



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 $BN_xP_{(1-x)}$*

Préparé par :

Diche Meriem

Soutenu le : 25 / 06 / 2023

Devant le jury :

Président :	Khaldi Abdelghani	MCA	Université de BBA
Rapporteur :	Lebga Noudjoud	MCA	Université de BBA
Examineur :	Baghdadi Moula	MCB	Université de BBA

Année Universitaire 2022-2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

REMERCIEMENTS

Je remercie Allah tout puissant de m'avoir accordé le courage et la santé pour réaliser ce travail.

*J'adresse mes vifs remerciements à mon encadreur Mme **Lebga Noudjoud** pour m'avoir constamment guidé tout le long de cette modeste recherche scientifique et pour les précieux conseils qu'elle m'avait donnée, et pour sa serviabilité, sa disponibilité et ses conseils constructifs.*

*Ma profonde gratitude et mes sincères remerciements vont à Dr. **Khalidi Abdelghani** pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.*

*Je remercie infiniment Dr. **Baghdadi Moula** d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.*

Merci à tous ceux qui m'ont aidé avec ce mémoire de près ou de loin.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mon père Nabil Diche pour ces sacrifices et son soutien tout au long de ma vie et pour ces qualités humaines qui ont été pour moi un exemple précieux.

Ma mère mon ange Fadila Adli qui m'a soutenu et qui m'a beaucoup aidé, sans elle, tout cela ne serait qu'un rêve.

Mes chers frères : Mokhtar, Mohamed et Abdelhalim.

Ma sœur : Manel.

Mon fiancé : Yacine.

*Mon professeur : Latreche Abdelhakim pour ses conseils précieux,
Charef Samir pour son aide tout au long de ce travail.*

Diche Meriem

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Aperçu sur le cadre théorique	
I.1 Introduction	3
I.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	3
I.2.1 Expression de l'Hamiltonien	3
I.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer	4
I.2.3 L'approximation de Hartree	5
I.2.4 l'approximation de Hartree-Fock	6
I.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	7
I.3.1 Densité électronique	8
I.3.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
I.3.2.1 Premier théorème de Hohenberg-Kohn (la densité comme une variable de base)	8
I.3.2.2 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn (le principe variationnel)	9
I.3.3 Approche Kohn-Sham	10
I.3.4 La fonctionnelle d'échange et corrélation	12
I.3.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)	12
I.3.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	12
I.3.5 Résolution des équations de Kohn et Sham	13
I.4 Méthode de pseudo-potentiel	14
I.4.1 Théorème de Bloch	15
I.4.2 Une base d'ondes planes	16
I.4.3 Approximation du cœur gelé.....	17
I.4.4 Le pseudo-potentiel	18
I.4.5 Pseudopotentiel à norme conservée.....	19
I.4.6 Pseudopotentiel de Troullier et Martins.....	19
I.5 Les alliages semi-conducteurs	20
I.5.1 Définition des semi-conducteurs III-V	20
I.5.2 Structure cristalline des semi-conducteurs III-V	21
I.5.3 Les composés binaires et alliages ternaires des semi-conducteurs III-V	23
I.5.3.1 Les composés binaires	23
I.5.3.2 Les alliages ternaires	23
I.5.4 L'approximation du cristal virtuel (V.C.A)	23
I.6 La dynamique du réseau	24

Sommaire

I.6.1 Introduction	24
I.6.2 Vibrations des réseaux monoatomiques	24
I.6.3 Cas d'un cristal unidimensionnel 1D	26
I.6.4 Généralisation à un cristal tridimensionnel 3D	28
I.6.5 Modes de vibrations	29

Chapitre II : Résultats et discussions

II.1 Introduction	30
II.2 Méthode de calcul	30
II.3 Etude des propriétés vibrationnelles de l'alliage $BN_xP_{(1-x)}$	31
II.3.1 Les fréquences des phonons de l'alliage $BN_xP_{(1-x)}$ aux points de haut symétrie X et L..	32
II.3.2 Les fréquences des phonons de l'alliage $BN_xP_{(1-x)}$ au point de haut symétrie Γ	37
Conclusion générale	39

Bibliographie.

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Interdépendance des équations de Kohn et Sham..... 11

Figure I.2 : Schéma décrivant le processus itératif pour résoudre les équations de Kohn-Sham. 14

Figure I.3 : Schématisation d'une onde plane, les fronts d'onde sont planes..... 15

Figure I.4 : Illustration schématise le potentiel de tout- électron (lignes continues), pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes. 18

Figure I.5 : Structure Zinc-Blende (sphalérite) des matériaux semiconducteurs. 21

Figure I.6 : Première zone de Brillouin (octaèdre tronqué) d'un cristal cubique à faces centrées (CFC) 22

Figure I.7 : (En pointillés) plans d'atomes à l'équilibre. (En traits pleins) plans d'atomes déplacés par une onde longitudinale. La coordonnée u mesure le déplacement des plans..... 25

Figure I.8 : Plans d'atomes déplacés par le passage d'une onde transverse 26

Figure I.9 : Schéma d'un cristal à une dimension 26

Figure I.10 : courbe de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de 2 atomes par maille primitive..... 27

Figure I.11 : Vibrations à une dimension transverses selon les branches acoustiques et optiques 28

Figure I.12 : Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau à trois dimensions 28

Figure I.13 : Représentation schématique des modes de vibration dans un solide cristallin . 29

Figure II.1 : Structures cristallines de nitrure de bore : **a)** - la phase hexagonale, **b)** - la phase zinc blende, **c)** - la phase wurtzite..... 31

Figure II.2 : Structures cristallines de phosphure de bore 32

Figure II.3 : Fréquences de phonons des composés binaires BN, BP et leur alliage $BN_xP_{(1-x)}$ en fonction de la composition (x) au point de haute symétrie X (cm^{-1})..... 35

Figure II.4 : Fréquences de phonons des composés binaires BN, BP et leur alliage $BN_xP_{(1-x)}$ en fonction de la composition (x) au point de haute symétrie L (cm^{-1}). 36

Figure II.5 : Fréquences de phonons des composés binaires BN, BP et leur alliage $BN_xP_{(1-x)}$ en fonction de la composition (x) au point de haute symétrie Γ (cm^{-1}). 38

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Extrait de la classification périodique des éléments..... **23**
Tableau II.1 : le paramètre de maille calculé pour l'alliage $BN_xP_{(1-x)}$ **31**
Tableau II.2 : Fréquences des phonons des composés binaires BN, BP et leur alliage
 $BN_xP_{(1-x)}$ en fonction de la composition (x) au point de haute symétrie X (cm^{-1}). **33**
Tableau II.3 : Fréquences des phonons des composés binaires BN, BP et leur alliage
 $BN_xP_{(1-x)}$ en fonction de la composition (x) au point de haute symétrie L (cm^{-1}) **34**
Tableau II.4 : Fréquences de phonons des composés binaires BN, BP et leur alliage
 $BN_xP_{(1-x)}$ en fonction de la composition (x) au point de haute symétrie Γ (cm^{-1}). **37**

Introduction générale

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques.

Avant d'utiliser les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques ...etc. Parmi les matériaux utilisés, on trouve les semi-conducteurs qui sont au cœur de nombreuses technologies électroniques de pointe qui façonnent les réseaux du futur.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique qui est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction.[1]

Au cours des dernières décennies, les méthodes de calcul des propriétés physiques mises au point sont nombreuses. Parmi elles, on cite les méthodes des premiers principes (*ab-initio*), qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses où même irréalisables en laboratoire.[2]

Le but de ce mémoire est de mettre en évidence par simulation numérique les propriétés vibrationnelles de l'alliage ternaire $BN_xP_{(1-x)}$. Dans notre travail, les calculs sont effectués à l'aide du code ABINIT. Ce dernier est un code de calcul *ab-initio* basé sur les pseudo-potentiels et les ondes planes. Il est robuste, de source ouverte, et la communauté est très active pour développer ce code. Avec ABINIT, on peut calculer l'énergie totale, la structure électronique, la constante diélectrique, les fréquences des phonons, etc. [3]

Pour aboutir aux objectifs de cette étude, notre modeste manuscrit acheminera le parcours suivant :

Dans le premier chapitre, on présentera le cadre théorique dans lequel nos calculs ont été effectués. Particulièrement, on donnera les points fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui est le "noyau" de la majorité des méthodes *ab-initio*, et qui a certainement contribué à l'avancement de la physique du solide, ainsi que d'introduire les méthodes de résolution qui ont été proposées, notamment les équations de Kohn et Sham,

Introduction générale

les approximations utilisées pour traiter la partie d'échange et corrélation, et la méthode de pseudo-potentiels couplés avec les ondes planes. On rappelle aussi succinctement la théorie de la dynamique des réseaux.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les résultats de nos calculs *ab-initio* des propriétés vibrationnelles des alliages ternaires $BN_xP_{(1-x)}$ dans sa phase zinc blende.

Finalement, nous terminons notre manuscrit par une conclusion générale de cette étude qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I :
Aperçu sur le cadre
théorique

I.1. Introduction

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système lié au comportement des électrons qui interagissent entre eux et avec les noyaux (interaction noyau-noyau, électron-noyau, électron-électron). Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très compliqué, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. Cela revient à résoudre l'équation de Schrödinger, mais malheureusement cette équation est mathématiquement difficile à résoudre. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes 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.[4]

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

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). Le problème théorique fondamentale de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés, mais dans ce cas la mécanique classique peut être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Erwin Schrödinger [5] :

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

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

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{I.2})$$

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

$R_i (i=1 \dots N_\alpha)$ sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système.[6]

I.2.1. Expression de l'Hamiltonien

Pour un système donné, l'Hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{I.3})$$

Avec \hat{T} et \hat{V} sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Pour un système constitué d'électrons et noyaux, on a :

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N \quad (\text{I.4})$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{I.5})$$

Où :

$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right)$ est l'énergie cinétique totale des électrons et m_e la masse de l'électron.

$\hat{T}_N = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \hat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right)$ est l'énergie cinétique totale des noyaux et M_α la masse du noyau.

$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux, Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β , respectivement.

