



# Mémoire de fin d'études

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

**Filière :** Physique  
**Option :** Physique des matériaux

**THÈME**

ÉTUDE THEORIQUE DES PROPRIETES STRUCTURALES  
ET THERMODYNAMIQUES DU SEMICONDUCTEUR BA<sub>s</sub>

**Préparé par :**

**BENDJEDI YAMINA**

**Soutenu le :** 30/06/2018

**Devant le jury :**

<b>Président:</b> LATRECHE Abdelhakim	MCA	Université de Bordj Bou Arreridj
<b>Rapporteur:</b> DAOUD Salah	MCA	Université de Bordj Bou Arreridj
<b>Examineur:</b> MEZOUAR Rabie	MAA	Université de Bordj Bou Arreridj
<b>Examineur:</b> BENMAKHLOUF Abdelfateh	Doctorant	Université Amar Telidji de Laghouat

**2017-2018**

الله أكبر  
الله أكبر  
الله أكبر  
الله أكبر

## Remerciements

### الحمد لله رب العالمين

*le modeste travail présenté dans ce mémoire a été réalisé à L'UNIVERSITÉ DE BORDJ-BOU-ARRERIDJ, je tenue avant tout à adresser toute mon gratitude à M<sup>r</sup> DAOUD Salah en tant que Directeur de ce mémoire pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer, qui a malgré ses multiples occupations accepté de diriger ce modeste travail.*

*Je souhaite à adresser mes remerciements les plus sincères à mes très chers PARENTS qui ont apporté leurs aides au cours d'élaboration de ce mémoire.*

*Mes remerciements s'adressent également à tous les membres de jury qui ont accepté de juger ce modeste travail, et tous les membres DE DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE DE L'UNIVERSITÉ DE BORDJ-BOU-ARRERIDJ.*

*J'exprime la grande gratitude à tous LES ENSEIGNANTS rencontrés lors des recherches effectuées et qui ont accepté de répondre à mes questions avec gentillesse. Je voudrai à exprimer ma reconnaissance envers les amies et les collègues qu'elles ont apporté leur support moral et intellectuel tout à long de mon démarche. Merci à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans mon activité de recherche.*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mon cher père << Tayeb >>, ma  
chère mère << Zineb >>, mes frères et  
sœurs. A toute ma famille, a mon mari  
<< Sofiane >>, à tous les étudiants de  
ma promotion de la physique, et les  
enseignants de département des sciences  
de la matière qui ont contribué à notre  
formation.*

# Sommaire

Introduction générale	01
Références	02
<b>Chapitre I : Généralités sur les semiconducteurs</b>	<b>03</b>
I.1- Introduction	03
I.2- Classification des solides cristallins	03
I.2.1- Métaux	04
I.2.2- Isolants	05
I.2.3- Semiconducteurs	05
I.3- Propriétés structurales	07
I.4- Propriétés thermodynamiques	08
I.4.1- Quelques équations fondamentales de la thermodynamique	08
I.4.2- Dilatation thermique	09
I.4.3- Loi de Dulong-Petit	09
I.5- Références I	11
<b><u>Chapitre II : Méthodes de calcul du premier principe</u></b>	<b>12</b>
II.1- Introduction	12
II.2- Equation de Schrödinger	12
II.3- Approximation de Born-Oppenheimer	13
II.4- Théorie de la fonctionnelle de la densité	14
II.4.1- Théorèmes de Hohenberg-Kohn	14
II.4.1.1- Premier théorème de Hohenberg-Kohn: preuve que $E=E[\rho(r)]$	15
II.4.1.2- Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn	15
II.4.2- La DFT comme une théorie à un seul corps	15
II.4.2.1- Les équations de Kohn-Sham	15
II.4.2.2- Fonctionnelle d'échange et corrélation	16
a)- Approximation de la densité locale (LDA)	17

b)- Approximation du gradient généralisé (GGA)	17
II.5- Méthode du pseudopotentiel - ondes planes (PP-PW)	17
II.5.1- Théorème de Bloch	18
II.5.2- Base d'ondes planes	19
II.5.3- Approximation du cœur gèle	19
II.6- Références II	21
<b><u>Chapitre III : Résultats et discussion</u></b>	23
III.1- Introduction	23
III.2- Méthode de calcul	23
III.3- Résultats obtenus	24
III. 3. 1- Propriétés structurales	24
III. 3. 1. 1- Paramètres structuraux à l'équilibre	24
III.3.1.2- Pression de la transition de phase	26
III.3.1.3- Dépendance du volume relatif et la pression hydrostatique	28
III.3.1.4- Réduction en volume au point de la transition	28
III. 3. 2- Propriétés thermodynamiques	29
a)- Volume de la maille	31
b)- Module de compressibilité	32
c)- Capacité calorifique	32
d)- Coefficient de dilatation thermique	33
e)- Entropie	35
f)- Température de Debye	35
g)- Paramètre de Grüneisen	36
III.4- Conclusion	37
III.5- Références III	38
Conclusion générale	40

# Introduction générale

Les composés binaires des semiconducteurs III-V à base de bore ainsi que leurs alliages ternaires sont largement étudiés actuellement en raison de leur importance pour des applications possibles dans le domaine de la microélectronique et de l'optoélectronique [1-7].

Ce mémoire a pour but de contribuer à l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques de l'un des matériaux à base de bore, c'est l'arséniure de bore BAs dans sa phase zincblende. Pour déterminer les différentes propriétés physiques d'un solide, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons. Cette étude est reliée aux méthodes de calculs qui peuvent être subdivisées en trois groupes [1] :

1. Les méthodes empiriques, qui utilisent les données expérimentales de certains paramètres ou grandeurs pour déterminer les valeurs des autres grandeurs.
2. Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées.
3. Les méthodes *ab initio* permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes.

Ce mémoire se divise en 2 parties :

La 1<sup>ère</sup> présente le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail et qu'est rédigée dans les 2 premiers chapitres. Dans le 1<sup>er</sup> chapitre, on a exposé brièvement quelques généralités sur les semiconducteurs, ainsi que quelques notions sur les propriétés thermodynamiques des matériaux.

Dans le 2<sup>ème</sup> chapitre, on a présenté les différentes méthodes de calcul des propriétés physiques des solides, notamment les théories de la fonctionnelle de la densité et du pseudopotentiel.

La deuxième partie de ce mémoire rédigée dans laquelle nous présentons les résultats de nos calculs Ab-initio des propriétés structurales et thermodynamiques du composé BAs dans sa phase zincblende (B3). Les résultats obtenus sont ensuite confrontés et comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques d'autres chercheurs.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

**REFERENCES**

- [1] N. Lebga, Calcul Ab-Initio des propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs III-V, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif (2004)
- [2] S. Q. Wang, H. Q. Ye, First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds, *Phys Status Solidi B*, 240 (2003) 45.
- [3] H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhafs, A. Tadjer, First-principles elastic constants and electronic structure of BP, BAs, and BSb, *Phys. Status Solidi B*, 241 (2004) 2881.
- [4] L. Bing, L. R. Feng, Y. Yong, Y. X. Dong, Characterisation of the high-pressure structural transition and elastic properties in boron arsenic, *Chin. Phys. B*, 19 (2010) 076201.
- [5] D. Varshney, G. Joshi, M. Varshney, S. Shriya, Pressure induced mechanical properties of boron based pnictides, *Solid State Sci*, 12 (2010) 864.
- [6] N. Lebga, Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages  $Zn_xCd_{1-x}Se$  et  $ZnSe_{1-x}Te_x$ , le  $\beta$ -SiC, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [7] M. Sarwan, P. Bhardwaj, S. Singh, Zinc-blende to rock-salt structural phase transition of BP and BAs under high pressure, *Chem. Phys*, 426 (2013) 1.

