à la figure 1.1. La figure montre un choix possible des vecteurs de réseau primitifs et la maille primitive parallélépipédique, la maille de wigner-seitz qui est la première zone de Brillouin est également illustrée.

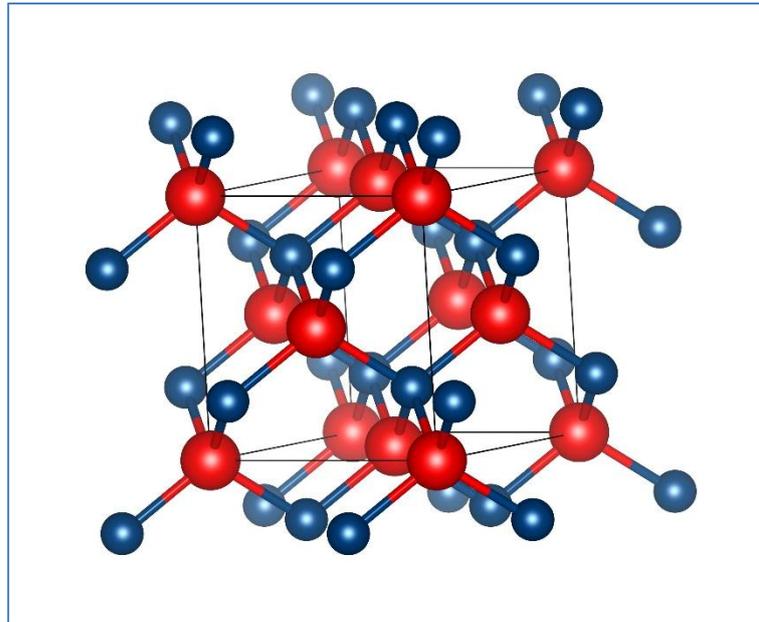


Figure I.2 : la structure cristalline de GaP dessiné à l'aide de logiciel DS Biovia materials studio.

La figure I.2 représente la structure cristalline GaP.

I.3.1.1. Le réseaux réciproque

Le réseau réciproque est une transformée de Fourier du réseau de Bravais réel, et le réseau élémentaire (réseau direct) est une fonction spatiale périodique dans l'espace réel. On peut dire que le réseau réciproque est une représentation du réseau réel dans l'espace K (espace réciproque). Le réseau inversé réciproque est le réseau original direct [10]. Les vecteurs de base de réseau réciproque sont représentés à partir des vecteurs de réseau direct par les formules suivantes :

$$b_1 = \frac{2\pi}{\Omega_{maille}} a_2 \times a_3, \quad b_2 = \frac{2\pi}{\Omega_{maille}} a_3 \times a_1, \quad b_3 = \frac{2\pi}{\Omega_{maille}} a_1 \times a_2 \quad (I.1)$$

Où Ω_{maille} est le volume de la maille.

I.3.1.2. La première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque. Les plans qui sont les bissectrices perpendiculaires des vecteurs de l'origine aux points de réseau réciproques définissent la maille de Wigner Seitz.

Le réseau réciproque du réseau de Bravais correspondant à la structure blende de zinc est un réseau cubique centré. La première zone de Brillouin du réseau réciproque a la forme octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine

noté Γ et les axes de symétrie Δ , λ , et \mathcal{Y} . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie, noté par Bouckaret, Smoluchowski, et Wigner [11], et ils jouent un rôle primordial dans la structure de bande [2].

I.3.2. Propriétés électroniques

Les matériaux de semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les propriétés électroniques des hétérostructures ne dépendent pas des autres électrons. Par exemple, Les orbitales s et p de chaque atome de gallium se combinent avec celles des atomes d'arséniure pour former des liaisons covalentes tétraédriques sp^3 . Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence. À 0 Kelvin, cette bande est occupée par des électrons dans un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales antillaises donnent naissance à quatre bandes supérieures, formant la bande de conduction, qui est inoccupée et est séparée de la bande de valence par une bande interdite de largeur E_g [2].

I.3.2.1. Structure de bande d'énergie électronique

En physique des solides, la théorie des bandes est un modèle qui décrit les valeurs d'énergie que les électrons peuvent avoir à l'intérieur d'un solide. En général, ces électrons ne peuvent avoir que des valeurs d'énergie comprises dans des intervalles spécifiques, qui sont séparés par des bandes interdites. Ce modèle est utilisé pour parler de la structure de bandes . Les bandes d'énergie représentent les différentes énergies possibles qu'un électron peut avoir en fonction de son vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque. Pour simplifier, seules les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont prises en compte. Pour les semi-conducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de conduction, qui sont séparées par une bande interdite ou gap.

Le gap d'énergie est défini comme la différence entre l'énergie maximale de la bande de valence et l'énergie minimale de la bande de conduction.

Un semi-conducteur est dite semi-conducteur de gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction rencontre dans le point Γ de l'espace des k . Par contre, si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence situe à des pointes différentes de l'espace des k , le semi-conducteur est dit un semi-conducteur gap indirect.

La figure I.4, représente la structure des bandes des composées BP, AlP, GaP respectivement.

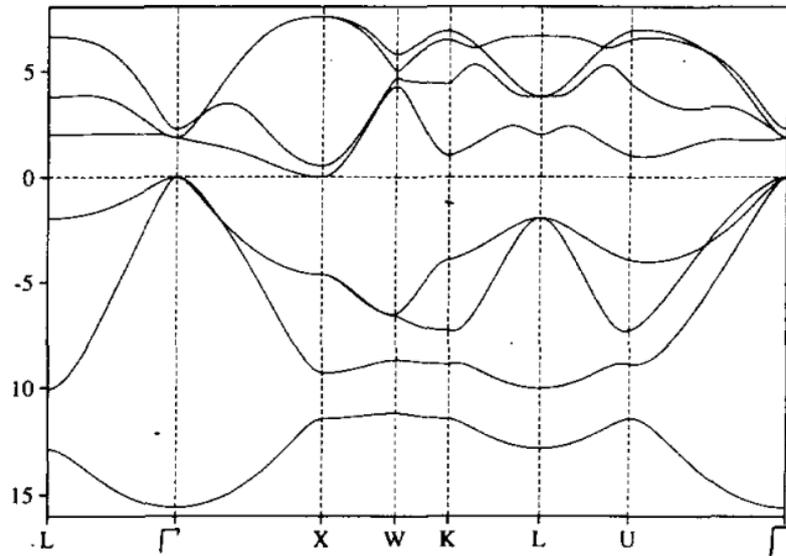


Figure I.3 : la structure des bandes de BP.[12]

Pour calculer la structure de bande électronique, il existe deux approches de base : « ab initio » et les méthodes empiriques. Les méthodes ab initio impliquent le calcul de la structure de bande en utilisant les premiers principes sans utiliser de données mesurées.

L'étude des propriétés électronique, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composées à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celle des isolants, et à la structure de bande indirecte, comme le GaAs, ils ont en générale peu d'intérêt pour l'optoélectronique où une structure de bande direct est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces. Il est important aussi de noter que le BP, AlP, et le GaP ont un gap indirect [2].

III.4. Les propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des matériaux sont importantes pour comprendre leur comportement mécanique en réponse à une contrainte externe. Dans ce contexte, les propriétés élastiques des composés binaires de type XP ($X = B, Al, Ga$) sont d'un grand intérêt. Ces composés ont une structure cristalline de type wurtzite, qui est courante pour les semi-conducteurs à base de nitride. Les propriétés élastiques de ces composés sont influencées par leur structure cristalline, leur composition chimique et leur méthode de synthèse.

Les modules de Young et de cisaillement sont des mesures de la rigidité du matériau. Le module de Young est une mesure de la résistance d'un matériau à l'étirement, tandis que le module de cisaillement mesure la résistance à la torsion. Le module de compressibilité mesure la résistance d'un matériau à la compression. Le coefficient de Poisson et de dureté sont également importants pour comprendre le comportement élastique des matériaux.

Les propriétés élastiques des composés binaires XP sont également influencées par leur température et leur pression. Par conséquent, des études à haute température et à haute pression sont nécessaires pour comprendre pleinement leur comportement mécanique dans des conditions extrêmes.

I.4.1. Le tenseur de déformation

Sous l'influence de forces externes, les corps solides subissent des déformations [19]. Ils modifient leur forme et leur volume. Les déformations d'un objet sont généralement mesurées à partir de sa position initiale, qui correspond à sa position de repos où aucune force n'est exercée sur l'objet. Les éléments du tenseur de déformation ε_{ij} sont définis de manière générale par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{I.11})$$

Le tenseur de déformation s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I.12})$$

I.4.2. Le tenseur des contraintes

Par définition, la contrainte correspond à la force exercée sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes, noté σ , est également représenté par une matrice symétrique de dimensions 3×3 , tout comme le tenseur des déformations :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I.13})$$

I.4.2. Relation entre le tenseur contrainte et tenseur de déformation

La relation entre le tenseur contrainte et le tenseur de déformation est décrite par les lois de comportement élastique des matériaux, qui décrivent comment un matériau réagit aux forces qui lui sont appliquées.

La relation entre les deux tenseurs est établie par les lois de Hooke [20], qui sont des lois fondamentales de la mécanique des matériaux élastiques. Ces lois établissent une relation linéaire entre le tenseur des contraintes et le tenseur de déformation. La relation peut être exprimée mathématiquement comme suit :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{I.14})$$

Où σ_{ij} est le tenseur des contraintes, C_{ijkl} est la matrice de rigidité ou la matrice de comportement élastique du matériau, et ε_{kl} est le tenseur des déformations.

La matrice de rigidité C_{ijkl} dépend des propriétés du matériau, telles que sa rigidité, sa résistance et sa compressibilité. Elle est spécifique à chaque matériau et peut être déterminée expérimentalement ou calculée à partir de modèles mathématiques. Ainsi, en connaissant les contraintes appliquées à un matériau, il est possible de déterminer les déformations résultantes à l'aide du tenseur des déformations [21]. De même, en mesurant les déformations d'un matériau, il est possible de remonter aux contraintes appliquées en utilisant la relation inverse entre les deux tenseurs.