$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}$ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{I.6})$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans cette équation (I.6). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques. [1]

Mais, la résolution de cette équation pour un système à plusieurs particules est rendue impossible, à cause des nombreuses interactions mises en jeu, d'où la nécessité d'utiliser plusieurs approximations, la première étant l'approximation de Born-Oppenheimer.

I.2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer ou adiabatique est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (le rapport entre la masse d'un nucléon et la masse

d'un électron est près de 2000), donc leur inertie est plus grande. Le mouvement des noyaux est par conséquent beaucoup plus lent que celui des électrons, et pour ces derniers les noyaux peuvent être considérés comme fixes ou ils sont aux repos. Dans ce cas les coordonnées \vec{R} des noyaux apparaissent comme des paramètres notés \vec{R}_0 , et compte tenu de cette hypothèse qui réduit le nombre de variables, l'équation de Schrödinger devient plus simple que l'équation (I.1). En effet, si les noyaux sont aux repos, leur énergie cinétique s'annule ($T_N = 0$), et l'énergie potentielle d'interaction des noyaux V_{NN} devient une certaine constante. Pour un choix convenable de l'origine d'énergie potentielle on peut annuler V_{NN} . [7]

L'hamiltonien du système réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (\text{I.7})$$

Avec :

\hat{T}_e : L'opérateur de l'énergie cinétique des électrons.

\hat{V}_{ee} : L'opérateur de l'énergie répulsive entre les électrons.

\hat{V}_{Ne} : L'opérateur de l'énergie d'attraction noyaux - électrons.

Donc l'équation de Schrödinger électronique peut s'écrit comme suit :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.8})$$

Où $\Psi_e = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0) = \Psi_e(\vec{r})$ représente la fonction d'onde des électrons, et E_e leurs énergies. Ψ_e et E_e ne dépendent que paramétriquement des coordonnées des noyaux \vec{R}_0 .

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \right] \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.9})$$

Cette approximation ne suffit pas pour résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons (présence des interactions électron-électron).

I.2.3. L'approximation de Hartree

Nous avons utilisé dans ces approximations pour l'équation de la mécanique quantique les unités atomiques, c'est-à-dire $\hbar = 1$, $e^2 = 1$ et $m_e = 1$. [6]

La résolution de l'équation (I.9) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement de cette équation 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 électronique Ψ_e comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{I.10})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique).

L'équation (I.9) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.11})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree.

Où : $V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux.

$V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$ est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

La densité d'électrons $\rho_i(\vec{r})$ dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.12})$$

Où la somme est faite sur les N_e états mono-électroniques occupés.

Les fonctions d'ondes ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli. Pour cela il faut incorporer le spin dans la fonction d'onde ce qui est l'*approximation de Hartree-Fock*. [8]

I.2.4. L'approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock montré que la fonction d'onde de Hartree (I.11), est en contradiction avec le principe d'exclusion de Pauli, faute d'être antisymétrique (étant donné que les électrons sont fermions) lors d'un échange de deux particules quelconques. Plus tard, la fonction d'onde de Hartree est remplacée par un déterminant des fonctions d'ondes mono-électroniques garantie l'antisymétrie de la fonction d'onde dite déterminant de Slater [9] :

$$\psi_e(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_{N_e}(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_n) & \varphi_2(x_n) & \dots & \varphi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.13})$$

Où :

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

N_e est le nombre d'électrons.

$\varphi_i(x_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

Ce déterminant conduit au système d'équation de Hartree-Fock suivant :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.14})$$

Malgré le terme d'échange qui apparait cette approximation ignore la corrélation qui existe entre les électrons, l'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes *ab initio* cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (**D**ensity **F**unctional **T**heory) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. [10]

L'idée générale de la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité (DFT) vint avec la publication des deux articles de *Hohenberg* et *Kohn* en 1964 [11], suivi de celui de *Kohn* et *Sham* en 1965 [12], qui fondèrent les bases de cette théorie. La DFT s'est donnée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

Aujourd'hui, la DFT est l'une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important

d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.[10]

I.3.1. Densité électronique

Il est évident qu'un électron pris isolément ne peut être localisé à cause du principe d'incertitude. Nous parlerons plutôt de sa probabilité de présence dans un certain élément de volume définissant ainsi la densité électronique $\rho(\vec{r})$. C'est une fonction positive dépendant uniquement de trois variables (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace. [13]

$$\lim_{\vec{r} \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0 \quad (\text{I.15})$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{I.16})$$

I.3.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, *Hohenberg* et *Kohn* [11] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont donné les bases mathématiques solides pour le développement des méthodes DFT modernes. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction et évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux :

I.3.2.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn (la densité comme une variable de base)

Le premier théorème de *Hohenberg* et *Kohn* [11] s'énonce comme suit : « *L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné.* » [14]

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.17})$$

$$\Rightarrow E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) dr \quad (\text{I.18})$$

Où :

$-T_e[\rho(\vec{r})]$: la fonctionnelle d'énergie cinétique.

$-V_{ee}[\rho(\vec{r})]$: le potentiel d'interaction qui représente l'interaction entre électrons-électrons.

$-V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: le potentiel externe qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux.

Avec $F_{HK} = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$, qui est la fonctionnelle de *Hohenberg-Kohn* contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

D'après ce théorème, la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état. Le problème qui se pose ici est comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ou non ? Ceci conduit à la formulation du deuxième théorème de *Hohenberg* et *Kohn*.

I.3.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn (le principe variationnel)

Le deuxième théorème de *Hohenberg* et *Kohn* [11] s'énonce comme suit « *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 fondamentale* » [14]

Ce deuxième théorème découle du fait que, La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (\text{I.19})$$

ρ_0 : Densité de l'état fondamental.

En résumé : Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(r)$ atteint sa valeur minimale si est seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ pour un système à N électrons interagissant ... ?

I.3.3. Approche Kohn-Sham

La participation de *Kohn* et *Sham* a donné à la théorie de la DFT un procédé pratique pour avoir la densité de l'état fondamental. Leur résolution repose sur l'idée suivante : Ils remplacent le système réel interactif par un système fictif non interactif, tout en gardant la même densité électronique. Les expressions de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle sont connues pour un système sans interaction. On note que les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* restent applicables pour un système fictif. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(r)]$ et par conséquent l'énergie totale pour un système interactif est exprimée comme suit : [15]

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.20})$$

Tels que :

$T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant (énergie cinétique de Kohn et Sham) exprimée en fonction des orbitales de Kohn et Sham comme suit :

$$T_0[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \int dr \varphi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \varphi_i(r) \quad (\text{I.21})$$

$\varphi_i(r)$ sont appelés orbitales de Kohn et Sham.

$E_H[\rho(\vec{r})]$ Désigne le terme de Hartree qui représente l'énergie d'interaction de Coulomb entre les électrons. Elle est ici en fonction de la densité de charge, soit :

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int dr \int dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} \quad (\text{I.22})$$

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut le potentiel d'interaction Coulombienne des électrons avec les noyaux et celui des noyaux entre eux.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation.

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 : [16]

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.23})$$

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

Où le potentiel effectif de Kohn et Sham est donnée par :

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{I.24})$$

Avec :

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

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

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

Avec Z_K représente la charge du $K^{\text{ème}}$ noyau [7], et r et R_k désignant respectivement les vecteurs positions électroniques et nucléaires, $k = 1/4\pi\epsilon_0$: constante de Coulomb.

$\varphi_i(r)$ et ε_i sont appelés respectivement orbitales et énergie de Kohn et Sham.[6]

Et la densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.25})$$

Où la somme est sur les N états occupés dans le schéma à une particule.[6]

Sur l'organigramme si dessous en représente la relation qui existe entre les équations (I.23), (I.24) et (I.25) dites équations de Kohn Sham.

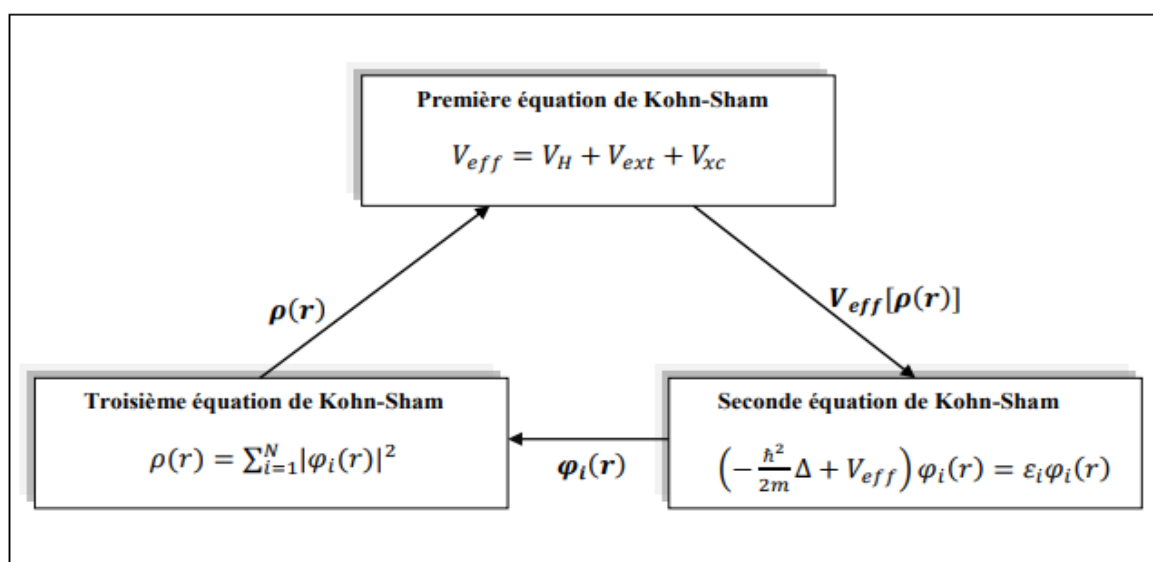


Figure I.1 : Interdépendance des équations de Kohn et Sham.[6]

I.3.4. La fonctionnelle d'échange et corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui doit tenir compte de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations dont les principales sont : *l'approximation de la densité locale (LDA)* et *l'approximation du gradient généralisé (GGA)*. [17]

Plusieurs scientifiques se sont intéressés à ces approximations, ce qui a fait grandement progresser cette discipline.

