



Mémoire de fin d'études

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

Filière : Physique
Option : Physique des Matériaux

THÈME :

*Etude des propriétés vibrationnelles en fonction
de la composition de l'alliage $BN_xSb_{(1-x)}$*

Préparé par :

Bouguerra Selma

Soutenu le : 03 / 07 / 2023

Devant le jury :

Président :	Kebir Hadda	MCA	Université de BBA
Rapporteur :	Lebga Noudjoud	MCA	Université de BBA
Examineur :	Baghdadi Moula	MCB	Université de BBA

Année Universitaire 2022-2023

REMERCIENT

Je remercie en premier lieu ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail. Il est de notre devoir d'exprimer notre plus profonde gratitude à la directrice de ce petit projet, Mme Lebga Noudjoud, pour son précieux leadership, son soutien, ses discussions fructueuses, son empathie et ses conseils au cœur de ce travail.

*Je tiens à remercier, le président de jury, Mme **Kebir Hadda** et l'examineur Dr **Baghdadi Moula**, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.*

Bien entendu, je tiens à être reconnaissant à ma mère,

Pour son sacrifice et sa patience tout au long de mes études.

Je remercie également tous mes collègues et mes amis les beaux moments.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail tous ceux qui ont su être présents dans ma vie :

À mon très cher père.

À ma très chère mère.

À mon mari : Nassim.

À mon Fils : Bahaa.

À ma très Chère tante.

À tous mes amies.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
<u>Chapitre I : Aperçu sur le cadre théorique</u>	
I.1 Introduction :	2
I.2 L'équation de Schrödinger :	2
I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer :	3
I.2.2 Approximations de Hartree :	4
I.2.3 Approximations de Hartree-Fock :	5
I.3 La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	6
I.3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :	7
Théorème 1 :	7
Théorème 2 :	8
I.3.2 Approche Kohn- Sham :	8
I.3.3 La fonctionnelle d'échange- corrélation.....	10
I.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) :	10
I.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :	11
I.3.4 Résolution des équations de Kohn-Sham :	11
I.4 Méthode de pseudo-potentiel :	13
I.4.1 Introduction :	13
I.4.2 Théorème de Bloch :	13
I.4.3 Une base d'onde plane :	14
I.4.4 L'approximation du cœur gelé :	15
I.4.5 Le pseudo-potentiel :	15
I.4.6 Pseudo-potentiel à norme conservée :	16
I.4.7 Hartwigzen Geodecker Hutter pseudo potential	16
I.5.3 Les alliages semi-conducteurs :	17
I.5 Définition des semi-conducteurs III-V :	17
I.5.1 Structure cristalline des semi-conducteurs III-V :	18
I.5.2 Première zone de Brillouin :	18
I.5.4 Les composés binaires et alliages ternaires des semi-conducteurs III-V :	20
I.5.4.1 Les composés binaires :	20
I.5.4.2 Les composés ternaires :	20
I.5.5 L'approximation du cristal virtuel (V.C.A) :	20
I.6 La dynamique du réseau :	21
I.6.1 Introduction :	21
I.6.2 Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel :	21
I.6.3 Modes normaux d'un réseau de Bravais triatomique :	24
Généralisation à un cristal tridimensionnel 3D :	24

Sommaire

I.6.4 Modes de vibrations :	24
<u>Chapitre II : Résultats et discussions</u>	
II.1 Introduction :	25
II.2 Méthode de calcul :	25
II.3 Le nitrure de bore et l'antimoniure de bore :	26
II.4 Les fréquences de vibration du réseau de l'alliage BN_xSb_{1-x} :	27
II.4.1 Les fréquences des phonons aux points de haut symétrie X et L :	27
II.3.2 Les fréquences des phonons au point de haut symétrie Γ :	31
Conclusion générale	32

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Interdépendance des équations de Kohn et Sham10

Figure I.2 : Schéma décrivant le processus itératif pour résoudre les équations de Kohn-Sham. 13

Figure I.3 : Pseudo-fonctions d'onde de valence et pseudo-potentiel. 16

Figure I.4 : Réseau cristallin dans la structure Zinc-blende. 19

Figure I.5 : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende 19

Figure I.6 : Chaîne linéaire monoatomique..... 22

Figure I.7 : Courbe de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de 2 atomes par maille primitive. 23

Figure I.8 : Vibrations 1D transverses selon les branches acoustiques et optiques 24

Figure I.9 : Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau 3D 25

Figure II.1 : Structure cristallines de nitrure de bore a) - la phase hexagonale b) - la phase zinc blende 27

Figure II.2 : Dépendance en composition des fréquences acoustiques et optiques des phonons de l'alliage $BN_xSB_{(1-x)}$ au point de haute symétrie X..... 29

Figure II.3 : Dépendance en composition des fréquences acoustiques et optiques des phonons de l'alliage $BN_xSB_{(1-x)}$ au point de haute symétrie L. 30

Figure II.4 : Variation de la fréquence des phonons pour $BN_xSB_{(1-x)}$ en fonction de x au point gamma..... 32

Liste des tableaux

Tableau I.1 Extrait de la classification périodique des éléments.....	18
Tableau II.1 le paramètre de maille pour l'alliage BN_xSb_{1-x}	26
Tableau II.2 Fréquences des phonons des composés binaires BN, BSb et leur alliage BN_xSb_{1-x} en fonction de la composition (x) aux points de haute symétrie X (cm^{-1}).....	28
Tableau II.3 Fréquences des phonons des composés binaires BN, BSb et leur alliage BN_xSb_{1-x} en fonction de la composition (x) aux points de haute symétrie L (cm^{-1})	28
Tableau II.4 Fréquences des phonons des composés binaires BN, BSb et leur alliage BN_xSb_{1-x} en fonction de la composition (x) aux points de haute symétrie Γ (cm^{-1}).	31

Introduction générale

Introduction générale

La science des matériaux joue un rôle crucial et qui ne cesse pas à augmenter afin de pouvoir trouver de nouveaux matériaux qui peuvent être exploités dans les différentes applications technologiques et industriels. L'enjeu essentiel pour le développement de ces matériaux est le bon rendement et le bas coût. Par ailleurs, l'étude des matériaux est très variée puisqu'elle porte sur des domaines aussi divers que les polymères, les céramiques, les métaux et les alliages, les matériaux optiques et électroniques, les composites ou les matériaux du vivant. Pour chacun d'entre eux, il s'agit d'appréhender les structures de la matière à l'échelle microscopique, voire atomique afin de comprendre ses propriétés macroscopiques. Ces informations sont complétées par la simulation, un procédé devenu fondamental dans l'approche moderne des sciences des matériaux. [1]

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à une étude ab-initio des composés $BN_xSB_{(1-x)}$, La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité (LDA) et l'approximation du gradient Généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui est basé sur la considération que l'énergie totale du système est fonction de la densité électronique.

La première partie présente le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la D-F-T sont exposés, et on va voir que le résultat le plus important de cette théorie est d'aboutir à une expression de l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité de charge électronique à l'état fondamental. Nous présentons, aussi la théorie du pseudo-potentiel.

Dans la deuxième partie nous allons présenter les résultats qu'on a obtenus et finalement, on termine par une conclusion qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I
Aperçu sur le cadre théorique

I.1 Introduction :

La compréhension des différentes propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, il faut donc faire recours à diverses approximations. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn. La DFT permet de traiter des systèmes de taille importante avec une bonne précision dans la mesure où elle permet une excellente prise en compte des interactions électroniques. [2]

I.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger : [3]

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

Avec :

\hat{H} : est l'opérateur Hamiltonien du système.

Ψ : la fonction d'onde (fonction propre).

E : est l'énergie totale de système.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentées dans le cristal. L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H = T_e + T_N + V_{N-e} + V_{e-e} + V_{N-N} \quad (\text{I.2})$$

Avec

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2$$

est l'énergie cinétique des électrons

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j^N \nabla_j^2$$

est l'énergie cinétique des noyaux.

$$V_{N-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2 z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}$$

est l'énergie potentielle de l'interaction attractive électron-noyau.