La loi de Hooke généralisée peut écrire sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{zy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{zy} \end{pmatrix} \quad (\text{I.15})$$

Le nombre du coefficient C est indépendant de la symétrie de cristal. Les constantes pour la structure cubique est défini dans le tableau suivant [22] :

Tableau I.3 : Le nombre des constants élastiques indépendant pour la structure cubique [23] :

Système cristallin	Grp ponctuel de symétrie	Tenseur de raideur					
Cubique	23	C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
	$m\bar{3}$	C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
	432	C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
	$\bar{4}3m$	C_{11}	C_{12}	C_{12}	C_{44}	0	0
	$m\bar{3}m$	C_{11}	C_{12}	C_{12}	C_{44}	C_{44}	0

I.4.3. Module de Yong

Le module de Young, également appelé module d'élasticité ou module de traction, est une propriété mécanique fondamentale utilisée pour décrire le comportement élastique des matériaux solides. Il mesure la raideur d'un matériau et sa capacité à résister à la déformation sous l'application d'une contrainte de traction ou de compression. Le module de Young est représenté par la lettre "E" et est exprimé en pascals (Pa) ou en gigapascals (GPa). Il représente le rapport entre la contrainte (force appliquée par unité de surface) et la déformation (variation de longueur relative) dans la direction de la force appliquée. le module de Young est calculé en divisant la contrainte par la déformation :

$$\sigma_x = E \varepsilon_x \quad (\text{I.16})$$

Où E est le module de Yong. Ce module est dépend de L'énergie des liaisons entre atomes, La nature des forces élastiques de rappel, et La structure du matériau (amorphe, cristallin) [24].

I.4.4. Coefficient de poisson

Le coefficient de Poisson, est une mesure de la déformation transversale d'un matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte de traction ou de compression uniaxiale. Il décrit la relation entre la déformation longitudinale (dans la direction de la force appliquée) et la déformation transversale (dans la direction perpendiculaire à la force appliquée).

Le coefficient de poisson est donné par la relation suivante si L'allongement est suivante la direction x :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} \quad (\text{I.17})$$

Où $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$, sont les deformation suivant les axes OX, OY et OZ respectivement.

I.4.5. Le module de compressibilité

Le module de compressibilité, également connu sous le nom de module de compressibilité volumique ou module de compressibilité isostatique, est une mesure de la résistance d'un matériau à la compression.

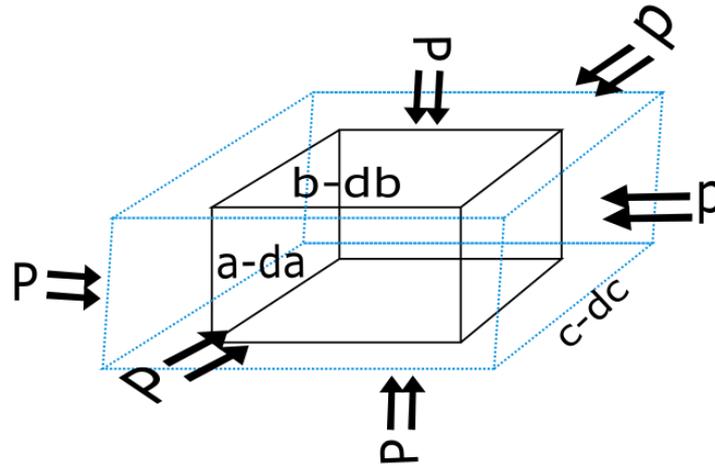


Figure I.4 : compression uniforme.

Il quantifie la capacité d'un matériau à subir une réduction de volume sous l'application d'une force de compression. Le module de compressibilité B est donné par la relation suivante :

$$\Delta = -\frac{\Delta V}{V} \quad (\text{I.18})$$

Où p représente la pression hydrostatique, Δ est la variation relative de volume qui est donné par la relation suivant :

$$p = -B\Delta \quad (\text{I.19})$$

I.4.6. Modules d'élasticité pour des solides polycristallins

Pour obtenir les grandeurs élastiques des solides polycristallins, on utilise souvent deux approches : l'approche de Voigt et l'approche de Reuss [25]. Les modules de Voigt consistent à prendre une moyenne des C_{ij} dans toutes les orientations possibles des grains, tandis que les modules de Reuss correspondent à la moyenne de la relation inverse en utilisant les compliances. Le module de Voigt repose sur l'hypothèse d'une déformation uniforme dans chaque grain, tandis que le module de Reuss repose sur l'hypothèse d'une contrainte uniforme [26].

Hill [27] a démontré que le module de rigidité B d'un solide polycristallin se situe nécessairement entre ces deux limites : le module de Voigt constituant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure :

$$B_R \leq B \leq B_V \quad (\text{I.20})$$

Le module de Voigt et le module de Reuss pour une polycristallin sou compression uniforme sont donnée par les relations suivant pour le module rigidité :

$$B_R = \frac{1}{S_{11}+S_{22}+S_{33}+2(S_{12}+S_{23}+S_{13})} \quad (\text{I.21})$$

$$B_V = \frac{C_{11}+C_{22}+C_{33}+2(C_{12}+C_{23}+C_{13})}{9} \quad (\text{I.22})$$

Et pour le module de cisaillement :

$$G_R = \frac{1}{4(S_{11}+S_{22}+S_{33}-S_{12}-S_{23}-S_{13})+3(S_{44}+S_{55}+S_{66})} \quad (\text{I.23})$$

$$G_R = \frac{C_{11}+C_{22}+C_{33}-C_{12}-C_{23}-C_{13}}{15} + \frac{C_{44}+C_{55}+C_{66}}{5} \quad (\text{I.24})$$

Donc le module de rigidité B est juste le moyenne entre les deux modules :

$$B = \frac{B_V+B_R}{2} \quad (\text{I.25})$$

De même façon, le module de cisaillement est calculé :

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (\text{I.26})$$

Le module de young et le coefficient de poisson sont donné par les relation suivant :

$$Y = \frac{9GB}{G+3B} \quad (\text{I.27})$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B-\frac{2}{3}G)}{(B+\frac{1}{3}G)} \right] \quad (\text{I.28})$$

I.4.7. Les conditions de stabilité mécanique et les facteurs anisotropies

Les conditions de stabilité mécanique font référence aux conditions requises pour qu'un système mécanique conserve son équilibre et ne subisse pas de déformations instables ou de défaillances. Ces conditions peuvent varier en fonction du type de système mécanique considéré.

En ce qui concerne les composés III-V, la stabilité mécanique traditionnelle impose certaines contraintes sur les constants élastiques des cristaux cubiques. Ces contraintes sont connues pour être :

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{I.29})$$

Ces contraintes sont essentielles pour garantir la stabilité structurelle et la résistance mécanique des composés III-V dans leur forme cristalline cubique. En respectant ces conditions, on s'assure que les propriétés élastiques du matériau sont appropriées pour résister aux contraintes et aux déformations induites par les forces externes.

Le facteur d'anisotropie A pour une system cubique est donné par la relation suivante :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{I.30})$$

I.5. Conclusion

L'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des S-C III-V a révélé des caractéristiques fascinantes et prometteuses pour une variété d'applications. La structure cristalline bien ordonnée de ces composés permet une excellente intégration avec d'autres matériaux, offrant ainsi des possibilités d'ingénierie de dispositifs complexes.

Les S-C III-V se révèlent être des matériaux extrêmement prometteurs, alliant des propriétés structurales solides, des caractéristiques électroniques ajustables, une résistance mécanique élevée et des propriétés optiques avancées. Leur compréhension approfondie et leur exploitation dans divers domaines de la science des matériaux et de la technologie ouvrent la voie à de nouvelles innovations et réalisations technologiques passionnantes

Chapitre II

Notions fondamentales sur la DFT

II.1. Introduction

Walter Kohn et Lu Jeu Sham ont introduit pour la première fois la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en 1965, s'appuyant sur les travaux antérieurs de Pierre Hohenberg la même année. L'article de Hohenberg et Kohn, "Inhomogènes Electron Gas" [3], a posé les principes fondamentaux de la DFT, qui ont révolutionné le domaine de la mécanique quantique.

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn ont prouvé que les propriétés de l'état fondamental d'un système de nombreux électrons peuvent être déterminées de manière unique par la densité d'électrons du système. Cela a permis de remplacer le problème complexe et coûteux en termes de calculs du problème de N-corps par le problème beaucoup plus simple de calculer la densité électronique.

Il s'agissait d'une percée majeure en physique théorique, et la DFT est rapidement devenue un outil important pour comprendre la structure électronique des matériaux. Les équations de Hohenberg-Kohn-Sham [28], qui ont développé la théorie originale, restent la base des calculs modernes de DFT aujourd'hui.

Dans ce chapitre, on va explorer les différents aspects de la DFT, et on va citer et expliquer les approximations et les algorithmes qu'on va utiliser dans ce travail.

II.2. Problème à N-corps

Généralement, un système de matière condensée implique de nombreuses particules en interaction, c'est-à-dire le noyau et électrons. L'équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs corps décrivant leur interaction peut s'écrire :

$$\hat{H}\phi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) = E\phi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (\text{II.1})$$

Avec : E est l'énergie total, \hat{H} est l'Hamiltonien du système à N électrons et M noyaux. $\phi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M)$ représente la fonction d'onde de système à N-corps, qui contient l'amplitude de probabilité quantique pour chaque configuration des électrons et des noyaux [29]. Ce dernier dépend des coordonnées de tous les électrons de position r_i , et des noyaux de position R_I et de charge z_I pour un système sans spin [30].

