

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

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

Faculté des Sciences et de la technologie

Département d'électronique

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIERE : ELECTRONIQUE

Spécialité : Microélectronique

Par

- Benattia Fouad
- Mahfoudi Abderaouf

Intitulé

Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$: Approche Ab-initio

Soutenu le : *Soutenu le* : 28/05/2024

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>M^{me}. Fatma SAAD SAOUD</i>	<i>MCA</i>	<i>Présidente</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M^{me}. Nadhira BIOUD</i>	<i>MCA</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M^r. Abdelfateh BENMAKHOUF</i>	<i>MCB</i>	<i>Co-Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M^{me}. Fahima KHALED</i>	<i>MCB</i>	<i>Examinatrice</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements

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

*On souhaite remercier notre encadreur **Dr. N. Bioud**, Docteur à l'université de BBA qui a dirigé ce travail, de nous avoir encadrée et proposée un sujet aussi passionnant et intéressant. On remercie aussi notre Co-encadreur **Dr. Benmakhlouf Abdelfateh** pour sa patience et ses précieux conseils.*

Nos remerciements vont aussi à tous les membres de jury qui ont évalué ce travail.

Dédicace

On dédie ce modeste travail à :

- *Nos mères et nos pères.*
- *Nos frères et nos sœurs.*
- *Tous nos amis.*
- *Tous nos enseignants.*

Sommaire

Introduction	1
--------------	---

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs

I.1	Introduction	2
I.2.	Types de semiconducteurs	2
I.2.1.	Semiconducteur pur ou intrinsèque	2
I.2.2.	Semiconducteur dopé ou extrinsèque	3
I.2.2.1.	Semiconducteur extrinsèque de type N	3
I.2.2.2.	Semiconducteur extrinsèque de type P	3
I.3.	Définition de l'alliage	3
I.4.	Les alliages semiconducteurs	4
I.4.1.	L'alliage binaire	4
I.4.2.	L'alliage ternaire	4
I.5.	Propriétés des semiconducteurs	5
I.5.1.	Propriétés structurales	5
I.5.1.1.	Réseau cristallin	5
I.5.1.2.	Réseau réciproque	5
I.5.1.3.	Première zone de Brillouin	6
I.5.1.4.	Paramètres de maille	8
I.5.2.	Propriétés électroniques	9
I.5.2.1.	Bandes d'énergie	9
I.5.2.2.	Structure électronique et gaps d'énergie	10
I.5.2.3	Densité électronique	11
I.5.3.	Propriétés optiques	11

Chapitre II : Approches théoriques

II.1	Introduction	13
II.2	L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	13
II.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	15
II.4	Théories de la fonctionnelle de la densité (DFT)	17
II.4.1	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	17
II.4.2	Les équations de Kohn-Schun	19
II.5	La fonctionnelle d'échange-corrélation	20
II.5.1	Approximation de la densité locale (LDA)	21
II.5.2	Approximation du gradient généralisé (GGA)	22
II.6	Résolution numérique des équations de Kohn-Schun	23
II.7	Méthodes du pseudopotentiel et ondes planes	24

II.8	Théorème de Bloch	24
II.9	Développement sur une base d'ondes planes	25
II.10	Pseudopotentiel	26
II.11	Échantillonnage de la zone de Brillouin	27
II.12	L'énergie de coupure	27
II.13	Code de CASTEP	28

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1.	Introduction	29
III.2.	Propriétés structurales	29
III.2.1	Paramètres d'entrée	29
III.2.2.	Tests de convergence	30
III.2.3..	Paramètres d'équation d'état	32
III.2.4.	Module de compression	32
III.2.5.	Effets de la pression sur les propriétés structurales du $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$	37
III.2.6	Masse volumique théorique	37
III.3.	Structures de bandes électroniques	40
III.4.	Propriétés optiques	42
III.4.1.	Fonction diélectrique	42
III.4.2.	Coefficient d'absorbions optique	43
III.4.3.	Conductivité optique	44
III.4.4	Fonction de perte d'énergie des électrons	45
III.4.5.	Indice de réfraction	46
III.4.6.	Réflexivité optique	47
	Conclusion générale	49

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Réseau réciproque et son paramètre de maille.	6
I.2	Les points de haute symétrie	8
III.1	Paramètres d'entrée des composés $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$.	29
III.2	Constante de réseau a_0 ($a_0 = \sqrt[3]{V_0}$), volume de la maille (V_0), Energie totale (E_0), module e rigidité B_0 et sa dérivée (B'_0) du $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$, en comparaison LDA et GGA	33
III.3	Constante de réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée (B'_0) des binaires ScAs et ScP	34
III.4	Constante de réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée (B'_0) du ternaire $\text{ScP}_x\text{As}_{(1-x)}$ en fonction de la concentration x du phosphore P.	35
III.5	Résultats obtenus de (a/a_0) et de la masse volumique théorique g de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$.	39

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Tableau périodique des éléments de Mendeleïev	4
I.2	Première zone de Brillouin	6
I.3	Première zone de Brillouin de la structure rocksalt avec la représentation des points et lignes de hautes symétries.	7
I.4	Positions des atomes dans la structure de type Rocksalt (NaCl ou B1)	9
I.5	Élargissement des niveaux énergétiques lorsque le nombre d'atomes rassemblés augmente	9
I.6	Schéma d'une structure de bandes	11
I.7	Différents phénomènes se produisant durant l'interaction lumière	12
II.1	Schéma décrivent le processus itératif (SCF) pour la résolution des équations de Kuhn – Schun	23
II.2	Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudofonction par rapport à	27

	un potentiel et la fonction d'onde exacte	
II.3	Convergence d'Ec _{cut}	28
III.1	Maille conventionnelle du composé ScP _{0.5} As _{0.5}	30
III.2	Variations de l'énergie totale de l'alliage ScP _{0.5} As _{0.5} en fonction de l'énergie de coupure Ec _{cut} (a), et en fonction du nombre de points	31
III.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille	33
III.4	Variation de a_0 , B_0 et B'_0 en fonction de la concentration x du phosphore dans l'alliage ScP _x As _(1-x) .	36
III.5	Dépendance de la pression et du volume de la maille dans l'alliage ScP _{0.5} As _{0.5} en utilisant les deux approximations LDA et GGA	37
III.6	Effet de la pression sur la masse volumique théorique g du matériau ScP _{0.5} As _{0.5}	38
III.7	Dépendance en (a/a ₀) de la masse volumique théorique g de l'alliage ScP _{0.5} As _{0.5}	39
III.8	Variations de la masse volumique théorique de l'alliage ScP _x As _(1-x) en fonction de la concentration x du phosphore.	40
III.9	Structure de bandes de l'alliage ScP _{0.5} As _{0.5} à P = 0 et sous une pression de 100GPa.	41
III.10	Variations de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de l'alliage ScP _{0.5} As _{0.5} en fonction de l'énergie des photons.	43
III.11	Spectres du coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ du ScP _{0.5} As _{0.5} à P = 0 et P = 100 GPa en fonction de l'énergie des photons.	44
III.12	Conduction optique du ternaire ScP _{0.5} As _{0.5} à P = 0 GPa et à P = 100 GPa en fonction de $\hbar\omega$.	45
III.13	Fonction de perte d'énergie des électrons de l'alliage ScP _{0.5} As _{0.5} obtenue à P = 0 et P = 100 GPa en fonction de $\hbar\omega$.	46
III.14	Spectres d'indice de réfraction n de l'alliage ScP _{0.5} As _{0.5} calculés pour P = 0 et P = 100 GPa en fonction de $\hbar\omega$.	47
III.15	Spectres de réflectivité optique de l'alliage ScP _{0.5} As _{0.5} calculés à P = 0 et à P = 100 GPa en fonction de l'énergie des photons.	48

Introduction générale

Introduction générale

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

Cependant, bien que la complexité expérimentale et le cout exorbitant, pour la réalisation de matériaux voulus, a posé problème au chercheurs, cela les a conduit à entrevoir une issue alternative .En effet, c'est à partir de la souplesse et poussé géante de l'outil informatique que la simulation numérique a pris un pas de plus que les expériences et les a nourri de data pour les valider.

Plusieurs méthodes de simulation ont vu le jour pour le calcul prédictif des différentes propriétés des systèmes les plus complexes. Parmi elles, on cite les méthodes des premiers principes (ab-initio), qu'on a adopté dans le présent travail, en exploitant le code CASTEP.

Ce mémoire a pour but de contribuer à l'étude des propriétés structurales , électroniques et optiques de l'alliages ternaire $\text{ScP}_{0,5}\text{As}_{0,5}$.

Ce modeste manuscrit se divise en trois chapitres, une introduction et une conclusion générale. Le premier chapitre, sur les matériaux semi-conducteurs, résume des généralités et leurs propriétés essentielles. Le second chapitre formule les différentes approximations et approches théoriques. Dans le dernier chapitre, on expose les résultats obtenus de notre simulation concernant la caractérisation de l'alliage ternaire.

Ce mémoire est finalement achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur les semiconducteurs

I.1. Introduction

Les semiconducteurs sont des corps solides dont la conductivité électrique se situe entre celle des métaux et celle des isolants (généralement elle est plus proche de la conductivité des isolants que celle du conducteur, on les appelle alors des semi-isolants). La conductivité électrique des solides est une propriété qui est due à la présence d'électrons libres de se déplacer dans le milieu et de générer ainsi un courant électrique [1].

L'étude des corps purs et bien cristallisés montre que les cristaux se séparent en deux grandes familles au voisinage du zéro- absolu ($- 273 \text{ }^\circ\text{C}$). Les métaux conducteurs de l'électricité, qui contiennent un grand nombre d'électrons libres, et les isolants, où tous les électrons participent à des liaisons chimiques et sont donc fortement liés. Certains isolants deviennent conducteurs à plus haute température, en particulier s'ils contiennent des impuretés, des défauts cristallins ou des défauts de stœchiométrie (écart par rapport à la composition chimique nominale) ; ce sont par définition les semi-conducteurs. Un semiconducteur est donc un cristal qui est isolant s'il est pur et au zéro-absolu, et dont la conductivité électrique est due à l'agitation thermique, à des impuretés ou à différents types de défauts [1].

Les semiconducteurs ont acquis une importance considérable dans notre société. Ils sont à la base de tous les composants électroniques et optoélectroniques qui entrent dans les dispositifs informatiques, de télécommunication, des appareils électroménagers,.... etc [2, 3].

Dans ce présent chapitre, on donne un aperçu général sur ce qui caractérise les matériaux semiconducteurs.

I.2. Types de semiconducteurs

On distingue deux types de semiconducteurs purs et dopés.

I.2.1. Semiconducteur pur ou intrinsèque

C'est un semiconducteur idéal, régulier et sans défauts structurels, caractérisé par l'égalité du nombre d'électrons de la bande conduction et celui des trous de la bande de valence. Les porteurs de charge sont créés par excitation thermique des électrons de valence. Il faut noter aussi que le niveau de Fermi intrinsèque E_F dans ce type de semiconducteurs se trouve au voisinage du centre de la bande interdite [2].

I.2.2. Semiconducteur dopé ou extrinsèque

Le dopage des semiconducteurs intrinsèques par des impuretés bien choisies [1], leur permet d'avoir une majorité (ou supériorité) des porteurs de charge (électrons ou trous) dans la bande de conduction ou bien dans la bande de valence. L'introduction de ces dopants perturbe les bandes interdites, en créant des états accessibles à l'intérieur de ces bandes et rend le gap plus perméable, tout en gardant une neutralité globale de charge dans le matériau [2]. Ainsi, selon le dopage, on a des semiconducteurs extrinsèques de type N ou de type P.

I.2.2.1. Semiconducteur extrinsèque de type N

C'est un semiconducteur dopé N, par des impuretés de type donneurs, qui peut céder des électrons excédentaires faiblement liés à ces atomes, ce qui leur confère un plus de liberté dans le réseau cristallin. Par conséquent, un niveau d'énergie supplémentaire s'introduit dans la bande de conduction, avec l'ionisation positive des atomes donneurs. Ce type N de semi-conducteurs a pour particularité d'avoir des électrons majoritaires dans la bande de conduction et des trous minoritaires dans la bande de valence [2].

I.2.2.2. Semiconducteur extrinsèque de type P

C'est un semiconducteur dopé P, par des impuretés de type accepteurs, qui peut créer un excès de trous. Par conséquent, un niveau d'énergie supplémentaire s'introduit dans la bande de valence, avec l'ionisation négative des atomes accepteurs. Ce type P de semiconducteurs a pour caractéristique d'avoir des trous majoritaires dans la bande de valence et des électrons minoritaires dans la bande de conduction.

I.3. Définition de l'alliage

Le besoin technologique de nouveaux matériaux ayant des caractéristiques et des propriétés spéciaux a conduit à l'idée de mélanger des matériaux pour avoir ce qu'on appelle «alliage». Un alliage est donc un mélange homogène construit de deux ou plusieurs matériaux. Au début, les constituants du mélange se sont limités aux métaux, mais à cause du développement rapide des techniques de la croissance cristalline, le mélange s'est étendu à d'autres matériaux y compris les semiconducteurs et la technologie a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires, quaternaires et penternaire. L'alliage nous offre la possibilité de moduler

l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et en optoélectronique [3]. La figure I. 1 montre le tableau périodique des éléments (tableau périodique de Mendeleïev).

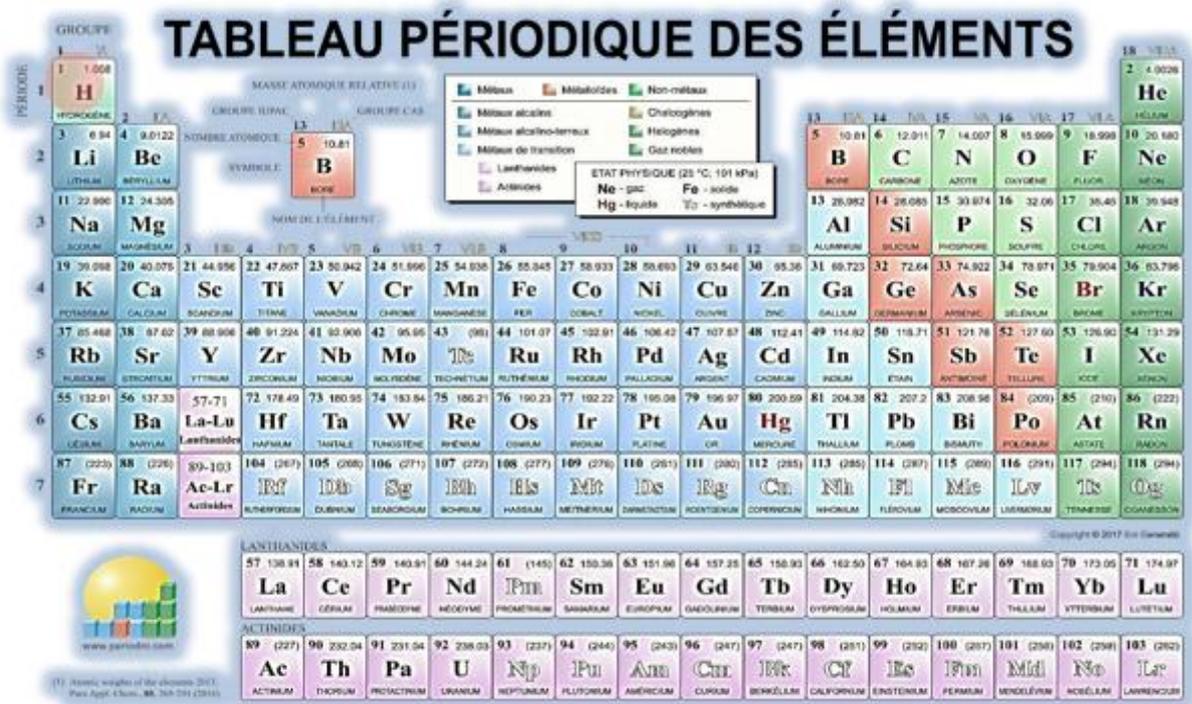


Figure I. 1. Tableau périodique des éléments de Mendeleïev [4].