# *Chapitre I : Généralités sur les semiconducteurs*

## **I.1- Introduction**

Les technologies semiconducteurs ont connues la plus forte progression industrielle des vingt dernières années, demeurent un outil essentiel de développement des économies modernes et cela, grâce à leur propriétés physiques curieuses qui sont connues depuis longtemps. Parmi ceux -ci, les matériaux semiconducteurs des groupes III-V et II-VI de la classification de Mendeleïev, qui ont un champ d'application très élargi. Ces matériaux sont actuellement utilisés dans plusieurs composants électroniques très importants, ils jouent un rôle majeur dans les applications hyperfréquences, l'électronique de puissance mais surtout dans le domaine de l'optoélectronique [1]. Les alliages semiconducteurs sont aussi considérés comme une classe importante des matériaux, grâce à la richesse de leurs structures électroniques et leurs propriétés physiques qui peuvent être ajustées et contrôlées, pour l'obtention d'un composant optoélectronique bien désiré [2]. Ils ont trouvé une large application dans les dispositifs optiques et électroniques. Ces dernières années, la littérature sur les propriétés fondamentales de ces matériaux a rapidement augmenté, beaucoup de progrès et de découvertes majeurs ont été réalisés. Pour une bonne maîtrise de ces composants optoélectroniques, il est évidemment nécessaire, d'avoir une connaissance des propriétés électriques de ces matériaux semiconducteurs [3, 4]. Ils sont similaires aux isolants, à la différence près de leur bande interdite qui n'est pas plus grande, c'est de ce fait, que découle la propriété la plus caractéristique d'un semi conducteur.

## **I.2- Classification des solides cristallins**

Aujourd'hui, le progrès technologique des moyens de communication est étroitement lié au développement des semiconducteurs qui ont permis la réalisation des dispositifs électroniques

et optoélectroniques. Ainsi les alliages semi conducteurs sont les matériaux les plus utilisés dans ce domaine vu leurs propriétés électroniques, optiques, thermiques et mécaniques [5].

Le comportement électronique d'un cristal, dont la bande de valence est complètement remplie et la bande de conduction vide à  $T = 0$ , dépend de la valeur du gap  $E_g$ . En effet, il faut pouvoir faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Le mécanisme qui permet cette excitation peut être l'agitation thermique, i.e. la température du cristal. Rappelons à ce propos que l'énergie moyenne d'une particule libre en équilibre thermique à la température  $T$  est de  $\frac{1}{2}k_B T$  par degré de liberté, or  $k_B T = 0.025\text{eV}$  à  $25^\circ\text{C}$  pour un gaz d'électrons libres. Si la valeur du gap est grande, comme c'est le cas pour le diamant ( $E_g = 5.5\text{ eV}$ ), la proportion d'électrons passant de la bande de valence à la bande de conduction est négligeable et le cristal se comporte comme un isolant. Si  $1 < E_g < 2$ , comme pour le silicium pour lequel  $E_g = 1.12\text{ eV}$ , des électrons peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction. Le cristal conduit l'électricité et sa conductance augmente avec la température puisque de plus d'électrons seront excités de la bande de valence vers la bande de conduction : on a un cristal semi conducteur [6].

Lorsque la bande supérieure est incomplètement remplie, ou chevauche la bande située juste au dessus, il suffit de très peu d'énergie pour exciter les électrons, soit dans leur propre bande (dans le premier cas), soit dans la bande suivante (dans le second). Par conséquent, la conduction électrique est facile et le cristal se comporte comme un métal. On distingue trois types de matériaux [5].

### **I.2.1- Métaux**

Les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) et certains métaux de transition (Cu) ou nobles (Ag, Au) sont monovalents; ils ont un seul électron de valence. Cela signifie que la dernière bande est à moitié pleine (Fig. I.1(a)). Un champ électrique peut alors déplacer des électrons et ceci explique la grande conductivité électrique de ces éléments.

Il est par contre difficile de comprendre, avec un schéma dans lequel la dernière bande occupée est séparée de la première bande vide, pourquoi les alcalino-terreux (Be, Mg, Ca, Sr et Ba), qui sont aussi de bivalents (chaque atome à deux électrons de valence), sont aussi de bons conducteurs électriques. En effet, un raisonnement simpliste conduirait au schéma de la Fig. I.1 (c) et les électrons de la dernière bande occupée ne pourraient pas contribuer au processus de conduction électrique. La nature métallique des alcalino-terreux provient du chevauchement des bandes (ceci est schématiquement illustré dans la Fig. I.1 (b)). La bande inférieure n'est pas complètement remplie alors que la bande supérieure l'est partiellement. Si ce chevauchement est très faible (bande de valence presque complètement remplie associée à une bande de conduction presque complétement vide) la conduction peut être plus faible que pour les métaux habituels. On parle alors de semi-métal [6].

La grande conductivité des métaux provient de ce qu'un grand nombre d'électrons peuvent participer au processus de conduction électrique. Il est donc difficile de moduler leur conductivité de façon simple. En conséquence, l'usage des métaux dans les composants électronique est principalement limité a des rôles de composants passifs (interconnexions, contacts, etc.....) [6].

### **I.2.2- Isolants**

Voyons maintenant l'autre extrême en terme de conductivité électrique: les isolants. Ils correspondent au schéma de la (Figure (I.a)) avec une bande interdite dont la largeur est bien supérieure à l'énergie d'agitation thermique  $k_B T = 0.025$  eV. C'est le cas du diamant dont le gap vaut 5.5 eV. Comme la bande permise la plus haute est complétement remplie, il n'est pas possible d'accélérer des électrons avec un champ électrique extérieur car il n'y a pas d'état d'excitation libre de faible énergie [6].

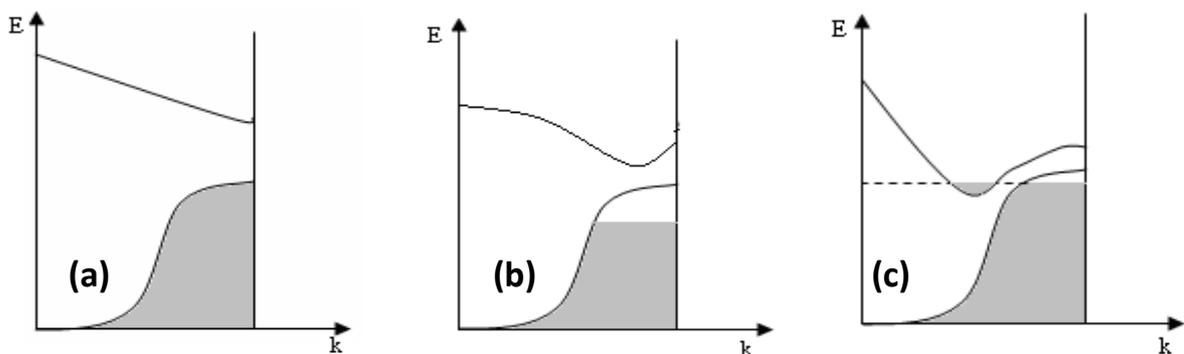
### **I.2.3- Semiconducteurs**

Un semiconducteur est un matériau cristallin dont les propriétés de conductivité électrique

sont intermédiaires entre celles des isolants et des conducteurs, elles varient sur plusieurs ordres de grandeur, sous l'effet de la température, de l'éclairement, et de la présence d'impuretés (dopage) [7].