En unités atomiques et sans tenir compte des effets relativistes, l'Hamiltonien \hat{H} est alors donné par :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 - \frac{1}{2}\sum_{I=1}^M \nabla_{R_I}^2 + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2}\sum_{I=1}^M \sum_{I \neq J}^M \frac{z_I z_J}{|R_I - R_J|} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{z_I}{|r_i - R_I|} \quad (\text{II.2})$$

Où $\nabla_{r_i}^2$ et $\nabla_{R_I}^2$ est l'opérateur Laplacien pour les coordonnées spatiales du-ième électron et I-ème noyau, respectivement. Le premier terme est l'énergie cinétique de N-électrons de masse m_e et le second terme est celui de M-noyaux de masse M_I , le troisième et le quatrième termes sont la répulsion électrostatique entre les électrons et la répulsion électrostatique entre les noyaux, respectivement, le dernier terme représente l'attraction de Coulomb entre électrons et noyaux.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Basé sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et à plus faible température (0 K), Born et Oppenheimer (1927) ont considéré que le mouvement des noyaux peut être négligé par rapport à celle des électrons, et les noyaux peuvent alors être considérés comme stationnaires ou fixe dans l'espace et les électrons restent dans leur état fondamental. Cette approximation est connue sous le nom 'approximation adiabatique' [31]. Le problème à N-corps se réduit donc au système des électrons qui se déplacent dans un certain potentiel externe en raison des noyaux. Par conséquent, le deuxième terme disparaît et le quatrième terme, l'énergie des noyaux totale (E_{ion}), se réduit à une constante incluse dans l'expression de l'énergie totale comme :

$$E_{tot} = E + E_{ion} = E + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II.3})$$

Où E est l'énergie totale des électrons qui égale à la somme des énergies de tous les électrons $E_{tot} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N$. L'énergie totale des noyaux peut être ignorée et il sera pris en compte si nécessaire. Dans ce cas, la fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde des électrons $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ et une fonction d'onde des noyaux $\phi(R_1, R_2, \dots, R_M)$:

$$\phi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \phi(R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (\text{II.4})$$

Donc, l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde de N électrons ψ dans la présence de noyaux fixés s'écrit sous la forme suivantes :

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{II.4})$$

L'énergie mesurée E , sera une borne supérieure à l'énergie de l'état fondamental E_0 correspondant à l'état fondamental ψ_0 :

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (\text{II.5})$$

Ce dernier est obtenu par la minimisation de la fonctionnelle $E[\psi]$ par rapport à toutes les fonctions d'onde à N électrons autorisées qui correspondent aux valeurs propres de l'Hamiltonien \hat{H} [31,32]. La fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ doit être normalisée :

$$\int dr_1 \int dr_2 \dots \int dr_N \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = 1 \quad (\text{II.6})$$

Et antisymétrique sous échange des coordonnées entre deux fermions (électrons), qui sont indiscernables les uns des autres :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = -\Psi(r_2, r_1, \dots, r_N) \quad (\text{II.7})$$

Puisque la fonction d'onde à N électrons a $3N$ degrés de liberté, la solution de l'équation de Schrödinger est presque impossible pour un problème qui existe dans la réalité ($N \geq 3$). Alors, d'autres approximations sont nécessaires pour résoudre ce problème.

II.2.2. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde de N électrons $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, Hartree supposait que $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ peut-être écrit sous la forme d'un produit des fonctions d'ondes d'une seule électrons $\psi_i(r_i)$ [33] :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (\text{II.8})$$

C'est ce qu'on appelle l'"approximation de Hartree" faite à la fonction d'onde à plusieurs électrons. L'énergie du système s'écrit de la forme suivant :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (\text{II.9})$$

La substitution de la fonction d'onde obtenue dans l'équation ci-dessus conduit à :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{|r_i - r_j|} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \left\langle \psi_i \left| \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right| \psi_i \right\rangle$$

(II.10)

En appliquant le principe variationnel sur l'équation (eq II.10), on peut alors obtenir le N équations de Schrödinger couplées à un électron :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{l=1}^M \frac{Z_l}{|r_i - R_l|} + \sum_{j=1, j \neq i}^N \int \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r - r'|} dr' \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.11})$$

Où ε_i est un Multiplicateur de Lagrange, qui représente l'énergie d'i-eme électron [31, 34,35]. La répulsion électrostatique est représentée par le dernier terme de l'équation (eq II.11), pour laquelle le fait que l'électron ressent les champs électriques de tous les autres électrons avec une densité de charge lisse :

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

Ce dernier nous permet d'écrire :

$$V_{e-e}(r) \approx \sum_{j=1, j \neq i}^N V^H(r_j) \quad (\text{II.13})$$

Où V^H est le potentiel de Hartree. La fonction d'onde totale en tant que produit simple n'est pas antisymétrique et ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli par rapport à l'échange d'électrons, qui permet d'aller au-delà de Hartree méthode [35].

L'équation de Schrödinger à un électron (eq II.11) peut être résolue pour chaque fonction d'onde $\psi_i(r)$ en utilisant la méthode du champ auto-cohérent qui nécessite un choix initial de l'autre fonction d'onde $\psi_i(r)$. Le cycle d'auto-cohérence est arrêté lorsqu'une certaine convergence critère est atteinte. Ces critères sont basés sur la différence d'un paramètre calculé donné (énergie, force, déplacement, contrainte) à partir de deux itérations successives (i et $i + 1$), soit $f_{i+1} - f_i$ est inférieure à la tolérance définie par l'utilisateur. En revanche, si les critères ne sont pas remplis, le cycle de l'auto-cohérence redémarre avec une nouvelle densité (mélangeant la densité de sortie avec la densité d'entrée) [36].

Pour rendre la fonction d'onde antisymétrique par rapport à l'échange d'électrons, Fock [37] a amélioré le modèle Hartree en ajoutant et en soustrayant toutes les permutations possibles de le produit Hartree (eq II.8), où la fonction d'onde est donnée par le déterminant de Slater comme :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.14})$$

L'échange de deux colonnes conduit à changer le signe du déterminant qui assure propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde [33]. Cette dernière forme de la fonction d'onde donne naissance à N-équations de Schrödinger d'un électron connues sous le nom d'équations de Hartree-Fock :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'\right) \psi_i(r) - \sum_{j=1}^N \int dr' \frac{\psi_j^*(r') \psi_j(r)}{|r - r'|} \psi_i(r') = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.15})$$

Qui est similaire à l'approximation de Hartree (eq II.11), Où le dernier terme de côté gauche représente le terme d'échange. Ce terme est dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde sous échange de position des particules [36], et il peut être écrit comme :

$$V_x \psi_i(r) = - \int \int dr' \frac{|\rho(r', r)|^2}{|r - r'|} \psi_i(r') \quad (\text{II.16})$$

Où $\rho(r) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r) \psi_i(r)$ représente la matrice de densité à un corps d'électrons.

L'énergie totale de Hartree-Fock donc peut être écrit sous la forme suivante :

$$E_{HF} = T + E_{ext} + E_H + E_X \quad (\text{II.17})$$

Où $T, E_{ext}, E_H,$ et E_X et l'énergie cinétique, l'énergie potentiel de Hartree, l'énergie d'échange, et l'énergie potentiel électron-ion, respectivement. Tous les derniers termes sont donnés par les expressions suivantes :

$$T = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \nabla^2 \psi_i(r) dr \quad (\text{II.18})$$

$$E_{ext} = - \int dr \sum_{I=1}^M \frac{Z_I \rho(r)}{|r - R_I|} \quad (\text{II.19})$$

$$E_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr' dr \quad (\text{II.20})$$

$$E_X = -\frac{1}{2} \int \int \frac{|\rho(r, r')|^2}{|r - r'|} dr' dr \quad (\text{II.21})$$

L'énergie potentiel interne est donnée par :

$$E_{int} = E_H + E_X \quad (\text{II.22})$$

L'équation de Hartree-fock peut être écrit comme fonction des opérateurs correspondant à chaque type d'énergie :

$$(\hat{T} + \hat{V}_{ext}(r) + \hat{V}_H(r) + \hat{V}_X(r)) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.23})$$

En raison de la non-localité du terme d'échange (E_X), ces équations sont plus difficiles à résoudre. Cela nous amène à la recherche d'une méthode plus pratique [36].

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme son nom l'indique, cette théorie utilise la densité électronique comme fonction fondamentale, au lieu de la fonction d'onde utilisée dans les méthodes de Hartree et Hartree-Fock [37]. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique provient des travaux de Thomas et Fermi, qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique sous forme d'une fonction de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock en raison de l'absence du terme d'échange-corrélation.

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant une énergie fonctionnelle d'échange de la densité électronique au modèle de Thomas et Fermi. Cependant, le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est alors fondée sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn [3]. Le premier théorème énonce que l'énergie de l'état fondamental (E_{GS}) d'un système d'électrons est une fonctionnelle unique de la densité électronique de l'état fondamentale, ou inversement le potentiel externe est uniquement déterminé par la densité électronique:

$$E_{GS} = E[\rho_{GS}(r)] \quad (\text{II.24})$$

Le deuxième théorème stipule que E_{GS} peut être trouvé de manière variationnelle en optimisant une fonctionnelle d'énergie et la densité de l'état fondamental est celle au minimum de la fonctionnelle d'énergie. Ainsi l'Hamiltonien peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité :

$$E_T[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{e-e}[\rho(r)] + E_{ion} \quad (\text{II.25})$$

Pour la densité de l'état fondamentale, $\rho_0(r)$ et pour une autre densité $\rho_1(r)$, correspondante à la fonction d'onde de l'état fondamentale Ψ_0 , et à la fonction d'onde Ψ_1 , respectivement, on peut écrire les énergies comme :

$$E[\rho_1(r)] = \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 | \Psi_1 \rangle > E[\rho_0(r)] = \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle \quad (\text{II.26})$$

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

$$E_T[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int dr \hat{V}_{ext}(r)\rho(r) \quad (\text{II.27})$$

Où \hat{V}_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | T | \Psi \rangle \quad (\text{II.28})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(r)]$.