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

est l'énergie potentielle de l'interaction répulsive électron-électron

$$V_{N-N} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

est l'énergie potentielle de l'interaction répulsive noyau-noyau L'Hamiltonien exact pour ce système quantique multicorps s'écrit :

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_j^N \nabla_j^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2 z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.3})$$

Pour un système simple de deux électrons, et deux noyaux (la molécule d'hydrogène) l'équation (I.3) comprend 10 termes indépendants, à mesure que le nombre d'atomes augmente, le problème à traiter devient trop compliqué pour être résolu analytiquement. Alors nous sommes contraints de faire des approximations. [4]

I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born et Oppenheimer permet de simplifier l'équation de Schrödinger en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons. Par conséquent, leur vitesse est plus faible. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle de noyaux-noyaux V_{nn} devient une constante. D'une façon approximée, on peut donc décrire les électrons comme bougeant dans le champ des noyaux fixes :

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{I.4})$$

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes et ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions. Cette approximation est appelée également approximation adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. [5]

I.2.2 Approximations de Hartree :

L'approximation de Hartree consiste à remplacer la fonction poly-électronique par un produit de fonctions mono électroniques. Ces dernières satisfont chacune une équation de Schrödinger mono électronique avec un potentiel provenant du champ moyen des autres électrons. Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes : la première est que la répulsion coulombienne totale $V_{\text{él-él}}$ du système électronique est surestimée, la seconde conséquence est que la description de Hartree ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli, qui impose à la fonction d'onde d'être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons. Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. La résolution de l'équation est impossible du fait d'un grand nombre de particule mis en jeu. Le traitement consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système $\Psi(r_i)$ comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule (r_i). [6]

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_{N_e}) \quad (\text{I.5})$$

Les équations de Schrödinger mono électroniques, appelée équations de Hartree, s'écrivent sous la forme :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V(r) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.6})$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron i et le deuxième terme $V(r)$ correspond au potentiel que subit l'électron. Le potentiel $V(r)$ doit tenir compte de l'interaction électron-noyau et de l'action des autres électrons. L'interaction électron-noyau est désigné par $V_N(r)$, donnée par :

$$V_N(r) = \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} k e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \Psi_i(r) \quad (\text{I.7})$$

Tandis que l'interaction des autres électrons est désigné par le potentiel $V_H(r)$, appelé aussi le potentiel de Hartree qui est plus complexe à prendre en considération.

$$V_H(r) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left| (\Psi_j(r_j)) \right|^2 \frac{ke^2}{r_{ij}} \Psi_i(r) \quad (\text{I.8})$$

Les vecteurs r et R désignent les positions spatiales respectives de l'électron et du noyau et la grandeur $e \left| (\Psi_j(r_j)) \right|^2$ représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j en un point de coordonnée r_j .

I.2.3 Approximations de Hartree-Fock :

Dans l'approximation de Hartree, le système électronique n'est pas entièrement décrit. En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli en ne prenant pas en compte l'interaction d'échange. L'interaction d'échange est responsable de l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange de coordonnées de deux électrons. Pour décrire correctement un système à N corps (électrons), il est nécessaire d'introduire l'interaction d'échange. Cela peut être réalisé en utilisant la méthode de Hartree-Fock, qui améliore l'approximation de Hartree en incluant l'interaction d'échange :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_{Ne}) = - \Psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_{Ne}) \quad (\text{I.9})$$

Dans laquelle ont été interverties les positions de i et de j .

$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_{Ne})$ est la fonction d'onde du système à corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions monoélectroniques.

L'approximation de Hartree et l'approximation de Hartree-Fock constitue la base de presque toutes les méthodes *ab initio* et semi-empiriques en chimie quantique, ce qui explique son succès continu dans ce domaine depuis plusieurs décennies. Cette méthode est largement utilisée comme point de départ pour de nombreux calculs quantiques. En effet, la plupart des méthodes permettant de traiter la corrélation électronique se basent sur la fonction d'onde obtenue à partir d'un calcul Hartree-Fock. [6]

Le principe fondamental de la méthode Hartree-Fock est de considérer le mouvement d'un électron comme étant indépendant du mouvement des autres électrons. Ainsi, cette approximation ne tient pas compte de la corrélation électronique dynamique, qui résulte de l'influence du mouvement des électrons environnants sur l'électron de référence. Cependant,

malgré cette limitation, la méthode Hartree-Fock fournit une bonne description initiale des systèmes électroniques.

Dans l'approximation Hartree-Fock, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par une combinaison linéaire de fonctions d'onde mono-électroniques, tout en tenant compte de l'antisymétrie de l'ensemble des électrons. Cette première approximation permet d'écrire la fonction d'onde du système sous forme d'un déterminant de Slater.

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, Hartree et Fock ont montré que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater. Ce déterminant peut s'écrire comme suit : [7]

$$\varphi_e = (\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{pmatrix} \quad (\text{I.10})$$

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

N_e : est le nombre d'électron.

$\Psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1)$: est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

I.3 La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Au cours de ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT « Density Functional Theory » est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides).

Contrairement aux méthodes Hartree-Fock, les méthodes DFT permettent de traiter des systèmes de taille importante (plusieurs dizaines d'atomes). La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant que la densité électronique est homogène. Néanmoins, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. [8]

I.3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

En 1964, Hohenberg et Kohn ont publié un article scientifique présentant une reformulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité lancée par Thomas et Fermi par une théorie valide pour un système à plusieurs corps. Cette formulation est adaptée pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe, et repose sur deux théorèmes clés comme suit : [4]

Théorème 1 :

« L'énergie totale d'un système électronique à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique et universelle de la densité électronique ». Ce qui est exprimé par :

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

La fonctionnelle énergie s'exprime :

$$E [\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{I.12})$$

Où :

- $T_e[\rho(r)]$: la fonctionnelle d'énergie cinétique.
- $V_{ee}[\rho(r)]$: le potentiel d'interaction qui représente l'interaction entre électrons-électrons.
- $V_{ext}[\rho(r)]$: Le potentiel externe qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux.

La démonstration de ce théorème a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle selon l'expression :

$$E [\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r) d\vec{r} \quad (\text{I.13})$$

Où

F_{HK} : Représente la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 :

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

Ce qui se traduit par la relation : [6]

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.14})$$

ρ_0 : Densité de l'état fondamental

$$\left[\frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial [\rho(\vec{r})]} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} \quad (\text{I.15})$$

La fonctionnel $F[\rho(\vec{r})]$ est universel valable pour n'importe quel système à plusieurs particules. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$. Il est par conséquent nécessaire de faire recours à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn. [9]

I.3.2 Approche Kohn- Sham :

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie de l'état fondamental E_0 à partir de la densité électronique ρ , ni comment déterminer ρ sans déterminer, au préalable, la fonction d'onde. C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour calculer E_0 à partir de ρ_0 .

L'approche de Kohn et Sham remplace le système réel interactif par un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système fictif placé dans un potentiel effectif V_{eff} et le système réel à plusieurs particules. Dans ce cas la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. Pour le système réel la fonctionnelle de la densité électronique $F[\rho(r)]$ est donnée par l'expression [10] :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{I.16})$$

Où

$T_s[\rho(r)]$: 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 additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique appelée énergie d'échange.

$V_{ext}[\rho(r)]$: inclut l'interaction coulombienne électrons-noyaux, soit du potentiel externe.

Kohn et Sham, ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham : [5]

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.17})$$

$i = 1 \dots N$, N est le nombre total des électrons.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.18})$$

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{I.19})$$

Où

$V_{eff}(\vec{r})$: est le potentiel effectif.

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = ke^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' : \text{ le potentiel de Hartree.}$$

$$V_{ext}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = -ke^2 \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}-\vec{R}_k|} : \text{ le potentiel extérieur.}$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} : \text{ le potentiel d'échange et de corrélation.}$$

$\varphi_i(r)$ et ε_i Sont appelés respectivement orbitales et énergies de Kohn et Sham. [11]

Dans le schéma ci-dessous représente la relation entre les équations précédentes nommées équations Kohn et Sham :

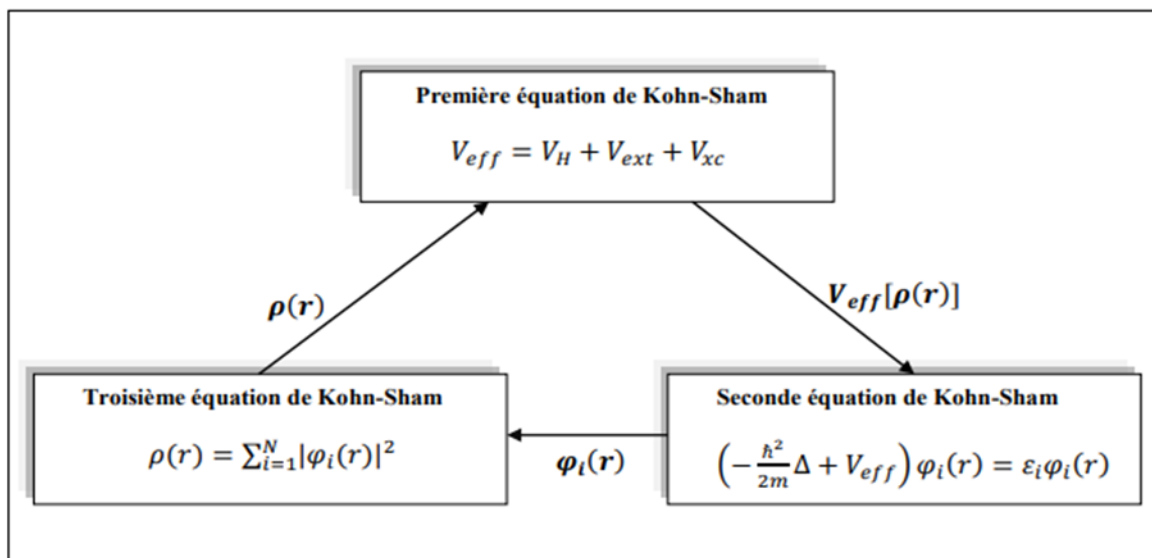


Figure I.1 : Interdépendance des équations de Kohn et Sham. [10]