I.3.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) est historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'idée de cette approximation consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène, elle est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons, c'est-à-dire la densité électronique est supposée localement uniforme, et varie lentement en fonction de la position r . L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I.26})$$

Dans laquelle $\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation : [18]

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I.27})$$

Nous pouvons conclure qu'avec cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité électronique locale et que la qualité des résultats de calculs dépend de son uniformité [19].

I.3.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont

été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité. C'est pour cela, qu'une autre voie est possible, qui consiste à utiliser une fonction de la densité et de son gradient pour l'énergie d'échange-corrélation.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3(\vec{r}) \quad (\text{I.28})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme [20].

Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

I.3.5. Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution de l'équation de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn et Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.29})$$

Où les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients pour les orbitales occupées que minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure I.2 injecter la densité de charge initiale pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.30})$$

Où : H représente la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge 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 les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{int} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.31})$$

i représente les $i^{\text{ème}}$ itérations et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. [16]

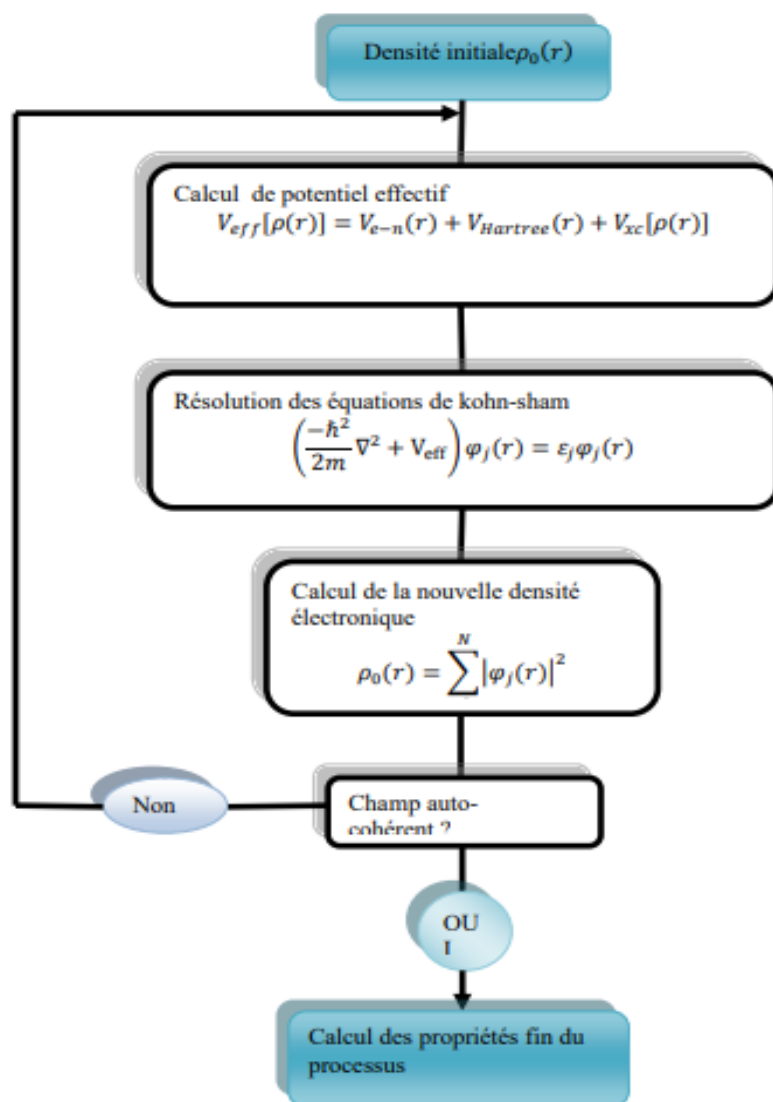


Figure I.2 : Schéma décrivant le processus itératif pour résoudre les équations de Kohn-Sham. [16]

Conclusion

On conclut que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En réalité, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendantes qui se déplacent dans un potentiel effectif.

I.4. Méthode de pseudo-potentiel

Dans le formalisme de la DFT, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentées par des observables dans le problème à une particule, mais il reste l'énorme tâche

de manipuler un nombre infini d'électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel statique d'un nombre infini de noyaux ou d'ions. A ce stade, une fonction d'onde doit être calculée pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système. Ce problème peut être surmonté en appliquant le théorème de Bloch à la fonction d'onde électronique. Ce qui va conduire à utiliser une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux dans l'espace réciproque.[6]

I.4.1. Théorème de Bloch

Le théorème de Felix Bloch [21] a été proposée en 1929, permet d'exploiter les propriétés de symétrie du système cristalline des solides, sur les calculs des fonctions d'ondes. On dit que la fonction d'onde d'un électron dans un réseau périodique est une onde de Bloch, et a fait énoncer le théorème suivant : la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique peut être écrite comme le produit d'une onde plane $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})}$ et d'une fonction $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau cristalline [22].

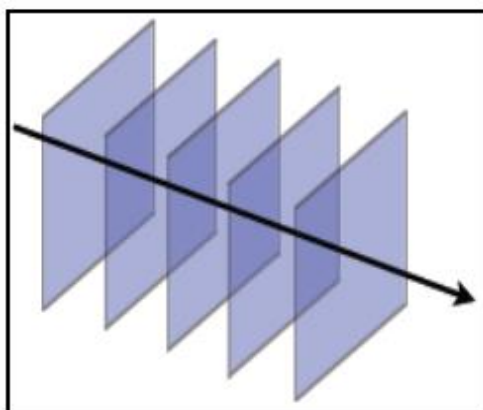


Figure I.3 : Schématisation d'une onde plane, les fronts d'onde sont planes.

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{I.32})$$

Avec

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{I.33})$$

Où :

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

\vec{R} : est le vecteur position de noyau.

\vec{r} : est le vecteur position de l'électron.

\vec{k} : est un vecteur d'onde.

Et $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$: est une fonction qui a la périodicité du réseau cristallin étudié, associé à une bande n . [18]

Physiquement, on peut dire la fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un électron libre $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ modulée par le potentiel périodique du réseau d'ions à travers la fonction $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$. [22]

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 :

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{I.34})$$

Où

\vec{G} : représente un vecteur du réseau réciproque, et $C_{n,\vec{k}}(\vec{G})$: représentent les coefficients de développement pour les orbitales occupées.

En remplaçant $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes [18] :

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (\text{I.35})$$

I.4.2. Une base d'ondes planes

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point \mathbf{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 $C_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{g}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [6]. 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 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.

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 de cœur gelé "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode de pseudo-potentiels [6].

I.4.3. Approximation du cœur gelé

« Geler les électrons du cœur et ne traiter que les électrons de valence »

Les propriétés physiques et chimiques d'un matériau sont déterminées par la nature des liaisons chimiques qui assurent sa cohésion. Ces liaisons sont formées principalement par les électrons de valence car ceux du cœur, localisés autour des noyaux sont presque inertes, car ils sont très peu sensibles au changement de l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Nous pouvons donc considérer que la configuration des électrons de cœur dans le solide est équivalente à celle des atomes isolés.

Ces considérations permettent de séparer les électrons de valence aux électrons de cœur et de regrouper ces derniers avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [7] qui est l'idée de base de la méthode de pseudo-potential. Le système que l'on traite à présent donc n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"ions" + électrons de valence}, où l'étude est limitée à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur.

I.4.4. Le pseudo-potentiel

L'emploi du pseudo-potentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé à démontrer son efficacité ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamentale du solide.

L'idée de base de la méthode du pseudo-potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaire pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudo-potentiel est l'approximation du cœur gelé [23] qui suppose que les états électroniques voisins.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(r)$ (figure (I-4)). L'égalité $\Psi^{ps}(r) = \Psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [23].

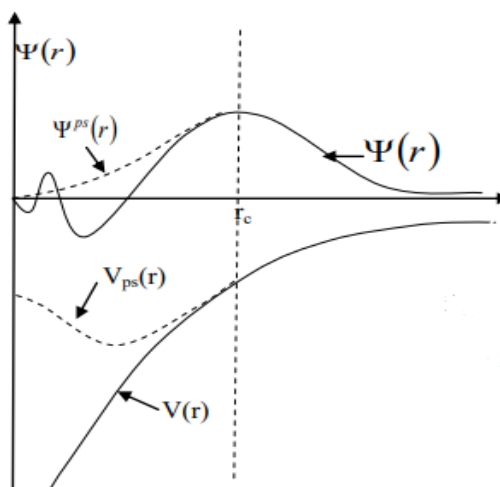


Figure I.4 : Illustration schématisant le potentiel de tout-électron (lignes continues), pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes. [23]

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduite d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo-potentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend : l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux

écranés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène de corrélation d'échange. Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo potentiel seront lisses.

I.4.5. Pseudopotentiel à norme conservée

Les pseudopotentiels 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 pseudopotentiels 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 pseudofonctions 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.

Contrairement à l'approche PKA (Phillips et Kleinman 1959 pour le potentiel et Antoncik 1954, 1959 pour la fonction) où les équations sont formulées en fonction de la partie lisse de la fonction de valence $\tilde{\Psi}_i^v(r)$ à laquelle s'ajoute une autre fonction, les pseudofonctions à norme conservée sont $\Psi^{ps}(r)$ normalisées et sont solutions d'un potentiel modèle choisi afin de reproduire les propriétés de valence d'un calcul tout électron (*All Electron*). Un exemple de pseudopotentiel à norme conservée est celui de Troullier et Martins et pseudopotentiel de Hartwigzen Goedecker Hutter. [24]

I.4.6. Pseudopotentiel de Troullier et Martins

Troullier et Martins [25] ont proposé une paramétrisation pour des pseudopotentiels à normes conservées. Tout d'abord, Ils prolongent la pseudofonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme r^l pour les petits r et ne possède pas de nœuds :

$$P_l^{ps}(\vec{r}) = \begin{cases} R_l^{AE}(\vec{r}) & \text{si } r \geq r_c \\ r^l \exp(P(r)) & \text{si } r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{I.36})$$

$$\text{Où } P(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (\text{I.37})$$

Les coefficients C_n du polynôme $P(r)$ sont déterminés à partir des conditions suivantes :

- La conservation de la norme.
- L'égalité des fonctions d'ondes de valence et des pseudofonctions d'ondes, ainsi que de leurs quatre premières dérivées pour $r = r_c$.
- L'annulation de la dérivée première des pseudofonctions d'ondes pour $r = 0$. Cette approche est destinée à obtenir des pseudopotentiels bien lisses.[1]

I.5. Les alliages semi-conducteurs

Le mot alliage, implique 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 la 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 et II-V [26].