II.3.2. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [28] ont présenté une approche additionnelle qui implique la substitution du système interactif réel par un système fictif non interactif. Cette technique assure une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système composé de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont préservées dans ce système fictif.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont également applicables à ce système fictif. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(r)]$ pour le système interactif peut être formulée à l'aide de l'expression suivante :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II.29})$$

Où $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant, $E_H[\rho(r)]$ désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge), $E_{XC}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation. Le terme de Hartree et l'énergie cinétique sont des éléments cruciaux dans la description des états des électrons libres. Ils sont particulièrement importants pour étudier l'interaction entre les électrons. Les différences entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non-interactifs, ainsi que celle entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree, sont intégrées dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$.

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

$$\left(\hat{T}_s(r) + \hat{V}_{ext}(r) + \hat{V}_{eff}(r)\right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.30})$$

ε_i est l'énergie propre de Kohn-Sham de la fonctions d'onde à une seule particule $\phi_i(r)$, $\hat{V}_{eff}(r)$ est un potentiel effectif sans interaction donné par :

$$\hat{V}_{eff}(r) = \hat{V}_H(r) + \hat{V}_{XC}(r) \quad (\text{II.31})$$

Où $\hat{V}_H(r)$ est le potentiel de Hartree, et le terme $\hat{V}_{XC}(r)$ représente le potentiel d'échange et de corrélation, donnée par la relation suivante :

$$\hat{V}_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.32})$$

Le rôle du potentiel d'échange et de corrélation est de s'assurer que le système auxiliaire de Kohn-Sham a la même densité que le système en interaction. Ensuite, cette méthode permet d'obtenir un ensemble de N Équations de Schrödinger couplées d'une seule particule à partir de problème à N électrons.

La densité du système de Kohn-Sham est donné par :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (\text{II.33})$$

L'opérateur énergie cinétique est donnée par :

$$\hat{T}_s(r) \phi_i(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(r) \quad (\text{II.34})$$

Et l'énergie cinétique correspondant à cet opérateur est donnée par [36]:

$$T_s[\rho(r)] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) dr \quad (\text{II.35})$$

II.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le remplacement du système entièrement interactif par un système sans interaction dans les équations de Kohn-Sham conduisent à la même densité d'état fondamental. L'énergie de l'échange et de corrélation(XC), qui contient la différence entre les énergies cinétiques exactes et non interactives [38], est définie comme :

$$E_{XC}[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle - T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\langle \Psi \left| \frac{1}{|r_i - r_j|} \right| \Psi \right\rangle - E_H[\rho(r)] \quad (\text{II.36})$$

Avec l'intégrale d'échange de Fock donnée par :

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \frac{\phi_i^*(r) \phi_j(r) \phi_j^*(r') \phi_i(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.37})$$

La forme exacte de la fonctionnelle de l'échange et de corrélation est inconnue, mais il existe plusieurs approximations.

II.3.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) est l'une des fonctionnelles d'échange-corrélation les plus couramment utilisées [28]. Dans LDA, l'énergie d'échange-corrélation par électron en un point r , $\epsilon_{XC}(r)$, est prise égale à l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène (HEG) avec la même densité que la densité locale [39,40]. Ainsi, l'énergie de l'échange-corrélation du système, $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$, s'exprime par :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{XC}^{HEG}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (\text{II.38})$$

A partir de $\epsilon_{XC}^{HEG}[\rho(r)]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}^{LDA}(r)$ peut être obtenu d'une façon variationnel suivant l'équation :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r)\epsilon_{XC}^{HEG}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad (\text{II.38})$$

Bien que LDA ait affiché des résultats raisonnables en comparaison des données expérimentales disponibles, sa sous-estimation de la bande interdite est un problème significatif bien connu, atteignant jusqu'à 50 % pour les semi-conducteurs.

II.3.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour surmonter les lacunes de la LDA, l'approximation généralisée du gradient (GGA) a été proposé, dans lequel la fonctionnelle de corrélation d'échange dépend non seulement de la densité électronique mais aussi sur son gradient à la position r :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \rho(r) dr \quad (\text{II.39})$$

Où $\rho(r)$ est la densité des électrons et $|\nabla\rho(r)|$ est leur gradient. $F(\rho(r), |\nabla\rho(r)|)$ Représente le facteur d'amélioration paramétré à partir d'un ensemble du gaz d'électrons homogène. Cette approximation conduit à améliorer certains paramètres physiques tels que le paramètre du réseau et les énergies cohésives. Cependant, la sous-estimation de la bande interdite reste non résolue dans GGA. Une extension supplémentaire consiste à inclure des dérivés d'ordre supérieur de la densité, connus sous le nom de méta-GGA [41].

L'utilisation de fonctionnelles de type GGA permet d'augmenter considérablement la précision des calculs par rapport à la description fournie par la LDA, en particulier pour

l'énergie de liaison des molécules. Cela a entraîné une utilisation généralisée de la DFT par les chimistes dans les années 90.

Il existe une autre forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation, connue sous le nom d'hybride fonctionnelles, qui est un mélange entre l'intégrale d'échange Fock et les énergies d'échange-corrélation local de LDA ou GGA. La Fonctionnelle à trois paramètres de Becke avec la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr (B3LYP) sont les fonctionnelles hybrides les plus populaire [42].

II.4. Méthodes de calcul pour le système cristallin

II.4.1. Méthodes des ondes planes et L'énergie de coupure

Nous avons réalisé qu'en pratique, pour utiliser la DFT, il était nécessaire d'utiliser une version approuvée de la fonction d'échange-corrélation. Cela nous place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Le caractère numérique du problème entraîne une discrétisation des différentes grandeurs, ce qui introduit inévitablement de nouvelles sources d'erreurs. Cependant, il est toujours possible de régulariser les approximations que nous présenterons ci-dessous et de réaliser des études de convergence. Il est crucial de sélectionner un ensemble de paramètres communs si l'on veut comparer les résultats liés à plusieurs étapes.

En physique de la matière condensée, la méthode des ondes planes est une approche largement utilisée pour étudier la structure électronique des matériaux. Il s'agit de représenter la fonction d'onde des électrons dans un cristal comme une somme d'ondes planes avec différents vecteurs d'onde et coefficients. Cette méthode peut être étendue et améliorée en utilisant des variantes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisées et la méthode des ondes planes augmentées [4].

Pour trouver une solution à l'équation de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E \Psi$, la périodicité du réseau cristallin est tenir en compte, donc on va choisir d'utiliser une forme particulière de la fonctions d'onde en basent sur la théorème de Bloch qui donne à la fonction d'onde la forme suivante :

$$\Psi_k(r) = U_k(r)e^{ikr} \quad (\text{II.40})$$

Pour calculer la relation de dispersion En fonction de k, on utilise l'équation séculaire, qui nécessite la connaissance de l'expression du potentiel cristallin. Cependant, ce calcul nécessite l'utilisation d'un nombre considérable d'ondes planes, ce qui en fait une tâche difficile qui donne une faible convergence [43].

Pour un solide infiniment périodique avec des conditions aux limites périodiques de Born-Von-Karman, le théorème de Bloch s'applique, ce qui permet d'écrire les fonctions d'onde des particules fictives sous la forme suivante :

$$\psi(r) = \sum_{k \in BZ} \psi_k(r) \quad (\text{II.41})$$

Avec

$$\psi_k(r) = u_k(r) e^{ikr} \quad (\text{II.42})$$

La fonction d'onde de Bloch est donc un produit d'une onde plane par une fonction périodique dans l'espace réel. on peut faire un développement en série de Fourier de la fonction d'onde ψ_k , on trouve :

$$\begin{aligned} \psi_k(r) &= e^{ikr} \sum_G C_k(G) e^{iGr} \\ &= \sum_G C_k(G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{II.43}) \end{aligned}$$

En théorie, il est nécessaire d'utiliser une base infinie d'ondes planes, mais pratiquement, l'énergie de coupure E_{cut} définit un certain terme de développement en série. Les ondes planes utilisées sont seulement les ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à l'énergie de coupure E_{cut} :

$$\frac{\hbar^2(k+G)^2}{2m} < E_{\text{cut}} \quad (\text{II.44})$$

Pour améliorer la précision des calculs, il est possible d'élargir la base en augmentant la valeur de coupure E_{cut} , mais cela se traduirait inévitablement par un temps de calcul plus long. La valeur minimale de coupure E requise pour un traitement précis d'un problème dépend du système étudié et du type de pseudopotentiel utilisé. Ainsi, il est crucial de mener des études de convergence avant d'interpréter les résultats.

II.4.2. Les pseudopotentiels

Pour les équations de Kohn-Sham qui incluent les interactions de tous les électrons dans un matériau, une haute énergie de coupure est nécessaire pour les orbitales de Bloch. Afin de réduire cette énergie de coupure pour les orbitales, les électrons du matériau doivent être divisés en deux catégories : les électrons centraux, étroitement liés et localisés sur les sites du réseau et qui ne sont pas affectés par les changements chimiques de leur environnement, et les électrons de valence, qui forment les orbitales de liaison dans le solide et sont fortement modifiés par leur milieu chimique. Ainsi, il est nécessaire de spécifier le rayon de coupure

r_c et de déterminer quels électrons doivent être considérés comme faisant partie des électrons de valence et quels électrons doivent être considérés comme faisant partie des électrons centraux. Généralement, tous les électrons des "coquilles fermées" sont considérés comme faisant partie des électrons centraux, tandis que les autres électrons sont considérés comme faisant partie des électrons de valence. Le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est maintenant remplacé par le pseudopotentiel $V_{ps}(r)$ et par seulement les électrons de valence présents. Pour tous les points r situés à l'extérieur du rayon de coupure, le pseudo-orbitale $\psi_{ps}(r)$ sans nœuds radiaux à l'intérieur du rayon de coupure r_c , doit être égale à l'orbitale de tous les électrons $\psi_{AE}(r)$ et également leurs valeurs propres correspondantes. Également, les dérivées première et seconde de chaque $\psi_{ps}(r)$ doivent être égales à celles du $\psi_{AE}(r)$ correspondant.