A  $T = 0$  K, les semiconducteurs se comportent comme des isolants mais ils conduisent l'électricité dès que la température augmente. Leurs conductivités augmentent avec la température contrairement aux métaux.

La structure de bande est analogue à celle des isolants (Fig. I.1 (a)) avec une zone interdite séparant la bande de valence de celle de conduction, mais la largeur de celle-ci est plus faible. La bande permise occupée la plus haute est complètement remplie: c'est la bande de valence. La bande permise vide la plus basse est la bande de conduction; elle est vide à  $T = 0$  K. Lorsque la température augmente, l'énergie d'agitation thermique excite un certain nombre d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Comme celle-ci est incomplètement remplie, il y a conduction si l'on applique un champ électrique. A cette conduction d'origine électrique, s'ajoute celle des trous qui sont les places vacantes laissées par les électrons dans la bande de valence. Pour un semiconducteur, la conductivité est d'autant plus grande que le nombre d'électrons dans la bande de conduction est élevé, i.e. que la température est plus grande. [6, 8]



**Figure I.1:** Schéma illustrant les trois situations: (a) Isolant ou Semi conducteur (b) Métal, et (c) Métal ou semi-métal [6, 8].

Les semiconducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III colonne et d'un élément de la V colonne de la classification périodique de Mendeliev. Le tableau I.1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires III-V peuvent être réalisés.

III	IV	V
$^{5}_{10,81}\text{B}$	$^{6}_{12,01}\text{C}$	$^{7}_{14,01}\text{N}$
$^{13}_{26,98}\text{Al}$	$^{14}_{28,09}\text{Si}$	$^{15}_{30,97}\text{P}$
$^{31}_{69,74}\text{Ga}$	$^{32}_{72,59}\text{Ge}$	$^{33}_{74,92}\text{As}$
$^{49}_{114,82}\text{In}$	$^{50}_{118,69}\text{Sn}$	$^{51}_{121,75}\text{Sb}$

**Tableau I.1:** Extrait de la classification périodique des éléments [6].

### I.3- Propriétés structurales

Les propriétés structurales jouent un rôle important dans la physique de l'état solide. Les propriétés structurales consistent en l'étude du système cristallin, de la constante de la maille du réseau et le paramètre interne, la distance interatomique entre ces constituants, la capacité du cristal et la stabilité thermodynamique de ces composés.

La structure d'un matériau correspond au motif d'arrangement de ses éléments constitutifs. Il existe deux états de matériaux solides. L'état amorphe dans lequel l'arrangement des atomes est aléatoire (verres) et l'état cristallisé où les atomes sont arrangés régulièrement aux nœuds d'un réseau périodique (cristaux ioniques, cristaux covalents, métaux... etc.) [9].

Plusieurs matériaux de type III-V se cristallisent dans la structure zincblende, qui peut être obtenue avec la technique d'épitaxie. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un étant constitué des atomes de

l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V du tableau périodique. Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité  $(a/4, a/4, a/4)$ ,  $a$  étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire [10, 11] (Fig I. 2.).

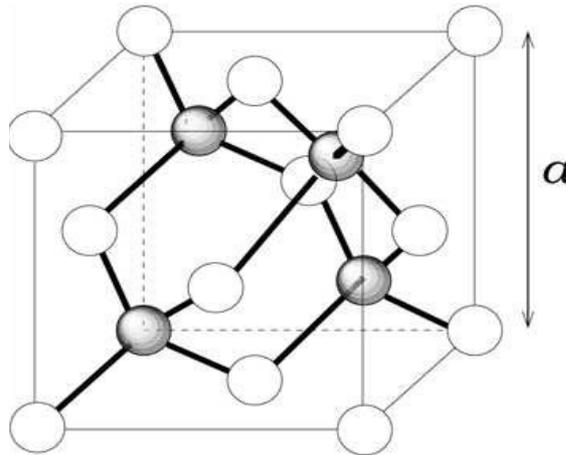


Figure I. 2: Structure zincblende de quelques composés binaires.

## I.4- Propriétés thermodynamiques

### I.4.1- Quelques équations fondamentales de la thermodynamique

L'existence d'un état d'équilibre dans un matériau impose une liaison implicite appelée équation fondamentale entre un certain nombre de variables caractéristiques de l'état du matériau [11, 12].

L'énergie interne  $E$  est l'information thermodynamique la plus complète que l'on puisse avoir d'un système. Pour un système fermé de composition fixe, sa forme différentielle s'écrit:

$$dE = TdS - PdV \quad (\text{I.1})$$

Avec:  $S$ : l'entropie,  $V$ : le volume,  $T$ : la température, et  $P$ : la pression.

L'énergie libre ou l'énergie de Helmholtz  $F(E, S)$  est telle que:

$$F = E - TS \quad (\text{I.2})$$

On définit la fonction  $G$ , que l'on appelle fonction de Gibbs ou enthalpie libre par la relation:

$$G = E + PV - TS \quad (\text{I.3})$$

Et que sa différentielle s'écrit:

$$dG = dE + d(PV) \quad (\text{I.4})$$

On définit la fonction d'état (l'enthalpie)  $H$  à partir de l'énergie interne par la formule:

$$H = E + PV \quad (\text{I.5})$$

### I.4.2- Dilatation thermique

La dilatation thermique d'un corps est la variation de ses dimensions géométriques sous l'effet d'une augmentation de la température. L'origine de la dilatation thermique d'un corps est due aux effets des termes anharmoniques de l'énergie potentielle, liée à la distance moyenne entre les atomes d'une paire, à une température  $T$ . La figure I.3 montre l'évolution du coefficient de la dilatation thermique de plusieurs éléments du tableau périodique en fonction de leurs températures de fusion  $T_m$ .

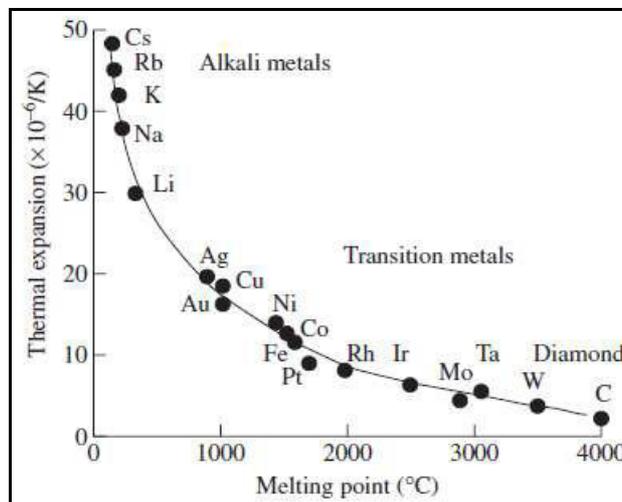


Figure I-3: Coefficients de dilatation thermique et  $T_m$  de quelques éléments [13, 14].

### I.4.3- Loi de Dulong-Petit

Pour les solides cristallins, la loi Dulong-Petit dit que la capacité thermique massique sans dimension (c-à-d divisée sur  $R$  où,  $R$  est la constante des gaz parfaits) assume la valeur 3 [15].

Il faut noter que la capacité thermique théorique maximum pour des gaz multi-atomiques de

plus en plus grand à des hautes températures, approche aussi la limite Dulong-Petit de  $3R$  (toujours  $R$  ici est la constante des gaz parfaits), tant que c'est calculé par mole d'atomes, mais pas par molécules. La raison est que les gaz avec des molécules larges, en théorie ont quasiment la même capacité thermique à haute température que les solides, manquant seulement la (petite) contribution de la capacité thermique qui vient de l'énergie potentielle qui ne peut pas être stockée entre les molécules distinctes dans un gaz [14, 15].