I.5.1. Définition des semi-conducteurs III-V

Les semi-conducteurs sont des corps cristallins dont les propriétés de conductivité électrique sont intermédiaires entre celles des conducteurs et des isolants, elles varient très sensiblement sous l'influence des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression...) de la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau), et de la lumière.[27]

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III^{ème} colonne et d'un élément de la V^{ème} colonne, à partir de la classification périodique de Mendeleïev. Les composés III-V sont des matériaux technologiquement importants en raison de leur utilisation technologiques et la flexibilité de leurs propriétés physiques grâce à l'ingénierie structurelle, ils ont été largement utilisés comme substances pour les dispositifs électroniques et optoélectroniques.[28]

I.5.2. Structure cristalline des semi-conducteurs III-V

Les semi-conducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines. La plupart des matériaux semi-conducteurs binaire III-V et quelques matériaux II-VI se cristallisent dans la structure zinc-blende (ZB) dite aussi sphalérite comme le montre la figure (I.5) qui peut être obtenue avec la technique d'épitaxie. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V. Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une valeur de $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, a_0 étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire. [18]

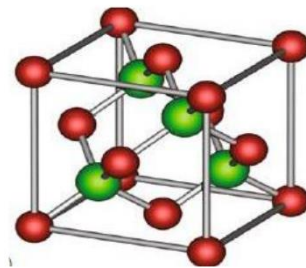


Figure I.5 : Structure Zinc-Blende (sphalérite) des matériaux semiconducteurs. [27]

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées [énergie - vecteur d'onde] dans lequel on représente les variations des fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde \vec{k} caractérisant la propagation de l'onde considérée de nature vibrationnelle ou électronique.

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire correspond à la première zone dite de Brillouin figure (I.6).

La zone de Brillouin est un concept très important en physique de l'état solide ; elle joue un rôle majeur dans la compréhension théorique des idées élémentaires des bandes d'énergie électroniques. En effet, la zone de Brillouin va correspondre au domaine d'influence d'un atome sur les autres atomes voisins. [29]

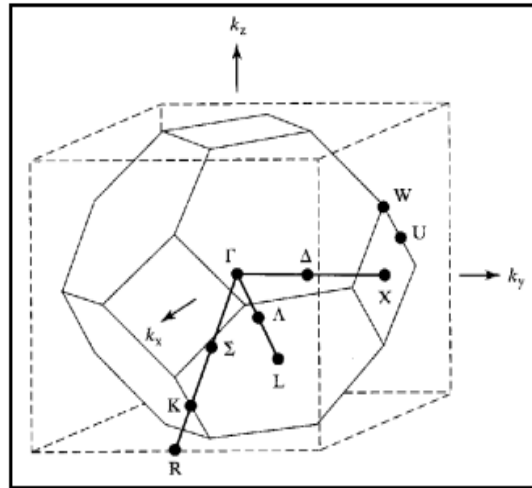


Figure I.6 : Première zone de Brillouin (octaèdre tronqué) d'un cristal cubique à faces centrées (CFC). [30]

Dans la première zone de Brillouin d'un cristal CFC, les principaux points de haute symétrie dans cette structure sont : [30]

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 composés binaires et alliages ternaires des semi-conducteurs III-V

I.5.3.1. Les composés binaires

Les semi-conducteurs binaires sont composés de deux atomes dont la somme d'électrons de valence des deux atomes égale à huit. Les semi-conducteurs binaires les plus courants sont les semi-conducteurs composés d'éléments des colonnes III-V et II-VI du tableau périodique.[31]

III	IV	V
$_{10.81}^5 B$	$_{12.01}^6 C$	$_{14.01}^7 N$
$_{26.98}^{13} Al$	$_{28.09}^{14} Si$	$_{30.97}^{15} P$
$_{69.74}^{31} Ga$	$_{72.59}^{32} Ge$	$_{74.92}^{33} As$
$_{114.82}^{49} In$	$_{118.69}^{50} Sn$	$_{121.5}^{51} Sb$

Tableau I.1 : Extrait de la classification périodique des éléments.[27]

I.5.3.2. Les alliages ternaires

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autres élément de la même colonne. On sait obtenir des alliages ternaires, qui sont identifié de la façon suivante :

S'il y a substitution de 2 atomes sur l'un des sous réseaux, soit, $A_x A'_{(1-x)}$.

Exemple : $BN_x P_{(1-x)}$ lorsque la composition exacte compte peu, on écrit tout court BNP. [31]

I.5.4. L'approximation du cristal virtuel (V.C.A)

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.[32]

L'approximation du cristal virtuel (VCA) est une approche simple et efficace pour le traitement des alliages. Elle postule que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique monoatomique (virtuellement) ayant un potentielle moyen.[33]

Dans l'approximation du cristal virtuel, on considère que les alliages construits par plusieurs types d'atomes A et B par exemple est aléatoirement distribuée sur les sites d'un réseau cristallin. Le potentiel représentatif de l'alliage par site est considéré comme la superposition des potentiels atomique de chaque type A et B en proportion de leurs concentrations. En terme mathématique :

$$V_{VCA} = xV_A + (1 - x)V_B \quad (\text{I.38})$$

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 ou le potentiel est remplacé par V_{eff} . Les valeurs propres (énergies) et les vecteurs propres de cet Hamiltonien représentent donc l'alliage complètement désordonné.[34]

Cette méthode est simple et elle a montré son efficacité dans plusieurs travaux scientifique pour étudier différent système d'alliages de semiconducteurs, supraconducteurs et matériaux ferromagnétiques.

I.6. La dynamique du réseau

I.6.1. Introduction

La théorie des vibrations de réseau est l'un des meilleurs domaines établis dans la physique du solide moderne. Il est connu que les atomes s'organisaient dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à 0 K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quanta d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons). On notera \vec{q} le vecteur d'onde du phonon. Nous ne traiterons que du cas où le réseau possède deux atomes par maille.[23]

I.6.2. Vibrations des réseaux monoatomiques

Considérons les vibrations élastiques d'un cristal dont la maille primitive contient un atome. Nous voulons déterminer la fréquence de l'onde en fonction du vecteur d'onde qui décrit cette onde.[35]

La solution mathématique la plus simple pour un cristal cubique correspond aux directions de propagation [100], [110] et [111]. Ces directions sont associées respectivement aux arêtes du cube, aux diagonales des faces et à la diagonale principale. Quand une onde se propage dans

une de ces directions, des plans entiers se déplacent en phase ; le mouvement est parallèle ou perpendiculaire au vecteur d'onde. Nous pouvons décrire par une seule coordonnée u_s , le déplacement du plan s par rapport à sa position d'équilibre. Le problème est alors unidimensionnel. A chaque vecteur d'onde correspondent trois modes : un mode de polarisation longitudinale (figure I.7) et deux modes de polarisation transverse (figure I.8).

L'équation de mouvement du plan s est :

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c (u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \tag{I.39}$$

Où M est la masse d'un atome.

Nous cherchons des solutions telles que tous les déplacements aient une dépendance en temps de la forme $e^{i\omega t}$. On obtient alors $\frac{d^2 u_s}{dt^2} = -\omega^2 u_s$, et l'équation (I.39) donne :

$$-M\omega^2 u_s = c (u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \tag{I.40}$$

Cette équation ne contient que des combinaisons linéaires des déplacements. Elle admet pour solutions des ondes de propagation de la forme :

$$u_{s\pm 1} = u \exp(isqa) \exp(\pm iqa) \tag{I.41}$$

Où a est la distance entre plans et q le vecteur d'onde.

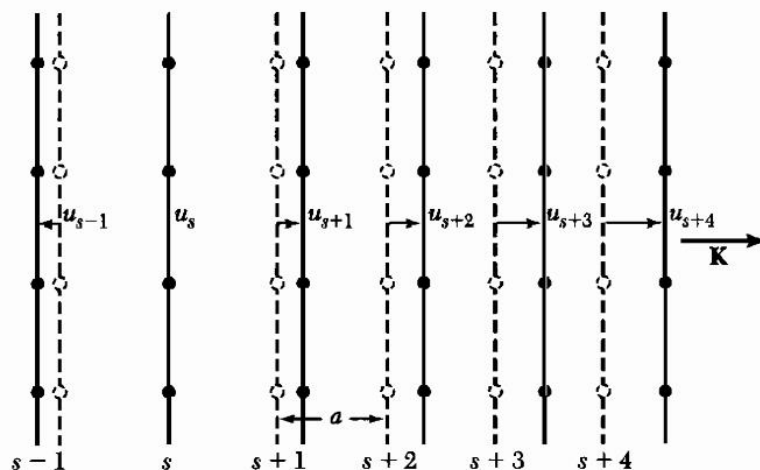


Figure I.7 : (En pointillés) plans d'atomes à l'équilibre. (En traits pleins) plans d'atomes déplacés par une onde longitudinale. La coordonnée u mesure le déplacement des plans. [35]

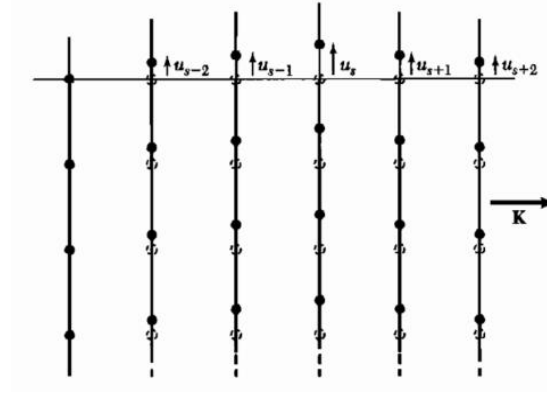


Figure I.8 : Plans d'atomes déplacés par le passage d'une onde transverse. [35]