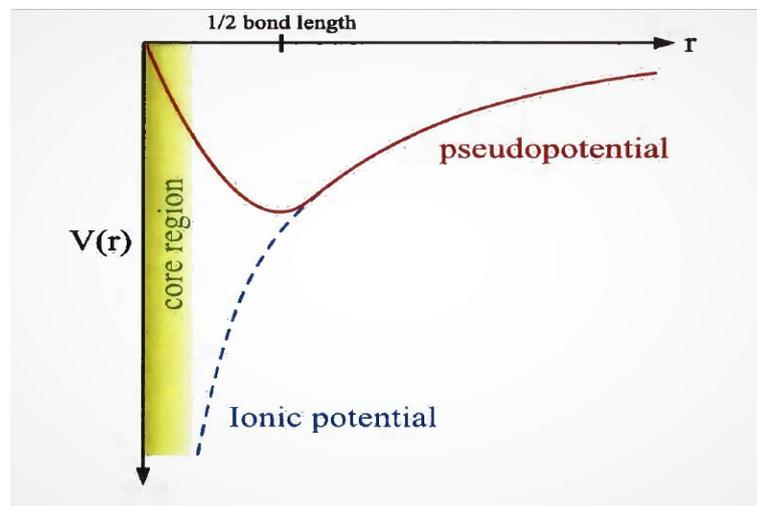


Figure II.1: le pseudopotentiel et le potentiel ionique réel [1].

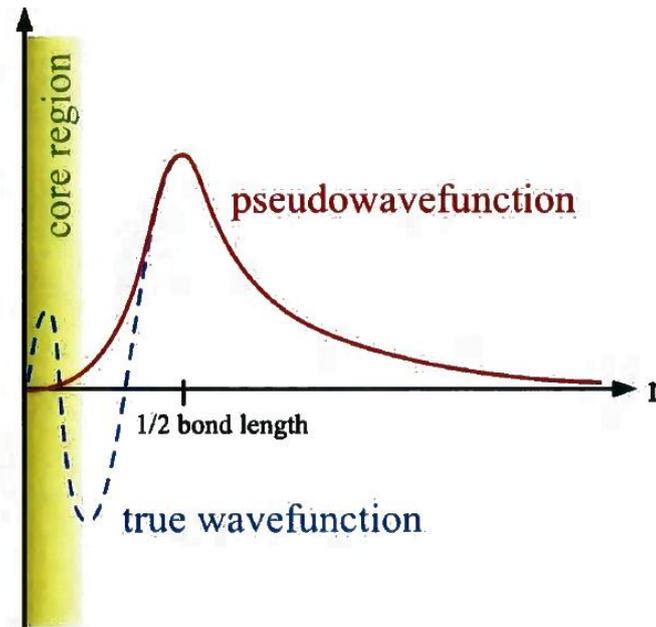


Figure II.2: la pseudo fonction d'onde et la fonction d'onde réel [1].

Actuellement, l'approche la plus couramment utilisée pour déterminer les structures de bandes électroniques et d'autres propriétés électroniques telles que la bande interdite, la dépendance de la température et de la pression sur la structure électronique, ainsi que les propriétés chimiques, est l'approche des pseudopotentiels.

II.4.2.1. Pseudopotentiels de Vanderbilt Ultra-soft (USP)

Dans l'approximation ultra-soft [43], la contrainte de conservation de la norme est relâchée et le rayon de coupure peut être augmenté, l'énergie cinétique est réduite, les électrons de valence ont présenté un potentiel plus lisse avec une diminution du nombre d'ondes planes requises.

L'augmentation de r_c diminue dans une certaine mesure la transférabilité des ultra-softs, c'est-à-dire moins précis pour reproduire des caractéristiques réalistes dans différents environnements [36]. La densité de charge est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_i (|\phi_i(r)|^2 + \sum_{nm} Q_{nm}^i \langle \phi_i | \alpha_n^l \rangle \langle \alpha_m^l | \phi_i \rangle) \quad (\text{II.45})$$

Où Q_{nm}^i sont les fonctions d'augmentation qui sont strictement localisées dans les régions centrales, et ϕ_i sont les fonctions d'ondes. Le pseudopotentiel ultra-soft peut être écrit sous la forme suivant :

$$V = V_{local}(r) + \sum_{nml} D_{nm}^l |\alpha_n^l\rangle\langle\alpha_m^l| \quad (\text{II.46})$$

Où le coefficient $D_{nm}^l(r)$ et le projecteur $|\alpha_n^l\rangle\langle\alpha_m^l|$ caractérisent le pseudopotentiel et diffèrent pour différentes espèces atomiques. L'indice l fait référence à un site atomique.

II.4.3. Le grille de points k

L'énergie totale du système n'est pas seulement la somme des énergies de particules fictives ; elle est plutôt calculée à l'aide de l'équation (II.30) et est atteinte par des intégrales dans la zone de Brillouin (BZ) tout comme la densité électronique:

$$\int_{BZ} \frac{1}{\Omega_{BZ}} dk \rightarrow \sum_{k \in BZ} \omega_k \quad (\text{II.47})$$

Cette approche est connue sous le nom d'échantillonnage de zone de Brillouin où ω_k est le poids de k points et Ω_{BZ} est le volume de la zone de Brillouin, qui est réduit en exploitant la symétrie dans solides cristallins.

L'énergie entière du système doit théoriquement être calculée en calculant les valeurs propres de l'hamiltonien à un nombre infini d'endroits k . Les opérations de symétrie génèrent la BZ complète, mais les différents points considérés sont toujours infiniment proches les uns des autres. Cela permet de simplifier le problème en le limitant à la zone de Brillouin irréductible (IBZ). Une méthode proposée par Monkhorst et Pack [44] permet d'approcher l'intégrale par un ensemble de termes calculés sur une grille tridimensionnelle avec un ensemble fermé de k points. Cette méthode est représentée par la formule suivante :

$$k_{x,y,z} = \sum_{j=1}^3 \frac{2n_j - 2 + \delta_j}{2N_j} G_j \quad (\text{II.48})$$

Où G_j est le vecteur de réseau réciproque, $\delta_j = 0$ ou 1 , et $n_j = 1, 2, \dots, N_j$.

L'idée fondamentale est que les fonctions d'onde varient lentement dans les environs d'un point k , ce qui permet de résumer l'information sur une région entière de la zone de Brillouin en un seul point. Ainsi, les intégrales peuvent être réduites à des sommes discrètes, ce qui signifie que les valeurs propres peuvent être déterminées en utilisant un nombre limité de points.

II.4.4. Codes de structure électronique de premiers principes

Les codes de structure électronique de premiers principes sont des programmes informatiques utilisés pour simuler les propriétés électroniques et structurales de la matière à l'échelle atomique et moléculaire. Ces codes sont basés sur les principes fondamentaux de la

physique quantique, tels que la mécanique quantique et la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui permettent de calculer les propriétés des électrons et des noyaux des atomes individuels ainsi que leur interaction. Ces codes sont largement utilisés dans différents domaines scientifiques, tels que la chimie, la physique, les sciences des matériaux et la biologie. Ils permettent de prédire avec précision les propriétés des matériaux, tels que les structures cristallines, les énergies de liaison, les bandes d'énergie électronique, les densités d'états électroniques, les fonctions d'onde, les moments dipolaires, les forces, les vibrations moléculaires, et bien d'autres propriétés encore. Les codes de structure électronique de premiers principes sont très puissants, mais leur utilisation nécessite une connaissance approfondie des principes de la physique quantique et une expérience significative en informatique. En raison de leur complexité et de leur coût élevé, ces codes sont généralement utilisés par des scientifiques spécialisés dans la modélisation et la simulation de la matière à l'échelle atomique et moléculaire [4].

Parmi les codes de structure électronique de premiers principes les plus utilisés, on peut citer VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package), Quantum Espresso, ABINIT, et bien d'autres encore. Ces codes sont développés et maintenus par des équipes de recherche dans le monde entier.

Le logiciel CASTEP est un programme commercialisé par accéléres et développé par le professeur M.C. Payne [45] au sein du groupe de théorie de la matière condensée de l'Université de Cambridge, au Royaume-Uni. Il utilise la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides, telles que les constantes élastiques, les propriétés structurales, les structures de bande, la densité d'états, les densités de charge et les propriétés optiques. Le code est utilisé pour calculer l'énergie totale en utilisant une intégration spéciale des points K dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes. La sommation dans cette zone est effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack [44]. CASTEP fonctionne sous Windows et son interface utilisateur est conforme aux normes de Microsoft, et simple à utiliser. Ce logiciel combine la mécanique quantique, mécanique moléculaire, modélisation, et la simulation comme instrument d'analyse et les corrélations statistiques dans un environnement de modélisation facile à utiliser.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré comment la théorie de la DFT, développée par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60, offre une approche permettant d'estimer la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans devoir calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie, largement répandue dans le domaine de la physique des solides, est précieuse pour l'évaluation fine des propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est essentiel de pouvoir effectuer des calculs quantiques de tels systèmes de manière économique grâce à la DFT d'une part, et aux méthodes physico-numériques utilisées d'autre part. Ainsi, les pseudopotentiels permettent de réduire la taille de l'Hamiltonien en évitant le calcul des électrons du noyau atomique, en se limitant aux seuls électrons de valence. De plus, l'utilisation de bases particulières facilite les calculs.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons et exposons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés XP (X = Al, B, Ga) dans le cadre de la DFT. Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel CASTEP, en utilisant la méthode des pseudo-potentiels (PP-PW). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité en utilisant l'approximation GGA-PBE.

III.2. Détails du calculs

Nos calculs ab-initio utilisent la méthode sophistiquée PW-PP, qui utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour résoudre les équations de Khon-Sham. La fonctionnelle d'énergie de corrélation d'échange est traitée en utilisant les approximations GGA. Notre code CASTEP est capable de simuler la relaxation électronique des métaux, des isolants et des semi-conducteurs, en calculant les forces sur les atomes et les maillages primitifs pour déterminer la structure d'équilibre optimale.