A toute température, la chaleur spécifique  $c_v$  est usuellement exprimée en fonction la température de Debye  $\theta_D$ . Dans l'approximation harmonique, et à basse température, la relation relie les deux précédentes quantités peut s'écrire sous la forme [14, 16]:

$$c_v = 234 n k_B (T/\theta_D)^3 \quad (\text{I.6})$$

Où :  $n$  est le nombre d'atomes de l'échantillon,  $k_B$  c'est la constante de Boltzmann,  $T$  c'est la température,  $\theta_D$  c'est la température de Debye.

Il est utile parfois, en reconvertissant les informations en  $C_v$ , d'avoir un graphe de la chaleur spécifique en fonction de  $T/\theta_D$ ; la variation de la chaleur thermique, avec la température est montrée sur la figure I-4, telle que prédite par le modèle de Debye [14].

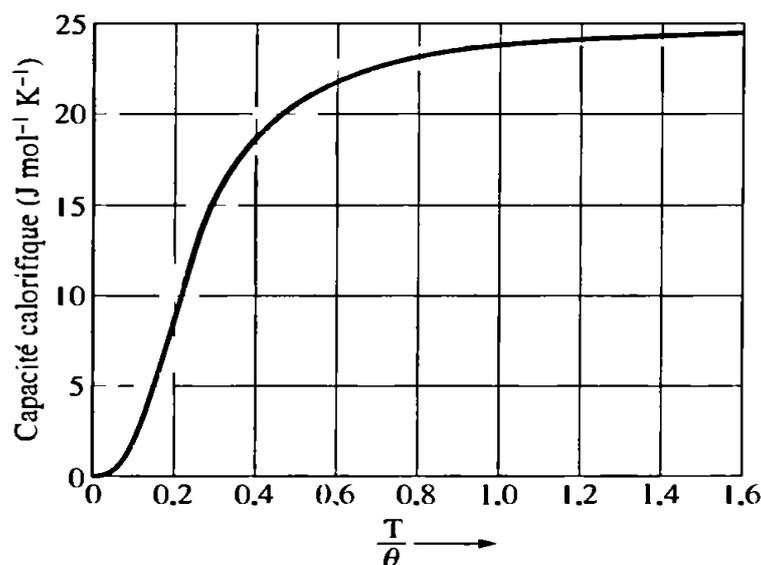


Figure I-4: Chaleur spécifique dans l'approximation de Debye en fonction de  $T/\theta$  [14, 16].

## I.5- Références I

- [1] G. Roosen, Matériaux semiconducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoélectronique, Ed. Hermes Science (2003).
- [2] N. Bouarissa, R. Bachiri, Elastic constants and related properties of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{InAs}$ , Phys B. 322 (2002) 193.
- [3] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électronique, 4<sup>ème</sup> édition, Masson (1998).
- [4] F. Mezrag, Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semiconducteurs, Thèse de Doctorat, Université Biskra (2012).
- [5] R. P. Feynman, Forces in Molecules, Phys. Rev. 56 (1939) 340.
- [6] N. Charef, Etude numérique des propriétés structurales, élastiques et électroniques du composé (B3) BAs, Mémoire de Master, Université Bordj Bou Arréridj (2013).
- [7] E. Mooser, Introduction à la Physique du solide, 1<sup>ère</sup> édition, Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).
- [8] C. Ngô, H. Ngô, Les semiconducteurs de l'électron aux dispositifs, Dunod, Paris (2003).
- [9] S. Bouras, Etude des propriétés physiques des composés semiconducteurs  $\text{A}_2\text{PtH}_6$  (A=K, Rb, Cs),  $\text{NaXIrH}_6$  (X= Ca, Sr, Ba) et  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{S}_y\text{Te}_z\text{Se}_{1-y-z}$  par ab initio, Thèse de Doctorat, Université de Sétif 1 (2015).
- [10] N. Lebga, Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap : Les composés B -V, les alliages  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  et  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , le  $\beta\text{-SiC}$ , Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [11] S. Fabrèga, Thermodynamique macroscopique, Technique de l'ingénieur, A.223, (1978).
- [12] S. Chiboub, Etude thermodynamique d'alliages binaires à base de calcium, Thèse de Magister, Université El Hadj Lakhdar Batna (2009).
- [13] R. E. Newnham, Properties of Materials, Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press (2005).
- [14] N. Bioud, Etude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des halogénures à base de cuivre, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif (2018).
- [15] S. K. Obwoya, Polycopié de cours, Physique du solide, Université Virtuelle Africaine, [http://en.wikipedia.org/wiki/Creative\\_Commons](http://en.wikipedia.org/wiki/Creative_Commons).
- [16] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, New York (2005).

# *Chapitre II : Méthodes de calcul du premier principe*

## II.1- Introduction

Les méthodes *ab initio* cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique et les constantes physiques fondamentales, sans utiliser de variables ajustables. Elles sont largement utilisées en chimie quantique et permettent de résoudre l'équation de Schrödinger associée à un Hamiltonien moléculaire.

Parmi ces méthodes, celles du premier principe qui basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Cette dernière est une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

Aujourd'hui, la théorie de la fonctionnelle de densité constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides [1].

## II.2- Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par des ions et des électrons ; le problème majeur de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés, mais dans ce cas la mécanique classique peut être insuffisante de résoudre ces types de problèmes, donc il est nécessaire de faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [2,3]:

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

Avec :  $\hat{H}$  est l'Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie.

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

❖ l'énergie cinétique totale de noyaux :

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

❖ L'énergie cinétique totale des électrons :

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

❖ l'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :

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

❖ l'énergie d'interaction des électrons deux par deux :

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

❖ l'énergie D'interaction noyaux-électrons :

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

Avec :  $\hbar$  representent la constante de Planck,  $N_{\alpha}$  est le nombre d'atomes dans le système,  $M_{\alpha}$  est la masse du noyau,  $m$  est la masse de l'électron,  $Z_{\alpha}$  et  $Z_{\beta}$  sont la charge des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $R$  et  $r$  sont les coordonnées des noyaux et des électrons respectivement,  $E$  est l'énergie totale du système, et  $\Psi((\mathbf{R}, \mathbf{r}))$  est la fonction d'onde du système.

Cette dernière contient toute l'information du système. L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

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

Cette équation contient  $3(Z+1)N_{\alpha}$  variables, et puisque on trouve dans  $1 \text{ cm}^3$  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.

### II.3- Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [4] considère que les noyaux sont très lourds et plus

lents que les électrons. Les noyaux apparaissent comme immobiles. Dans cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_Z$  et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies [5]. On définit alors l'hamiltonien électronique :

$$H = T_e + U_{ee} + U_{eZ} \quad (\text{II.9})$$

La fonction d'onde du système solution de l'équation de Schrödinger dans cette approximation, peut donc s'écrire sous la forme suivante [2,3]:

$$\Psi(R, r) = \Psi_Z(R) \Psi_e(R, r) \quad (\text{II.10})$$

Où :  $\Psi_Z$  est la fonction d'onde nucléaire, et  $\Psi_e$  est la fonction d'onde électronique.

$$(T_e + T_Z + U_{ee} + U_{eZ}) \Psi_Z(R) \Psi_e(R, r) = E (\Psi_Z(R) \Psi_e(R, r)) \quad (\text{II.11})$$

Et cela ramène aux équations indépendantes.

$$(T_e + U_{ee} + U_{eZ}) \Psi_e(R, r) = E_e(R) \Psi_e(R, r) \quad (\text{II.12})$$

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.13})$$

Avec:  $E_e$  est l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Cette approximation réduite de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction  $\Psi$ . 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.