I.3.3 La fonctionnelle d'échange- corrélation

La théorie de la densité fonctionnelle appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système. [12]

I.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) est l'une des générations d'approximations mises à jour pour le traitement des systèmes poly électroniques. Dans l'approximation LDA (Local Density Approximation) Kohn et Sham ont proposé que la densité fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors ils ont supposé qu'elle soit localement uniforme, d'où le nom d'approximation locale de la densité. [13]

Cette approximation proposée originellement par Kohn et Sham dans leur article en 1965, est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I.20})$$

Où

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c.-à-d. un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité $\rho(\vec{r})$. [14]

Elle peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ et de corrélation $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: [15]

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.21})$$

Et le potentiel d'échange-corrélation s'écrit par l'expression suivante :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I.22})$$

I.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plupart des corrections apportées à la LDA sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité (\vec{r}) à travers son gradient $\nabla(\vec{r})$ dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients : [16]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I.23})$$

L'approximation de gradient généralisé GGA souvent sous-estime les énergies de cohésion et tend à surestimer légèrement les longueurs de liaison. [17]

I.3.4 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour pouvoir résoudre les équations de Kohn et Sham numériquement, il est nécessaire de décrire les fonctions d'onde mono-électronique sur une base de fonctions, ces fonctions peuvent être écrites comme une combinaison linéaire des orbitales, appelées les orbitales de Kohn et Sham : [9]

$$\Psi_i(r) = \sum c_{ij} \Phi_j(r) \quad (\text{I.24})$$

Dans laquelle $\Phi_j(r)$ sont les fonctions de base et les c_{ij} les coefficients de développement. La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.25})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

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

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.26})$$

i représente l' $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

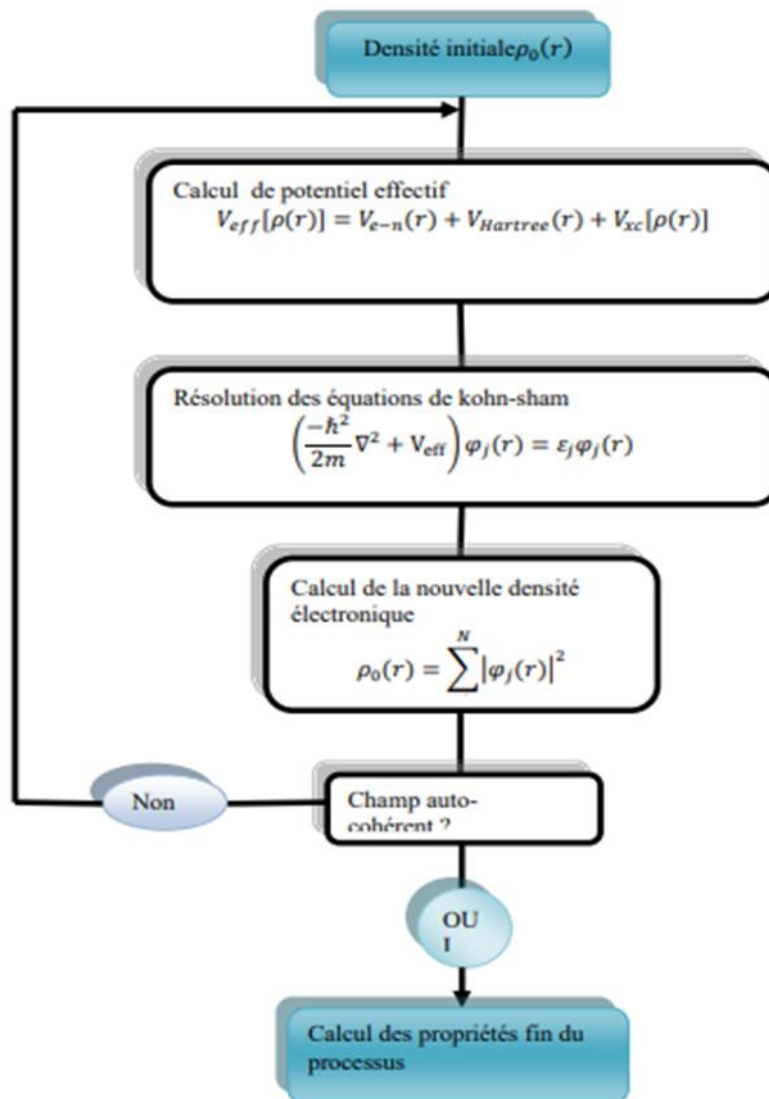


Figure I.2 : Schéma décrivant le processus itératif pour résoudre les équations de Kohn-Sham. [5]

I.4 Méthode de pseudo-potentiel :

I.4.1 Introduction :

La technique du pseudo potentiel, introduite pour la première fois par Fermi (1934) s'est avérée très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. Hellman [18] a proposé par suite une approximation du pseudo potentiel utilisé dans les métaux alcalins. Plusieurs autres suggestions sont apparues dans la littérature des états solides mais c'est à partir des années cinquante que la théorie de la matière condensée a connu une évolution rapide. Le pseudo potentiel a été utilisé pour première fois en (1958) pour le calcul de la relation de dispersion $E(k)$ et a montré ses capacités pour la prédiction de plusieurs propriétés physiques. [19]

L'idée fondamentale d'un pseudo-potentiel est le remplacement d'un potentiel par un autre. L'application primaire en structure électronique est de remplacer le potentiel coulombien fort du noyau et les effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence. L'approche pseudo-potentielle (PP) utilise une description quantique pour les interactions électroniques dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo-potentiel au moyen d'une technique basée sur la transformée de Fourier. [20]

I.4.2 Théorème de Bloch :

On peut exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de Bloch qui stipule que dans un solide cristallin (périodique), chaque fonction propre de l'hamiltonien peut s'écrire comme le produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane : [21]

$$\varphi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}, \vec{r})} u_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{I.27})$$

Où :

$\varphi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r})$: Est la fonction d'onde du système.

\vec{k} : Un vecteur de l'espace réciproque du cristal.

$u_{n_B, \vec{k}}(\vec{r})$: est une fonction qui a la périodicité du réseau cristallin étudié, associé à une bande n_B .

L'emploi de ce théorème implique que le calcul se fasse dans une cellule étant elle-même une partie du réseau dans l'espace réel. Le réseau réciproque associé est également périodique et sa cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin (PZB). Et chaque reproduction de la PZB est une zone de Brillouin.

Pour déterminer φ qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier

$$U_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} \quad (\text{I.28})$$

Où

\vec{g} : représente un vecteur du réseau réciproque.

$C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g})$: Représentent les coefficients de développement pour les orbitales occupées.

L'expression de la fonction d'onde totale

$$\varphi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i(\vec{g} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{I.29})$$

I.4.3 Une base d'onde plane :

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point k peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients C pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{g}|$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off energy" E_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul. [22]

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique.

Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente.

Deuxièmement, le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elles, induisent une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement importants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode du pseudo-potentiel. [23]

I.4.4 L'approximation du cœur gelé :

Les électrons de cœur localisés autour des noyaux, sont fortement liés et ne jouent pas un rôle important dans la liaison chimique des atomes, formant ainsi avec le noyau un noyau (presque) inerte, car ils sont très peu sensibles au changement de l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques dans le solide. On peut donc considérer que la configuration des électrons du noyau dans le solide est équivalente à celle des atomes isolés, c'est-à-dire qu'il ne change pas lorsque les atomes sont placés dans un environnement chimique différent. ; Le système que l'on traite devient $\{\text{noyau nu} + \text{électrons de cœur}\} + \text{électrons de valence} = \{\text{ions} \ll +\text{électrons de valence}\}$, c'est l'approche connue sous le nom « approximation du cœur gelé ». Les électrons de valence qui influent sur les propriétés physiques et chimiques par leur nature des liaisons chimiques. [17]

I.4.5 Le pseudo-potentiel :

Pour le calcul de l'énergie totale d'un système, seuls les électrons de valence seront pris en compte dans la résolution des équations de Kohn Sham. Cette approximation a été introduite pour la première fois par Hellmann en 1934. [24]. Les fonctions d'ondes $\psi(r)$ des électrons de valences sont remplacées par des pseudo-fonctions $\psi^{ps}(r)$ tel que $\psi = \psi^{ps}$ imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon c ; (le rayon de la sphère qui délimite la région du cœur). $\psi^{ps}(r)$ est choisie à l'intérieur de la sphère de manière supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'ondes, ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou douces que celles des fonctions d'onde réelles, et ce fait le nombre d'ondes planes est inférieur à celui des fonctions d'onde réelles.