III.2.1. Les données d'entrées

Pour que le code CASTEP fonctionne, il est nécessaire de saisir certains paramètres (tel que le paramètre de maille, les éléments dans les matériaux ... etc.) qui caractérisent les matériaux que vous étiez sur le point d'étudier. Le tableau suivant regroupe les différents paramètres utilisés :

Tableau III.1 : les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du AlP, BP, et GaP.

Elément	a	Angles	Le groupe d'espace	Z	valences
BP	a = 4,5380	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	F -43 m	B=5 P=15	B : $2s^2 2p^1$ P : $3s^2 3p^3$
AlP	a = 5,4510	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	F -43 m	Al=13 P=15	Al: $3s^2 3p^1$ P : $3s^2 3p^3$
GaP	a = 5,4512	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	F -43 m	Ga=31 P=15	Ga : $4s^2 4p^1$ P : $3s^2 3p^3$

III.2.2. L'énergie de coupure E_{cut} et NK-point

L'énergie de coupure et les points k sont des paramètres essentiels dans le code CASTEP, qui est utilisé pour effectuer des calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans le code CASTEP, l'énergie de coupure et les points k sont des paramètres que les utilisateurs doivent spécifier avant de lancer les calculs. Ces paramètres influencent directement la précision et l'efficacité des calculs, et leur choix optimal dépend des propriétés et de la complexité du système étudié.

Pour toutes les composées étudiées dans ce travail, l'énergie de coupure est choisie pour être d'environ 600 eV, et une grille de $12 \times 12 \times 12$ point k est utilisée.

III.3. Propriétés structurales

Le point de départ de notre calcul sont les propriétés structurales des composés BP, AIP, et GaP, car tous les propriétés des matériaux dépendent de la structure.

Après les calculs, nous avons trouvé les propriétés structurales à l'équilibre statique des composés BP, AIP et GaP. Ce processus est réalisé à l'aide des algorithmes inclus dans le code CASTEP et permet de trouver des paramètres structuraux optimisés, tels que le paramètre de maille a , le module de compressibilité à l'équilibre statique B_0 et le volume de maille V . Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivante.

Tableau III.2 : Les propriétés structurales des composés BP, AIP et GaP ; paramètre de la maille a , le module de compressibilité B_0 .

	a (Å)	V (Å ³)	B (Gpa)
BP	4.5218	23.1145	162.2
	4.555 [46]	23.626 [46]	162 [46]
AIP	5.5011	41.61	82.07
	5.5011 [46]	41.84 [46]	82.628 [46]
GaP	5.5001	41.59	76.46
	5.512 [46]	41.866 [46]	76 [46]

En remarque que la valeur obtenue du paramètre de maille, et de module de compressibilités sont en accord avec le résultat obtenu par autres calculs [46] et les valeurs sont acceptable.

III.4. Propriétés Electroniques

Le concept de structure de bande d'énergie décrit la disposition des bandes d'énergie électronique admissibles dans une substance solide et est crucial pour comprendre les actions électroniques et les caractéristiques électriques des matériaux.

La structure de bandes des composés AlP, BP, et GaP est étudié dans ce parétienutilisant l'approximation GGA. Les figures ci-dessousreprésentesla structure de bandes électronique des composée AlP, BP, et GaP suivantes les directions de haut symétrie de la structure zinc-blende.

- **Pour BP :**

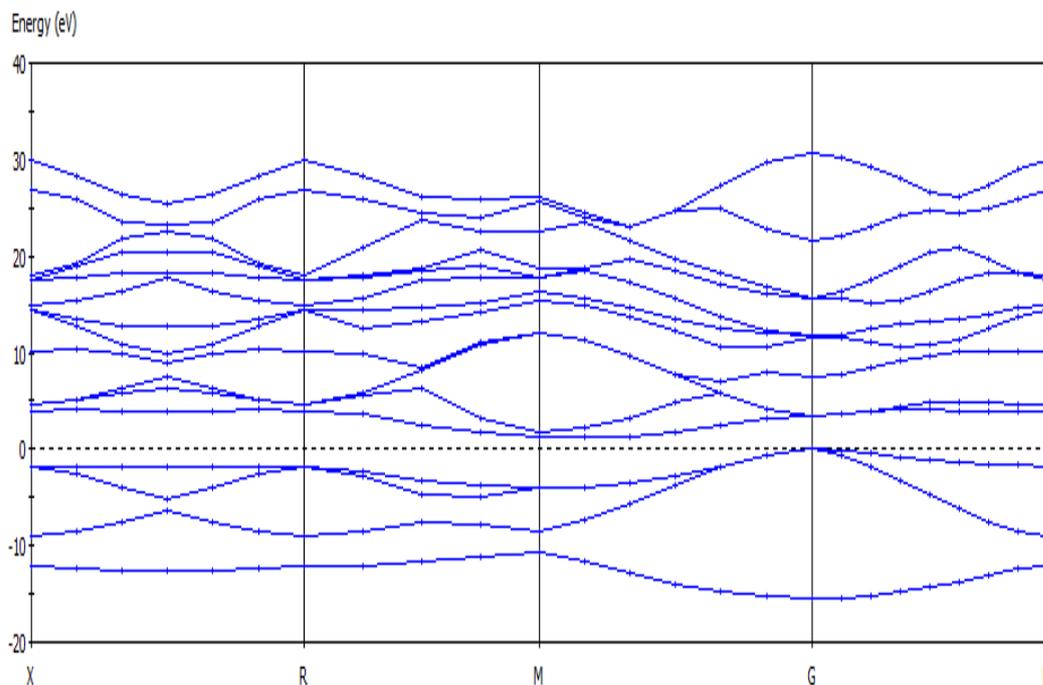


Figure III.1: Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour le BP.

- **Pour AlP :**

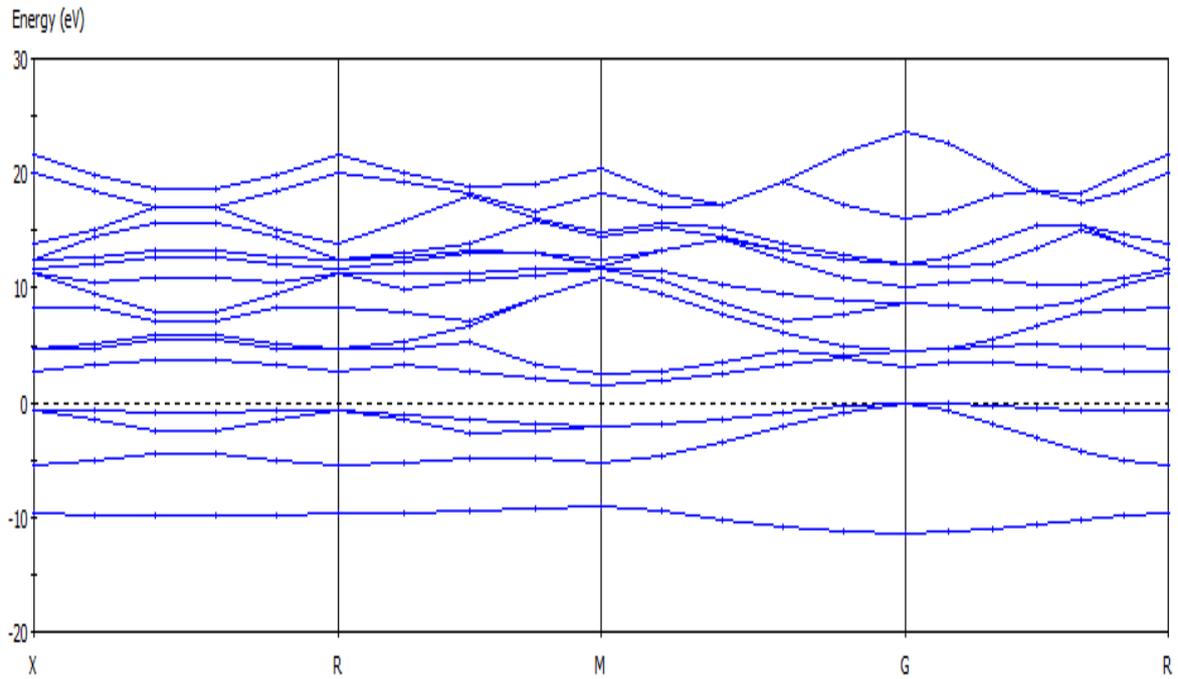


Figure III.2: Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour l'AlP.

- **Pour GaP :**

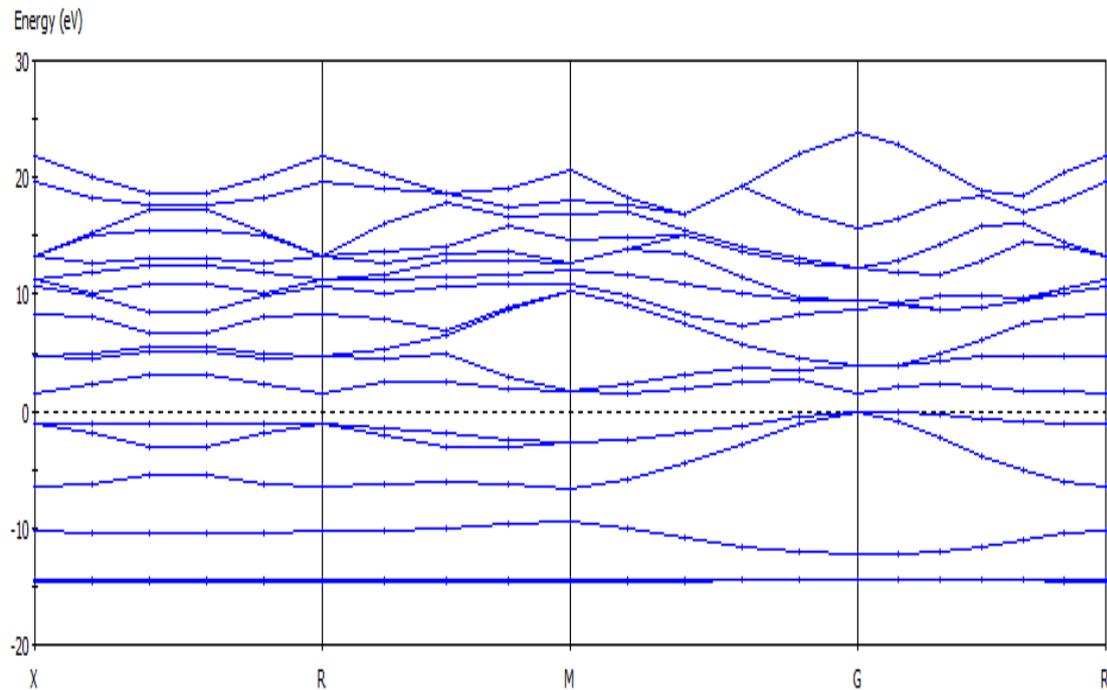


Figure III.3: Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour le GaP.