Il existe plusieurs méthodes de résolution de l'Eq. (II.9) dont les premières sont celles de Hartree [6] et Hartree-Fock [7]. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## II.4- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [8-11]

### II.4.1- Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La DFT permet de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les

propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électron en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur une théorie fondamentale qui se divise en deux parties.

### II. 4.1.1- Premier théorème de Hohenberg-Kohn: preuve que $E=E[\rho(r)]$

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel  $v_{ext}(r)$  est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique  $\rho(r)$ .

L'énergie du système est donc une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$ ,  $E = E[\rho(r)]$  que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système ( $N, v_{ext}$ ) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(r)] = \hat{T}_e[\rho(r)] + \hat{U}_e[\rho(r)] + \hat{U}_{eZ}[\rho(r)] \quad (\text{II.14a})$$

$$= F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{ext}(r) . dr \quad (\text{II.14b})$$

et  $F_{HK}[\rho(r)] = \hat{T}_e[\rho(r)] + \hat{U}_e$  (II.14c)

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}$ ). Cette nouvelle fonctionnelle contient  $\hat{T}_e[\rho(r)]$  l'énergie cinétique électronique  $\hat{U}_e[\rho(r)]$  et l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons.

### II. 4.1.2- Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn est énoncé de la façon suivante, pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $E[\rho]$ , et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ .

## II.4.2- La DFT comme une théorie à un seul corps

### II.4.2.1- Les équations de Kohn-Sham

L'énergie totale d'un système de  $N$  électrons interagissant est fonctionnelle de la densité, et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant

sur une loi variationnelle. Kohn et Sham [12] ont basé sur un système de référence pour donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de  $N$  électrons non interagissant pour écrire la fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$ .

L'énergie cinétique ( $\hat{T}_e$ ) et l'énergie potentielle ( $\hat{U}_e$ ) des  $N$  électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que sont dénommées classique et non classique. L'énergie cinétique classique ( $\hat{T}_e^{ind}$ ) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique ( $\hat{U}_e^{cla}$ ) n'est rien d'autre que l'énergie de Hartree. Le reste, énergies cinétique et potentiel non classique, a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange et corrélation,  $E_{xc}$ . Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte [9]:

$$E_{xc} = (T_{\text{él}} - T_{\text{él}}^{ind}) + (V_{\text{él-él}} - V_{\text{él-él}}^{cla}) = T_{\text{él}}^{dep} + V_{\text{él-él}}^{nel} \quad (\text{II.15})$$

L'énergie totale du système passe alors d'une somme de contributions indépendantes ( $F_{\text{HK}}$ ) et dépendantes du potentiel externe  $\hat{V}_{ext}$ , à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ( $\hat{T}_e^{ind}$ ) avec un terme dépendant d'un potentiel effectif.

Ce potentiel effectif ( $\hat{V}_{eff}$ ) contient le potentiel externe ( $\hat{V}_{ext}$ ) la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange et corrélation

( $\hat{U}_{xc}$ ) défini comme [9] :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \quad (\text{II.16})$$

Le choix de Kohn et Sham se réfère à un système fictif de  $N$  électrons sans interaction implique la résolution de  $N$  équations de Schrödinger mono-électroniques.

#### II. 4.2.2- Fonctionnelle d'échange et corrélation [9-11, 13]

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en

fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisés.

### a)- Approximation de la densité locale LDA

Cette approche considère l'énergie d'échange et de corrélation comme une fonction de la densité électronique locale qui est homogène en tous points de l'espace. L'énergie d'un gaz d'électrons non homogène ayant la densité  $\rho(\vec{r})$  au point  $r$  est donnée par:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) dV \quad (\text{II.17})$$

où  $\varepsilon_{xc}$  désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho(r)$ .

### b)- Approximation du gradient généralisé GGA

Dans l'approximation de la densité locale, on emploie la connaissance de la densité au point  $r$ , alors que dans un système réel, la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de  $\rho(r)$ . C'est pour cela, qu'une autre voie est possible, qui consiste à utiliser une fonction de la densité et de son gradient pour l'énergie d'échange-corrélation.

$$E_{XC}[\rho]^{GGA} = \int \varepsilon(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}^3 \quad (\text{II.18})$$

Cette modélisation est dénommée par l'approximation du gradient généralisé (GGA). L'approximation du gradient généralisé est une fonctionnelle semi locale qui dépend simultanément de la densité en un point et de son gradient.

## II.5- Méthode du pseudopotentiel - ondes planes (PP-PW)

Afin de résoudre l'équation de Kohn et Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il faut choisir les implémentations de cette dernière qui sont utilisés pour décrire le

potentiel et les orbitales de Kohn et Sham (la nature de la base), et comme le matériau concerné à l'étude dans ce mémoire est un solide cristallin, donc un système périodique, nous avons utilisé la *base d'ondes planes* pour la fonction d'onde, car elle tire profit de la périodicité du cristal. Cette base est en général couplée à l'utilisation du *pseudopotentiel* [2].

### II.5.1- Théorème de Bloch

La fonction d'onde a été proposée par Bloch en 1928. On dit que la fonction d'onde d'un électron dans un réseau périodique est une onde de Bloch, si sa spécificité réside dans le fait que son amplitude a la même périodicité du réseau [14]. On peut alors exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de Bloch qui s'énonce : dans tout matériau périodique, toute fonction propre de l'hamiltonien peut s'écrire sous forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane [15] :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

Avec  $u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{R})$ ,  $\vec{k}$  : est vecteur d'onde,  $i$  est l'indice de bande, et  $\vec{R}$  : c'est le vecteur du réseau direct. Pour la fonction  $u_i(\vec{r})$  on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

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

En remplaçant  $u_i(\vec{r})$  par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i, \vec{G} + \vec{K}} e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.21})$$

En théorie, avec une telle décomposition, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues. En pratique les choses ne sont pas aussi simples. Deux considérations font obstacle, d'une part, il existe une infinité de vecteurs  $\vec{k}$  appartenant à la *PZB*; d'autre part les vecteurs  $\vec{G}$  sont aussi en nombre infini.

### II.5.2- Base d'ondes planes

La méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W pour Orthogonalized Planes Waves) fut mise au point par Herring en (1940) [16]. Elle est utilisée avec succès pour la détermination des structures de bandes des semiconducteurs, des isolants et des métaux. Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point  $k$  peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients  $C_{i,(\vec{k}+\vec{G})}$  pour les ondes planes de petite énergie cinétique  $\frac{\hbar^2}{2m} \left| \vec{K} + \vec{G} \right|^2$  sont plus importantes que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [17].

En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cutoff energy" **Ecut**. La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de **Ecut** détermine le degré d'exactitude du calcul.

### II.5.3- Approximation du cœur gèle

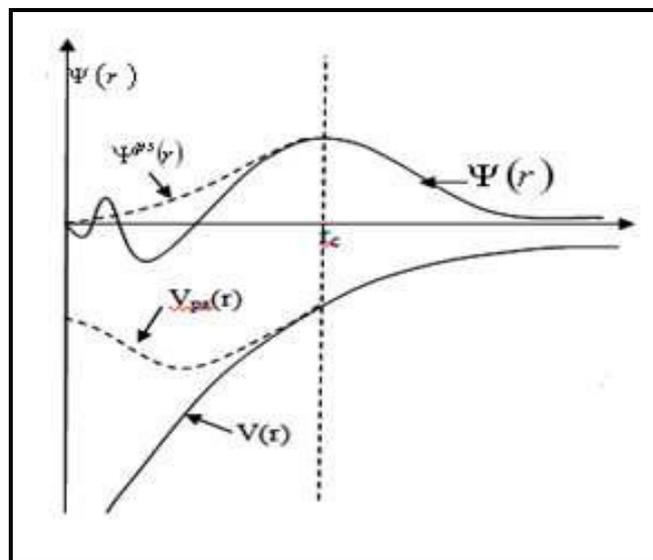
Les électrons du cœur localisés autour des noyaux considérés comme un atome isolé sont inertes. Le regroupement de ces électrons avec les noyaux constitue des ions rigides appelés approximation du cœur gelé [18].