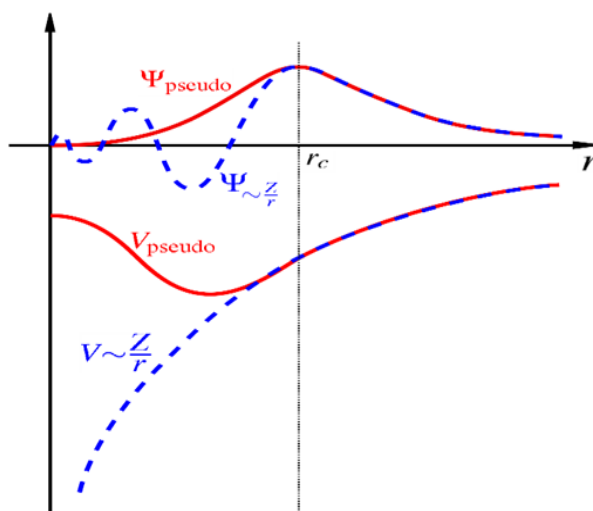


Figure I.3 : Pseudo-fonctions d'onde de valence et pseudo-potential. [24]

I.4.6 Pseudo-potential à norme conservée :

Les pseudos potentiels générés par un calcul sur les atomes sont nommés "ab initio" parce qu'ils ne sont pas ajustés à l'expérience. Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudos potentiels ab initio, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. La condition pour laquelle cette énergie est correcte est qu'à l'extérieur de la région du cœur, les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles doivent être identiques. Cette particularité ne s'applique pas seulement dans leur dépendance spatiale mais aussi dans leur amplitude A, de telle sorte qu'elles génèrent la même densité de charge. [19]

I.4.7 Hartwigzen Geodecker Hutter pseudo potential

$$V_{loc(r)} = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[c_1 + c_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] + c_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + c_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6 \quad (\text{I.30})$$

erf : est la fonction erreur et ion

Z_{ion} : la charge ionique du cœur atomique, c.à.d. la charge totale moins la charge de valence. [22]

La contribution non locale au pseudo potentiel est donnée par :

$$V_{\ell}(r, \hat{r}) = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell,m}(r) p_i^{\ell}(r) h_{i,j}^{\ell} p_j^{\ell}(\hat{r}) Y_{\ell,m}^*(\hat{r}) \quad (\text{I.31})$$

Où

$Y_{\ell,m}$: Sont les harmoniques sphériques.

ℓ : est le moment angulaire.

et les projecteurs $p_i^\ell(r)$ sont gaussiens de la forme :

$$p_i^\ell(r) = \frac{\sqrt{2}r^{l+2(l-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_l^2}\right)}{r_l^{l+(4l-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l+\frac{4l-1}{2}\right)}} \quad (\text{I.32})$$

Γ représente la fonction Gamma.

I.5 Définition des semi-conducteurs III-V :

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des semi-conducteurs composites fabriqué à partir d'un ou plusieurs éléments de la colonne III du tableau périodique des éléments (bore, aluminium, gallium, ...), et d'un ou plusieurs éléments de la colonne V (azote, phosphore, arsenic, antimoine, ...). Le tableau I-1 regroupe un extrait de la classification périodique de Mendeliev de certains éléments des colonnes III et V. [25]

Tableau I.1 : Extrait de la classification périodique des éléments. [25]

Groupes \ Périodes	III	IV	V
II	$_{10.81}^{5}B$	$_{12.01}^{6}C$	$_{14.01}^{7}N$
III	$_{26.98}^{13}Al$	$_{28.09}^{14}Si$	$_{30.97}^{15}P$
IV	$_{69.74}^{31}Ga$	$_{72.59}^{32}Ge$	$_{74.92}^{33}As$

I.5.1 Structure cristalline des semi-conducteurs III-V :

Les semi-conducteurs III-V cristallisent dans la structure zinc-blende. Ce réseau est constitué de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (CFC) interpénétrés, l'un étant formé par les éléments III et l'autre par les éléments V [15]. Ces deux sous réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube d'un vecteur $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, a_0 étant le paramètre cristallin. Chaque atome se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce. La maille élémentaire de cette structure zinc-blende est représentée sur la figure I.3.

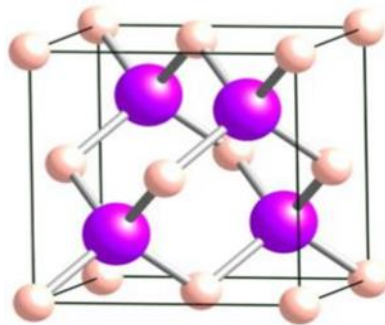


Figure I.4 Réseau cristallin dans la structure Zinc-blende. [15]

I.5.2 Première zone de Brillouin :

La première zone de Brillouin représente le plus petit volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses proches voisins. En physique du solide, la notion de zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important. Sur la figure I.5 en représente la première zone de Brillouin du réseau CFC.

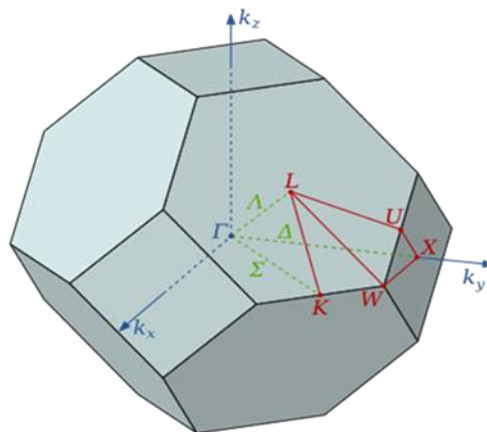


Figure I.5 : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende. [10]

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

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées k_{Γ} (0, 0, 0).

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

Nous avons donc :

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

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

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

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

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

I.5.3 Les alliages semi-conducteurs :

Par alliage, on entend un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux. Il fut un temps où le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, pourtant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, notamment le céramique et les polymères. Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental. En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens des matériaux et les technologues a contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs III-V. [22]

I.5.4 Les composés binaires et alliages ternaires des semi-conducteurs III-V :

I.5.4.1 Les composés binaires :

Les semi-conducteurs binaires (III-V) sont constitués par l'association des éléments de la colonne III et des éléments de la colonne V de la classification périodique, dont la somme d'électrons des deux matériaux sur la bande de valence est égale à huit. [26]

I.5.4.2 Les composés ternaires :

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est renforcé par la possibilité de réaliser des alliages en substituant partiellement l'un des éléments par un autre élément de la même colonne périodique. Par exemple, il est possible d'obtenir des alliages ternaires qui sont identifiés de la manière suivante : [26]

S'il y a substitution de deux atomes sur l'un des sous réseaux, soit $B_xB'_{(1-x)}$.

Exemple : $BN_xSb_{(1-x)}$ lorsque la composition exacte compte peu, on écrit tout court BNSb

I.5.5 L'approximation du cristal virtuel (V.C.A) :

Dans la science des matériaux les alliages ternaires de type AB_xC_{1-x} ont été connus comme semi-conducteurs très utiles pour la fabrication de nouveaux dispositifs optoélectroniques. Ceci est dû à la possibilité d'ajustement la largeur du gap en variant la concentration x de ces alliages. Plusieurs approches théoriques ont été élaborées pour l'étude des propriétés physiques (optique, électronique, structural, etc...) des alliages ternaires. L'approximation du cristal virtuel (VCA) à cause de sa simplicité est restée la méthode la plus préférée pour le traitement du désordre chimique des alliages semi-conducteur. C'est cette approche que nous avons utilisée pour calculer la dépendance compositionnelle et le traitement du désordre chimique des alliages semi-conducteurs. [27]

Dans l'approximation du cristal virtuel (Virtual-Crystal Approximation VCA), on considère que les alliages construits par plusieurs types d'atomes A et B par exemple est aléatoirement distribue sur les sites d'un réseau cristallin. Le potentiel représentatif de l'alliage par site est considéré comme la superposition des potentiel atomique de chaque type A et B en proportion de leurs concentration, en terme mathématique.

$$V_{VCA} = xV_A + (1 - x) V_B \quad (\text{I.33})$$

Où x est la concentration atomique de l'atome de type A et V_A , V_B est le potentiel atomique de l'atome A, B respectivement. Ainsi on construit un Hamiltonien effectif où le potentiel est remplacé par V_{eff} . Les valeurs propres (énergies) et les vecteurs propres de ce Hamiltonien représentent donc l'alliage complètement désordonnés.