I.4. Les alliages semiconducteurs

Les alliages semiconducteurs se classent suivant le nombre de constituants qui les forment. En combinant deux différents éléments ou plus à l'aide d'une des techniques de croissances, on obtient un alliage binaire, ternaire, quaternaire,...etc. Cet alliage se cristallise dans la même structure que ses constituants et a un paramètre de maille très voisin.

I.4.1. L'alliage binaire

La combinaison de deux éléments *A* et *B* forme l'alliage binaire *AB*.

I.4.2. L'alliage ternaire

En associant deux alliages binaires *AB* et *AC*, on obtient un alliage ternaire. On distingue deux types d'alliages ternaires selon la disposition de la concentration :

- Un alliage ternaire anionique AB_xC_{1-x}
- Un alliage ternaire cationique $A_xB_{1-x}C$.

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x qui représente la concentration d'atomes du troisième élément (le remplaçant) qui remplace un nombre x d'un des deux autres constituants [il en reste $(1-x)$ atomes de l'élément remplacé]. Par conséquent, on aura de nouvelles propriétés pour le nouveau matériau obtenu [3].

I.5. Propriétés des semiconducteurs

Chaque matériau interagit différemment avec des agents extérieurs, cette particularité de comportement est dite propriétés de ce matériau.

I.5.1. Propriétés structurales

Dans l'étude des propriétés structurales d'un matériau, on détermine le système cristallin et la constante du réseau. Par ailleurs, ces propriétés structurales ont une grande importance dans la détermination de certaines propriétés physiques telles que les propriétés élastique, électronique,...etc. Et pour ce faire, on doit connaître la structure cristalline du matériau en question qui n'est autre que l'arrangement, à l'échelle atomique, des éléments le constituant dans un réseau cristallin [5].

I.5.1.1. Réseau cristallin

La plus importante caractéristique des cristaux est celle de l'arrangement périodique des éléments qui le constituent, dans un réseau cristallin, suivant les trois directions de l'espace tridimensionnel et suivant un ordre strict. On rappelle qu'il existe 14 types de réseaux nommés « réseaux de Bravais » tels que le réseau cubique centré (CC), cubique à faces centrées (CFC),...etc. Parmi les structures dans lesquelles les semiconducteurs se cristallisent, on cite : la structure cubique diamant (Si, Ge), la structure cubique zinc-blende (GaP, GaSb,....etc), la structure NaCl, la structure wurtzite (hexagonale),... etc [6].

I.5.1.2. Réseau réciproque

Tout réseau de Bravais a un réseau réciproque qui est un ensemble des vecteurs \vec{G} tels que $e^{i\vec{G}\vec{R}} = 1$ pour tous vecteur position \vec{R} de ce réseau de Bravais. Ce réseau réciproque est lui-même un réseau de Bravais et son réseau réciproque est le réseau de Bravais de départ.

Pour les mailles simples, la maille réciproque est la même que la maille directe.

Cependant, il n'y a pas de signification physique réelle du réseau réciproque puisqu'il est adopté pour un point de vue purement géométrique, et simplifie certains calculs [2].

La connaissance de la maille primitive est nécessaire pour déterminer le réseau réciproque. Le tableau I.1 présente les différents réseaux réciproques des systèmes cubiques.

Tableau I.2. Réseau réciproque et son paramètre de maille [2].

paramètre du Réseau direct	paramètre du réseau réciproque
Cubique (a)	Cubique ($2\pi/a$)
Cubique à faces centrées (a)	Cubique à faces centrées ($4\pi/a$)
Cubique centré (a)	Cubique centré ($4\pi/a$)

Plusieurs phénomènes physiques se produisant dans un espace périodique tel qu'un cristal, en particulier les phénomènes de propagation, peuvent être décrits à partir de l'espace réciproque, qui est un espace des vecteurs d'onde [5].

I.5.1.3. Première zone de Brillouin

En mathématique et en physique du solide, la première zone de Brillouin (Figure I.2) est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque. L'importance de cette première zone de Brillouin provient de la description en ondes de Bloch des ondes dans un milieu périodique, dans lequel il est démontré que les solutions peuvent être complètement caractérisées par leur comportement dans cette zone [7].

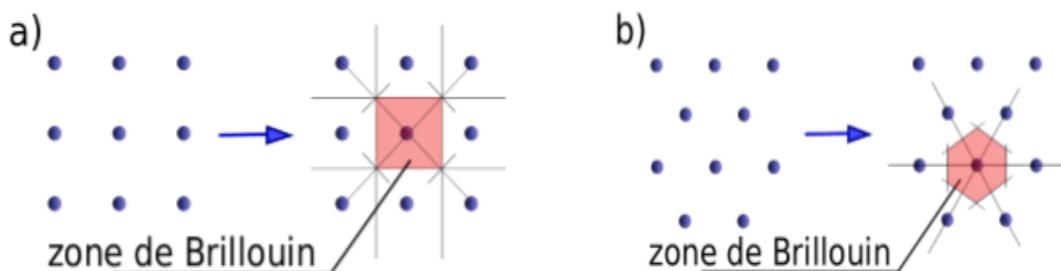


Figure I. 2. Première zone de Brillouin [7].

La première zone de Brillouin d'un atome est définie comme le volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisins [1]. Une autre définition possible est que la première zone de Brillouin est l'ensemble des points de l'espace-k pouvant être atteints depuis l'origine sans croiser de plan de Bragg [7].

Il existe des zones de Brillouin d'ordre supérieur (2e, 3e, etc.) correspondant à la série de régions disjointes de l'espace (toutes de même volume) à des distances croissantes de l'origine, mais moins fréquemment utilisées. La première zone de Brillouin est par conséquent souvent appelée simplement zone de Brillouin. La définition de la n-ième zone de Brillouin est la suivante : ensemble des points pouvant être atteint de puis l'origine en croisant $(n - 1)$ plans de Bragg [7].

Un des concepts liés à la zone de Brillouin est celui de zone de Brillouin irréductible, comparable au concept de maille primitive, qui est la zone de Brillouin réduite par les symétries du groupe ponctuel de symétrie de la maille [7].

Le concept de zone de Brillouin fut développé par le physicien Léon Brillouin.

La première zone de Brillouin pour la structure NaCl a la forme d'un octaèdre tronqué (Figure I.).

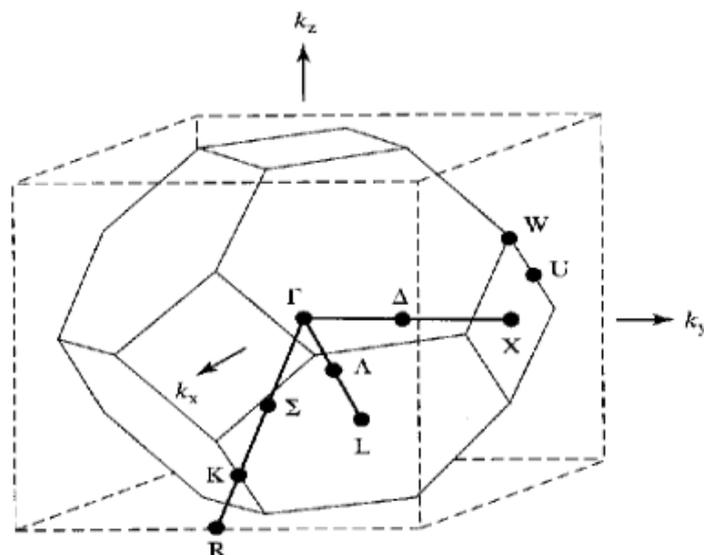


Figure I. 3. Première zone de Brillouin de la structure rocksalt avec la représentation des points et des lignes de hautes symétries [6].

Le tableau I.2 présente les points de haute symétrie de quelques réseaux cubiques et hexagonal.

Tableau I.2. Les points de haute symétrie [7].

Symbole	Description
Γ	Centre de la zone de Brillouin
Cubique simple	
M	Milieu d'une arête
R	Sommet
X	Centre d'une face
Cubique à faces centrées	
K	Milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales
L	Centre d'une face hexagonale
U	Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face carrée
W	Sommet
X	Centre d'une face carrée
Cubique centré	
H	Sommet joignant 4 arêtes
N	Centre d'une face
P	Sommet joignant trois arêtes
Hexagonal	
A	Centre d'une face hexagonale
H	Sommet
K	Milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires
L	Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire
M	Centre d'une face rectangulaire

I.5.1.4. Paramètres de maille

Les paramètres de maille signifient les dimensions de la maille élémentaire du réseau cristallin [4]. Dans le cas le plus complexe, qui est le réseau triclinique, on a 6 paramètres: trois dimensions a , b et c , et trois angles alpha, bêta et gamma. Dans le cas du réseau cubique, on ne cite qu'un paramètre de maille, a (puisque $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). La figure I.4 montre la forme de la maille ainsi que les positions des atomes dans la structure de type-NaCl (groupe de symétrie (groupe d'espace) $Fm\bar{3}m$ (# 225)) [8].

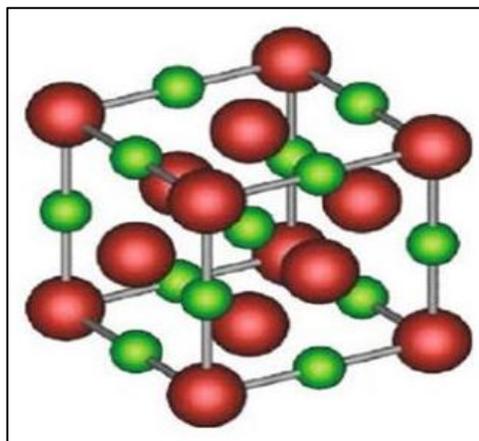


Figure I.4. Positions des atomes dans la structure de type Rocksalt (NaCl ou B1) [5].

I.5.2. Propriétés électroniques

I.5.2.1. Bandes d'énergie

Les électrons dans un atome isolé ont des niveaux d'énergie permis bien définis, par contre s'ils sont dans un réseau d'un cristal leur comportement va être différent [6]. En effet, dans les éléments de faible distance interatomique, la présence d'atomes voisins génère une interférence entre les niveaux permis de chaque atome, entraînant des états très proches et quasi continus surnommés bandes d'énergie (Figure I.5).

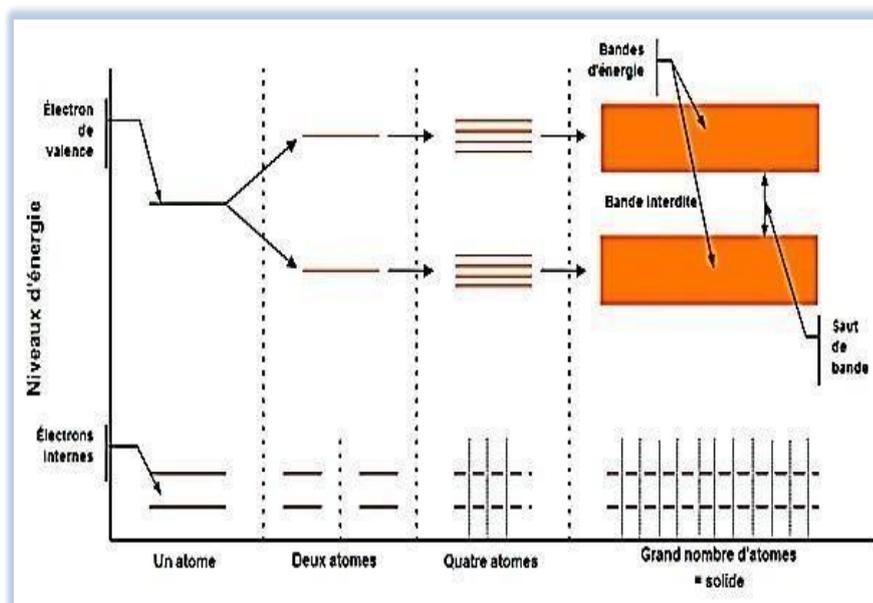


Figure I.5 Élargissement des niveaux énergétiques lorsque le nombre d'atomes rassemblés augmente [2].

Les matériaux se caractérisent par leurs électrons localisés dans des bandes d'énergie séparées par des bandes interdites ou trous d'énergie ou encore gaps. La bande de valence complètement remplie est ce qu'on appelle la plus haute bande permise occupée, contrairement à la bande de conduction qui est la bande vide la plus basse permise [2].

I.5.2.2. Structure électronique et gap d'énergie

La structure de bandes d'un semiconducteur est très importante pour étudier les transitions électroniques et les photoémissions ainsi que la réalisation des dispositifs en optoélectronique. Elle permet de déterminer la nature du gap et sa valeur, ainsi que les transitions optiques possibles. On représente le diagramme énergétique en étudiant l'énergie comme fonction du vecteur d'onde, dans une direction cristallographique du réseau réciproque. Ce diagramme montre les extrémités des bandes de conduction et de valence ainsi que les différents points de haute symétrie, dans la première zone de Brillouin de l'espace réciproque [2].

On dit que le gap est direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à valeur voisine du vecteur d'onde \vec{k} sur le diagramme énergétique au centre de la zone de Brillouin (Figure I.6 (a)). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde \vec{k} , ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace. Dans les applications en émission de lumière, les matériaux à gap direct sont privilégiés. En effet, comme les extrémités de bandes sont situées à des valeurs de \vec{k} semblables, la probabilité de recombinaison radiative des porteurs est importante [6].

Le gap est dit indirect lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde \vec{k} , dans la zone de Brillouin (Figure I.6 (b)). La transition électronique entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, se faisant avec un changement de vecteur d'onde \vec{k} , est accompagnée par le changement de la quantité de mouvement des électrons et leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, ce qui engendre leur faible mobilité [6].

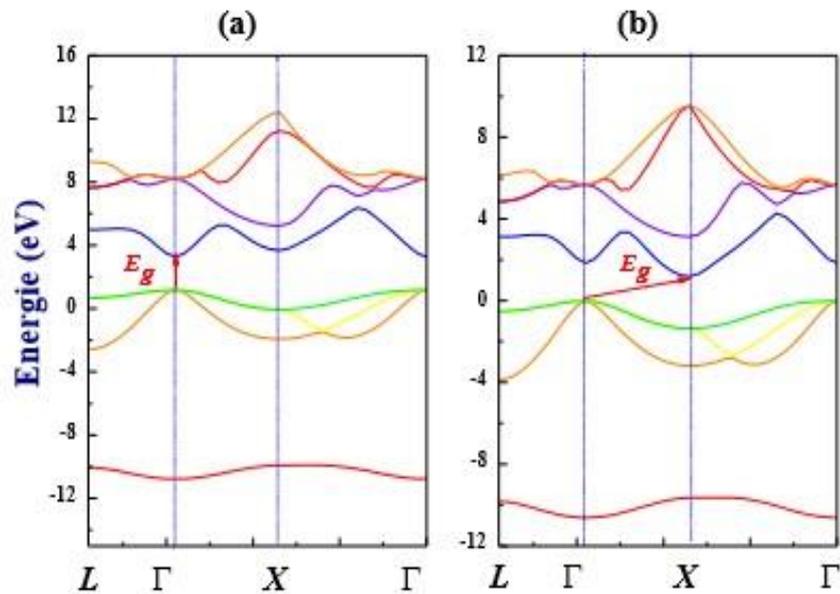


Figure I.6. Schéma d'une structure de bandes (bande de valence en vert et bande de conduction en bleu) [2].