I.6.3. Cas d'un cristal unidimensionnel 1D

On considère un cristal à une dimension géométrique et ayant 2 atomes par maille élémentaire, tel que décrit sur la figure I.9 : [23]

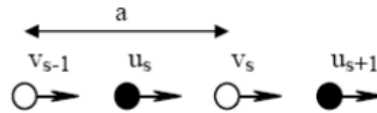


Figure I.9 : Schéma d'un cristal à une dimension. [23]

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 :

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c (v_s + v_{s-1} - 2u_s) \tag{I.42}$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = c (u_s + u_{s+1} - 2v_s) \tag{I.43}$$

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

$$u_s = u \cdot e^{is\bar{q}a} e^{-i\omega t} \quad \text{et} \quad v_s = v \cdot e^{is\bar{q}a} e^{-i\omega t} \tag{I.44}$$

Ce qui, par substitution dans (I.42) et (I.43), conduit à :

$$\begin{bmatrix} 2c - M_1\omega^2 - c(1 + e^{-i\vec{q}\vec{a}}) \\ -c(1 + e^{-i\vec{q}\vec{a}})2c - M_2\omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{I.45})$$

Le système de deux équations linéaires à deux inconnues n'a une solution non triviale que si le déterminant est nul, soit :

$$M_1M_2\omega^4 - 2c(M_1 + M_2)\omega^2 + 2c^2(1 - \cos(qa)) = 0 \quad (\text{I.46})$$

Les deux solutions du polynôme (I.46) en ω^2 sont données par :

$$\omega^2 = c \cdot \left[\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \mp \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{2}{M_1M_2}(1 - \cos(qa))} \right] \quad (\text{I.47})$$

(On peut démontrer facilement que l'argument de la racine carrée dans (I.46) est bien positif).

Cette relation est paire et $2\pi/a$ et périodique, on peut se contenter de la tracer sur une demi-zone de Brillouin :

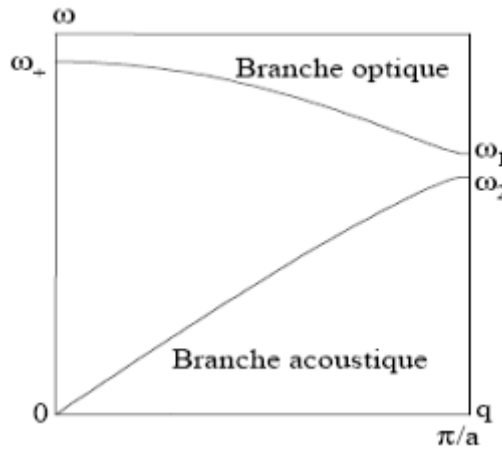


Figure I.10 : courbe de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de 2 atomes par maille primitive.[23]

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.46) sont :

$$\omega_+^2 = 2c \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (\text{I.48})$$

$$\omega_-^2 = \frac{c}{2(M_1+M_2)} q^2 a^2 \quad (\text{I.49})$$

Notons que l'énergie $\hbar\omega_+$ est de l'ordre de 30 MeV dans les semiconducteurs "usuels".

La première solution correspond à la branche supérieure. Dans ce cas, on obtient en la reportant dans (I.45) que $u/v = -M_2/M_1$: Les atomes vibrent en opposition de phase (figure I.11). Une vibration de ce type pourrait être engendrée par le champ électrique d'une onde lumineuse, c'est pourquoi cette branche est appelée branche "optique".



Figure I.11: Vibrations à une dimension transverses selon les branches acoustiques et optiques.[23]

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.11) : 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 $M_1 > M_2$) :

- Branche optique $\omega_1^2 = \frac{2C}{M_2}$ (I.50)

- Branche acoustique $\omega_2^2 = \frac{2C}{M_1}$ (I.51)

I.6.4. Généralisation à un cristal tridimensionnel 3D

Dans un cristal tridimensionnel, l'espace réciproque devient également à trois dimensions et aux modes longitudinaux (acoustiques et optiques) que l'on a en a une dimension s'ajoutent dans chaque cas deux modes transverses polarisés à 90° l'un de l'autre, comme illustré sur la figure (I.12) : [23]

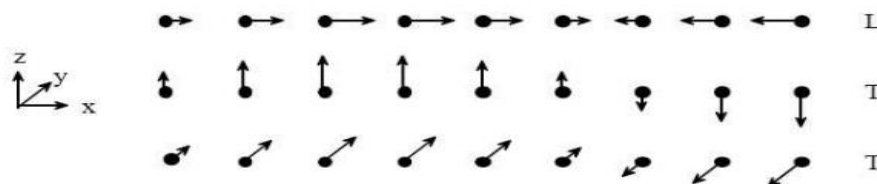


Figure I.12 : Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau à trois dimensions.[23]

I.6.5. Modes de vibrations

Pour un cristal contenant N atomes, il existe $3N$ modes de vibrations. Dans notre cas où la maille élémentaire contient 2 types d'atomes (pour la structure zinc blende), il existe 6 modes de vibrations. Dans un solide, on distingue deux catégories de phonons : les phonons acoustiques et les phonons optiques.

Les phonons acoustiques correspondent typiquement aux ondes sonores dans le réseau alors que les phonons optiques tirent leur nom 'optiques' du fait que dans les cristaux ioniques sont facilement excités par les ondes lumineuses (domaine infrarouge IR) ou par diffusion Raman. Nous avons donc des phonons acoustiques longitudinaux (LA) et transversaux (TA), et les phonons optiques transversaux (TO) et longitudinaux (LO).

Le schéma figuré ci-après (figure I.13) présente les différents modes de vibration dans un cristal.

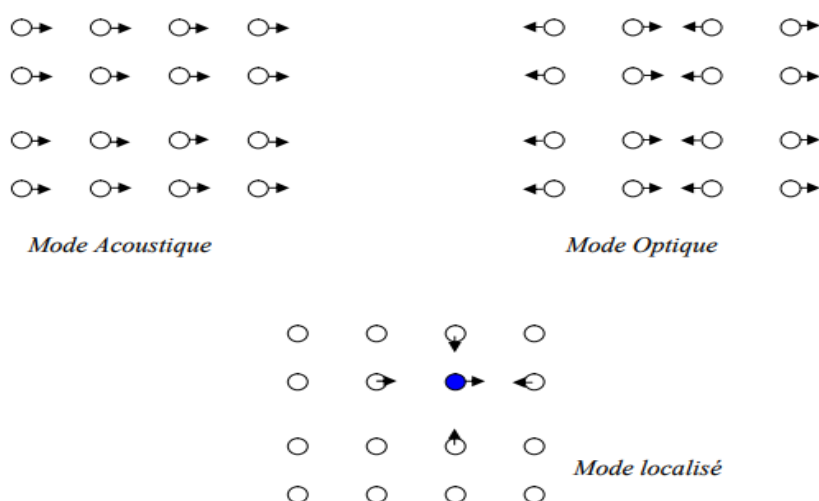


Figure I.13 : Représentation schématique des modes de vibration dans un solide cristallin.[3]

Les phonons optiques associés à des vibrations des atomes sont en opposition de phase et les phonons acoustiques associés à des vibrations des atomes sont en phase.

Parfois, on trouve un autre mode, qui est le mode localisé lié à la vibration d'un défaut qui peut avoir lieu dans un solide.[3]

Chapitre II
Résultats et discussions

II.1. Introduction

Les composés binaires des semiconducteurs à base de bore (B-V), dans la phase zinc-blende (B3), ainsi que leurs alliages ternaires sont largement étudiés actuellement pour comprendre leurs efficacités dans les applications technologiques des composantes optoélectronique à large bande interdite et pour comparer leurs propriétés avec celles des autres semiconducteurs de type (III-V).[6]

Ce chapitre est consacré aux résultats de calcul des propriétés vibrationnelles de l'alliage $BN_xP_{(1-x)}$. Ces propriétés constituent un pas important pour comprendre les propriétés des matériaux de point de vue microscopique.

II.2. Méthode de calcul

Les résultats des calculs *ab initio* présentés dans ce mémoire sont effectués à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) [36] qu'est une méthode bien établie pour l'étude ab-initio de la dynamique des réseaux des solides, l'étude des propriétés dynamiques et les fréquences des phonons sont obtenues en utilisant la DFPT. Ce dernier combiné à la méthode des pseudo-potentiels avec une base d'ondes planes (PPW), implantée dans le code ABINIT [37].

L'ABINIT (URL <http://www.abinit.org>) est un code de premiers principes 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 [38]. Deux versions exécutables de l'ABINIT sont disponibles. La première est dite séquentielle s'appelle "**Abinis**", et la seconde est dite parallèle, elle s'appelle "**Abinip**". Dans nos calculs, nous avons utilisé La forme de pseudo potentiel proposée par Trouiller Martins [25], qui donne des pseudo-potentiels à conservation de norme très transférable. La forme proposée par Teter et Pade [39] est utilisée pour le traitement du terme de l'énergie d'échange et de corrélation dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA). Les intégrations dans le réseau réciproque ont été faites en utilisant de génération des points k de Monkhorst et Pack [40]. Pour le calcul des propriétés vibrationnelles de l'alliage $BN_xP_{(1-x)}$ nous avons utilisé une énergie de coupure E_{cut} est fixée à 60 Hartree (1Hartree = 27.211396 eV) 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 $(8 \times 8 \times 8)$ points k spéciaux de la zone de Brillouin. Et pour faire les calculs on a utilisé pour l'alliage $BN_xP_{(1-x)}$ les paramètres de maille, classés dans le tableau (II.1), calculés dans un travail ultérieur.

Pourcentage (x)	L'alliage	a (Bohr)
0	BP	8.575576536
0.1	$BN_{0.1}P_{0.9}$	8.4357059065
0.2	$BN_{0.2}P_{0.8}$	8.3789612686
0.3	$BN_{0.3}P_{0.7}$	8.3091221331
0.4	$BN_{0.4}P_{0.6}$	8.2167278144
0.5	$BN_{0.5}P_{0.5}$	8.0928986716
0.6	$BN_{0.6}P_{0.4}$	7.9288180705
0.7	$BN_{0.7}P_{0.3}$	7.7177935829
0.8	$BN_{0.8}P_{0.2}$	7.4556502426
0.9	$BN_{0.9}P_{0.1}$	7.1441609317
1	BN	6.831359449

Tableau II.1: le paramètre de maille calculé pour l'alliage $BN_xP_{(1-x)}$.