I.6 La dynamique du réseau :

I.6.1 Introduction :

L'étude de la dynamique des réseaux parfaits a suscité un intérêt considérable. Son développement a été rendu possible grâce au développement des techniques expérimentales. Ces dernières permettent d'avoir accès aux propriétés à partir des courbes de dispersion obtenues par diffusion de neutrons. Par ailleurs, un intérêt de la connaissance précise de la dynamique d'un réseau parfait est qu'elle sert de base à une description d'un réseau perturbé par des défauts atomiques. [28]

En physique de la matière condensée, la dynamique des atomes du réseau est définie par une onde. Les propriétés de longueur d'onde de cette vibration sont quantifiées par des quasi-particules nommés les phonons. Le terme de phonon fut introduit par J. Frenkel dans son ouvrage « Wave mechanics » en 1936. Lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence ν cède ou gagne de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie $h\nu$, h étant la constante de Planck. Ce paquet d'énergie est quantifié. Le cristal est alors réputé échanger des phonons lorsqu'il perd ou gagne de l'énergie. Dans la mécanique classique, toutes vibrations du réseau peuvent être décomposé, comme une superposition de modes normaux vibrationnels non localisés. Les modes normaux sont peuplés par une quantité de phonons en fonction de l'énergie et du moment de transfert de l'onde. Les phonons obéissent à la fonction de distribution de Bose. [29]

I.6.2 Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel :

On considère un cristal à une dimension géométrique et ayant 2 atomes par maille élémentaire, tel que décrit la figure (I.6) : [3]

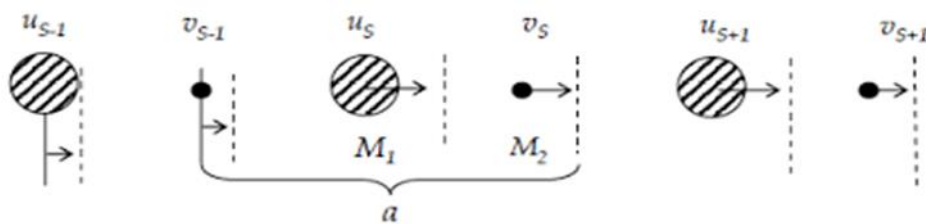


Figure I.6 : Chaîne linéaire monoatomique

On suppose que les atomes "noirs" ont une masse M_1 et on note $u_s, u_{s+1} \dots$ leurs déplacements par rapport à leurs positions à l'équilibre. Les atomes "blancs" ont une masse M_2 et on note $v_s, v_{s-1} \dots$ leurs déplacements. De plus, on suppose que les atomes "blancs" et les atomes "noirs" sont couplés par une constante de rappel C . Si on suppose que chaque plan n'interagit qu'avec ses plus proches voisins, on a :

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C (v_s + v_{s-1} - 2u_s) \quad (\text{I.34})$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C (u_s + u_{s+1} - 2v_s) \quad (\text{I.35})$$

Nous allons chercher des solutions sous la forme d'une onde de propagation :

$$u_s = u \cdot e^{is\vec{q}\vec{a}} e^{-i\omega t} \quad \text{et} \quad v_s = v \cdot e^{is\vec{q}\vec{a}} e^{-i\omega t} \quad (\text{I.36})$$

Ce qui, par substitution dans (I.33) et (I.34), conduit à :

$$\begin{bmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C(1 + e^{-i\vec{q}\vec{a}}) \\ -C(1 + e^{i\vec{q}\vec{a}}) & 2C - M_2 \omega^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{I.37})$$

Le système de deux équations linéaires à deux inconnues n'a une solution non triviale que si le

Déterminant est nul, soit :

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2(1 - \cos(qa)) = 0 \quad (\text{I.38})$$

Les deux solutions du polynôme (I.38) en ω^2 sont données par :

$$\omega^2 = C \left[\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \mp \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{2}{M_1 M_2} (1 - \cos(qa))} \right] \quad (\text{I.39})$$

Cette relation est paire et périodique de $2\pi/a$, on peut se contenter de la tracer sur un demi

Zone de Brillouin :

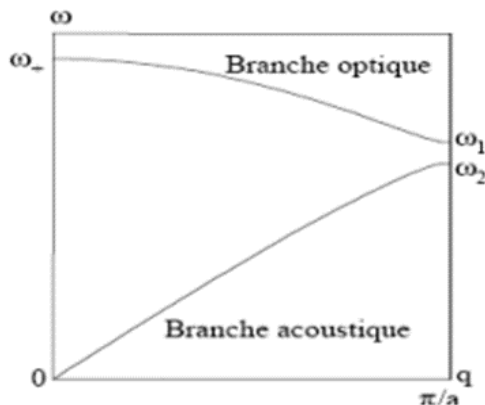


Figure I.7 : Courbe de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de 2 atomes par maille primitive. [3]

On remarque deux branches distinctes avec une bande interdite en fréquence. La branche supérieure correspond au signe + et la branche inférieure au signe −.

Près de l'origine, $qa \approx 0$ et les deux solutions de (I.39) sont :

$$\omega_+^2 = 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \tag{I.40}$$

$$\omega_-^2 = \frac{C}{2(M_1+M_2)} q^2 a^2 \tag{I.41}$$

Notons que l'énergie $\hbar\omega_+$ est de l'ordre de 30 MeV dans les semi-conducteurs "usuels". La première solution correspond à la branche supérieure. Dans ce cas, on obtient en la reportant dans (I.37) que $u/v = -M_2/M_1$: les atomes vibrent en opposition de phase (figure I.8). Une vibration de ce type pourrait être engendrée par le champ électrique d'une onde lumineuse, c'est pourquoi cette branche est appelée "optique".

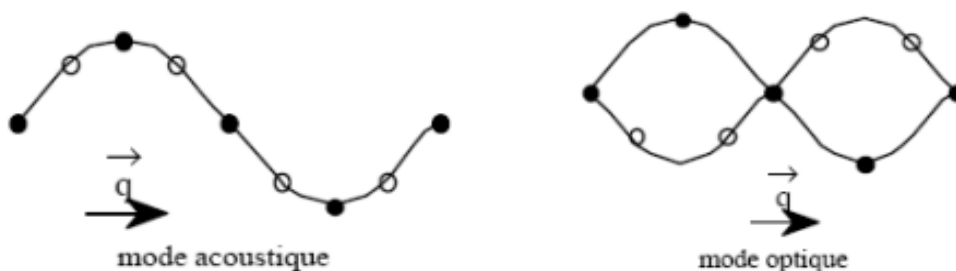


Figure I.8 : Vibrations 1D transverses selon les branches acoustiques et optiques.

La seconde racine correspond à la branche inférieure. Dans ce cas, $u/v = 1$ et les atomes vibrent en phase comme pour une excitation acoustique (figure I.8) : c'est la branche "Acoustique", dont le nom peut se justifier également par le fait que c'est la branche à basse fréquence.

Pour les grandes longueurs d'onde ($qa \approx \pi$), les deux racines pour les deux branches sont données par (avec $M_1 > M_2$) :

$$* \text{ branche optique} \quad \omega_1^2 = \frac{2C}{M_2} \quad (\text{I.42})$$

$$* \text{ branche acoustique} \quad \omega_2^2 = \frac{2C}{M_1} \quad (\text{I.43})$$

I.6.3 Modes normaux d'un réseau de Bravais triatomique :

Généralisation à un cristal tridimensionnel 3D :

Dans un cristal 3D l'espace réciproque devient également 3D et aux modes longitudinaux (acoustiques et optiques) que l'on a en 1D s'ajoutent dans chaque cas 2 modes transverses polarisés à 90° l'un de l'autre, comme illustré sur la figure :

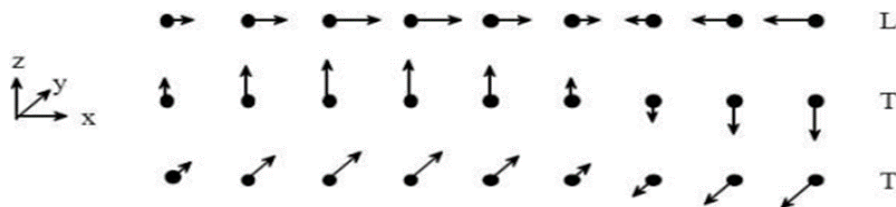


Figure I.9 : Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau 3D. [3]

I.6.4 Modes de vibrations :

Dans un solide il y a deux types de vibrations, les modes acoustiques et optiques. Les modes acoustiques sont ceux qui correspondent aux ondes sonores dans le réseau. Ces modes ont des fréquences faibles, donc ils ont de grande longueur d'onde et ils sont référencés à la symétrie du cristal. Les modes optiques sont présents dans les solides qui comportent plusieurs atomes par maille unitaire. Ils sont appelés optiques car ils peuvent être engendrés par le champ électrique d'une onde lumineuse, dans le domaine de l'infrarouge. Nous pouvons facilement les observer dans les cristaux ioniques. Car ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites cristallographiques adjacents du réseau. Ils se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique. [7]

Chapitre II
Résultats et discussions

II.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qu'on a obtenu et la discussion sur les propriétés vibrationnelles d'alliage $BN_xSb_{(1-x)}$, en utilisant le code Abinit basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode des pseudo-potentiel.

II.2 Méthode de calcul :

Les calculs ont été effectués en utilisant la théorie de la perturbation fonctionnelle de densité (DFPT) [30] qu'est une méthode largement utilisée pour l'étude ab initio de la dynamique des réseaux dans les solides et l'investigation des propriétés dynamiques. Cette méthode combinée avec la méthode de pseudo potentiel implanté dans le code ABINIT [31]. Le code ABINIT (URL <http://www.abinit.org>) est un logiciel de chimie quantique, fondé sur la méthode (DFT), il est développé par Xavier Gonze, Jean-Michel Beuken de l'unité Physico-Chimie, et de Physique des Matériaux de l'Université Catholique de Louvain, en Belgique, mais actuellement d'autres contributeurs sont ajoutés, tels que : l'Université de Liège, le Commissariat à l'Energie Atomique, Mitsubishi Chemical Corp., l'Ecole Polytechnique Palaiseau.