I.5.2.3. Densité électronique

La densité électronique totale permet de connaître la distribution électronique et le nombre d'états électroniques d'énergie donnée, précise la nature de liaisons entre les éléments constituant le matériau et montre l'origine de ses propriétés électroniques et optiques.

Le traitement de cette densité se fait dans l'espace direct, car on l'obtient par intégration, sur la zone de Brillouin [9], en utilisant la méthode des tétraèdres. La projection de la densité électronique totale sur les harmoniques sphériques s , p , d et f , donne la densité électronique partielle qui informe sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux [2].

I.5.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau reflètent l'interaction de ce dernier avec le rayonnement électromagnétique. En effet, tout passage de la lumière par le matériau change les caractéristiques du rayonnement en modifiant son vecteur ou son intensité de propagation. En outre, à l'interface entre deux milieux de propriétés optiques différentes une onde électromagnétique est réfléchi et transmise en changeant de direction de propagation. L'interaction lumière-matière conduit à plusieurs phénomènes parmi lesquels (Figure I.7) [5]:

- ❖ **La réfraction :** Il s'agit d'une déviation d'un rayonnement à la surface d'un corps, à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents dans une direction fixée par la loi de Snell- Descartes [10]. Ce phénomène est facile à observer dans le cas de la lumière visible.
- ❖ **L'absorption :** Ce phénomène se produit au cours de la propagation de l'onde. Si la fréquence de la lumière est résonante avec les fréquences de transition des atomes dans le matériau, le faisceau sera atténué à mesure qu'elle progresse.
- ❖ **La transmission :** Elle est clairement liée au phénomène de l'absorption, parce que la lumière non absorbée sera transmise. L'absorption sélective est responsable de la coloration de nombreux matériaux optiques.
- ❖ **La réflectivité :** Tout corps qui reçoit une certaine quantité d'énergie radiante d'une source extérieure peut en réfléchir une partie. Le rapport entre l'énergie réfléchie et l'énergie reçue est appelée coefficient de réflectance [5]. Quand la surface d'un solide devient rugueuse, la réflectivité spéculaire de sa surface en est affectée.

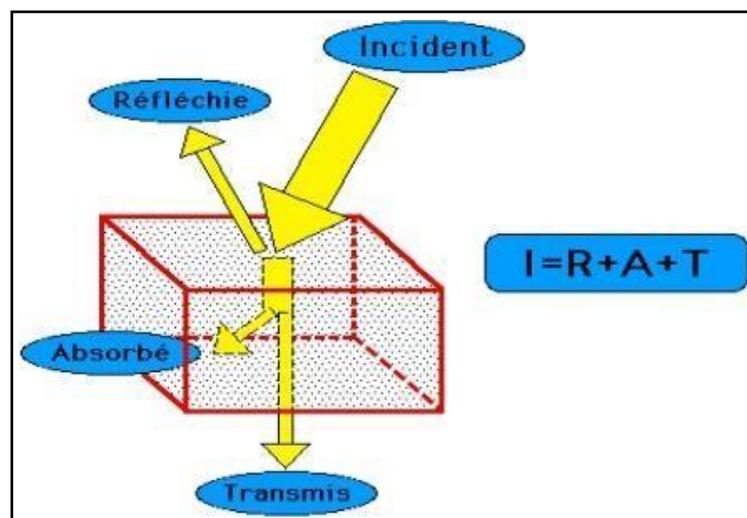


Figure I.7. Différents phénomènes se produisant durant l'interaction lumière [5].

D'habitude, les paramètres optiques peuvent être calculés théoriquement à partir de la fonction diélectrique dépendant de la fréquence [5].

Chapitre II

Approches théoriques

II.1. Introduction

Les codes de calcul dans tous les domaines et spécialement l'état de la matière, solide liquide ou gaz ont été mis en service ces deux ou trois dernières décennies. Devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément l'interaction des phases. Ces codes utilisent les méthodes *Ab initio* ou le premier principe, utilisant les constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT (densité fonctionnelle théorie) implantée dans ces codes s'est imposée comme meilleure méthode, pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par les méthodes traditionnelles), par la densité électronique de charges [11].

II.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). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [12] :

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

Où 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, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

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

$r_i (i = 1 \dots N_e)$ représente les coordonnées des électrons

N_e est le nombre d'électrons

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

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

- 1) L'énergie cinétique totale des électrons [12]:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta r_i^2}{m_e} \quad (\text{II-3})$$

Avec m la masse de l'électron.

- 2) L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta R_i^2}{M_i} \quad (\text{II-4})$$

Avec M la masse du noyau.

- 3) L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-5})$$

- 4) L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-6})$$

Z_α et Z_β sont la charge des noyaux α et β .

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

$$V_{ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-7})$$

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

$$(T_e + T_n + V_e + V_n + V_{ne})\Psi(r_1, r_2 \dots R_1, R_2 \dots) = E\Psi(r_1, r_2 \dots R_1, R_2 \dots) \quad (\text{II-8})$$

Cette équation contient $3(Z+1)N_a$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu moyennant un certain nombre

d'approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer ou Approximation adiabatique [12].

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifiée par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons, ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c'est-à-dire pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance. L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine. Compte tenu de ce que $T_z=0$ et $U_z=0$, nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par :

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

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

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

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (\text{II-11})$$

dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e , R_α^0 apparaît non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ

En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron.

C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

L'approximation de Hartree- Fock [14] consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [14]. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. Cela permet de remplacer le potentiel du type $1/r_{ij}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées des chaque électron isolé. Alors on peut écrire [14] :

$$\text{Avec} \quad H = \sum_i H_i \quad (\text{II-12})$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r) + V_i(r_i) R_k^0 \quad (\text{II-13})$$

$U_i(r) = -\sum_k \frac{Zke^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k|}$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous

les noyaux (k). R_k^0 est la position fixe de noyau.

$V_i(r) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est le champ effectif de Hartree.

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (\text{II-14})$$

représente le potentiel moyen du cristal, il trouve le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons. L'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons:

$$\Phi_e(r_1, r_2, r_3 \dots r_n) = \Phi_1(r_1), \Phi_1(r_2), \Phi_3(r_3) \dots \Phi_n(r_n) \quad (\text{II-15})$$

Avec

$$H_e \Phi = E_e \Phi \quad (\text{II-16})$$

On construit l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron par le champ Hartree :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r}_i) \right] \Phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}_i). \quad (\text{II-17})$$

L'électron ce caractère comme un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut Fock, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électroniques 'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [14] :

$$\psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-18})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est la constante de normalisation [14].

II.4. Théories de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés physiques des matériaux. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme, par exemple, l'énergie [15].

II.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [16]. Cette approche repose sur deux théorèmes :

a. Théorème 1

La densité apparente, $\rho(\mathbf{r})$, est la seule fonction permettant d'obtenir la plupart des propriétés anormales de tout système. Il existe aussi une correspondance entre la densité de la plupart de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, c'est-à-dire entre la fonction positive de l'état fondamental ψ_{fond} et $\rho_{fond}(\mathbf{r})$.

$$E = E\rho_{fond} = EHK_{fond} + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{II-19}$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho] \tag{II.20}$$

Donc :

- $F_{HK}[\rho_{fond}]$: La fonctionnelle de HohenBerg et Kuhn.
- $T[\rho]$: L'énergie cinétique.
- $V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

La première théorie n'inclut pas toutes les informations nécessaires pour déterminer s'il existe une densité liée à l'état fondamental, Ceci est l'objet du deuxième théorème de HohenBerg et Kuhn.

b. Théorème 2

L'énergie fonctionnelle $E[\rho]$ selon le concept de la théorie est son minimum lorsque la densité de plus de $\psi[\mathbf{r}]$ coïncide avec la densité de la majeure partie de l'état de base $\rho_{fond}(\mathbf{r})$.

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \tag{II.21}$$

Selon la première théorie, nous constatons que l'Hamiltonien et le test de mon parent déterminent la densité du multiple, ainsi que la fonction d'onde (t), et de là nous concluons que nous pouvons trouver une correspondance entre le principe de variance dans l'émission de la fonction positive et aussi la densité de la version la plus liée au :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \tag{II.22}$$

En d'autres termes, 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 $E(\mathbf{r})$ atteint sa valeur minimale si et 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 $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant.

$V_H(\mathbf{r})$: Le potentiel électronique de Hartree qui est exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (\text{II-23})$$

$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$: Le potentiel d'échange et de corrélation obtenu par la simple dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial[\rho(\mathbf{r})]} \quad (\text{II-24})$$

Par l'effet du potentiel effectif produit par tous les autres nombreux sur tous les nombreux, les équations de Kuhn et schun deviennent :

$$H\psi_i = \left[\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i \quad (\text{II-25})$$

II.4.2. Les équations de Kuhn et Schun

Dans le cadre de l'approximation de Kuhn-Schun :

$$[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{occ} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-26})$$

$$[-\Delta + V_{eff}] \varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-27})$$

$$V_{eff} = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \sum_i \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}-R_i|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II-28})$$

Le premier terme est connu sous le nom de potentiel de Hartree, le second par la réaction d'alternance et de corrélation, et le second terme de variance est considéré avec la densité indéterminée. Les estimations utilisées doivent être calculées à la forme.

L'ensemble des équations (II.21), (II.22) et (II.23) sont représentés par les équations de Kuhn Schun, qu'ils résolvent de manière cohérente. En effet, à partir d'une densité de test, on obtient un potentiel V_{eff} pour lequel l'équation (II.22) est résolue et une nouvelle densité électronique est obtenue. Le processus continue jusqu'à atteindre la précision souhaitée [17].

II.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kuhn et Schun a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kuhn et Schun, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

D'abord, l'échange : En raison de l'antisymétrie de la fonction positive globale associée à l'échange de coordonnées multithread. Il est également similaire au principe de Pauli Aldi, ce qui implique que les deux électrons sont pratiquement inexistantes, étant donné qu'elles sont dans la même position.

Deuxièmes : L'effet de corrélation des mouvements non coliques résulte des nombreuses répulsions entre Coulomb en $1/|r-r'|$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin.

La troisième : Les fonctions d'onde chromatique sont formulées en termes de particules Indépendant. La correction de l'auto-calcul conduit au calcul correct du nombre de paires de plusieurs, et pour cela, la fonction d'inter corrélation doit être prise en compte. La différence d'énergie cinétique entre le système imaginaire non interactif et le système réel, ainsi que le calcul d'énergie et la possibilité de corrélation sont basés sur la somme des estimations approchées [18].

II.5.1. Approximation de la densité locale (LDA)

La base de la plupart des fonctions est la corrélation de l'approximation d'échange dans l'approximation de densité locale (LDA). L'idée d'un gaz comme la plupart apparaît dans le contenu de ce modèle, dans lequel la majorité des fonctions se déplacent à l'échelle de la distribution positive de la charge de fond. Les paramètres de la couche de corrélation croisée sont déterminés par Hedin et Lundqvist. Et en raison du fait que la densité des nombreux changements, le LDA s'est avéré précis pour les métaux de transition, comme c'est le cas avec le LSDA. Si nous augmentons la rotation dans les équations, l'idée centrale tourne autour de la suggestion que nous pouvons écrire EXC dans le modèle suivant [18] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (\text{II-29})$$

Sachant que $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ est l'énergie de réticulation de la particule de gaz la plus homogène, car l'énergie du corps est pondérée, et c'est avec la possibilité de $\rho(r)$ pour le plus, et dans ce contexte, nous pouvons diviser la quantité $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ dans les rôles d'échange et de liaison.

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad (\text{II-30})$$

La partie d'échange ε_X est définie comme l'énergie d'échange du multiple dans le gaz de l'électron régulier, qui a une densité significative dérivée à l'origine de Bloch et Dirac, et cela remonte à la fin des années 1920.

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \left[\frac{3\rho(r)}{\pi} \right]^{1/3} \quad (\text{II-31})$$

n'affectez pas cette expression explicite à la partie de corrélation ε_C . Comme l'expérience a montré que l'approximation du LDA donnait les deux énergies des atomes et les énergies cohérentes avec une précision comprise entre (10-20) %. Malgré cela, l'approximation du LDA se traduit par des longueurs de liaison des particules et des solides, parfois avec une précision de 2 %.

II.5.2. Méthode de gradient généralisé (GGA)

L'échange d'énergie est la plus grande source d'erreur dans la LDA. En termes de valeur absolue, nous trouvons sa contribution à l'énergie totale plus petite et pour donner le calcul de DFT, avec plus de précision nous avons besoin d'estimations approximatives qui sont meilleures pour la fonction de corrélation croisée, et nous trouvons chez certains auteurs l'idée de déterminer la densité fonctionnelle liée à ses dérivés[18].

Ceci afin de prendre en compte l'hétérogénéité du système. LDA a été initialement considéré comme le premier concept dans le développement de la série Taylor :

$$E_{XC}^{GAE}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GAE}[\rho(r)]\rho(r)dr + \int C_{XC}[\rho(r)] \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{\frac{3}{4}}(r)} dr + \dots \quad (\text{II-32})$$

Malheureusement, nous trouvons que cette forme fonctionnelle représente une approximation de l'expansion graduelle (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Les résultats semblent être pires que LDA. L'écart de corrélation croisée n'est plus lié par les conditions données par la LDA, et pour apporter des solutions à ces problèmes, la fonction ci-dessus a été modifiée. Pour les obliger à appliquer des conditions aux limites de base, et à partir de là on peut obtenir une approximation de gradient généralisée (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) qui est à l'origine du succès de DFT :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = \int \varepsilon_X^{GGA}(\rho; \nabla\rho) + \varepsilon_C^{GGA}(\rho; \nabla\rho) \quad (\text{II-33})$$

Une attention particulière a été accordée à l'élargissement de cette partie, étant donné que l'échange est le principal problème pour la LDA [18] :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = \varepsilon_X^{LDA-} \int F(s(r))\rho^{\frac{3}{4}}(r) dr \quad (\text{II-34})$$

Bien que : F est fonction du gradient (dimensionnel) de faible densité :

$$s(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{\frac{3}{4}}(r)} \quad (\text{II-35})$$

II.6. Résolution numérique des équations de Kuhn-Schun

Les équations de Kuhn-Schun sont considérées ensemble d'équations mono-électroniques de Schrödinger peuvent être résolues numériquement dans un processus itératif, et pour cela auto-cohérent (contraste de la figure 01). On initialise le cycle auto-cohérent par une valeur de densité arbitraire de départ ρ_{Init} permettant de calculer les différentes fonctionnelles de densité. Ceci permet de trouver la valeur du potentiel effectif V_{eff} à l'aide de l'équation (II-23). On résout ensuite le système d'équations mono électronique (II-36).

$$\hat{h}(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-36})$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\rho(\vec{r})) + [(\vec{r})] \quad (\text{II-37})$$

Les solutions (ϕ_i) conduisent à obtenir une nouvelle valeur pour la densité ρ_{KS} . Pour rejouer répéter le cycle de traitement jusqu'à convergence des différences quantités calculées [19].