En raison de la structure zinc blende similaire des 3 composées, on remarque une forme topologique presque similaire des structures de bandes pour les composées AIP, BP, GaP.

Les structures des bandes d'énergie des composés BP, AIP et GaP dans la structure zinc-blende, ont été calculées en utilisant la méthode du pseudopotentiel des ondes planes avec l'approximation du gradient généralisée (GGA). Les spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont représentés sur les figures III.1, 2, 3.

Dans ces figures le sommet de la dernière bande de valence des composés étudiés est comme origine des énergies. On remarque que le maximum de la bande de valence est situé au point de haute symétrie Γ (nommé G sur nos figures) dans la zone de Brillouin et le minimum de la bande de conduction est situé au point M. Cela est vrai pour les trois composés à savoir AIP, BP, et GaP. On peut conclure donc que les trois composés d'intérêt sont des semi-conducteurs à bande-interdite (gap) indirecte.

Cependant, les bandes de conduction de ces composés sont plus dispersées que les bandes de valence. Cela est dû au fait qu'elles sont plus délocalisées. L'écart relevé entre le minimum de la bande de conduction et maximum de la bande de valence vaut 1,189 eV pour le composé BP, 1,596 eV pour le composé AIP et 1,563 eV pour le composé GaP. Le Tableau III.3 présente les largeurs de la bande interdite calculées comparées à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour BP, AIP et GaP. D'après les valeurs de ce tableau, on peut dire que nos valeurs obtenues sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans les références [47, 48].

Les valeurs des énergies de gap obtenues par notre calcul sont représentées dans le tableau III. Avec une comparaison entre autre calcul.

Tableau III.3 : Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour BP, AlP, GaP.

	Type de Gap	GGA	Autre calcule	Valeurs expérimentale [49]
BP	indirect	1,189	1.38 ^[47]	2.00
AlP	indirect	1,596	1.73 ^[48]	2.50
GaP	indirect	1,563	1.62 ^[48]	2.350

III.5. Les propriétés élastiques

Les propriétés mécaniques des matériaux semi-conducteurs sont très importantes pour la compréhension de beaucoup de leurs propriétés fondamentales. Plus précisément, les constantes élastiques décrivent la réponse à un stress macroscopique appliquée et de fournir des informations sur l'élasticité et la stabilité mécanique de matériaux. En fait, si le cristal possède des éléments de symétrie, ce qui est exactement le cas des cristaux cubiques, le nombre des constantes élastiques sont généralement réduites. Dans le cas présent, il n'y a que trois constantes de rigidité indépendantes, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . La constante élastique C_{11} représente la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, i.e. la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquer sur les plans (100) suivants les directions $\langle 100 \rangle$. La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010]. Cependant la constante C_{12} n'a pas de signification physique simple mais son combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubique.

III.5.1. Les constants élastiques

Les modules d'élasticités C_{ij} calculent dans la structure zinc blende, pour les trois composés sont représentés dans le tableau suivant.

Tableau III.4: Les modules d'élasticité C_{ij} en (GPa) pour les composés BP, AlP, et GaP dans la structure zinc blende.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
BP	344.37	71.11	191.58
	357 [50]	87 [50]	150 [50]
AlP	125	60.60	62.48
	132 [51]	63 [51]	61 [51]
GaP	124	52.08	72.19
	150.7 [52]	52.8 [50]	76.3 [50]

On remarque que les résultats obtenus par notre calcul pour les trois composés BP, AlP et GaP sont en proche aux résultats obtenus par d'autres calculs qui sont trouvés par la méthode DFT.

D'après les valeurs obtenus des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , on remarque que la constante élastique C_{11} décrivant la résistance à la compressibilité uniaxiale pour les trois les composés BP, AlP et GaP, est plus élevée que les deux autres constantes C_{12} et C_{44} , ce qui nous indique que Nos trois composés étudiés en phase zinc-blende sont plus résistifs à la compression (ou la traction) uniaxiale qu'aux déformations de cisaillement. Comme nous avons indiqué avant, la constante élastique C_{11} reflète la dureté de la liaison covalente entre les éléments constituant les composés étudiés qui se trouve suivant les directions principales [100], [010] et [001], et d'après les valeurs obtenues, on remarque que la valeur de C_{11} décroît de BP à GaP, ce qui conduit à une décroissance de la dureté de liaison covalente lorsqu'on passe de BP à GaP qui trouve suivant les directions principales [100], [010] et [001]. Cette décroissance est due à la décroissance de degré de covalence de la liaison de B-P à Ga-P en passant par Al-P. On note ici le manque des données expérimentales concernant les constantes élastiques pour les trois composés dans la phase zinc blende.

III.5.2. Stabilité mécanique

L'application des équations (I.29), pour nos composés, nous permet de déterminer les critères généralisés de stabilité de Born. D'après les résultats présentés sur le tableau III.4, Il est claire que les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} obtenues à pression nulle pour les trois composés BP, AlP et GaP dans leurs structure cubique zinc-blende, sont tous positives, donc il s'est avéré que la condition de stabilité mécanique proposées par Born pour une structure

cubique zinc-blende est vérifiée, indiquant la stabilité mécanique à l'équilibre dans la structure zinc-blende pour les trois composés étudiés.

III.5.3. Les module d'élasticité

On peut simplement calculer l'autre paramètre lié aux propriétés élastiques à l'aide des constantes obtenue dans la section précédent. Le facteur d'anisotropie, le module de Young, le module de Cisaillement, et le coefficient de poisson pour le BP, AlP, et GaP sont calculé par la suite.

Tableau III.5: Le factor d'anisotropie (A), le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et coefficient de Poisson (ν) pour BP, AlP et GaP

	Le factor d'anisotropie	Modules d'élasticité (GPa)			
	A	G	B	E	V
BP	2.5072	167.32	162.20	320.03	0.1712
AlP	1.9987	47.88	82.07	85.43	0.32
GaP	2.7226	54.95	76.46	94.63	0.2937

III.5.4. Ductilité / Fragilité

De même manière, on peut constater que Le BP est plus compressible par rapport à AlP et GaP, en raison de son grand module de compressibilité en calculent le rapport B/G, on peut classifier les matériaux comme des matériaux fragiles ou des matériaux ductiles, les deux propriétés sont séparé par une valeur critique égale à 1.75.

Si la valeur de B/G est supérieure à la valeur critique, on dit que le matériau est ductile.

Si la valeur de B/G est inférieurs à la valeur critique, on dit que le matériau est fragile.

Dans le cas de BP, la valeur de B/G est égale à 0.969, donc le BP est considéré comme un matériau fragile.

La valeur de B/G est égale à 1.714, donc l'AlP est dit fragile.

B/G pour le GaP est environ 1.394, donc on peut dire que le GaP est un matériau fragile comme les deux matériaux précédents.

D'après les résultats représentés dans les tableaux précédents, on remarque que le module de Young de l'AIP est plus petit par rapport à celle de BP et GaP, ce qui lui rend plus élastique par rapport aux autres composées.

Le BP est le composé le moins élastique, parce qu'il a une valeur très élevée de module de Young très élevé.

Les valeurs de E et G pour BP sont plus élevées par rapport à celles d'AIP, et GaP, ce qui nous permet de dire que BP résiste mieux au compressibilité B.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté nos résultats obtenus pour les composés BP, AIP, et GaP. Concernant les propriétés structurales, nous avons trouvé que nos résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux et avec les résultats des autres calculs.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, nous avons trouvé que les différents composés possèdent une bande de Gap indirect, et les valeurs de cette bande est en accord avec autre calculs ab-initio.

Concernant les propriétés élastiques, nous avons trouvé que les trois composées sont considérées comme des matériaux fragile, et le BP est le composée le matériau le plus compressible entre les trois qu'on a étudié. Tous les résultats obtenus sont en accord avec autre résultats.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude approfondie, nous avons examiné en détail les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés à base de phosphore tels que BP, AIP, et GaP. Pour cela, nous avons utilisé une approche basée sur la technique des pseudo-potentiels et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT. Les calculs ont été effectués en appliquant l'approximation du gradient généralisé (GGA), utilisant le code CASTEP.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, nous avons examiné la structure de bande de ces composés. Les calculs de structure de bande ont révélé la nature indirecte de la bande interdite pour BP, AIP et GaP. De plus, l'analyse de la densité d'états nous a permis de caractériser les différents modes de coordination atomique présents dans ces matériaux.

En ce qui concerne les propriétés élastiques, nous avons calculé les constantes élastiques, les coefficients de Poisson, les modules de Young et de cisaillement. Ces paramètres élastiques sont cruciaux pour évaluer la résistance et la stabilité des matériaux étudiés. Nos résultats ont démontré une excellente concordance avec les données théoriques existantes et les résultats expérimentaux disponibles, renforçant ainsi la confiance dans notre approche.