Les formes proposées par Hartwigzen-Geodecker-Hutter (H-G-H), [32] sont utilisées pour le pseudo potentiel. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) dont la forme proposée par Teter et Pade (1993) [33] qui reproduit celle de Perdew et Wang, cette dernière a reproduit à son tour la forme de ceperley Adler, Les intégrations dans le réseau réciproque ont été faites en utilisant la méthode de génération des points k de Monkhorst et Pack [34]. Pour le calcul nous avons utilisé une énergie de cut-off de 70 Hartree pour obtenir une bonne convergence, l'énergie totale a été calculée d'une façon auto cohérente avec 64 points k dans la zone réduite de Brillouin, ce qui correspond à une mèche de 8x8x8 points k spéciaux de la zone de Brillouin.

Pour effectuer les calculs, nous avons utilisé les paramètres de réseau pour l'alliage $BN_xSB_{(1-x)}$, qui sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1 : le paramètre de maille pour l'alliage $BN_x Sb_{1-x}$

Pourcentage (x)	L'alliage	a (Bohr)
0	BSb	9.7831114428730
0.25	$BN_{0.25}Sb_{0.75}$	9.2085
0.5	$BN_{0.5}Sb_{0.5}$	9.1283
0.75	$BN_{0.75}Sb_{0.25}$	8.5612
1	BN	6.8313594487128

Ces paramètres de maille ont été calculés dans un travail de mémoire de master précédent encadré par Dr Lebga N.

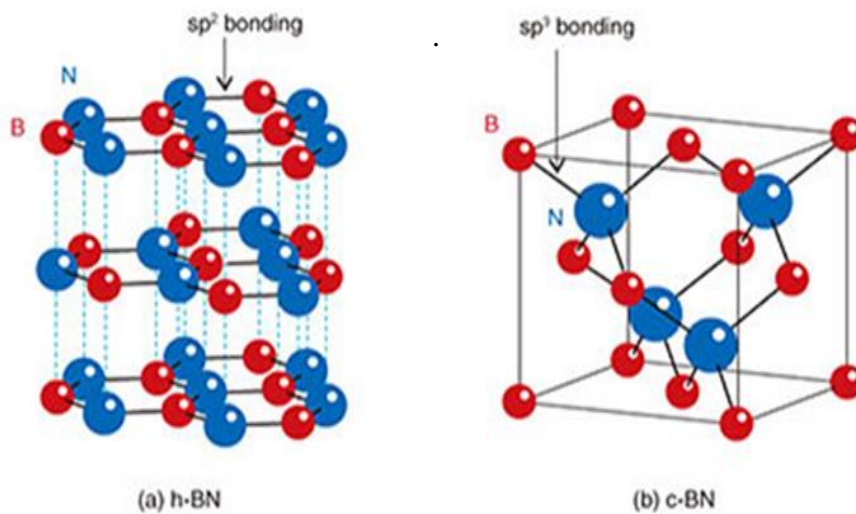
II.3 Le nitrure de bore et l'antimoniure de bore :

Les composés à base de bore font partie de la famille des semi-conducteurs III-V. Ils se caractérisent par un grand écart énergétique, ce qui les rend particulièrement intéressants pour les applications nécessitant des températures élevées. Ils sont également utilisés dans la fabrication de composants optoélectroniques.

Le nitrure de bore (BN) est un composé non naturel qui a été synthétisé pour la première fois en 1842 par Balmain [35]. Le bore (n° atomique 5) et l'azote (n° atomique 7) étant situés de part et d'autre du carbone (n° atomique 6) dans la classification périodique, le nitrure de bore et le carbone sont iso électroniques et leurs polymorphes sont similaires. Les phases de BN sont, par conséquent, iso électroniques de celles du carbone expliquant les grandes similitudes existantes entre les formes polymorphiques BN et C. Comme le carbone, le nitrure de bore présente plusieurs formes cristallines. Les plus connues sont les phases hexagonales (h-BN), cubique (c-BN), rhomboédrique (r-BN) et wurtzite (w-BN).

L'antimoniure de bore (BSb) est un semi-conducteur III-V binaire, constitué de bore et d'antimoine.

Figure II.1 : Structure cristallines de nitrure de bore **a)** - la phase hexagonale **b)** - la phase zinc blende



II.4 Les fréquences de vibration du réseau de l'alliage BN_xSb_{1-x} :

II.4.1 Les fréquences des phonons aux points de haut symétrie X et L :

Dans cette section, nous présentons les résultats des fréquences des phonons pour les composés binaires BN et BSb, ainsi que leurs alliages (dans la phase zinc blende), aux points de haute symétrie X et L. Les fréquences des phonons sont analysées en fonction de la composition x , avec des valeurs de x allant de 0 à 1 ($x = 0,25, 0,5, 0,75, 1$). Les résultats de calcul des fréquences des phonons en (cm^{-1}) des composés binaires BN, BSb et leur alliage ternaire BN_xSb_{1-x} en fonction de la composition (x) aux points de haute symétrie X et L sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau II.2 : Fréquences des phonons des composés binaires BN, BSb et leur alliage BN_xSb_{1-x} en fonction de la composition (x) aux points de haute symétrie X (cm^{-1}).

BN_xSb_{1-x}	Les fréquences(cm^{-1})			
	$(\omega_{TO}) (cm^{-1})$	$(\omega_{LO}) (cm^{-1})$	$(\omega_{LA}) (cm^{-1})$	$(\omega_{TA}) (cm^{-1})$
$x = 0$ (BSb)	566.9769 568 ^a	639.8821 644 ^a	232.4299 233 ^a	134.264 138 ^a
$x = 0.25$ ($BN_{0.25}Sb_{0.75}$)	672.8283	746.7822	298.5488	149.9243
$x = 0.5$ ($BN_{0.5}Sb_{0.5}$)	619.3802	709.3104	325.0597	176.2688
$x = 0.75$ ($BN_{0.75}Sb_{0.25}$)	621.7602	759.0169	407.8436	240.4466
$x = 1$ (BN)	995.7834 900 ^b exp	1136.583 1135 ^b exp	882.9371	701.7360

Ref [36]^a, Ref [37]^b

Tableau II.3 : Fréquences des phonons des composés binaires BN, BSb et leur alliage BN_xSb_{1-x} en fonction de la composition (x) aux points de haute symétrie L (cm^{-1}).

BN_xSb_{1-x}	Les fréquences(cm^{-1})			
	$(\omega_{TO})(cm^{-1})$	$(\omega_{LO}) (cm^{-1})$	$(\omega_{LA}) (cm^{-1})$	$(\omega_{TA}) (cm^{-1})$
$x = 0$ (BSb)	589.3119 593 ^a théo	625.6697 626 ^a théo	226.1416 226 ^a théo	96.23467 95 ^a théo
$x = 0.25$ ($BN_{0.25}Sb_{0.75}$)	691.7219	732.2533	290.9890	104.5748
$x = 0.5$ ($BN_{0.5}Sb_{0.5}$)	657.9687	682.3032	317.5442	125.8717
$x = 0.75$ ($BN_{0.75}Sb_{0.25}$)	683.4830	710.1310	400.8783	174.7569
$x = 1$ (BN)	966.9337 1035 ^b exp	1126.643	947.0556	488.7152

Ref [36]^a, Ref [37]^b

Les fréquences des phonons aux points de haute symétrie X et L des composés binaires BN et BSb dans la phase zinc blende ont été comparées aux valeurs théoriques [36] et expérimentaux [37] disponibles.

En analysant ces deux tableaux, on observe une augmentation des fréquences des phonons avec l'augmentation de la composition (x). De plus, les fréquences obtenus pour le BN et BSb sont en très bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

L'absence de données expérimentales ou théoriques pour les fréquences des phonons de l'alliage $BN_xSb_{(1-x)}$, nous a pas permis la comparaison directe de nos résultats. Par conséquent, nos résultats peuvent servir de référence pour de futures recherches dans ce domaine.

Les résultats obtenus sont représentée sur les figures ci- dessous :

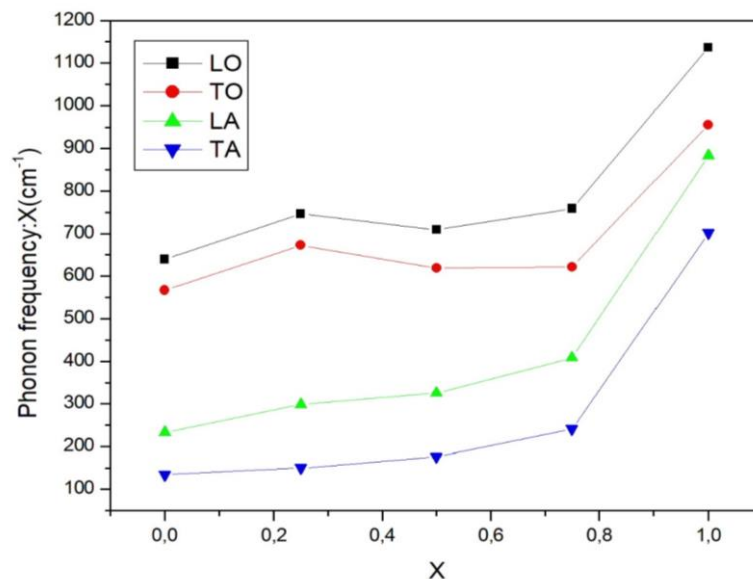


Figure II.2 : Dépendance en composition des fréquences acoustiques et optiques des phonons de l'alliage BN_xSb_{1-x} au point de haute symétrie X.