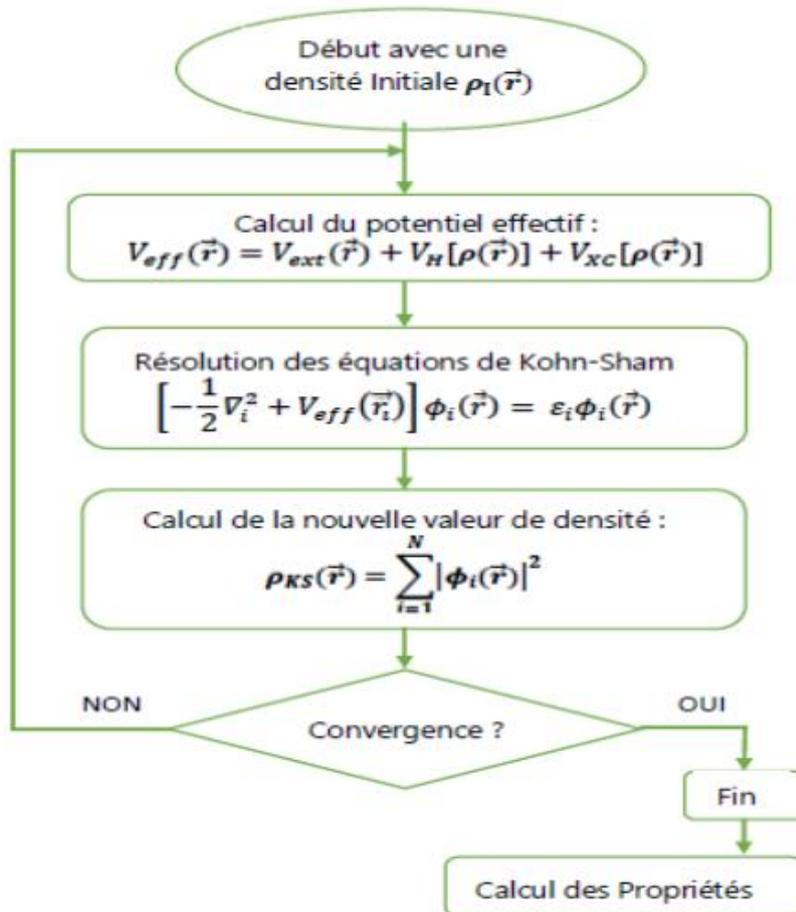


Figure. II.1. Schéma décrivent le processus itératif (SCF) pour la résolution des équations de Kuhn – Schun[18].

II.7. Méthodes du pseudopotentiel et ondes planes

Dans le formalisme de la DFT, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentées par des observables dans le problème à une particule, mais il reste l'énorme tâche de manipuler un nombre infini d'électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel statique d'un nombre infini de noyaux ou d'ions. A ce stade, une fonction d'onde doit être calculée pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système. Ce problème peut être surmonté en appliquant le théorème de Bloch à la fonction d'onde électronique. Ce qui va naturellement conduire à utiliser une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux dans l'espace réciproque [20].

II.8. Théorème de Bloch

Les propriétés de symétrie, l'invariance par translation dans le réseau direct et la commutation de l'hamiltonien de Kohn et Sham avec l'opérateur de translation conduisent à une fonction d'onde mono-électronique de Kohn et Sham $\psi_i(r)$ qui s'écrit sous forme d'un produit d'une onde plane $\exp(ik \cdot r)$ par une fonction $u_i(r)$ ayant la périodicité du réseau cristallin [20, 21].

$$\psi(r) = u(r)\exp(ik \cdot r) \quad (\text{II-38})$$

Avec

$$u(r) = u(r+R) \quad (\text{II-39})$$

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

La fonction $u(r)$ s'écrit:

$$u(r) = \sum C_G \exp(iG \cdot r) \quad (\text{II-40})$$

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

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

$$\psi(r) = \sum C_{k+G} \exp i(k+G)r \quad (\text{II-41})$$

La fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un électron libre $\exp(ikr)$ modulée par le potentiel périodique du réseau à travers la fonction $u(r) = u(r + R)$. L'indice de bande n'apparaît pas dans l'expression de la fonction d'onde, car pour k donné, il existe plusieurs solutions de l'équation de Schrödinger où chaque valeur de l'indice correspond à un niveau de bande d'énergie [21].

II.9. Développement sur une base d'ondes planes

L'idée la plus naturelle pour représenter les fonctions d'ondes (II-27) est un développement en ondes planes. Ces dernières présentent les avantages d'un formalisme simple et de former une base complète [22].

Avec une telle décomposition, les équations de Kohn et Sham peuvent être théoriquement résolues. En pratique deux considérations font obstacle à la représentation des fonctions d'ondes. D'une part, il existe une infinité de vecteurs G , combinaisons linéaires des vecteurs du réseau réciproque ; d'autre part, les vecteurs k appartenant à la première zone de Brillouin sont également en nombre infini [22].

Pour résoudre le premier problème, on est amené à définir une énergie de coupure E_{cut} au-delà de laquelle les vecteurs G ne seront pas pris en compte. Cette énergie E_{cut} permet de limiter le nombre d'ondes planes nécessaire au calcul. Cette condition est définie par l'équation suivante [20] :

$$|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq \frac{2m_e}{\hbar^2} E_{cut} \quad (\text{II-42})$$

La valeur de cette énergie E_{cut} dépend du système étudié et en particulier du choix du pseudopotentiels pour la description de l'interaction cœur-valence. Si E_{cut} est trop faible, le nombre d'ondes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'ondes et la densité de charge. Par contre le temps de calcul augmente fortement avec la valeur de E_{cut} . On doit donc déterminer un niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée.

Un développement des fonctions d'ondes sur une base d'ondes planes possède de nombreux avantages tels que [22]:

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

Puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace, donc il n'y a pas de problème de superposition de bases.

- Elles permettent l'usage massif des transformées de Fourier rapides (FFT) (pour passer de l'espace direct à l'espace réciproque), ce qui leur confère une grande efficacité d'utilisation, puisque ce type d'opération est implémenté sur la plupart des machines avec un haut degré d'optimisation.

Le deuxième problème mentionné précédemment peut être résolu par un bon choix de l'échantillonnage de la zone de Brillouin [20]

II.10. Pseudopotentiel

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

L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physique, c'est-à-dire le concept de base du pseudopotentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine [20].

En pratique, les fonctions d'onde $\psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudofonctions d'ondes $\psi^{ps}(r)$ (Figure II-2). L'égalité $\psi(r) = \psi^{ps}(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'ondes [20].

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

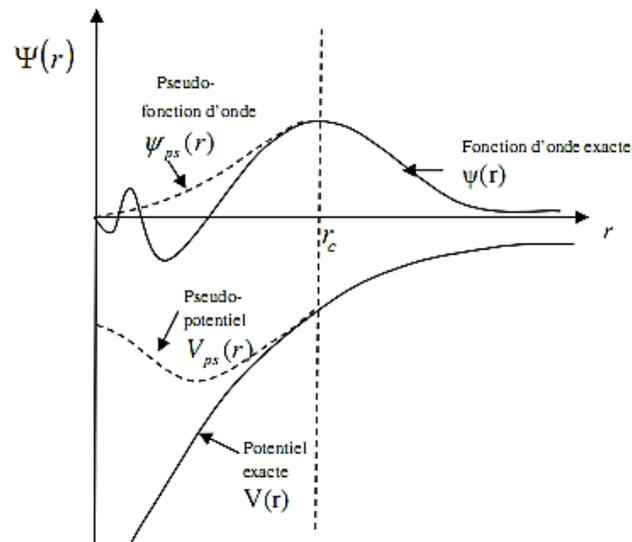


Figure II. 2. Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudofonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte [20, 22].

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

L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange corrélation [20].

II.11. Échantillonnage de la zone de Brillouin

L'échantillonnage de la première zone de Brillouin de point k pour calculer les sommes (intégrales) sur cette zone, comme par exemple quand on veut obtenir la densité en sommant les modules carrés des orbitales de Kohn-Sham sur les k -points et les bandes occupées. Plus on a un grand nombre de k -point on gagne plus de précision mais le calcul est très long et ça nécessite du matériel informatique plus puissant performant [12].

II.12. L'énergie de coupure

Représente un critère d'arrêt correspondant à minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique. L'ensemble d'ondes planes est limité à une sphère dans l'espace réciproque représentée en termes d'énergie de coupure, E_{cut} , tel que l'équation (II-42) [12] :

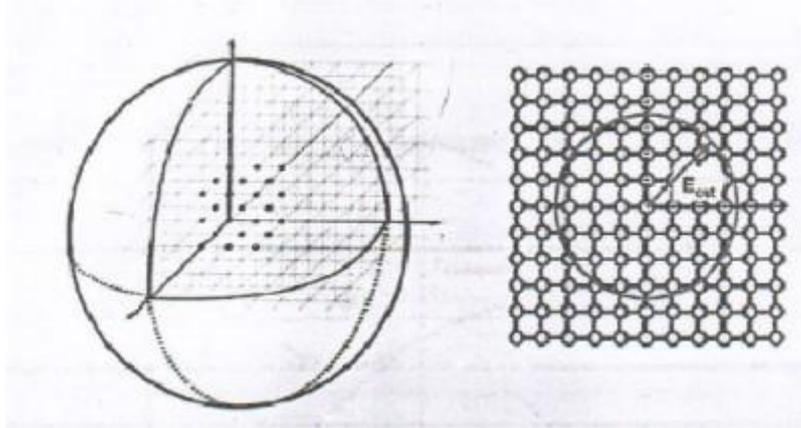


Figure II. 3. Convergence d'Ecut [12].

Alors le nombre d'ondes planes est obtenu à partir de nombre k et \vec{k} est défini comme :

$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (\text{II-43})$$

II.13. Code de CASTEP :

CASTEP (Cambridge Serial Total Ennery Package Software), est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, ce code permet donner des informations sur les énergies est totales, les forces et contraintes exercées sur un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimal, les structures des bandes, les spectres optiques et constants élastique [12]. Ce logiciel a été développé par le professeur K. C. Payne et commercialisé par Accelerys. CASTEP est programme basse sur la mécanique quantique et les calculs sont effectuées par l'utilisation de la technique pseudo-potential est d'ondes planes (PP-PW) pour la résolution de l'équation Kohn-Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration Spéciale des K-points dans la première zone de Brillouin avec un base d'ondesplanes pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack. Il peut exécute une solution vibrationnelle aux équations de Kolm-Sham employant la méthode demélange des densités, pour réduire au minimum l'énergie et détordre les ions sous l'influence des forces, en utilisant la transformée rapide de Fourier pour fournir une manière efficace une transformation de diverses entités fonction d'onde, potentiels) entre les deux espaces, réel et réciproque ceci réduire aussi les ressources informatique ce que baisse le cout des opérations [12].

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Les propriétés physiques étudiées dans ce travail de l'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ cristallisée dans la structure de type-NaCl (B1) sont déterminées par la méthode du pseudo-potentiel avec les ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour le traitement du terme d'échange et corrélation. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) et celle de la densité locale (LDA).

Pour l'étude des propriétés structurales, nous avons fait une comparaison entre les résultats des deux approximations : la GGA et la LDA, alors que pour les propriétés électroniques et optiques ont été à deux pressions différentes ($P = 0$ et $P = 100$ GPa), en utilisant seulement l'approximation de la LDA.

III.2. Propriétés structurales

III.2.1. Paramètres d'entrée

L'utilisation du code CASTEP pour le calcul des propriétés physiques et chimiques des matériaux, nécessite seulement quelques données de base concernant le matériau en étude, on cite en particulier:

- 1- Les éléments qui constituent le matériau ;
- 2- Le groupe d'espace (système cristallin du réseau de Bravais).

Ces données pour l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ sont regroupées dans le tableau **III.1**.

Tableau III. 1. Paramètres d'entrée de l'alliage étudié ($\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$).

Matériau	Constante de maille	Angles	Groupe d'espace	Nombre atomique
$\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$	$a = 5.46 \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	225 ($\text{Fm}\bar{3}m$)	Sc :21 P: 15 As:33

On schématise sur la figure **III.1** la structure cristalline et les positions des atomes des éléments constituent l'alliage étudié ($\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$).

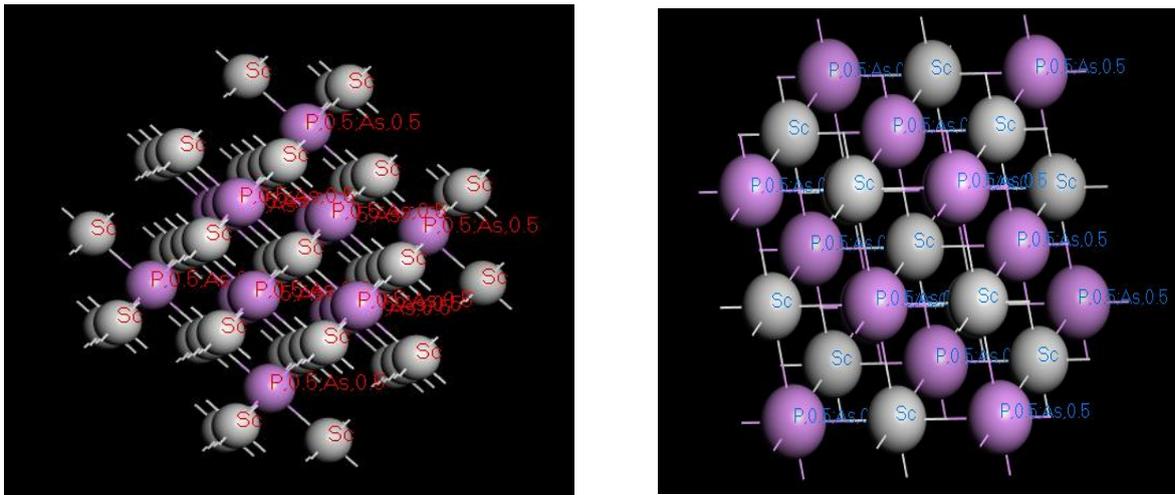


Figure III. 1. Maille conventionnelle de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$

Avant le calcul et l'analyse de différentes propriétés physiques des cristaux, d'habitude on réalise une optimisation des paramètres de convergence tels que : l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et l'échantillonnage de la zone de Brillouin (*le nombre de points-k : $nkpt$*), qui assurent la convergence de l'énergie totale du système. Pour cela, on doit faire des tests de convergence, en variant E_{cut} puis le nombre de $nkpt$.

III.2.2. Tests de convergence

On teste la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} et par rapport à l'échantillonnage de la zone de Brillouin (le nombre de points k ou le $nkpt$). Pour l'obtention des valeurs crédibles de E_{cut} et de $nkpt$ qui assurent la convergence de l'énergie totale du système, nous avons varié l'énergie de coupure E_{cut} de 200 jusqu'à 900 eV, puis après chaque test, on considère l'énergie totale pour chacune de ces valeurs et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction de E_{cut} comme le montre la figure III.2 (a).