Nos travaux de recherche ont mis en évidence l'efficacité du code CASTEP pour prédire les propriétés physiques des composés à base de phosphore. Les résultats obtenus sont en accord remarquable avec les prédictions théoriques et les données expérimentales, validant ainsi notre approche. Cette étude fournit une base solide pour de futures recherches et applications dans le domaine des matériaux à base de phosphore.

Références

- [1] Bolland, Ian (2003) Complex band structure calculations of the electronic structure of nitride quantum wells, Durham theses, Durham University.
- [2] K. BENATMANE, Thèse de Magister ‘ Etude de lasers à base de semi-conducteur III-V’ Université El-Hadj Lakhder – Batna.(2011).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136, B864 - 9 November 1964.
- [4] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*, 1st pbk. ed. with corrections. Cambridge, UK ; New York: Cambridge University Press, (2008).
- [5] Huang C-H, Wu C-H, Bikbaev RG, Ye M-J, Chen C-W, Wang T-J, Timofeev IV, Lee W, Chen K-P. Wavelength- and Angle-Selective Photodetectors Enabled by Graphene Hot Electrons with Tamm Plasmon Polaritons. *Nanomaterials*. 13(4):693. <https://doi.org/10.3390/nano13040693>, (2023).
- [6] David Z. Ting, Alexander Soibel, Arezou Khoshakhlagh, Sam A. Keo, Sir B. Rafol, Anita M. Fisher, Brian J. Pepper, Edward M. Luong, Cory J. Hill, Sarath D. Gunapala, *Advances in III-V semiconductor infrared absorbers and detectors, Infrared Physics & Technology, Volume 97*, (2019).
- [7] Kevin Sivula, *Solar-to-Chemical Energy Conversion with Photoelectrochemical Tandem Cells*, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Institute of Chemistry and Chemical Engineering, CH H4 565, Station 6, CH-1015 Lausanne, Switzerland, (203).
- [8] Gerald Bastard, *Wavemechanics applied to semiconductor heterostructures*, Les éditions de physique, paris, (1988).
- [9] Nicolas Trenado, *Modélisation et simulation des composants optoélectroniques à puits quantiques*, thèse doctorat, Université de ROUEN, (2002).
- [10] H. T. Diep, *Physique de la matière condensée: cours, exercices et problèmes corrigés*. Paris: Dunod, , (2023).
- [11] L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, and E. Wigner, “Theory of Brillouin Zones and Symmetry Properties of Wave Functions in Crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 50, no. 1, pp. 58–67, Jul, doi: 10.1103/PhysRev.50.58, (1936).

- [12] B.N. Onwuagba, Energy band structure studies of zinc-blende BN and BP, Solid State Communications, Volume 89, Issue 3, (1994).
- [13] H, ZAARI , Thés de doctorat, Univ Mohamed V Ribat.
- [14] AsmatUceda, M. A., “Synthesis and characterization of delafossite thin films by reactive RF magnetron sputtering”, PhDT, (2010).
- [15] P .Kiréev , ‘La Physique des semi-conducteurs’, Ed. Dound (2001).
- [16] Dupont, J., & Martin, M. Les relations de Kramers-Kronig : une approche complète des propriétés optiques des matériaux. Journal d'OptiqueAvancée, 25(3), 127-142. DOI: 10.1080/16000811.2022.1976543, (2022).
- [17] S.M. SZE.KWOK KNG. *Physic of semiconductor divide*. Edition 2.Weley.
- [18] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic, New York, (1972).
- [19] A. Gicquel, Diamond and Related Materials, 20(7) 875 (2011).
- [20] Graff, K. F. Elastic Waves in Solids I: Free and Guided Propagation. New York: AcademicPress , (1975).
- [21] E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal. Ed. Masson, Paris 6, 407 p, (1914).
- [22] J. Nye, Propriétés Physiques des Cristaux (Edition Dunod, Paris, (1961).
- [23] N. Desbiens, E. Bourasseau , J.-B. Maillet , C. Denoual, Calcul de constantes élastiques dematériaux solides par simulations Monte Carlo, LRC MESO, ENS Cachan, 61 avenue du Président Wilson, F-94235 CACHAN CEA-DAM, F-91297 ARPAJON,18 février, (2009).
- [24] C. Kittel. Introduction à la physique de l'état solide, Dunod, , (1972).
- [25] KARL J. NIKLAS,Voigt and Reuss Models for Predicting Changes in Young's Modulus of Dehydrating Plant Organs, Annals of Botany, Volume 70, Issue 4, October, (1992).
- [26] Ahmed Gueddouh ,Thèse magister : Université de Laghouat, (2009).
- [27] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London 65, 350 (1952).

- [28] W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140, A1133 – Published 15 November, (1965).
- [29] M.C. Gibson, Implementation and application of advanced density functionals. 2006. Thèse de doctorat. Durham University.
- [30] T.W. Hollins, Local Exchange Potentials in Density Functional Theory, Durham University, (2014)
- [31] R.M.A. Khalil, Ab initio studies of the structural, dynamical and thermodynamical properties of graphitic and hydrogenated graphitic materials and their potential for hydrogen storage. University of Salford (United Kingdom), (2014).
- [32] P.R. Yang, Density functional theory of atoms and molecules, 1 (1989) 989.
- [33] Grosso, P.P. Giuseppe, Solid state physics, second printing, British Library Cataloging, UK, (2003).
- [34] W. Ashcroft, N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, N.D. Mermin, Solid state physics, (1976).
- [35] W.A. Harrison, Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond. Courier Corporation, (2012)..
- [36] Benrezgaa Elhadj, Doctorate thesis, Synthesis, characterization and study of the properties of zinc oxide-based nanocomposites, univmsila, (2021).
- [37] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no 1-2, p. 126-148, (1930).
- [38] D.P. Mora Fonz, A Theoretical Study on the Surfaces of Zinc Oxide. Thèse de doctorat. UCL (University College London). (2016).
- [39] N.G. Worth, Theoretical studies of compressed xenon oxides, tin selenide thermoelectrics, and defects in graphene. Thèse de doctorat. University of Cambridge, (2018).
- [40] H. Li, Density Functional Simulations of Defect Behavior in Oxides for Applications in MOSFET and Resistive Memory. Thèse de doctorat. University of Cambridge, (2018).
- [41] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation. *Physical review letters*, vol. 82, no 12, p. 2544, (1999).

- [42] A.D. Becke, Density- functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact- exchange mixing. The Journal of chemical physics, vol. 104, no 3, p. 1040- 1046 , (1996).
- [43] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Physical review B, vol. 41, no 11, p. 7892. , (1990).
- [44] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. Physical review B ,vol. 13, no 12, p. 5188 , (1976).
- [45]M. C. payen, M. P. Teler, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, “Iterative Minimisation Techniques for Ab-Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients”, Rev. Mod. Phys., 64, 1045-1097 (1992).
- [46] R. Ahmed, Fazal-e-Aleem, S.J. Hashemifar, and H. Ak-barzadeh, Physica B 403 (2008) , (1876)..
- [47] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- [48] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, Institute of Material Chemistry, TU Vienna. <http://www.wien2k.at/>.
- [49] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd ed., Krieger, Malabar (1986).
- [50] H.Meradji, S.Drablia, S.Ghemid, H.Belkhir, B.Bouhafs and A.Tadjier, Phys.State.Sol. 1-5(2004).
- [51] Landolt-Börstein, semiconductors : Physics of Group IV Elements and III-V compounds, vol III/17a. Springer-verlag, Berlin (1992).
- [52] S.Q.Wang and H.Q.Ye, J.Phys:Condens.Matter. 14, p9579 (2002).

Résumé :

Nous avons fait une calcul ab initio (DFT) des propriétés structurelles, électronique et élastiques des composée de type III-V à base de phosphores XP avec X=B, Al, Ga. Ce travail vise à fournir une étude computationnelle des propriétés structurelles, électronique et élastiques des semi-conducteurs à base de phosphores III-V (BP, AIP et GaP). La combinaison de CASTEP, des approximations GGA et de la méthode PW-PP offre une approche puissante et fiable pour étudier ces propriétés avec précision. Les résultats obtenus amélioreront notre compréhension de ces matériaux et ouvriront la voie à leurs applications potentielles dans divers domaines, notamment l'électronique, l'optoélectronique et le génie mécanique.

Mots clés : Semi-conducteur III-V, DFT, CASTEP, BP, AIP, GaP

Abstract

We have made an ab initio (DFT) calculation of the properties of III-V compounds based on phosphors XP with X=B, Al, Ga. This work aims to provide a complete computational study of the structural, electronic, optical and elastic properties of semi - conductors based on III-V phosphors (BP, AIP, and GaP). The combination of CASTEP, GGA approximations and the PW-PP method offers a powerful and reliable approach to study these properties precisely. The results obtained will improve our understanding of these materials and pave the way for their potential applications in various fields, including electronics, optoelectronics and mechanical engineering.

Keywords : Semi-conducteur III-V, DFT, CASTEP, BP, AIP, GaP

ملخص

لقد أجرينا حساباً (DFT) ab initio لخصائص مركبات III-V المبنية على الفوسفور XP مع $X=B, Al, Ga$ بهدف هذا العمل إلى توفير دراسة حسابية كاملة للخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية والمرنة من أشباه الموصلات III-V على أساس الفوسفور (BP، AIP، GaP). يوفر الجمع بين CASTEP و GGA وطريقة PW-PP نهجاً قوياً وموثوقاً لدراسة هذه الخصائص بدقة. ستعمل النتائج التي تم الحصول عليها على تحسين فهمنا لهذه المواد وتمهيد الطريق لتطبيقاتها المحتملة في مختلف المجالات، بما في ذلك الإلكترونيات والإلكترونيات الضوئية والهندسة الميكانيكية. 4

كلمات مفتاحية: أنصاف النواقل III-V, GaP, AIP, BP, CASTEP, DFT