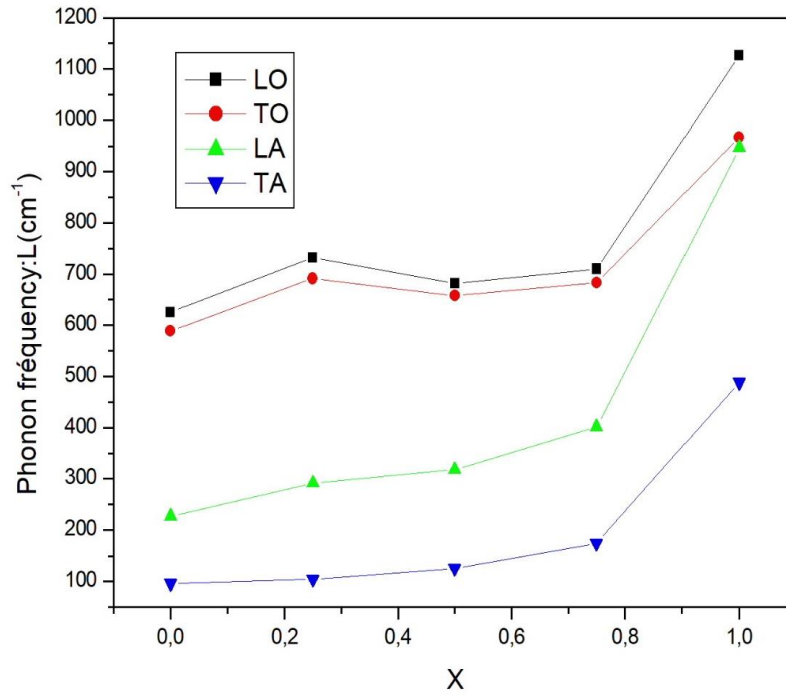


Figure II.3 : Dépendance en composition des fréquences acoustiques et optiques des phonons de l'alliage $BN_x Sb_{1-x}$ au point de haute symétrie L.

Les figures représentent les fréquences des modes optiques ω_{LO} et ω_{TO} ainsi que des modes acoustiques ω_{LA} et ω_{TA} en fonction de la composition (x). On note que les fréquences des phonons augmentent lors de l'augmentation de la composition (x).

En utilisant une interpolation polynomiale, les équations suivantes sont obtenues :

Point x :

$$\omega_{LO} = 639.75166 + 1037.68741 x - 3059.554551 x^2 + 2518.568 x^3 \quad (\text{II.1})$$

$$\omega_{TO} = 566.10994 + 1112.64795 x - 3342.20251 x^2 + 2618.36107 x^3 \quad (\text{II.2})$$

$$\omega_{LA} = 228,99911 + 803,17638 x - 2456,22971 x^2 + 2303,56053 x^3 \quad (\text{II.3})$$

$$\omega_{TA} = 129,5193 + 536,12621 x - 2029,60034 x^2 + 2060,94613 x^3 \quad (\text{II.4})$$

Point L :

$$\omega_{LO} = 624,57549 + 1157,5909 x - 3564,4464 x^2 + 2907,8288 x^3 \quad (\text{II.5})$$

$$\omega_{TO} = 589,26639 + 946,99258 x - 2671,23531 x^2 + 2101,86453 x^3 \quad (\text{II.6})$$

$$\omega_{LA} = 221,69884 + 892,20227 x - 2844,0104 x^2 + 2672,72213 x^3 \quad (\text{II.7})$$

$$\omega_{TA} = 93,05105 + 334,70544 x - 1286,84534 x^2 + 1344,62043 x^3 \quad (\text{II.8})$$

II.3.2 Les fréquences des phonons au point de haut symétrie Γ :

Aux points Γ et pour les structures cubiques, les fréquences acoustiques se rapprochant de zéro. Cependant, aux autres points (X et L), les fréquences acoustiques ne peuvent pas être négligées.

Le tableau ci-dessous regroupe les fréquences des phonons des composés binaires BN, BSb, et leur alliage $BN_x Sb_{1-x}$ en fonction de la composition(x) au point de haute symétrie Γ (cm^{-1})

Tableau II.4 Fréquences des phonons des composés binaires BN, BSb et leur alliage $BN_x Sb_{1-x}$ en fonction de la composition (x) aux points de haute symétrie Γ (cm^{-1}).25

$BN_x Sb_{1-x}$	Les fréquences(cm^{-1})	
	$(\omega_{TO})(cm^{-1})$	$(\omega_{LO})(cm^{-1})$
$x = 0$ (BSb)	622.4736 621 ^a théo 623 ^c	604.5325 611 ^a théo 605 ^c
$x = 0.25$ ($BN_{0.25}Sb_{0.75}$)	700.5067	724.3739
$x = 0.5$ ($BN_{0.5}Sb_{0.5}$)	682.2300	687.6731
$x = 0.75$ ($BN_{0.75}Sb_{0.25}$)	721.0209	724.9225
$x = 1$ (BN)	1028.844 1055 ^b exp 1062 ^d exp 1040 ^e théo	1260.803 1305 ^b exp 1295 ^d exp 1285 ^e théo

Ref [36]^a, Ref [37]^b , Ref [38]^c , Ref [39]^d Ref [40]^e

Nous remarquons sur ce tableau que nos résultats pour les composés BN et BSb sont en bon accord avec ceux rapportés par les auteurs de référence [36, 37, 38, 39,40]. On remarque qu'au point Γ , les fréquences optiques (longitudinales LO et transversales TO) diminution avec l'augmentation de la concentration du nitrure x pour l'alliage $BN_x Sb_{(1-x)}$.

Pour l'alliage $BN_x Sb_{1-x}$ il n'y a pas de données expérimentales ni théorique dans la phase zinc blende pour qu'on puisse faire la comparaison.

Sur la figure (II.3) on trace les valeurs des fréquences calculées au point gamma.

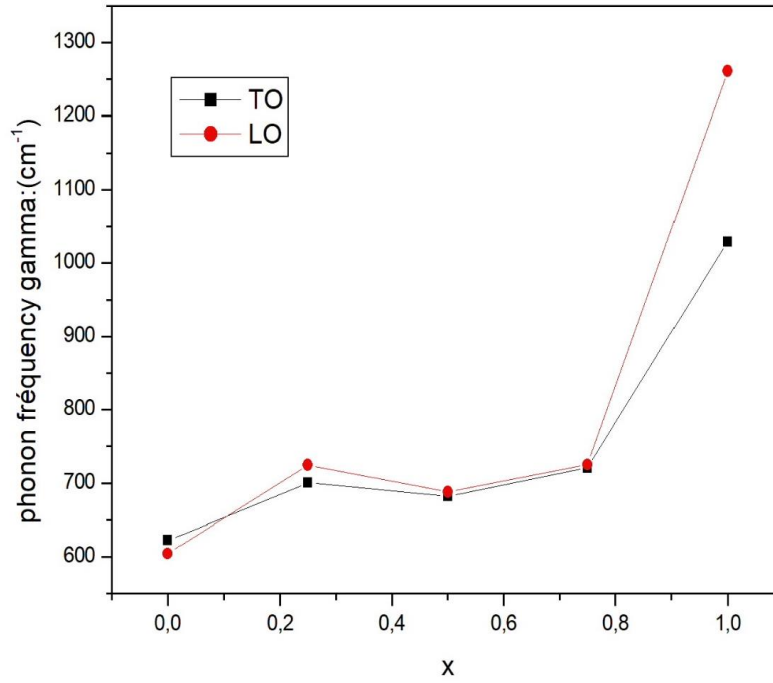


Figure II.4 : Variation de la fréquence des phonons pour $BN_x Sb_{(1-x)}$ en fonction de x au point gamma

En utilisant un fit non linéaire on obtient les équations suivantes :

$$\omega_{LO} = 601,75838 + 1367,93827 x - 4205,92537 x^2 + 3494,2576 x^3 \quad (\text{II.9})$$

$$\omega_{TO} = 621,63664 + 790,16133 x - 2332,2816 x^2 + 1948,49067 x^3 \quad (\text{II.10})$$

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés vibrationnelles de certains composés binaires de type III-V à base de bore BX ($X = \text{N}$, et Sb). Nous les avons déterminés, à partir de la structure zinc blende. Les mêmes propriétés ont été étudiées pour l'alliage ternaire $\text{BN}_x\text{Sb}_{1-x}$ en fonction de la composition x .

Dans toute l'étude, une méthodologie de simulation a été mise en place. Par ailleurs les principales approximations nécessaires pour mener des calculs ont été mises en évidence. Nous avons utilisé un calcul ab initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la méthode des pseudo-potentiels (PP). Les équations de Kohn et Sham ont été résolues d'une manière self-consistent, en utilisant une base d'ondes planes (PW) implémentée dans le code ABINIT. L'approximation de la densité locale LDA est utilisée pour le traitement du terme d'échange et de corrélation. Les formes les plus couramment employées, proposées par Trouiller Martins pour le pseudo potentiels sont utilisées. Le formalisme de la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT), nous a permis d'étudier les propriétés vibrationnelles de nos composés. Pour le traitement de l'alliage ternaire $\text{BN}_x\text{Sb}_{1-x}$, nous avons combiné la méthode du cristal virtuel (VCA) avec la méthode précédemment mentionnés.