Quand on fixe la valeur de E_{cut} , on procède à l'échantillonnage de la zone de Brillouin, on trace la courbe des variations de l'énergie totale du système en fonction du nombre de points k ($nkpt$) dans la première zone de Brillouin comme l'indique la figure III.2 (b). D'après les courbes de ces figures, on constate que la valeur de l'énergie de coupure : $E_{cut} = 450$ eV et un nombre de points k ($8 \times 8 \times 8$) assurent suffisamment une bonne convergence de l'énergie totale.

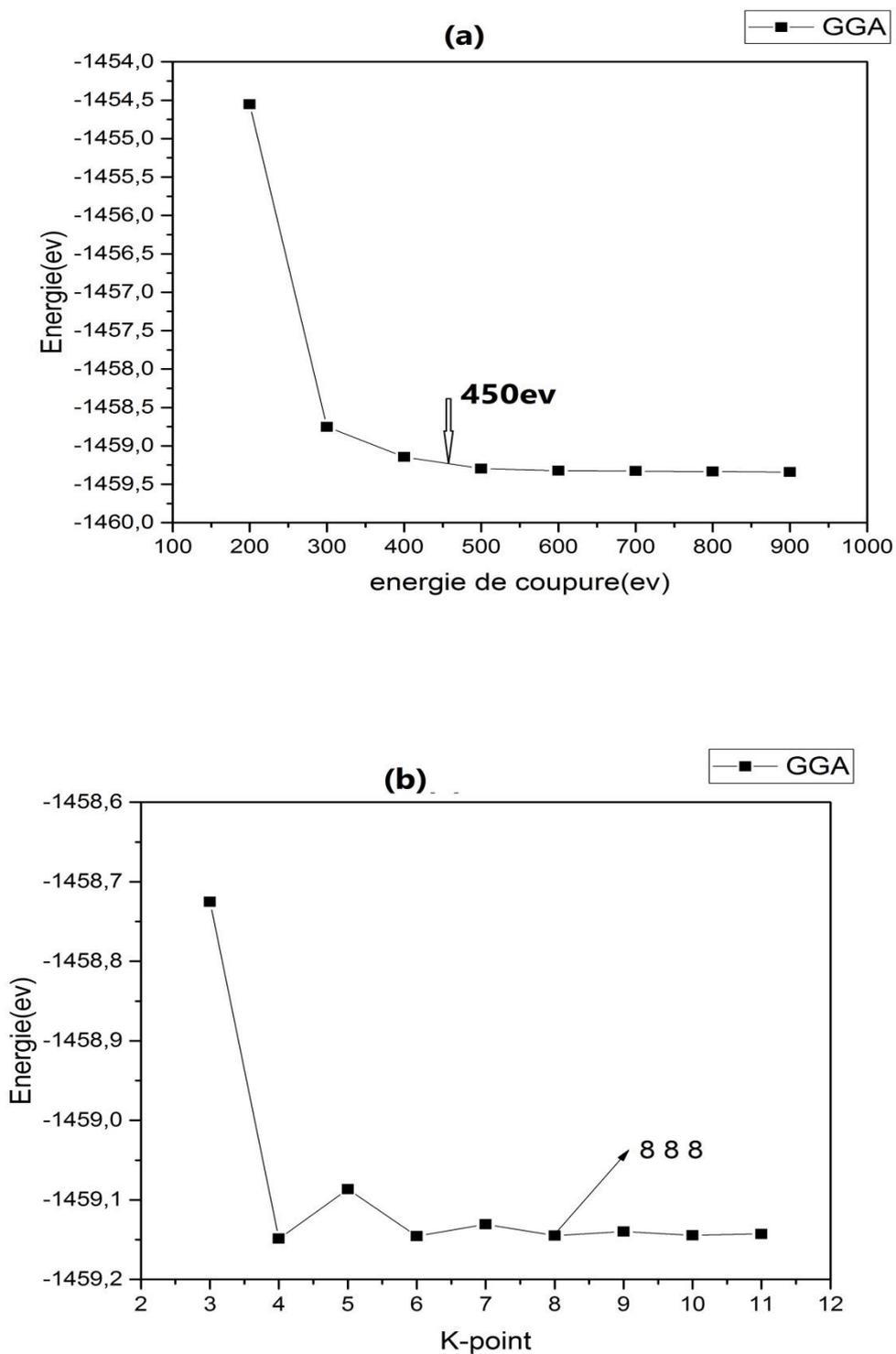


Figure III. 2. Variations de l'énergie totale de l'alliage $ScP_{0.5}As_{0.5}$ en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} (a), et en fonction du nombre de points k-point (b).

III.2.3. Paramètres d'équation d'état

L'étude des propriétés structurales est un point fondamental dans les calculs ab-initio, car toutes les autres quantités, telles que les propriétés mécaniques, électroniques, optiques, ... etc sont liées directement aux propriétés structurales. Pour cet objectif, nous avons commencé par la détermination des propriétés structurales à l'équilibre ($P = 0$ GPa et $T = 0$ K) de l'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ dans sa phase cubique rocksalt.

Pour avoir les paramètres de base des matériaux, tels que le volume de la maille à l'équilibre (V_0), le module de rigidité ou de compressibilité noté (B_0) et la dérivée du module de rigidité par rapport à la pression noté B'_0 , on va premièrement faire l'optimisation géométrique pour différentes pressions, et dans chaque opération on rapporte les valeurs de l'énergie totale et du volume correspondant. Le CASTEP utilise la procédure de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [23] pour obtenir V_0 et B_0 . En outre, les valeurs de V_0 , B_0 et B'_0 sont obtenues par le fit à l'aide de l'équation d'état (III- 1) de Murnaghan [5] des données énergie - volume de la maille (E-V). La figure **III. 3** montre les variations de l'énergie totale de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ en fonction du volume de la maille.

On note ici que les calculs sont faits par les deux approximations la LDA et la GGA:

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

Dans cette équation, $E(V_0)$ est l'énergie correspondante au volume d'équilibre V_0 .

Il est à noter aussi que les valeurs de V_0 , B_0 , et B'_0 peuvent être déterminés par le fit des données pression - volume de la maille (P-V) à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [2]:

$$P(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right) \right] \left[1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right] \quad (\text{III- 2})$$

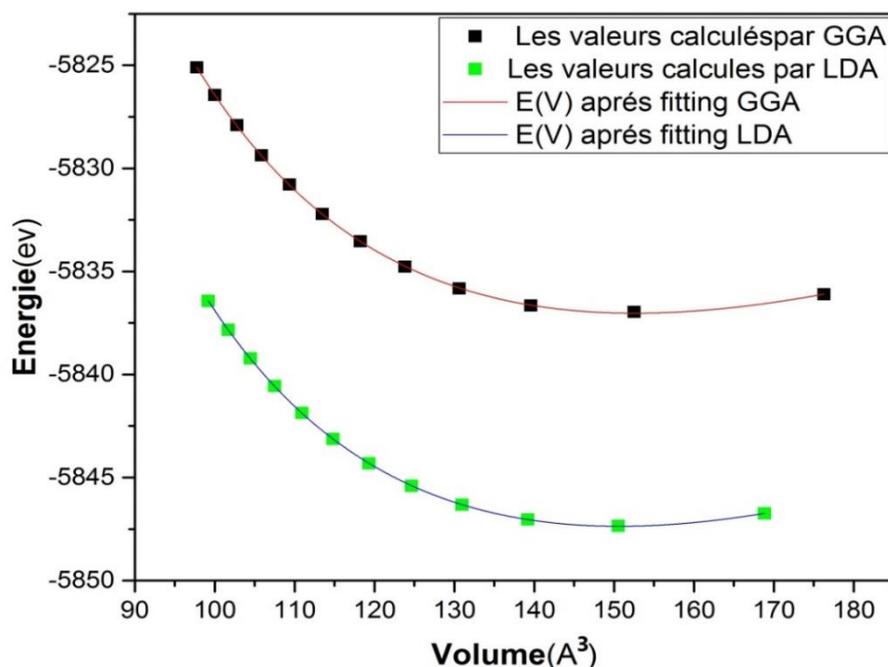


Figure III. 3. Variation de l'énergie totale de $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ en fonction du volume de la maille.

Les valeurs obtenues de l'énergie totale (E_0), de la constante de réseau (a_0), du volume de la maille (V_0), du module de compressibilité (B_0), ainsi que de sa dérivée (B'_0) de l'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ sont représentés dans le tableau III. 2.

Tableau III.2. Constante de réseau a_0 ($a_0 = \sqrt[3]{V_0}$), volume de la maille (V_0), énergie totale (E_0), module de rigidité B_0 et sa dérivée (B'_0) du $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$, en comparant les résultats de la LDA et de la GGA.

Paramètres	GGA	LDA
E_0 (eV)	-5837.37 ^b	-5847.32 ^b
V_0 (Å ³)	152.51 ^a , 152.58 ^b , 152.9 ^c	149.72 ^a , 150.62 ^b , 150.66 ^c
a_0 (Å)	5.34 ^{a,b} , 5.35 ^c	5.31 ^a , 5.32 ^b , 5.32 ^c
B_0 (GPa)	99.79 ^b , 94.1 ^c	107.17 ^b , 111.25 ^c
B'_0	3.32 ^b , 3.86 ^c	3.27 ^b , 3.71 ^c

^a à partir du calcul par la méthode BFGS, ^b à partir du fit de l'équation E - V , ^c à partir du fit de l'équation P - V (svp, voir les détails dans le paragraphe III.2.5).

A partir du tableau **III.2**, on remarque que les paramètres de maille (a_0) calculés par le code CASTEP en utilisant la méthode BFGS [23] et ceux déterminés par les fits des équations d'état ($E-V$) et ($P-V$) sont très proches, la différence est presque négligeable. On note aussi que les deux approximations (GGA et la LDA) donnent presque le même résultat du paramètre de maille, la déviation entre les deux valeurs (5.34 et 5.31 Å) est égale à 0.56 %.

On représente aussi dans le tableau **III.2** les valeurs du module de compressibilité B_0 et de sa dérivée B'_0 . Sachant que le module de compression est sensible aux variations du volume, les valeurs obtenues de ce dernier sont généralement sur-estimées par l'approximation LDA et sous-estimées par l'approximation GGA. Ainsi, nos calculs confirment la règle générale que l'approximation du gradient généralisé (GGA) sur-estime les valeurs du paramètre de maille, et sous-estime celles du module de rigidité, contrairement à l'approximation de la densité locale (LDA) qui sous-estime les valeurs du paramètre de maille, et sur-estime celles du module de rigidité [6].

On a aussi rapporté dans le tableau ci-dessous (Tableau **III. 3**) quelques données sur les paramètres des binaires ScAs et ScP obtenues à travers des études théoriques [5, 24] et des mesures expérimentales [25].

Tableau III. 3 : Constante de réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée (B'_0) des binaires ScAs et ScP.

Paramètres	ScAs	ScP
$a_0(\text{Å})$	5.3363 [24], 5.4638 [25]	5.196 [5], 5.3088 [25]
$B_0(\text{GPa})$	101.61 [24]	109.53 [5]
B'_0	2.96 [24]	3.25 [5]

On note que les données rapportées dans le tableau **III. 3** sont calculées avec les mêmes conditions en utilisant la LDA. Pour avoir une idée sur l'influence de la concentration x du phosphore P sur les différentes propriétés structurales du ternaire $\text{ScP}_x\text{As}_{(1-x)}$, on va se servir de ces résultats pour faire une représentation graphique de la variation des paramètres a_0 , B_0 , et B'_0 en fonction de la concentration x du phosphore P dans l'alliage $\text{ScP}_x\text{As}_{(1-x)}$. La totalité des résultats obtenus sont regroupés dans le tableau **III. 4**.

Tableau III. 4 Constante de réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée (B'_0) du ternaire $\text{ScP}_x\text{As}_{(1-x)}$ en fonction de la concentration x du phosphore P.

Valeur de x	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
$x = 0\%$ (ScAs)	5.3363	101.61	2.96
$x = 50\%$ (ScP _{0.5} As _{0.5})	5.31	107.17	3.27
$x = 100\%$ (ScP)	5.196	109.53	3.25

D'après ce tableau on constate que le paramètre de maille a_0 diminue avec l'augmentation de la valeur de x , alors que le module de rigidité B_0 augmente avec l'augmentation de x . Une représentation graphique (Figure III. 4) donne une meilleure lecture de toutes ces données.

Le paramètre de maille a_0 diminue de sa valeur initiale 5.3363 Å pour une concentration de $x = 0\%$ en P à une valeur d'environ 5.31 Å pour $x = 50\%$, c'est-à-dire une diminution de 0.026 Å. En augmentant la concentration jusqu'à 100% en P, la valeur de a_0 atteint une valeur de 5.196 Å, ce qui veut dire une diminution de 0.114 Å. On constate que la première chute (0.026 Å) est plus grande que la deuxième (0.114 Å), ce qui signifie qu'il ya une deviation par rapport à la loi de Végard (variation linéaire du paramètre a_0 en fonction de la concentration x dans les alliages ternaires). Le paramètre de maille a_0 peut être ajusté en fonction de la concentration x par un polynome d'ordre 2 comme suit: $a_0 = 5.3363 + 3.51 \times 10^{-4}x - 1.754 \times 10^{-5}x^2$, où a_0 est exprimé en Å et x en %.

Cette allure est similaire mais dans le sens inverse pour le module de compressibilité B_0 , ce dernier augmente avec l'augmentation du pourcentage de P la première variation de 0 à 50% est significative (5.56 GPa), elle devient faible en allant vers le binaire ScP, la différence est de 2.36 GPa. Le module de compressibilité B_0 du ternaire $\text{ScP}_x\text{As}_{(1-x)}$ est ajusté en fonction de la concentration x par cette expression: $B_0 = 101.61 + 1.432 \times 10^{-1}x - 6.4 \times 10^{-4}x^2$, où B_0 est exprimé en GPa et x en %.

De la même manière, la dérivée du module de compressibilité B'_0 se comporte comme B_0 , ce paramètre augmente d'une manière générale avec l'augmentation de x , où B'_0 commence par sa valeur initiale 2.96 pour $x = 0\%$, puis elle atteint une valeur d'environ 3.27 pour $x = 50\%$, et finalement elle se termine par une valeur 3.25 pour $x = 100\%$.