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 physiques, 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.

En pratique, les fonctions d'onde  $\Psi(r)$  représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudofonctions d'ondes  $\Psi^{\text{ps}}(r)$  (voir figure I. 1).

L'égalité  $\Psi(r) = \Psi^{\text{ps}}(r)$  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  $\Psi^{\text{ps}}(r)$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'ondes [17].

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



**Figure II.1:** Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel [17].

Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [19]. 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. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel [17]. Le rayon  $r_c$  est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudofonctions d'ondes et le pseudopotentiel seront lisses [19].

**II.6- Références II:**

- [1] H. Langueur, Propriétés structurales, élastiques et dynamiques des semiconducteurs IV-IV, Thèse de Doctorat, Université Sétif 1 (2014).
- [2] A. Bedjaoui, Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AlX (X=N, P et As), Mémoire de Magister, Université de Sétif 1 (2011).
- [3] Ch. Maouche, calcul numérique des propriétés structurales et électroniques du BBi, Mémoire de Master, Université de Bordj Bou Arréridj (2014).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [5] N. Chouit, Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF<sub>3</sub> et SrLiF<sub>3</sub>) par la méthode FP-LAPW, Thèse de Doctorat, Université de Badji Mokhtar Annaba (2014).
- [6] D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [7] V. Fock, Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems, Z. Phys. 61 (1930) 126. V. Fock, Z. Phys. "Selfconsistent field" mit Austausch für natrium, 62 (1930) 795.
- [8] S. Lamraoui, Etude des propriétés physico-chimiques de semiconducteurs ternaires et calcul à partir de premiers principes, Thèse de Doctorat, Université de Badji Mokhtar Annaba (2014).
- [9] N. Lebga, Calcul Ab-Initio des propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs III-V, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif (2004)
- [10] N. Charef, Etude numérique des propriétés structurales, élastiques et électroniques du composé (B3) BAs, Mémoire de Master, Université Bordj Bou Arréridj (2013).
- [11] M. A. Ghebouli, Etude des propriétés physiques des semi-conducteurs par les méthodes ab-initio, Thèse de doctorat; Université Bordj Bou Arréridj, (2015).
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [13] S. Bouras, Etude des propriétés physiques des composés semiconducteurs A<sub>2</sub>PtH<sub>6</sub> (A=K, Rb, Cs), NaXIrH<sub>6</sub> (X= Ca, Sr, Ba) et Be<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>S<sub>y</sub>Te<sub>z</sub>Se<sub>1-y-z</sub> par ab initio, Thèse de doctorat, Université de Sétif 1 (2015).

- [14] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composantes électroniques*, Dunod, (2004).
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [16] C. Herring, A new method for calculating wave functions in crystals, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169.
- [17] M. C. Payne, M. P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [18] V. Barth, C.D. Gelatt, Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 2222.
- [19] W. E. Pickett, Pseudopotential methods in condensed matter applications, *Computer Physics Report.* 9 (1989) 115.

# Chapitre III : Résultats et discussion

## III.1- Introduction

Dans ce 3<sup>ème</sup> chapitre, on va essayer de présenter et analyser les résultats obtenus de notre calcul des propriétés structurales telles que : le paramètre de maille, le module de rigidité et sa dérivée, la pression de la transition de phase, ainsi que la réduction en volume au point de la transition, et thermodynamiques, telles que : l'entropie, la capacité calorifique à volume constant, la délation thermique, la température de Debye et le paramètre de Grüneisen de l'arséniure de bore (BAs) dans sa phase cubique zincblende (B3) à l'équilibre et sous l'effet de la pression entre 0 et 125 GPa et de la température entre 0 et 2000 K.

## III.2- Méthode de calcul

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

Les pseudopotentiels proposés par Trouiller-Martins (FHI98PP) [3] sont employés dans ce travail. Pour le traitement du terme quantique d'échange et de corrélation, l'approximation du gradient généralisée (GGA) [4] a été utilisée.

La première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul, à savoir le nombre de points  $k$  dans la première zone de Brillouin et l'énergie de coupure *Ecut-off*.

L'énergie de coupure *Ecut-off* joue un rôle très important pour l'obtention de la bonne convergence de l'énergie totale. Il fixe la taille de la base d'onde plane utilisée dans le

calcul, les tests montrent qu'une valeur de 60 Ha est largement suffisante pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale.

Pour choisir le nombre de points  $k$ , il faudra trouver un compromis entre le temps de calcul et un nombre de points  $k$  qui donne une valeur convergée de l'énergie totale. Nous avons utilisé dans notre travail la méthode de génération des points  $k$  proposée par Monkhorst et Pack [5]. Les tests montrent qu'un nombre de 28 points  $k$  (6x6x6) est suffisant pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale.

### III.3- Résultats obtenus

#### III.3.1- Propriétés structurales

##### III.3.1.1- Paramètres structuraux à l'équilibre

Après avoir déterminé l'énergie de cut-off et le nombre de points  $k$  qui donnent une bonne convergence de l'énergie totale, on les utilise ensuite pour calculer cette dernière pour différentes valeurs de la constante de réseau. Pour les deux structures considérées (zincblende et rock-salt), l'optimisation structurale a été effectuée en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres de la maille, et également les positions atomiques.

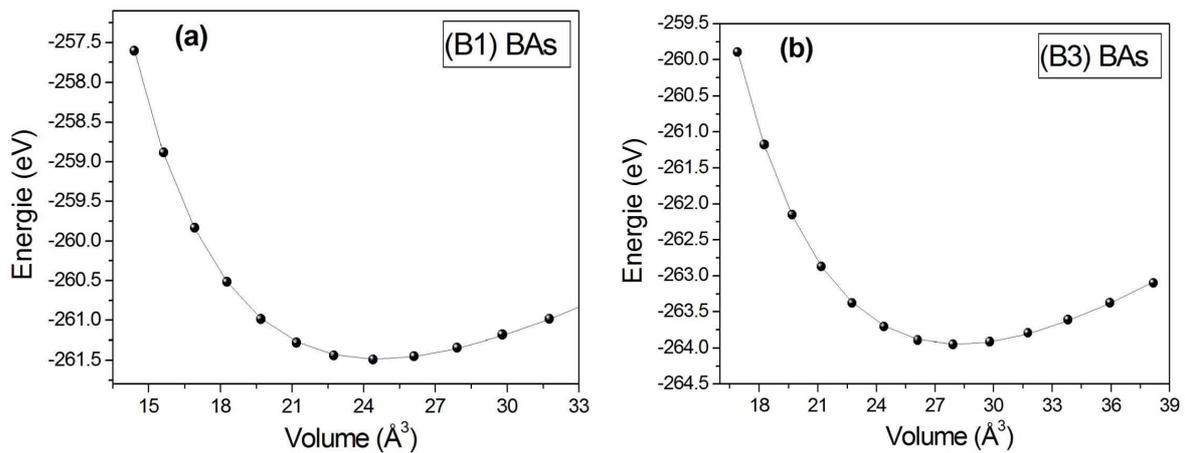
Les valeurs des énergies calculées pour différentes valeurs du paramètre de réseau sont tracées en fonction du volume de la maille (Figures III. 1 (a et b)). De la courbe  $E_{\text{tot}}(V)$ , on peut déduire les propriétés structurales statiques : la constante de réseau d'équilibre à partir du volume qui donne le minimum d'énergie, le module de rigidité et sa dérivée. La procédure consiste à faire un fit sur les valeurs de  $E_{\text{tot}}$  en fonction du volume en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [6]:

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

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{4}{9a} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \quad (\text{III.2})$$

Où,  $B_0$  c'est le module de rigidité donné par la relation (III.2) à  $P = 0$  ;  $V_0$  c'est le volume d'équilibre ;  $E(V_0)$  c'est l'énergie au volume d'équilibre ; et  $B'_0$  c'est la dérivé du module de rigidité par rapport à la pression  $P$  ( $B'_0 = \partial B / \partial P$  à  $P = 0$ ).