Nos résultats des fréquences des phonons des composées binaires BN et BSb aux différents points de haute symétrie Γ , L et X sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Notons encore une fois, l'absence des données expérimentales ou théoriques pour les fréquences des phonons pour l'alliage $\text{BN}_x\text{Sb}_{1-x}$ afin que nous puissions comparer nos résultats.

Références

- [1] Nacef Ahmed, «Etude ab-initio des propriétés physico-chimiques d'oxydes transparents conducteurs de types Delafosite ABO_2 », thèse doctorat en science, Université de Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem -2020.
- [2] Chouit Nassima, « Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires ($CaLiF_3$ et $SrLiF_3$) par la méthode FP-LAPW.» thèse doctorat en science, Université Badji Mokhtar-2014.
- [3] Langueur Hassina, « Propriétés structurales, élastiques et dynamiques des semi-conducteurs IV-IV », Doctorat en Sciences, Université Sétif I -2014.
- [4] Tradkhodja Abdallah , « Etude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques Ni_3V , Pd_3V et Pt_3V par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW » thèse doctorat en science, Université Badji Mokhtar.
- [5] Chouit Fairouz, « Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermiques des composés binaires et ternaires à base de Plomb », doctorat en science, Université Badji Mokhtar Annaba -2018.
- [6] Belkharroubi Fadila, «Contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et électroniques des alliages à base de terre rare HoX ($X= N, O, S$ et Se) par la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW.) » thèse doctorat en science, Université Djilali Liabès de Sidi Bel-Abbés- 2015.
- [7] Bioud Nadhira, « Etude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des halogénures à base de cuivre », doctorat en science, Université de Sétif 1-2018.
- [8] Houcher Abdelhakim, « Etude des propriétés structurales et magnéto-optiques des films ultramines déposés par épitaxie pseudo morphique », thèse doctorat en science, Université Ferhat Abbas - Setif1- 2020.
- [9] Mahmoudi Ammaria, « L'évolution des propriétés optiques et électroniques en fonction du dopage des oxydes des métaux de transition utilisés comme matériaux intelligents », thèse de doctorat en science, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen -2016.
- [10] Zitouni Ali, « Etude des propriétés optoélectroniques et magnétiques du semi-conducteur $CdTe$ à désordre corrélé », Doctorat en science, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem -2014.

- [11] Bedjaoui Abdelhak, Magister, « Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AlX (X=N, P et As) » Université Ferhat Abbas–SETIF.
- [12] Djilali Karim, « Etude ab-initio des propriétés physico-chimiques de l'oxyde de Zinc dopé : C, Si, Ge et Sn », thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem-2021.
- [13] Berkok Houria, « Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques de nouveaux matériaux pour la détection des rayonnements », thèse doctorat, Université D'Oran- 2014.
- [14] Sassi Aouadi, « calcul ab initio des propriétés structurales, électronique, élastiques, et dynamiques des semi-conducteurs III-V à base de phosphore », thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar, Annaba -2009.
- [15] Berber Mohamed, « Etude des nanostructures lasers à base de nitrures d'antimoniures GaNSb/AlGaInNSb. », doctorat en science, Université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbes-2014.
- [16] Saada Sara, « Etude ab-initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires à base de Scandium », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra.
- [17] Beldjoudi Karim, « Etude ab initio des propriétés élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés BeP₂N₄ et Si₃N₄ pouvant avoir la structure spinelle », , doctorat en science, Université Ferhat Abbas Sétif -2020.
- [18] H. Hellmann and W. Jost. Zeitschrift fur Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 40(11) :806–814, 1934.
- [19] Knider Fatima « Etude ab initio de la résistivité de l'aluminium, le sodium, le plomb et le manganèse en phase liquide » thèse de doctorat, Université De Metz 2007.
- [20] F.D. Murnaghan, Finite Deformation of an Elastic Solid, Dover, New York 1995.
- [21] Khaldi Abdelghani, « Etude des propriétés optoélectroniques et mécaniques des semi-conducteurs magnétiques », Doctorat en sciences, Université Mohamed Khider – Biskra -2019.
- [22] Lebga Noudjoud, « Propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages ZnxCd_{1-x}Se et ZnSe_{1-x}Tex, le β-SiC», Doctorat en science, Université Ferhat Abbas-Sétif 2011.
- [23] Mezrag Fadila, « Etude des propriétés optoélectroniques et Diélectriques des matériaux semi-conducteurs », Doctorat en science, Université Mohamed Khider de -Biskra 2012.

- [24] Bouamama Lemya épouse Miouat, « Approche multi-échelle dans la modélisation de la gravure de silicium par plasma à base de fluor », thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou 2021.
- [25] Terkhi Sabria, « MODELISATION DE L'INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE « x » DES MATERIAUX ARSENIC SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE » thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.
- [26] Meghoufel Zahira Faiza, « Etude des effets non linéaires sur les propriétés de transport électronique dans le super réseau $Al_xGa_{1-x}As$ », thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 2013.
- [27] Benhamida Mohamed, « Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure des métaux de transitions », thèse de doctorat, Université Sétif 1 –2014.
- [28] Lekadir Fazia épouse Saidj, « Modélisation théorique des propriétés vibrationnelles d'interfaces et surfaces métalliques ordonnées dans des structures cfc suivant les directions de haute symétrie », Doctorat en science, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou- 2017.
- [29] Pierre-François LORY, « Dynamique de réseau et conductivité thermique dans les alliages métalliques complexes », thèse de doctorat, Université de Grenoble-2015.
- [30] Giannozzi, Paolo, et al. "Ab initio calculation of phonon dispersions in Semiconductors." *Physical Review B* 43.9, 7231(1991).
- [31] The ABINIT computer code is a common project of the University Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. Available online at : <http://www.abinit.org>.
- [32] Hartwigsen, Christian, Sephen Goedecker, and Jürg Hutter. "Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn." *Physical Review B* 58.7, 3641(1998).
- [33] Goedecker, Stefan, Michael Teter, and Jürg Hutter. "Separable dual-space Gaussian pseudopotentials." *Physical Review B* 54.3, 1703(1996).
- [34] Monkhorst, Hendrik J., and James D. Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations." *Physical review B* 13.12 (1976) : 5188.
- [35] Balmain W.H. *Phil. Mag.* 1842 21, 170.
- [36] Touat, D., M. Ferhat, and Ali Zaoui. "Dynamical behaviour in the boron III–V group : a first-principles study." *Journal of Physics : Condensed Matter* 18.15, 3647 (2006).

[37] Reich, S., et al. "Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride." *Physical Review B* 71.20, 205201(2005).

[38] Bouamama, Kh, et al. "Ab initio calculation of the lattice dynamics of the Boron group-V compounds under high pressure." *High Pressure Research* 27.2, 269-277. (2007).

[39] Ohba, Nobuko, et al. "First-principles study on structural, dielectric, and dynamical properties for three BN polytypes." *Physical Review B* 63.11, 115207(2001).

[40] Karch, Krystian, and Friedhelm Bechstedt. "Ab initio lattice dynamics of BN and AlN : Covalent versus ionic forces." *Physical Review B* 56.12, 7404 (1997).

Résumé

Dans Ce mémoire, nous avons étudié les propriétés vibrationnelles de l'alliage ternaire $BN_xBSb_{(1-x)}$ dans la phase zinc blende. Dans toute l'étude, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT combinée avec la méthode des pseudo-potentiels. Dans le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA. Les équations de Kohn-Sham ont été résolues d'une manière self consistent en utilisant une base d'ondes planes implantée dans le code ABINIT

Mots clés : calcul ab-initio, DFT, pseudo-potentiels, $BN_xBSb_{(1-x)}$.

Abstract :

In This thesis, we have studied the vibrational properties of the ternary alloy $BN_xBSb_{(1-x)}$ in the zinc blende phase. Throughout the study, we used an ab-initio computation based on the density functional theory DFT combined with the pseudo-potentials method. In the treatment of the term of exchange and correlation, we used the local density approximation LDA. The Kohn-Sham equations have been solved in a self-consistent way using a plane wave base implanted in the ABINIT code.

Keywords: ab-initio calculus, DFT, pseudo-potentials, $BN_xBSb_{(1-x)}$.

ملخص

في هذه المذكرة درسنا الخصائص الاهتزازية للمزيج الثلاثي $BN_xSb_{(1-x)}$ الذي يتبلور على الشكل B_3 في كل الدراسة قمنا باستعمال حساب المبدأ الأول المبني على النظرية DFT مركبة مع طريقة الكمون الكاذب بخصوص معالجة التبادل والارتباط، استعملنا التقريب LDA معادلات كوهن وشام تم حلها بطريقة التناسق الذاتي وهذا باستعمال الأمواج المستوية المدخلة في الشفرة ABINIT

الكلمات المفتاحية: حساب المبدأ الأول دالة الكثافة الوظيفية، الكمون الكاذب، $BN_xSb_{(1-x)}$