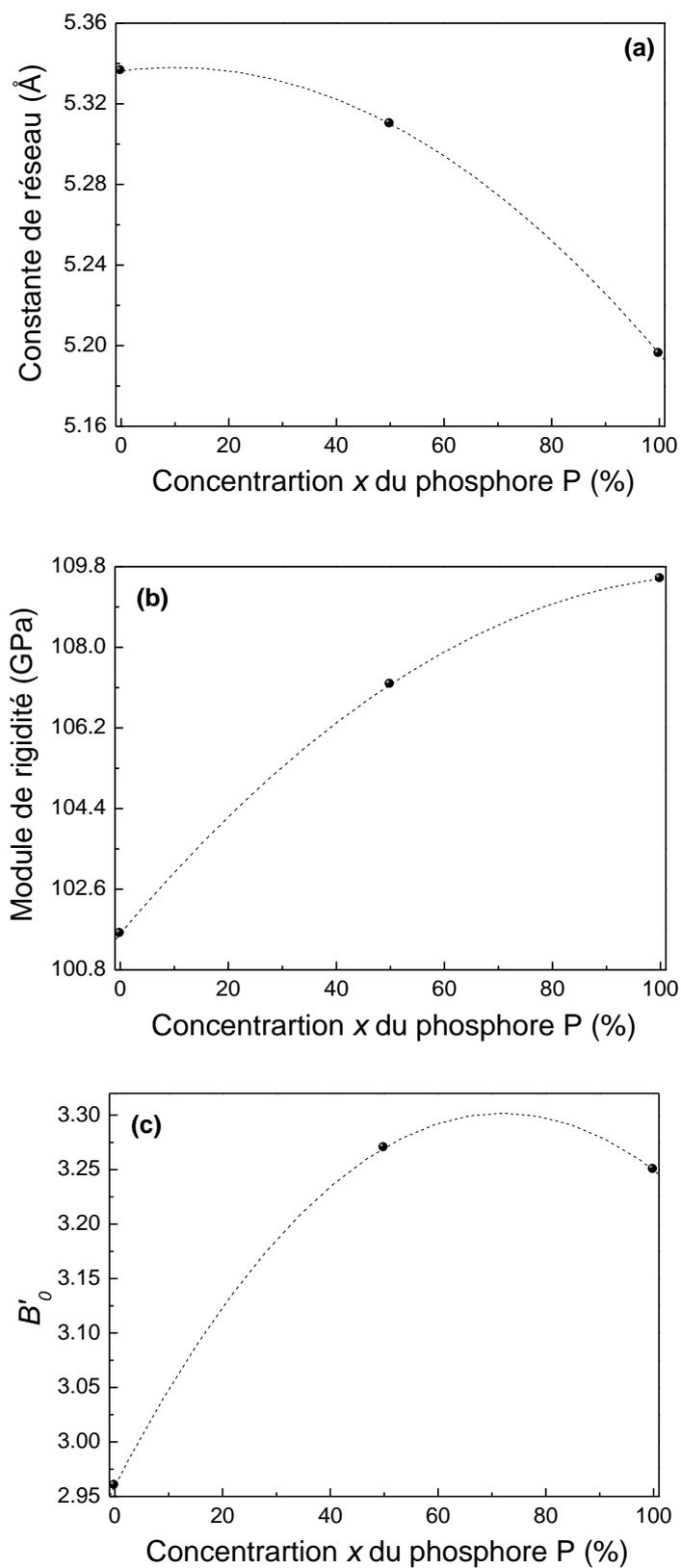


Figure III. 4. Variation de a_0 , B_0 et B'_0 en fonction de la concentration x du phosphore dans l'alliage $\text{ScP}_x\text{As}_{(1-x)}$.

III.2.4. Effets de la pression sur les propriétés structurales du $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$

La réponse de l'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ à une pression externe a été étudiée en explorant la dépendance du volume de la maille en pression hydrostatique appliquée. Nos résultats sont présentés sur la figure III.5. On note que les valeurs du volume de la maille diminuent d'une façon monotonique avec l'augmentation de la pression appliquée.

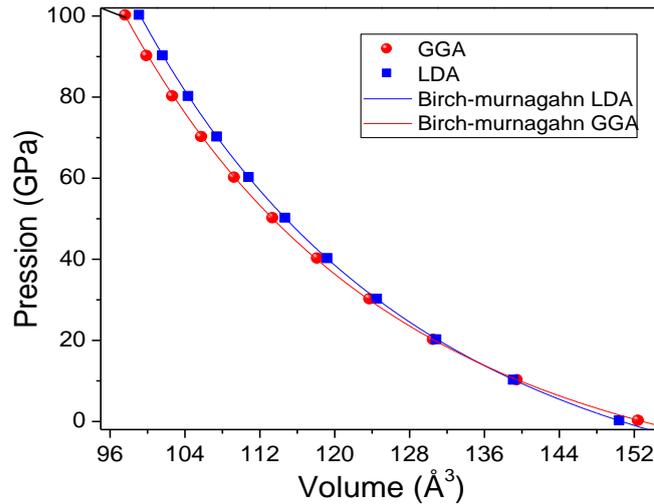


Figure III. 5. Dépendance de la pression et du volume de la maille dans l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Le volume de la maille du ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ commence par la valeur ($V = 152.51 \text{ \AA}^3$) à la pression nulle, et il atteint la valeur ($V = 97.74 \text{ \AA}^3$) pour une pression de 100 GPa. On voit aussi que les deux courbes obtenues par la GGA et la LDA sont presque superposées. Le fit des résultats (P-V) à l'aide de l'équation d'état (III-2) de Birch-Murnaghan nous a permis de déterminer les valeurs du volume de la maille (V_0), du module de rigidité B_0 et de sa dérivée (B'_0) de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$, les résultats obtenus sont organisés dans le tableau III. 2.

III.2.5. Masse volumique théorique

L'une des caractéristiques fondamentales des cristaux est d'être formée d'un arrangement périodique d'atomes ou de molécules [5]. Cet arrangement périodique d'atomes ou de molécules peut définir et expliquer plusieurs propriétés physiques de ces cristaux. La densité cristalline (ou la masse volumique théorique) g est donnée par cette relation [5, 24]:

$$g = \frac{n \cdot M}{N_A \cdot V} \quad (\text{III- 3})$$

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

La masse volumique théorique g d'un solide correspond à sa masse moyenne divisée par unité de volume. Elle est souvent exprimée en grammes par centimètres cube (g/cm^3), ou en kilogramme par mètre cube ($1\text{g/cm}^3 = 10^3 \text{ kg/m}^3$) [5].

Ainsi, pour l'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$, sa masse molaire est égale à :

$$\begin{aligned} M &= 4Sc + 2P + 2As = 4 \times 44.96 + 2 \times 30.974 + 2 \times 54.29 \\ &= 390.368 \text{ (g/mol)} \end{aligned} \quad \text{(III- 4)}$$

D'où :

$$g(V) = \frac{648.23}{V} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad \text{(III- 5)}$$

Les variations de la masse volumique théorique g en fonction du volume de lamaille V de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ sont donc calculées par la formule (III- 5). La figure III. 6 montre la dépendance en pression de la masse volumique théorique g de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$. On note que la masse volumique théorique g commence par une valeur d'environ 4.306 g/cm^3 à $P = 0$ GPa, ensuite elle augmente avec l'augmentation de la pression pour atteindre sa valeur d'environ 6.534 g/cm^3 à $P = 100$ GPa.

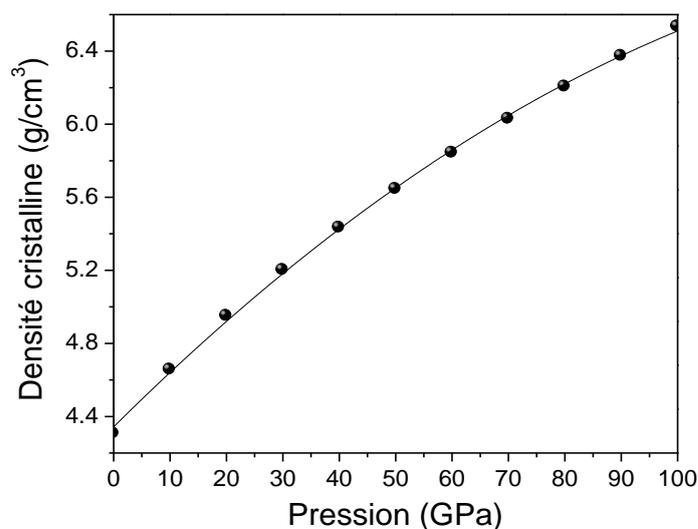


Figure III. 6. Effet de la pression sur la masse volumique théorique g du matériau $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$.

L'allure de la courbe des variations de la masse volumique théorique g en fonction de la pression peut être ajustée par une fonction quadratique de cette forme [5, 24]:

$$g(p) = g(0) + ap + bp^2 \quad (\text{III- 6})$$

Pour l'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$, l'interpolation des points du graphique de la masse volumique théorique g conduit à l'équation suivante: $g = 4.34 + 0.03p - 8.96 \times 10^{-5} p^2$ où g est exprimée en g/cm^3 et p en GPa. En outre, la masse volumique théorique g peut être aussi donnée en fonction du paramètre de maille relatif (a/a_0) [5]. Les résultats obtenus de (a/a_0), et de la masse volumique théorique g de l'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ sont organisés dans le tableau **III.5**.

Tableau III.5. Résultats obtenus de (a/a_0) et de la masse volumique théorique g de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$.

(a/a_0)	1.000	0.974	0.954	0.939	0.925	0.913	0.903	0.893	0.885	0.877	0.870
g (g/cm^3)	4.306	4.656	4.950	5.201	5.433	5.645	5.843	6.029	6.205	6.373	6.534

La figure **III.7** montre la dépendance de la masse volumique théorique g de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ en (a/a_0). D'après cette courbe, on constate que la masse volumique théorique g diminue d'une façon monotonique avec l'augmentation de (a/a_0), cette variation est donc proportionnelle à la pression, car cette dernière conduit à la diminution du paramètre de maille et par conséquent la diminution de (a/a_0).

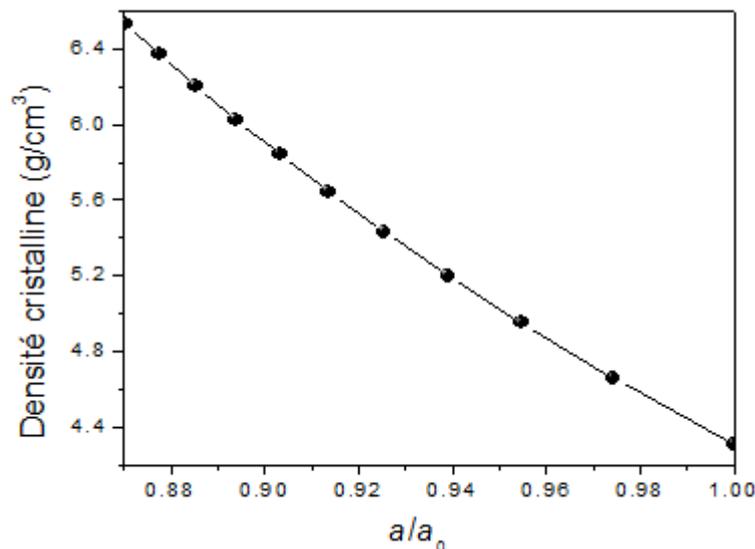


Figure III. 7. Dépendance en (a/a_0) de la masse volumique théorique g de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$.

Pour l'étude de l'influence de la concentration x du P sur la masse volumique théorique g de notre ternaire, on a utilisé les données de la masse volumique calculées à la pression nulle pour les composés ScP (3.604 g/cm^3) [5] et ScAs (5.24 g/cm^3) [24], respectivement.

Pour le composé binaire ScAs, c'est-à-dire $x = 0\%$, la masse volumique théorique g prend une valeur maximale d'environ 5.24 g/cm^3 , puis elle diminue presque d'une forme linéaire pour atteindre sa valeur minimale de 3.604 g/cm^3 pour $x = 100\%$ (Figure III.8).

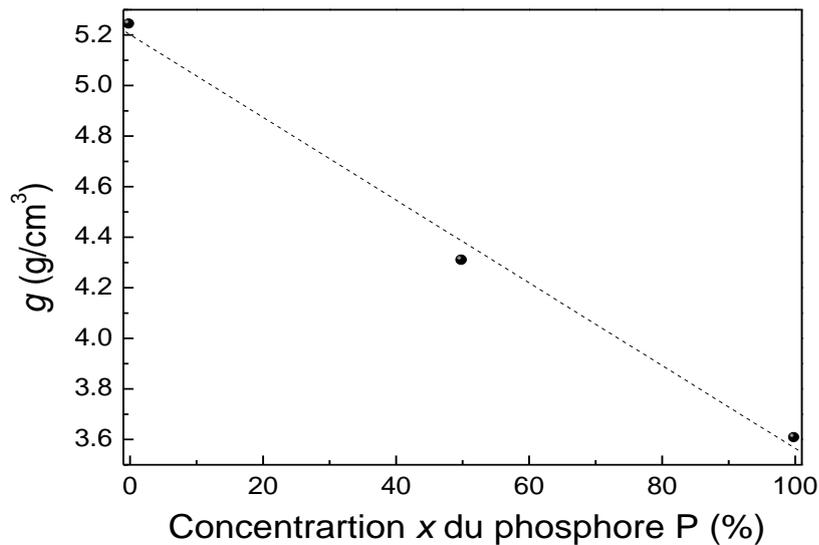


Figure III. 8. Variations de la masse volumique théorique de l'alliage $\text{ScP}_x\text{As}_{(1-x)}$ en fonction de la concentration x du phosphore.

III.3. Structures de bandes électroniques

Dans un élément spécifique, les atomes présentent des niveaux d'énergie distincts associés à des fonctions d'onde spécifiques. Cette organisation se retrouve également dans un cristal, où les atomes adoptent une disposition régulière selon un réseau triplement périodique. Les électrons occupent des niveaux d'énergie définis correspondant à des modes de propagation spécifiques. Ces niveaux, étroitement espacés, forment des bandes d'énergie permises, séparées par des zones sans niveau d'énergie permise appelées bandes interdites. Ces caractéristiques sont représentées dans l'espace réciproque [5, 6].

Ainsi, le gap d'énergie fondamentale d'un isolant intégré à la famille des semi-conducteurs ou à celle des diélectriques est défini comme la différence entre le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) [5, 26].

Les propriétés électroniques de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ dans la structure de type B1 ont été calculées en utilisant la méthode du pseudo-potentiel et des ondes planes avec l'approximation de la densité locale (LDA). Les bandes d'énergie sont obtenues par le calcul des orbitales de Kohn-Sham sur un échantillonnage de points k le long de trajets passant par ces points k et axes de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Sur la figure III.9, on représente les diagrammes de bandes d'énergie obtenus à $P=0$ et sous une pression de 100 GPa.