La figure III.1 (a), montre les variations de  $E_{\text{tot}}$  en fonction du volume de la maille du matériau BAs dans sa phase rock-salt (B1). La valeur du paramètre de maille d'équilibre  $a_0$  est égale  $4.617 \text{ \AA}$ , une valeur de  $114.56 \text{ GPa}$  pour le module de rigidité, et une valeur de  $3.88$  pour sa dérivée. La figure III.1 (b), montre les variations de  $E_{\text{tot}}$  en fonction du volume de la maille du matériau BAs dans sa phase zincblende. La valeur du paramètre de maille d'équilibre  $a_0$  est égale  $4.834 \text{ \AA}$ , une valeur de  $126.74 \text{ GPa}$  pour le module de rigidité, et une valeur de  $3.58$  pour sa dérivée.



**Figure III. 1:** Evolution de l'énergie totale en fonction du volume de la maille du composé BAs : (a) dans sa phase NaCl, (b) dans sa phase zincblende.

Tous ces résultats obtenus dans ce travail, ainsi que les résultats expérimentaux [7] et théoriques [8-13] de la constante de réseau, du module de rigidité et de sa dérivée sont portés aussi dans le tableau III.1. Notre résultat calculé de  $a_0$  à l'équilibre de la phase ZnS, soit  $4.834 \text{ \AA}$  est très proche du résultat théorique ( $4.814 \text{ \AA}$ ) [10]. Le module de rigidité obtenu dans ce travail qu'est de l'ordre de  $126.74 \text{ GPa}$  est aussi en accord avec les autres valeurs de la littérature en particulier la valeur  $130.91 \text{ GPa}$  de la Réf [12].

La dérivée de module de rigidité ( $3.58$ ) est aussi comparable aux valeurs citées dans le

tableau III.1, surtout celles de la Réf [9] LDA et de la Réf [11], qui sont de l'ordre de 3.65 et 3.49 respectivement.

Nos résultats obtenus de la constante de réseau, du module de rigidité et de sa dérivée du composé BAs dans sa phase NaCl sont aussi en général en accord avec les autres résultats théoriques rapportés dans la littérature.

Phase	Para- mètre	Présent calcul	Autres travaux
	$a_0$	4.834	4.728 <sup>a</sup> , 4.812 <sup>b</sup> , 4.743 <sup>c</sup> , 4.814 <sup>d</sup> , 4.784 <sup>e</sup> , 4.812 <sup>f</sup> , 4.779 <sup>g</sup> , 4.777 <sup>h</sup>
<i>B3</i>	$B_0$	126.74	144 <sup>a</sup> , 133 <sup>b</sup> , 152 <sup>c</sup> , 131 <sup>d</sup> , 137 <sup>e</sup> , 130.91 <sup>f</sup> , 138.29 <sup>g</sup> , 148 ± 6 <sup>h</sup>
	$B'_0$	3.58	4.00 <sup>a</sup> , 3.75 <sup>b</sup> , 3.65 <sup>c</sup> , 3.49 <sup>e</sup> , 3.71 <sup>f</sup> , 4.09 <sup>g</sup> , 3.9 ± 0.3 <sup>h</sup>
	$a_0$	4.617	4.611 <sup>b</sup> , 4.534 <sup>c</sup> , 4.619 <sup>e</sup> , 4.622 <sup>f</sup> , 4.581 <sup>g</sup>
<i>B1</i>	$B_0$	114.56	132 <sup>b</sup> , 158 <sup>c</sup> , 135 <sup>e</sup> , 125.18 <sup>f</sup> , 142.88 <sup>g</sup>
	$B'_0$	3.88	3.76 <sup>b</sup> , 3.55 <sup>c</sup> , 3.44 <sup>e</sup> , 2.976 <sup>f</sup> , 3.825 <sup>g</sup>

**Tableau III.1:** Constante de réseau (en Å), module de rigidité (en GPa) et sa dérivée du composé BAs dans ses phases ZnS et NaCl en comparaison avec les résultats expérimentaux [7] et d'autres valeurs théoriques [8-13]. <sup>a</sup> Ref. [8], <sup>b</sup> Ref. [9]GGA, <sup>c</sup> Ref. [9]LDA, <sup>d</sup> Ref. [10], <sup>e</sup> Ref. [11], <sup>f</sup> Ref. [12], <sup>g</sup> Ref. [13], <sup>h</sup> Ref. [7] Exp.

### III.3.1.2- Pression de la transition de phase

Les différents domaines d'application des composants électroniques exigent la compréhension de leur stabilité de structure aux conditions normales et sous des perturbations extérieures (une température ou une pression). Quand une pression hydrostatique est appliquée à un solide, les arrangements des atomes peuvent être modifiés, et par conséquent on observe un passage d'une phase cristalline à une autre [14, 15].

Habituellement, la pression de la transition de phase  $P_t$  est déterminée, en calculant l'énergie libre de Gibbs  $G$ , qu'est donnée comme suit [14, 15]:

$$G = E + PV - TS \quad (\text{III-3})$$

Où,  $E$  : l'énergie interne,  $P$  : la pression,  $V$  : le volume,  $T$  : la température, et  $S$  : l'entropie.

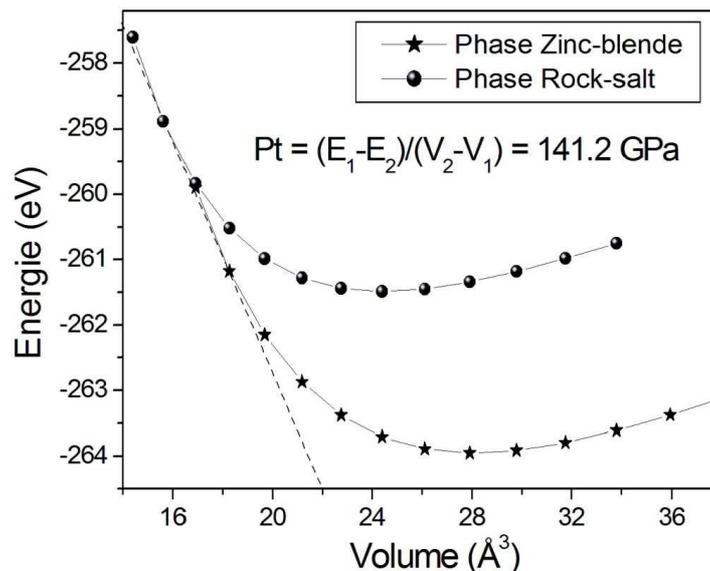
L'énergie de Gibbs est prise égale à l'enthalpie  $H = E + PV$  puisque les calculs ont été effectués à  $T = 0$ . Via les courbes de l'enthalpie  $H$  en fonction de la pression, on peut déterminer la pression de transition de phase  $P_t$  s'il y a lieu [14, 15].