II.3. Etude des propriétés vibrationnelles de l'alliage $BN_xP_{(1-x)}$

Les composés à base de bore appartiennent à la famille des semiconducteurs III-V. Ce sont des composés à grand gap, particulièrement intéressantes pour leur application dans le domaine des températures élevées, et pour la réalisation de composants en opto-électronique.[41]

Le nitrure de bore (BN) est un composé binaire de bore et de l'azote, peut être considéré comme le premier des composés III-V. Il existe sous trois phases présentées sur la figure (II.1) : hexagonale (h-BN), zinc blende (c-BN) et wurtzite (w-BN).

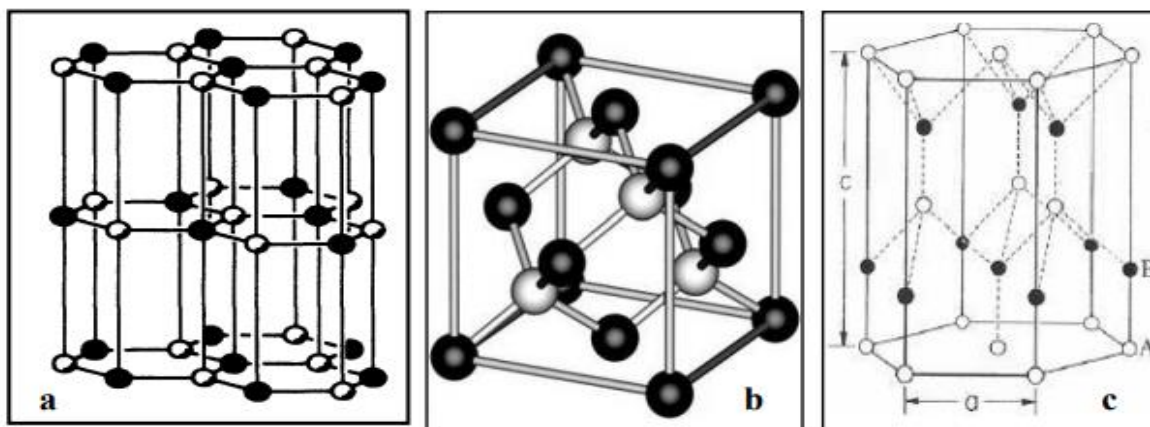


Figure II.1 : Structures cristallines de nitrure de bore : a) - la phase hexagonale, b) - la phase zinc blende, c) - la phase wurtzite.[18]

Le Phosphure de bore (BP) est un semi-conducteur III-V binaire, constitué de bore et du phosphore. Il peut se cristalliser sous deux phases : zinc blende et NaCl ou Rock-Salt figure (II.2), dans cette dernière phase le phosphure de bore se comporte comme un semi-métal. Il présente une bonne conductivité thermique et un pouvoir thermoélectrique important. C'est un composé à grand gap $E_g = 2$ eV à 300K, particulièrement intéressant pour ses applications dans le domaine des températures élevées, et pour la réalisation de composants en optoélectronique [18].

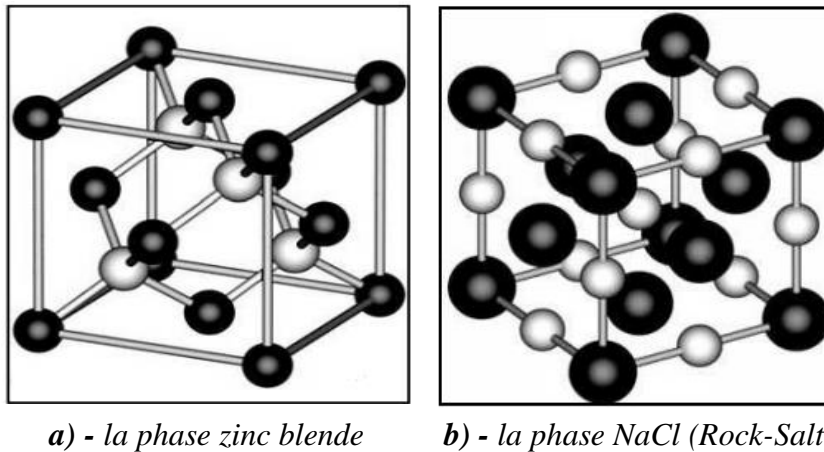


Figure II.2 : Structures cristallines de phosphure de bore. [18]

II.3.1. Les fréquences des phonons de l'alliage $BN_xP_{(1-x)}$ aux points de haute symétrie X et L

Dans cette partie, on présente nos résultats des fréquences des phonons (acoustiques et optiques) des composés binaires BN et BP et leur alliage $BN_xP_{(1-x)}$ ternaire aux points de haute symétrie X et L dans la phase zinc blende (B3) en fonction de la composition ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ et 1). Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivantes :

Point X :

Tableau II.2 : Fréquences des phonons des composés binaires BN, BP et leur alliage BN_x $P_{(1-x)}$ en fonction de la composition (x) au point de haute symétrie X (cm^{-1}).

$BN_xP_{(1-x)}$	(LO) (cm^{-1})	(TO) (cm^{-1})	(LA) (cm^{-1})	(TA) (cm^{-1})
$x = 0$ (BP)	778.7314 781 ^a 818 ^b	697.8080 698 ^a 729 ^b	520.6005 526 ^a 542 ^b	313.0818 318 ^a 326 ^b
$x = 0.1$ ($BN_{0.1}P_{0.9}$)	808.6522	728.7346	548.5490	319.8669
$x = 0.2$ ($BN_{0.2}P_{0.8}$)	813.8063	727.1685	561.4301	327.7087
$x = 0.3$ ($BN_{0.3}P_{0.7}$)	821.3293	726.8034	575.6220	336.8012
$x = 0.4$ ($BN_{0.4}P_{0.6}$)	833.4233	729.5377	593.0869	349.1503
$x = 0.5$ ($BN_{0.5}P_{0.5}$)	852.3477	737.0895	616.4004	367.5074
$x = 0.6$ ($BN_{0.6}P_{0.4}$)	880.8419	751.4680	649.2350	395.3827
$x = 0.7$ ($BN_{0.7}P_{0.3}$)	921.9352	774.6625	696.6782	437.0987
$x = 0.8$ ($BN_{0.8}P_{0.2}$)	979.3534	809.3298	766.4163	497.9170
$x = 0.9$ ($BN_{0.9}P_{0.1}$)	1057.023	869.5488	858.4631	584.2014
$x = 1$ (BN)	1142.636 1135 ^c	1003.626 900 ^c	899.4432	699.4867

^a Ref. [42], ^b Ref. [43], ^c Ref. [44]

Point L :

Tableau II.3 : Fréquences des phonons des composés binaires BN, BP et leur alliage $BN_xP_{(1-x)}$ en fonction de la composition (x) au point de haute symétrie L (cm^{-1}).

$BN_xP_{(1-x)}$	(LO) (cm^{-1})	(TO) (cm^{-1})	(LA) (cm^{-1})	(TA) (cm^{-1})
$x = 0$ (BP)	754.2657 755 ^a 792 ^b	749.8939 752 ^a 787 ^b	500.6382 506 ^a 516 ^b	224.0077 227 ^a 224 ^b
$x = 0.1$ ($BN_{0.1}P_{0.9}$)	786.4114	775.6986	529.9650	227.9519
$x = 0.2$ ($BN_{0.2}P_{0.8}$)	789.5648	776.3816	543.2089	233.3914
$x = 0.3$ ($BN_{0.3}P_{0.7}$)	793.6050	779.3254	558.0396	239.9215
$x = 0.4$ ($BN_{0.4}P_{0.6}$)	800.1839	786.8181	576.3904	248.9217
$x = 0.5$ ($BN_{0.5}P_{0.5}$)	810.8089	801.3859	600.7112	262.1887
$x = 0.6$ ($BN_{0.6}P_{0.4}$)	827.2910	826.3367	634.4362	281.9097
$x = 0.7$ ($BN_{0.7}P_{0.3}$)	865.7708	851.5452	682.2115	310.6947
$x = 0.8$ ($BN_{0.8}P_{0.2}$)	925.3472	886.3946	750.8186	351.6678
$x = 0.9$ ($BN_{0.9}P_{0.1}$)	1012.950	935.5170	848.7681	408.6436
$x = 1$ (BN)	1130.297 1135 ^c	979.8823	959.8852	484.2337

^aRef. [42]^b, Ref. [43], ^cRef. [44]

Les fréquences des phonons calculés aux points de haute symétrie X et L des composés binaires BN et BP dans la phase zinc blende, sont en très bon accord avec les valeurs théoriques de Li, Huang et al [42], D, Touat et al [43] et expérimentaux de S, Reich et al [44].

On constate une augmentation des fréquences des phonons lors de l'augmentation de la composition.

Notons l'absence des données expérimentales et théoriques pour les fréquences des phonons pour l'alliage $BN_xP_{(1-x)}$ afin que nous puissions comparer nos résultats. Donc nos résultats peuvent servir de références.

Sur la figure (II.3) et la figure (II.4) on trace la dépendance en composition x des fréquences optiques (ω_{LO} , ω_{TO}) et acoustiques (ω_{LA} , ω_{TA}) des phonons aux points de haute symétrie X et L respectivement.