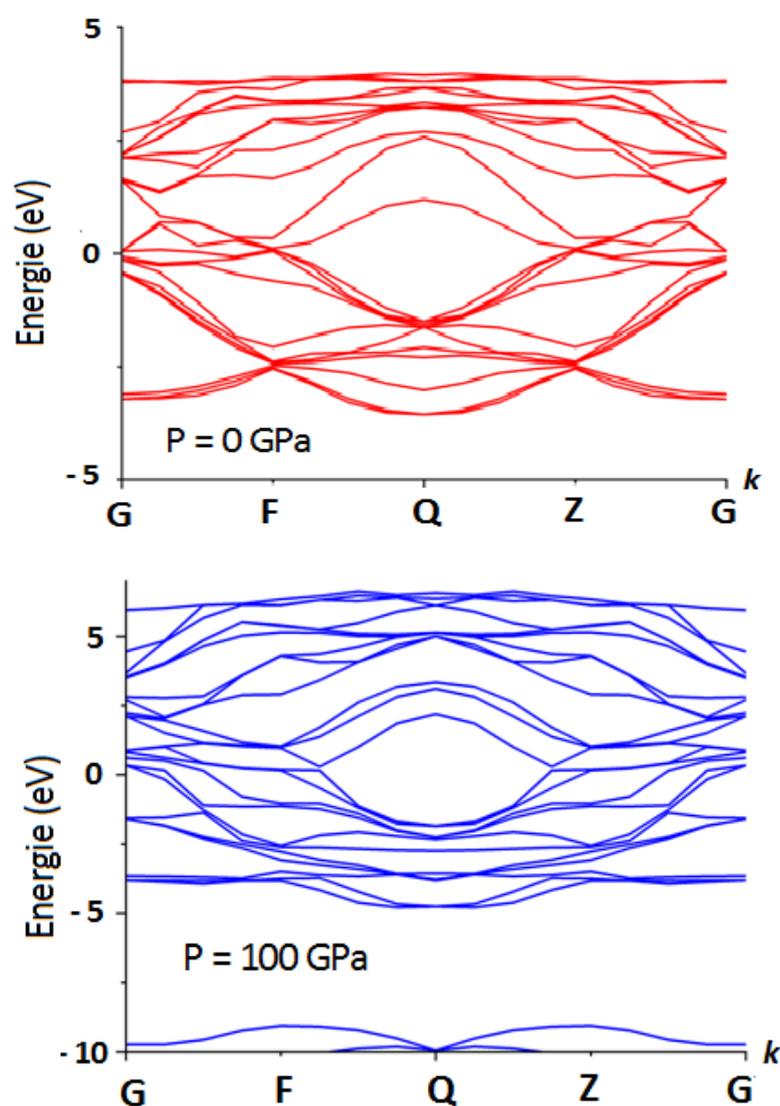


Figure III. 9. Structure de bandes de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ à $P=0$ et sous une pression de 100 GPa.

Bien que nous nous attendions à un semiconducteur, la sous-estimation des paramètres électroniques par la LDA [5, 24, 27] a conduit à un chevauchement des courbes de bande au niveau de Fermi dans le graphique obtenu, on dit que nos calculs ont conduit à un semi-métal.

Cela peut s'interpréter par le fait que les vibrations du réseau présentes à la température ambiante aux seins de l'alliage étudié ne sont pas prises en considération, d'un côté. En outre, la résolution de l'équation de Schrödinger se fait à l'aide d'une fonction d'onde exacte, en ne prenant pas en compte l'interaction spin-orbite [26]. Il convient de noter que les gaps d'énergie pour les composés binaires ScAs et ScP sont 0.7 et 1.1 eV, respectivement [25].

L'application d'une haute pression de 100 GPa entraîne un déplacement notable de toutes les bandes, en gardant la même forme du diagramme obtenu à l'équilibre.

III.4. Propriétés optiques

La DFT permet de calculer un large éventail de grandeurs optiques en fonction de l'énergie des photons, notamment l'indice de réfraction, les coefficients d'extinction et d'absorption, la fonction de perte d'énergie des électrons ainsi que la conductivité optique déduite de la fonction diélectrique.

III.4.1. Fonction diélectrique

Sous l'effet d'une excitation lumineuse extérieure, un calcul de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est nécessaire pour la description du comportement des semi-conducteurs. L'écriture de la fonction diélectrique sous sa forme complexe est donnée par [5, 26]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{Re}(\omega) + i\varepsilon_{Im}(\omega) \quad (\text{III- 7})$$

Pour l'obtention de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, on se sert de la méthodologie décrite dans les Réfs. [5, 24, 26]. En outre, la partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire en utilisant l'expression dite de Kramers-Kronig [5, 24].

$$\varepsilon_{Re}(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_{Im}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{III- 8})$$

$$\varepsilon_{Im}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_{Re}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{III- 9})$$

Où \mathcal{P} représente la valeur principale.

La figure III.10 présente les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du matériau $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ à pression nulle et sous une pression de 100 GPa. Pour les fréquences les plus basses, on constate sur cette figure que la partie réelle atteint un maximum près du bord d'absorption, suivi de régions présentant généralement une intensité réduite. La forme générale de la partie réelle est conforme à celle attendue pour un oscillateur harmonique avec une fréquence de résonance d'environ 7 eV [27]. Une pression appliquée de 100 GPa déplace légèrement cette fréquence de résonance vers des valeurs plus élevées. Il est intéressant de noter que ce comportement de la fonction diélectrique est similaire à celui observé dans le cas des semiconducteurs binaires ScP [5] et ScAs [24].

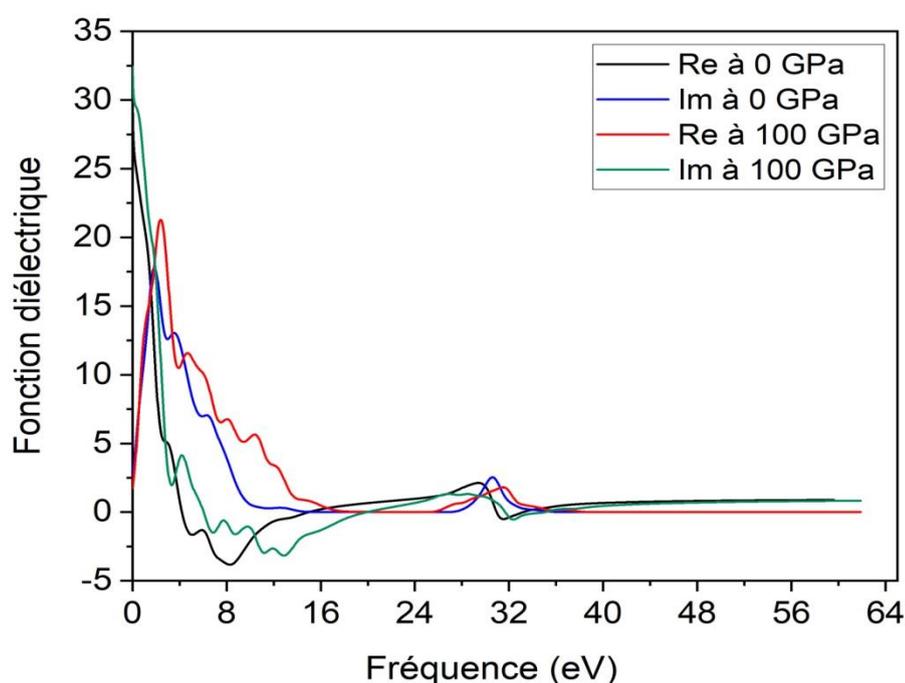


Figure III. 10. Variations de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ en fonction de l'énergie des photons.

III.4.2. Coefficient d'absorption optique

Le degré de pénétration de la lumière d'une longueur d'onde spécifique dans un matériau avant son absorption peut être évalué à l'aide du coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$, calculé en fonction de l'énergie des photons [27]. La figure III.11 illustre sur les spectres u coefficient $\alpha(\omega)$ pour le matériau $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ à pression nulle et à $P = 100$ GPa. Que ce soient à $P = 0$ GPa ou à $P = 100$ GPa, on observe deux pics. Pour $P = 0$ GPa, le premier pic se situe à une énergie de photon d'environ $\hbar\omega = 7$ eV, tandis que le second se trouve autour de $\hbar\omega = 31$ eV.

Ensuite, le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ décroît pour disparaître à une énergie de photon d'environ 36 eV. L'application d'une pression de 100 GPa fait amplifier l'amplitude du premier pic tandis que le second diminue un petit peu. En outre, l'application d'une pression de 100 GPa fait décaler le premier et le deuxième pic vers des énergies de 15 et 33 eV, respectivement. Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ disparaît à une énergie de photon d'environ $\hbar\omega = 40$ eV. On note qu'un comportement semblable est observé dans le cas des binaires ScP [5] et ScAs [24].

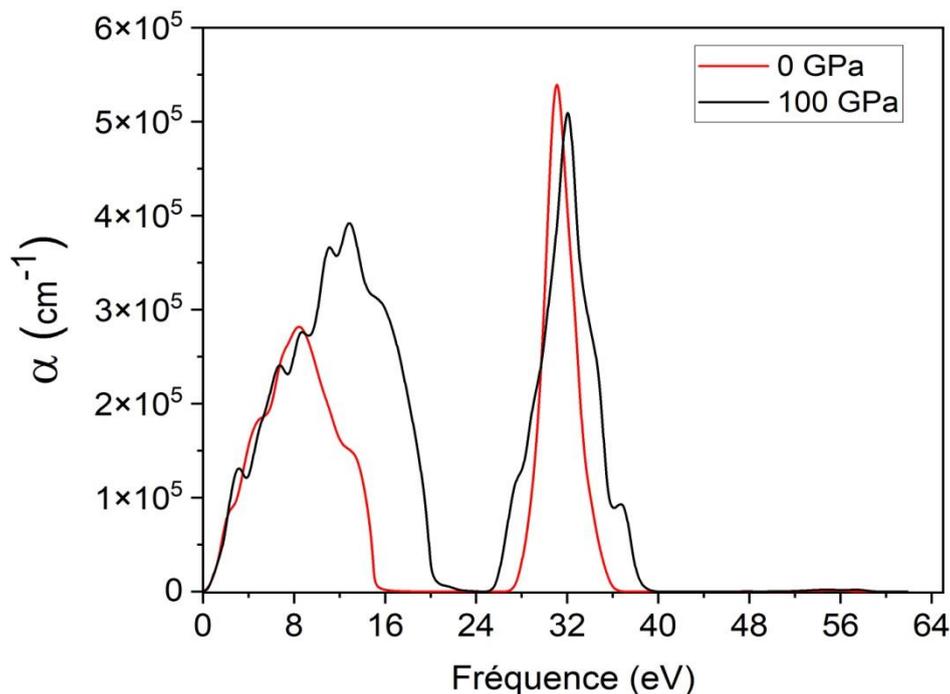


Figure III. 11. Spectres du coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ du $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ à $P = 0$ et $P = 100$ GPa en fonction de l'énergie des photons.

III.4.3. Conductivité optique

La figure **III.12** illustre la conduction optique $C(\omega)$ du matériau $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ à pression nulle et sous une pression de 100 GPa en fonction de l'énergie du photon. Tout comme les spectres du coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$, cette figure révèle deux pics dans la gamme d'énergie des photons considérée. Le premier situé au point d'énergie des photons $\hbar\omega = 7$ eV, puis diminue pour s'annuler au-delà d'environ $\hbar\omega = 24$ eV. Une apparition du deuxième pic à partir de $\hbar\omega = 30$ eV, il atteint sa valeur maximale à environ $\hbar\omega = 31$ eV puis diminue graduellement pour de hautes fréquences.

À une pression de 100 GPa, on observe une augmentation de la conductivité optique $C(\omega)$ pour atteindre un maximum à 13 eV, alors que le second pic est décalé légèrement par rapport au premier pic (obtenu à $P=0$). Cette diminution de la conductivité optique $C(\omega)$ sous pression suggère une réduction de la vitesse à laquelle les électrons absorbent les photons incidents pour une énergie donnée [27].

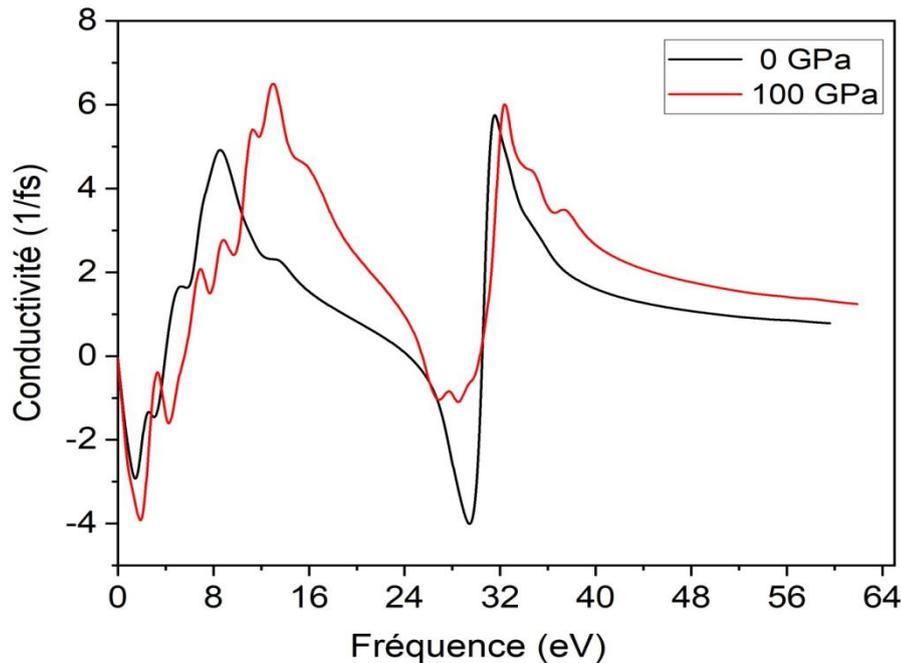


Figure III. 12. Conduction optique du ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ à $P = 0$ GPa et à $P = 100$ GPa en fonction de $\hbar\omega$.

III.4.4. Fonction de perte d'énergie des électrons

La fonction de perte électronique d'énergie des électrons $L(\omega)$ est un paramètre crucial pour analyser et déterminer les pertes d'énergie des électrons traversant rapidement un semi-conducteur [5, 24]. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons calculé la fonction de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$ pour l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ à une pression nulle et sous une pression extrême de 100 GPa. Les résultats de ces calculs sont présentés sur la figure **III.13**. Dans ces graphiques, nous pouvons observer des pics qui illustrent la résonance du plasma. Pour l'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ ce pic plasmique se trouve autour d'une énergie de $\hbar\omega = 15$ eV, alors que pour le semiconducteur MnS, le plus important de ces pics plasmiques est trouvé autour d'une énergie de $\hbar\omega = 19.3$ eV [27].

L'application d'une pression de 100 GPa conduit à un léger décalage de la fréquence du

plasma vers des énergies les plus élevées (autour d'une énergie de $\hbar\omega = 20$ eV environ). L'application d'une pression de 100 GPa conduit aussi à une diminution du 2^{ème} du pic de $L(\omega)$ et d'une petite modification de la forme globale du spectre. On note qu'un comportement presque le même est obtenu pour le composé binaire ScP [5].

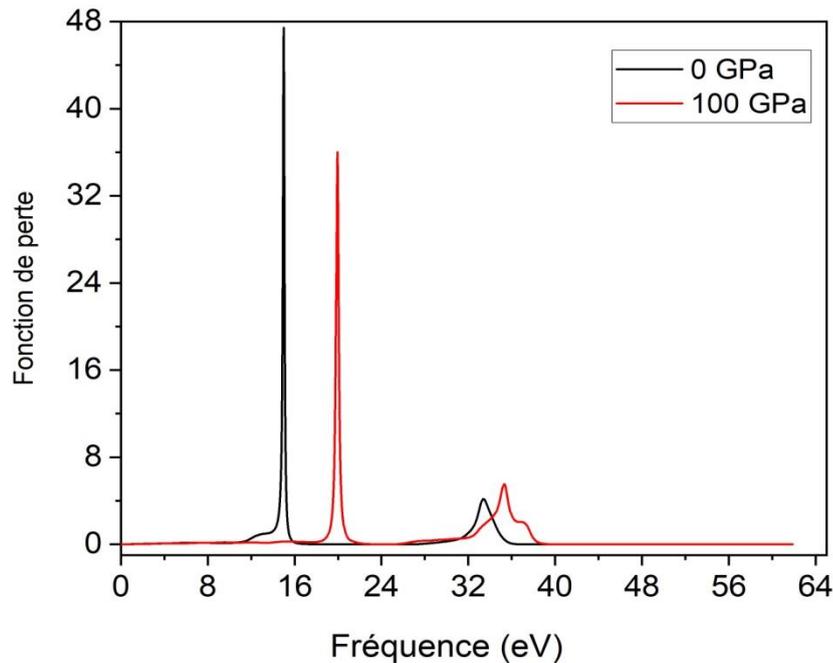


Figure III. 13. Fonction de perte d'énergie des électrons de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ obtenue à $P=0$ et $P=100$ GPa en fonction de $\hbar\omega$.