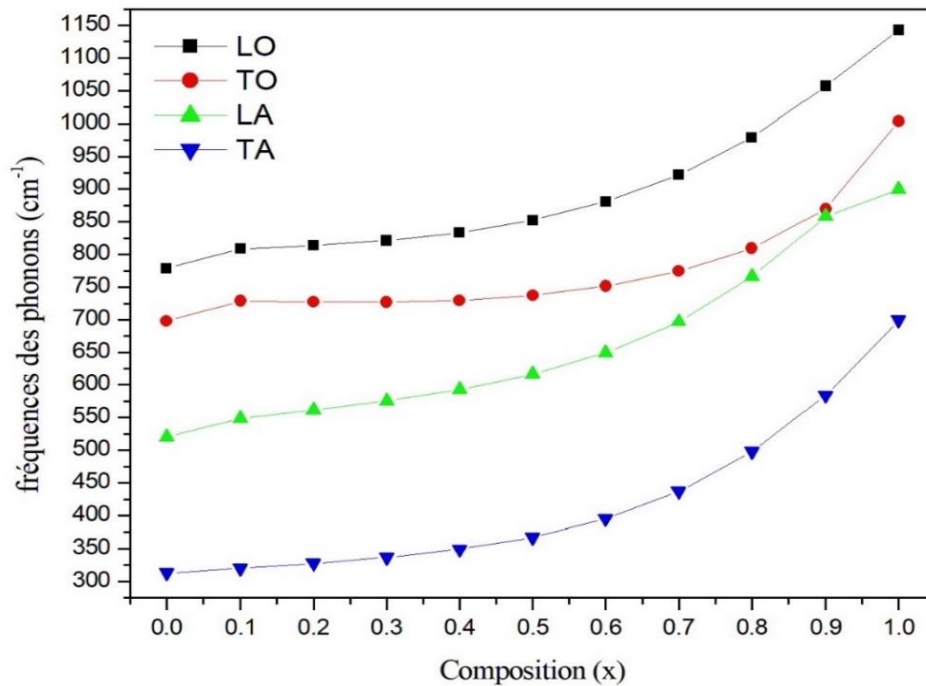


Figure II.3 : Fréquences de phonons des composés binaires BN, BP et leur alliage $BN_xP_{(1-x)}$ en fonction de la composition (x) au point de haute symétrie X (cm^{-1}).

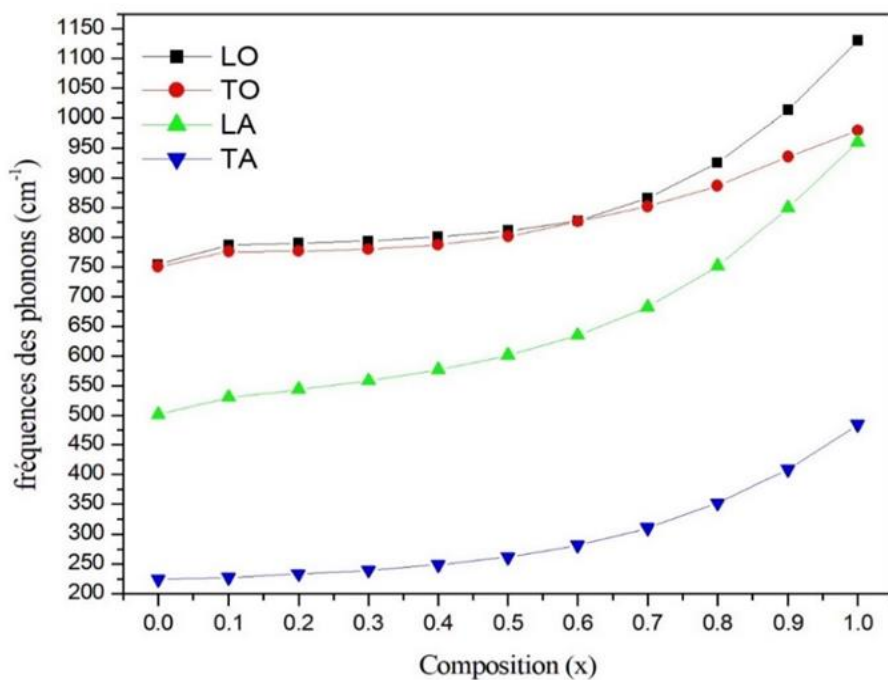


Figure II.4 : Fréquences de phonons des composés binaires BN, BP et leur alliage $BN_xP_{(1-x)}$ en fonction de la composition (x) au point de haute symétrie L (cm^{-1}).

Dans les deux figures, 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 :

$$\omega_{LO} = 784.33586 + 191.32737 x - 373.8637 x^2 + 545.27601 x^3 \quad (II.1)$$

$$\omega_{TO} = 697.96215 + 340.99507 x - 1039.60797 x^2 + 993.45818 x^3 \quad (II.2)$$

$$\omega_{LA} = 528.5011 + 125.84496 x - 14.93655 x^2 + 276.94911 x^3 \quad (II.3)$$

$$\omega_{TA} = 310.66421 + 152.39947 x - 407.99674 x^2 + 642.475 x^3 \quad (II.4)$$

Point L :

$$\omega_{LO} = 757.2121 + 309.25833 x - 885.76638 x^2 + 950.89002 x^3 \quad (II.5)$$

$$\omega_{TO} = 756.96867 + 94.17343 x - 120.24066 x^2 + 253.71791 x^3 \quad (II.6)$$

$$\omega_{LA} = 502.6115 + 283.17071 x - 528.1228 x^2 + 704.85297 x^3 \quad (II.7)$$

$$\omega_{TA} = 222.49276 + 90.05031 x - 224.04027 x^2 + 394.50921 x^3 \quad (II.8)$$

II.3.2. Les fréquences des phonons de l'alliage $BN_xP_{(1-x)}$ au point de haute symétrie Γ

Les résultats des calculs des fréquences optiques de vibration au centre de la zone de Brillouin (point Γ), pour les composés binaires BN, BP et leur alliage $BN_xP_{(1-x)}$ en fonction de la composition (x), sont regroupés dans le tableau (II.4) :

Tableau II.4 : Fréquences de phonons des composés binaires BN, BP et leur alliage $BN_xP_{(1-x)}$ en fonction de la composition (x) au point de haute symétrie Γ (cm^{-1}).

$BN_xP_{(1-x)}$	(LO) (cm^{-1})	(TO) (cm^{-1})
$x = 0$ (BP)	800.2004 797 ^a 837 ^b 828.9 (6) ^d	795.2355 797 ^a 813 ^b 799 (1) ^d
$x = 0.1$ ($BN_{0.1}P_{0.9}$)	829.3825	826.4831
$x = 0.2$ ($BN_{0.2}P_{0.8}$)	832.5709	832.0655
$x = 0.3$ ($BN_{0.3}P_{0.7}$)	838.4839	838.3580
$x = 0.4$ ($BN_{0.4}P_{0.6}$)	849.0973	846.7796
$x = 0.5$ ($BN_{0.5}P_{0.5}$)	866.7254	858.6606
$x = 0.6$ ($BN_{0.6}P_{0.4}$)	894.9642	875.7508
$x = 0.7$ ($BN_{0.7}P_{0.3}$)	939.4785	900.2110
$x = 0.8$ ($BN_{0.8}P_{0.2}$)	1009.910	935.5592
$x = 0.9$ ($BN_{0.9}P_{0.1}$)	1120.799	986.8382
$x = 1$ (BN)	1271.064 1285 ^e 1295 ^f	1039.116 1040 ^e 1062 ^f

^a Ref. [42], ^b Ref. [43], ^d Ref. [45], ^e Ref. [46], ^f Ref. [47]

Les fréquences optiques (longitudinales ω_{LO} et transversales ω_{TO}) des phonons au centre de la zone de Brillouin des composés binaires BN et BP dans la phase zinc blende, sont comparées aux valeurs théoriques, *Li, Huang et al* [42], *D, Touat et al* [43], *K, Karch* [46], *N, Ohba et al* [47] et expérimentaux, *Sanjurjo et al* [45].

Nous constatons aussi, que nos résultats des fréquences des phonons pour les composés binaires BN et BP sont en excellent accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Pour l'alliage $BN_xP_{(1-x)}$, 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.5) on montre la dépendance en composition x des fréquences optiques (ω_{LO}, ω_{TO}) des phonons au point de haute symétrie Γ .

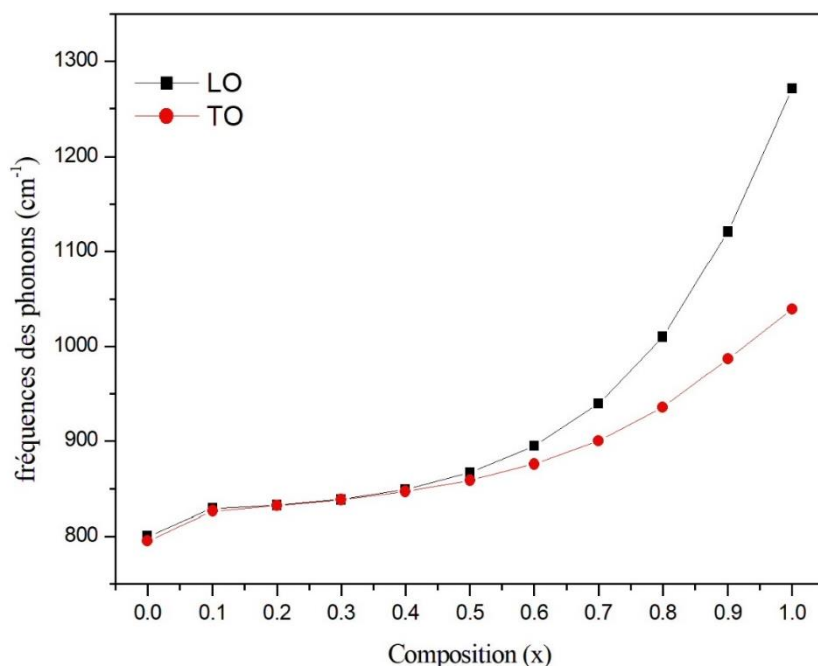


Figure II.5 : Fréquences de phonons des composés binaires BN, BP et leur alliage $BN_xP_{(1-x)}$ en fonction de la composition (x) au point de haute symétrie Γ (cm^{-1}).

D'après la figure, des faibles séparations entre les modes optiques longitudinaux (LO) et les modes optiques transversaux (TO) au point Γ .