III.4.5. Indices de réfraction

L'indice de réfraction n est un paramètre physique important, qui en général dépend de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique [26]. L'indice de réfraction n caractérise le comportement de la lumière dans les matériaux. Il représente la capacité d'un matériau à ralentir et à dévier la lumière, jouant ainsi un rôle fondamental dans la manipulation et la compréhension des phénomènes optiques [27]. Les variations des spectres d'indice de réfraction n en fonction de l'énergie des photons $\hbar\omega$ de l'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ à $P=0$ GPa et à $P=100$ GPa sont représentés sur la figure III. 14.

Que ce soient à $P=0$ ou à $P=100$ GPa, on remarque que l'indice de réfraction n de l'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ diminue en fonction de l'énergie des photons pour atteindre ses valeurs minimales à 15 eV et 20 eV, respectivement. On note aussi l'apparition des pics dans les

spectres précédents à des énergies des photons d'environ $\hbar\omega = 30$ eV. Ces pics peuvent être provenient des transitions excitoniques qui se produisent aux bords de E_0 [5, 27]. À $P = 0$, la valeur de l'indice de réfraction statique de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ est estimée à 5.4, qu'est relativement supérieure de la valeur 5 obtenue pour le composé ScP [5] et inférieure de la valeur 5.6 obtenue pour le semiconducteur ScAs [24].

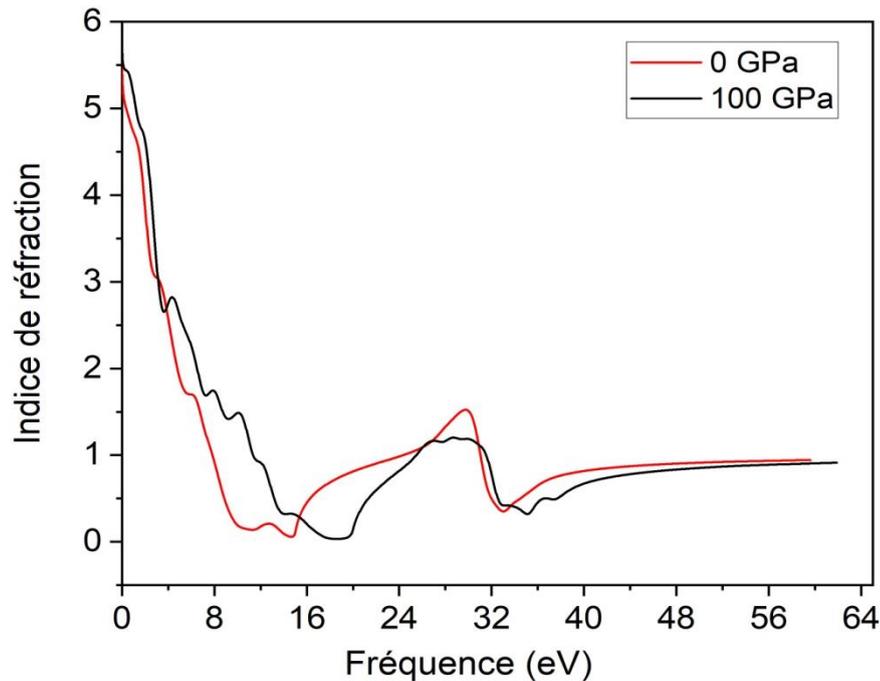


Figure III. 14. Spectres d'indice de réfraction n de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ calculés pour $P = 0$ et $P = 100$ GPa en fonction de $\hbar\omega$.

III.4.6. Réflectivité optique

La compréhension des composantes réelles et imaginaires de la fonction diélectrique est essentielle pour le calcul d'autres paramètres optiques, tel que le spectre de la réflectivité optique sous incidence normale, et qui se définit comme [5, 26]:

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (\text{III- 10})$$

Les spectres de la réflectivité optique pour l'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ à des pressions de 0 et 100 GPa sont schématisés sur la figure III.15. Il est remarquable que le pic maximal de la réflectivité optique atteint environ 80 % et se manifeste autour de $\hbar\omega = 15$ eV. L'application d'une pression de 100 GPa entraîne un léger décalage du spectre de réflectivité optique vers

des fréquences plus élevées. L'application d'une pression de 100 GPa conduit à un petit changement dans la forme du spectre de la réflectivité optique, en outre elle augmente le pic de la réflectivité optique pour atteindre sa valeur maximale à environ 92 % et qui se situe autour de $\hbar\omega = 18$ eV. Il est intéressant de noter que ce comportement est presque similaire à ceux observés dans le cas des binaires ScP [5] et ScAs [24].

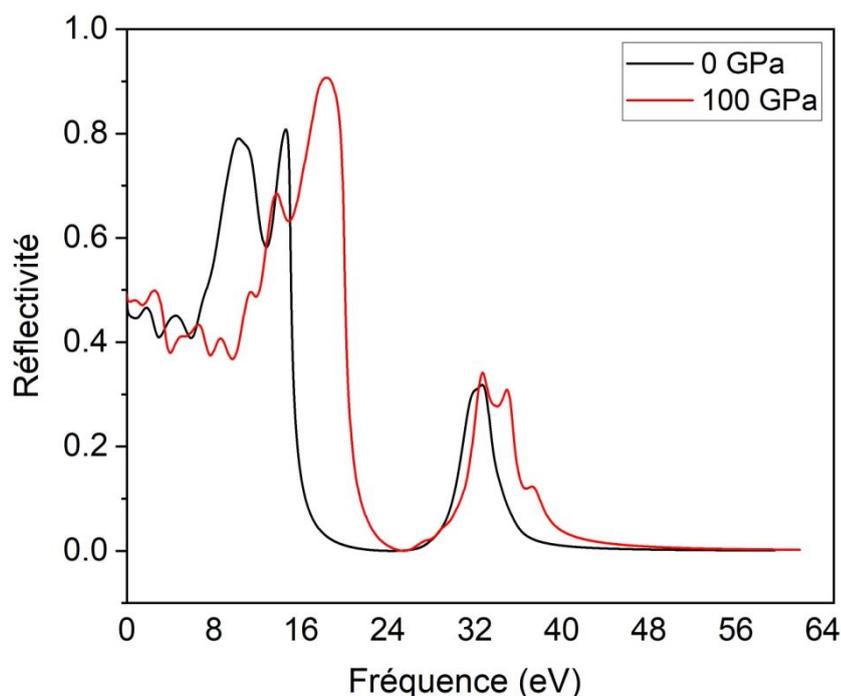


Figure III. 15. Spectres de réflectivité optique de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ calculés à $P = 0$ et à $P = 100$ GPa en fonction de l'énergie des photons.

Il est important de noter que toutes ces propriétés optiques de l'alliage $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ sont également obtenues aussi en utilisant l'approximation de la GGA. Cependant, en raison de la similitude des spectres obtenus avec de petites légères différences, nous avons choisi de représenter uniquement les propriétés les résultats calculés par la LDA. On note aussi que les mêmes observations sont marquées pour les composés perovskites ternaires CaXO_3 ($X = \text{Sn}$ et Hf) dans le travail de Cherrad [26].

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé à l'aide d'un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant les approximations GGA et LDA implémentées dans le code CASTEP. Nous avons étudié les propriétés structurales de l'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ en fonction de la pression, et les propriétés optiques et électroniques à l'équilibre et sous pression de 100 GPa.

Notre étude a nécessité un bon choix de l'énergie de coupure E_{cut} et du nombre de points k pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. La valeur de l'énergie de coupure à 450 eV était fixée pour l'ensemble de base de l'onde plane, alors que les intégrations de la zone de Brillouin sont effectuées par un ensemble de points de Monkhorst-Pack de $(8 \times 8 \times 8)$.

L'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ se cristallise dans la phase cubique rocksalt, pour laquelle on a calculé les propriétés citées précédemment. D'une manière générale, les résultats des propriétés structurales obtenues par les deux approximations (LDA) et (GGA) sont très proches, et ces résultats reflètent la fiabilité de la méthode de calcul choisie.

On constate aussi que le module de compressibilité varie d'une manière inversement proportionnelle à la valeur du paramètre de maille a_0 .

Les graphiques de la structure de bande nous montre un caractère semi-métal du composé étudié, malgré qu'on pense que c'est un semiconducteur, car l'approximation LDA sous-estime les propriétés électroniques (le gap).

Nous avons étudié plusieurs propriétés optiques à savoir : les spectres de la fonction diélectrique, les spectres de la fonction de perte d'énergie des électrons.... En outre, lorsqu'on a appliqué une pression de 100 GPa, les différents spectres sont légèrement décalés vers des énergies plus grandes (ou plus petites) avec des petits changements dans leurs formes.

Pour avoir plus de résultats sur cet alliage, il est intéressant de faire d'autres calculs

Références

Références bibliographiques

Références

- [1] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/semiconducteurs/>, (visité le 01/05/2024).
- [2] Z. Saadi, Contribution à l'étude des propriétés physique de la famille pérovskites en utilisant la théorie du pseudo-potentiel, Mémoire de Master, Université de Mohamed Boudiaf M'sila, (2022).
- [3] C. Sifi, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages $Pb_{(1-x)}Ca_xS$, $Pb_{(1-x)}Ca_xSe$ et $Pb_{(1-x)}Ca_xTe$, Thèse de Doctorat, Université de Badji Mokhtar Anaba, (2010).
- [4] J. Meija et al., Atomic weights of the elements 2013, Pure and Applied Chemistry, 88, (2016), 265-291.
- [5] L. Benguedouad et T. Fadache, Étude des propriétés structurales, optiques et électroniques du semi-conducteur ScP, Mémoire de Master, Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi de Bordj Bou-Arredj, (2021).
- [6] S. Zehar, S. Mohamadi, Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires BN_xP_{1-x} , Mémoire de Master, Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi de Bordj Bou-Arredj, (2019).
- [7] https://fr.wikipedia.org/wiki/Zone_de_Brillouin, (visité le 03/06/2024)
- [8] P. Dollfus, S. Galdin-Retailleau et A. Bournel, Du cristal au bipolaire, (2013).
- [9] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev B 49(23), (1994), 16223.
- [10] <http://www.eumetal.org/euromet/french/nwp/n9100/n9100107.htm>
- [11] T. Chihi, Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V: phases stables et métastables, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abass, Sétif, (2013).
- [12] A. Chellouai, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés à base de scandium, Mémoire de Master, Université de Med khidre, Biskra, (2014).
- [13] M. Born, J. R-Oppenheimer, Zur Quanten theorie der Molekeln, Annalen der Physik, Vol. 389, Issue 20 (1927) 457–484.
- [14] D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24 (1928), 89.
- [15] A. Benmakhlouf, Contribution à l'étude des propriétés physiques et mécaniques des composés intermétalliques CuX ($X = Sc$ et Pd), Thèse de Doctorat, Université de Laghouat, (2021).
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, In homogeneous electron gas, Physical Review 136 (1964) 864.
- [17] S. Saada, Etude ab-initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires à base de Scandium, de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2020).
- [18] C. Boudissa et H. Merzaka, Synthèse et étude théorique des Propriétés physico-chimiques et optiques de nouveaux matériaux, Mémoire de Master, Université Mohamed Sedik Ben-yahia- Jijel, (2021).
- [19] D. Benbella, Modélisation des propriétés structurales, électroniques et Magnétiques des doubles pérovskites type A_2MnXO_6 , Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. (2019).
- [20] N. Lebga, Propriétés structurales, élastiques et optiques des 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, Université de Sétif, (2011).
- [21] M. A. Ghebouli, Etude des propriétés physiques des semiconducteurs par les méthodes ab-initio, Thèse de Doctorat; Université Bordj Bou Arreridj, (2015).
- [22] S. Aouadi, Calcul ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semiconducteurs III-V à base de phosphore, Thèse de Doctorat, Université de Sétif, (2009).
- [23] J. D. Head and M. C. Zemer, A Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno optimization procedure for molecular geometries, Chemical Physics Letters, 122 (1985) 264-170.
- [24] W. Kessal, and E. Chaïb-Draa, Contribution to the study of the physical properties of the binary compound ScAs, Mémoire de Master, Université de Bordj Bou Arreridj, (2021).
- [25] W. M. Yim, E. J. Stofko, R. T. Smith, Vapor growth and properties of ScAs and ScP, Journal of Applied Physics, Vol. 43, No.1, (1972), 254-256.
- [26] D. Cherrad, Étude Ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des perovskites $CaXO_3$ ($X = Sn$ et Hf) dans la phase cubique et orthorhombique, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, (2012).
- [27] A. Khaldi, Etude des propriétés optoélectroniques et mécaniques des semiconducteurs magnétiques, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider–Biskra, (2019).

Résumé

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire consiste en une étude théorique, dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels (PP), avec les ondes planes (PW) implémentés dans le code CASTEP. L'alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ cristallisé dans la structure NaCl, a été caractérisé en étudiant ses propriétés structurales (paramètre de maille), électroniques (structure de bandes) et optiques (indice de réfraction, fonction de perte, l'absorption, la réflectivité et la conductivité optique). Les propriétés optiques et électroniques sont étudiées à la pression nulle et à 100GPa, cette dernière décale un petit peu la position des spectres.

Mots clés : CASTEP, DFT, GGA, LDA, semiconducteur, alliage ternaire $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$.

Abstract

The work presented in this dissertation consists of a theoretical study, within the framework of the formalism of density functional theory (DFT) and the pseudopotential (PP) approach, with plane waves (PW) implemented in the code CASTEP. The ternary alloy $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ crystallized in the NaCl structure, was characterized by studying its structural (lattice parameter), electronic (band structure) and optical (refractive index, loss function, absorption, reflectivity and optical conductivity). The optical and electronic properties are studied at zero pressure and at 100GPa, the latter shifts the position of the spectra a little.

Key words: CASTEP, DFT, GGA, LDA, semiconductor, ternary alloy $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$.

ملخص

يتكون العمل المقدم في هذه الأطروحة من دراسة نظرية، في إطار لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ومنهجية شبه الجهد (PP)، مع تطبيق الموجات المستوية (PW) في كود CASTEP. تم توصيف السبائك الثلاثية $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ المتبلورة في بنية NaCl من خلال دراسة خصائصها الهيكلية (معلمة الشبكة) والإلكترونية (بنية النطاق) والبصرية (الدالة.....)، ومعامل الانكسار، ودالة الفقد، والامتصاص، والانعكاسية، والتوصيلية البصرية). تمت دراسة الخصائص الضوئية والإلكترونية عند ضغط صفر وعند ضغط 100 جيجا باسكال، يقوم الأخير بتغيير موضع الأطياف قليلاً.

الكلمات المفتاحية: CASTEP، DFT، DFT، GGA، LDA، أشباه الموصلات، سبيكة ثلاثية من $\text{ScP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$.