En utilisant une interpolation polynomiale, on obtient les équations suivantes :

$$\omega_{LO} = 801.14861 + 316.1303 x - 918.86862 x^2 + 1070.74755 x^3 \quad (\text{II.9})$$

$$\omega_{TO} = 800.47285 + 215.63724 x - 409.81772 x^2 + 436.90894 x^3 \quad (\text{II.10})$$

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons essayé d'étudier les propriétés vibrationnelles de certains composés binaires de type III-V à base de bore, particulièrement le nitrure de Bore BN et le phosphure de bore BP dans la phase zinc blende. Les mêmes propriétés ont été étudiées pour l'alliage ternaire $BN_xP_{(1-x)}$ 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 de précédentes propriétés 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) implanté dans le code ABINIT. Dans le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA. Les formes les plus couramment employées, proposées par Trouiller Martins pour les pseudopotentiels 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 $BN_xP_{(1-x)}$, nous avons combiné tous ce que nous avons mentionnés (DFT, PP, PW, LDA et DFPT) avec la méthode du cristal virtuel (VCA).

L'étude des propriétés vibrationnelles de ces composés en fonction de la composition (x) a été faite dans le cadre de la DFPT. Les fréquences associées aux modes de vibration ont été calculées aux points de haut symétrie X, L et Γ .

Nos résultats des fréquences des phonons des composées binaires BN et BP, 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 $BN_xP_{(1-x)}$ afin que nous puissions comparer nos résultats. Donc nos résultats peuvent servir de référence.

Les résultats obtenus dans ce travail sont nouveaux et servent comme des prédictions. En outre, de nombreux progrès restent à faire dans l'étude de d'autres propriétés, dont les applications pourront confirmer l'avenir de ce matériau.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Boualleg Mohamed, « Étude des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des composés : Na_2S , Na_2Se , Na_2Te », mémoire de Magister, Université 8 mai 1945-Guelma, 2012.
- [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 de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2014.
- [3] Benamarni Ammar, « Propriétés structurales, opto-électroniques, élastiques et dynamiques des semi-conducteurs type II-VI », thèse de Doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2012.
- [4] Meziani Amel, « Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites $CsCdF_3$ et $KZnF_3$ », thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2012.
- [5] Kiréev, P. "La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir." (1975).
- [6] Lebga Noudjoud, « Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Te_x$, le β -SiC » thèse de Doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2011.
- [7] Bedjaoui Abdelhak, « Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AIX (X=N, P et As) », mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2011.
- [8] Aoudi Sassi, « Calcul ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semiconducteurs III-V à base de Phosphore », thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar -Annaba, 2009.
- [9] Slater, John C. "A simplification of the Hartree-Fock method." *Physical review* 81.3, 385 (1951).
- [10] Trinite Virginie, « Etude théorique des phases du titane », thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, France 2007.
- [11] Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas." *Physical review* 136.3B, B864 (1964).
- [12] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical review* 140.4A, A1133 (1965).
- [13] Tariket Yacine, « Etude ab-initio des propriétés physiques des nanostructures semi-conductrices et métalliques », thèse de Doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2020.

- [14] Guenfoud Mohammed, « Etude des propriétés optiques, structurales et vibrationnelles en infrarouge des matériaux semi-conducteurs en vue d'application photovoltaïque », thèse de Doctorat en sciences, Université Ahmed. Draia-Adrar, 2022.
- [15] Bendiaf Samira, « Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ », thèse de Doctorat en sciences, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2015.
- [16] Chouit Fairouz, « Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermiques des composés binaires et ternaires à base de Plomb », thèse de Doctorat en sciences, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2018.
- [17] Touam Selma, « Etude de 1^{er} principe des propriétés fondamentales des alliages quaternaires », thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2015.
- [18] Daoud Salah, « Etude numérique des propriétés structurales, élastiques et mécaniques des composés binaires III-V à base de bore (BN, BP, Bas et BSb) », thèse de Doctorat en sciences, Université Sétif 1-Sétif, 2013.
- [19] Gous Mohammed Hadi, « Calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de MgS et des demi-heusler demi-métalliques CoVTe et RuVTe », thèse de Doctorat, Université 8 mai 1945-Guelma, 2018.
- [20] Khedidja Hacini, « Etude des propriétés structurales et électroniques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Be_xS_ySe_{1-y}$ par la méthode FP-LAPW », thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar -Annaba, 2012.
- [21] F. Bloch, Z. Phys. 59, 208 (1929).
- [22] Missoum Radjai, « Etude Ab-initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés de Zintl Ba_2P_7X ($X = Cl, B, I$) », thèse de Doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2020.
- [23] Langueur Hassina, « propriétés structurales, élastiques et dynamiques des semi-conducteurs IV-IV », thèse de Doctorat en sciences, Université Sétif I-Sétif, 2014.
- [24] Saoudi Amer, « Étude des Propriétés Structurales, Élastiques, Électroniques, Optiques et Thermodynamiques des Composés CaSrTt (Tt = Si, Ge, Sn et Pb) », thèse de Doctorat en sciences, Université Sétif I-Sétif, 2014.
- [25] Troullier, Norman, and José Luís Martins. "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations." Physical review B 43.3, 1993 (1991).
- [26] Bechiri Abderrachid, « Effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V », thèse Doctorat D'état, Université Mentouri-Constantine, 2006.
- [27] Baghdadli Nawel née : Korti, « Évolution du paramètre exciton de Bohr en fonction des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs III-V », thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Belkaïd-Tlemcen, 2013.

- [28] Bengasmia, Farouk, et al. "Hydrostatic pressure effect on the structural parameters of GaSb semiconducting material: Ab-initio calculations." *Journal of Physical & Chemical Research* 1.2, 25-30 (2022).
- [29] Charef Samir, « Détermination de la masse effective des électrons pour le carbure de silicium (4H-SiC) par la méthode I-V », mémoire de master, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi-Bordj Bou Arreridj, 2021.
- [30] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & Sons (1981).
- [31] Meghoufel Zahira Faiza, « Etude des effets non linéaires sur les propriétés de transport électronique dans les super réseau $Al_xGa_{1-x}As$ », thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 2013.
- [32] Benyettou Samia, « Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs », thèse de Doctorat en science, Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [33] Kara Mohamed Wahiba, « Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semiconducteurs quasi binaire $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$ », thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.
- [34] Benhamida Mohamed, « Propriétés structurales, élastiques et électroniques d'alliages de nitrure des métaux de transitions », thèse Doctorat en sciences, Université Sétif I-Sétif, 2014.
- [35] Kittel, C. "Physique de l'état solide, 7ième ed. (Eds.) Dunod." Paris (1998).
- [36] Giannozzi, Paolo, et al. "Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors." *Physical Review B* 43.9, 7231(1991).
- [37] 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>.
- [38] Broyden, Charles G. "The convergence of a class of double-rank minimization algorithms: 2. The new algorithm." *IMA journal of applied mathematics* 6.3, 222-231(1970). Goldfarb, Donald. "A family of variable-metric methods derived by variational means." *Mathematics of computation* 24.109, 23-26 (1970). Shanno, David F. "Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization." *Mathematics of computation* 24.111, 647-656 (1970). See also summary in: Shanno, D. F. "An example of numerical nonconvergence of a variable-metric method." *Journal of optimization theory and applications* 46, 87-94 (1985).
- [39] Goedecker, Stefan, Michael Teter, and Jürg Hutter. "Separable dual-space Gaussian pseudopotentials." *Physical Review B* 54.3, 1703(1996).
- [40] Monkhorst, Hendrik J., and James D. Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations." *Physical review B* 13.12 (1976): 5188.
- [41] Fouad EL Haj Hassan, « Contribution à l'étude des propriétés électronique et structurales des composés à base de bore et de cuivre », thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, France, 2000.

- [42] Huang, Li, Xiaolin Wang, and Bingyun Ao. "Lattice dynamics and equilibrium properties of boron phosphide: a first-principles study." *Journal of Physics: Condensed Matter* 16.43, 7829 (2004).
- [43] 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).
- [44] Reich, S., et al. "Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride." *Physical Review B* 71.20, 205201(2005).
- [45] Sanjurjo, J. A., et al. "Dependence on volume of the phonon frequencies and the ir effective charges of several III-V semiconductors." *Physical Review B* 28.8, 4579 (1983).
- [46] Karch, Krystian, and Friedhelm Bechstedt. "Ab initio lattice dynamics of BN and AlN: Covalent versus ionic forces." *Physical Review B* 56.12, 7404 (1997).
- [47] Ohba, Nobuko, et al. "First-principles study on structural, dielectric, and dynamical properties for three BN polytypes." *Physical Review B* 63.11, 115207 (2001).

Résumé :

Dans ce travail, nous présentons une étude de premiers principes des propriétés vibrationnelles de l'alliage ternaire $BN_xP_{(1-x)}$ dans sa phase zinc blende (B3). 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. Les équations de Kohn-Sham ont été résolues d'une manière self consistante en utilisant une base d'ondes planes implantée dans le code ABINIT. Dans le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA.

Mots clés : calcul ab-initio, DFT, pseudo-potentiels, VCA, fréquences des phonons, $BN_xP_{(1-x)}$.

Abstract :

In this work, we present a first principles study on the vibrational properties of the ternary alloy $BN_xP_{(1-x)}$ in the zinc blende (B3) phase. In all the study, we have used ab-initio calculations based on the Density Functional Theory (DFT) combined with the pseudo-potentials method. The resolution of the Kohn-Sham equations is performed self-consistently by using a plane wave basis as implanted in the ABINIT code. For the exchange and correlation potential term, we have studied the effects by using LDA (Local Density Approximation).

Keywords : ab-initio calculus, DFT, pseudo-potentials, VCA, phonons frequencies, $BN_xP_{(1-x)}$.

ملخص:

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص الاهتزازية للمزيج الثلاثي $BN_xP_{(1-x)}$ الذي يتبلور على الشكل البلوري (B3). خلال الدراسة، استخدمنا حساب المبدأ الأول استناداً إلى نظرية الكثافة الوظيفية DFT جنباً إلى جنب مع طريقة الكمون الكاذب. تم حل معادلات كوهن وشام بطريقة متسقة ذاتياً باستخدام قاعدة الموجة المستوية المدخلة في الشفرة ABINIT. قمنا باستخدام تقريب الكثافة المحلية LDA.

الكلمات المفتاحية: حساب المبدأ الأول، نظرية الكثافة الوظيفية، الكمون الكاذب، تقريب البلورة الافتراضية VCA، ترددات الفونونات، $BN_xP_{(1-x)}$.