La pression de la transition de phase  $P_t$  peut être aussi déterminée via la méthode de la tangente [16, 17].

$$P_t = -\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{E_1 - E_2}{V_2 - V_1} \quad (\text{III-4})$$

Où,  $E$  c'est l'énergie, et  $V$  c'est le volume.

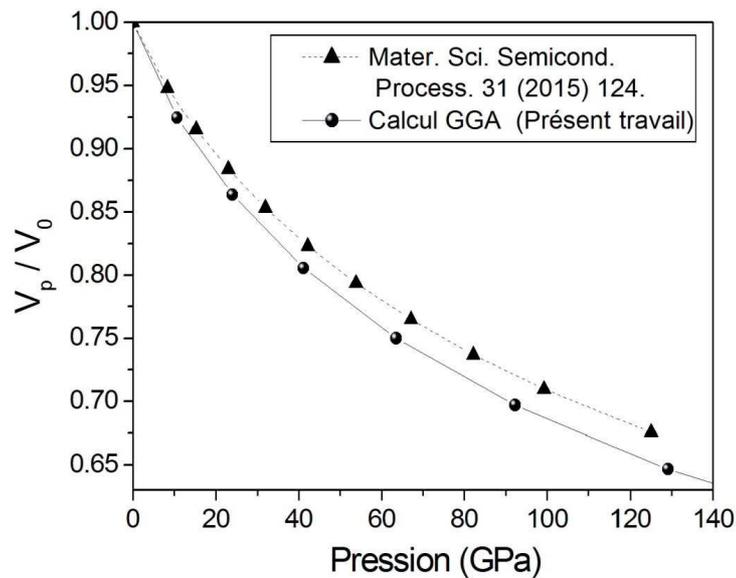
Les évolutions des énergies des deux phases (B1 et B3) du BAs en fonction du volume sont présentées sur la figure III.2. A partir de cette figure, on trouve une pression de la pression de transition de phase (zincblende  $\rightarrow$  rock-salt)  $P_t = 141.2$  GPa. Cette valeur est relativement supérieure de la valeur  $P_t = 125$  GPa rapporté par Greene *et al.* [7], mais elle est relativement proche de la valeur théorique  $P_t = 134$  GPa rapporté par Cui *et al.* [18].



**Figure III. 2:** Evolution des énergies totale en fonction du volume de la maille du composé BAs dans ses phases NaCl et phase zincblende.

### III.3.1.3- Dépendance du volume relatif et la pression hydrostatique

Dans le but d'étudier la dépendance du volume relatif de la maille et la pression hydrostatique du composé BAs dans sa phase ZnS, les volumes relatifs de la maille sont calculés pour une série de la pression hydrostatique. La dépendance du volume relatif de la maille et de la pression hydrostatique du composé BAs dans sa phase ZnS, est donc représentée sur la figure III.3. A partir de cette figure, on constate que le volume diminue avec l'augmentation de la pression hydrostatique. Notre résultat est aussi comparé par les résultats de la littérature de la Réf. [17] (Mater. Sci. Semicond. Process. 31, 124 (2015)). D'après cette figure on constate la compressibilité obtenue dans ce travail par la GGA est plus grande que celle rapporté dans la Réf. [17] obtenue par la LDA.

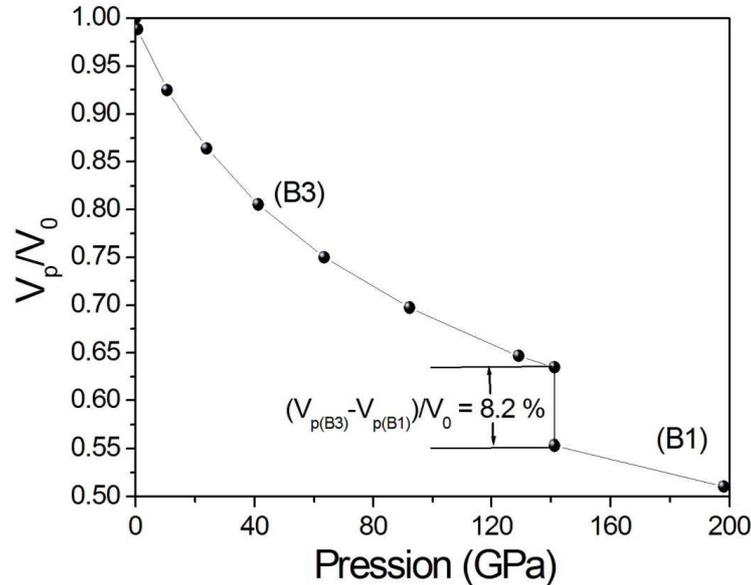


**Figure III. 3:** Dépendance du volume relatif de la maille et de la pression hydrostatique du composé BAs dans sa phase ZnS, en comparaison avec des données de la littérature.

### III.3.1.4- Réduction en volume au point de la transition

Les variations des volumes relatifs du composé BAs dans les phases zincblende (B3) et rock-salt (B1) en fonction de la pression appliquée sont présentées sur la figure III.4. D'après cette figure, on peut déterminer la valeur de la réduction en volume au point de la transition de phase ( $P_t = 141.2$  GPa). La valeur obtenue dans ce travail est estimée à environ 8.2 %. Malgré elle est relativement inférieure du résultat théorique 15 % [19], elle est en bon

accord avec les valeurs théoriques 9.93 % et 7.92% rapportées respectivement par Daoud *et al.* [17] et Sarwan *et al.* [20]. La déviation entre notre valeur (8.2 %) et la valeur théorique (7.92 %) rapportée par Sarwan *et al.* [20] est égale à environ 3.54 %.



**Figure III. 4:** Réduction en volume au point de la transition de phase du composé BAs.

### III. 3. 2- Propriétés thermodynamiques

L'étude des propriétés thermodynamiques des solides permet d'une part de progresser rapidement sur la compréhension et la prédiction des comportements de matériaux existants ou nouveaux (stabilités chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases et microstructures,...), et d'autre part de fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés d'élaboration de ces mêmes matériaux et l'analyse de leur futur comportement dans leur environnement [15].

Habituellement, les propriétés thermodynamiques des semiconducteurs sont très utiles dans plusieurs domaines d'applications technologiques et industrielles. En outre, les propriétés thermodynamiques des matériaux cristallins sont très importantes dans de nombreuses applications impliquant des hautes pressions et des hautes températures. Bien que les calculs ab-initio aient successivement prédit les propriétés optiques et électroniques de divers matériaux, ces calculs sont très souvent limités aux températures 0 K [15]. Ainsi, les

propriétés thermiques des matériaux étudiés dans ce travail ont été réalisées par l'utilisation du modèle quasiharmonique de Debye implémenté dans le code GIBBS [21, 22].

Dans le modèle quasiharmonique de Debye, l'énergie libre de Gibbs  $G(V, P, T)$  est donnée sous la forme suivante [15, 21]:

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + F_{vib}(\theta(V); T) \quad (\text{III-5})$$

Où,  $V$  : le volume,  $P$  : la pression,  $T$  : la température,  $E(V)$  : l'énergie totale, qu'est obtenue directement à partir du calcul ab-initio,  $PV$  : une quantité qu'est correspond à la condition de pression hydrostatique constante,  $F_{vib}$  : les contributions des vibrations de réseau à l'énergie libre (l'énergie libre de Helmholtz), et  $\theta(V)$  est la température de Debye.

Dans le modèle quasiharmonique de Debye, le terme des contributions des vibrations de réseau à l'énergie libre (Energie libre de Helmholtz)  $F_{vib}$  peut être donné par cette expression [15, 21]:

$$F_{vib}(\theta; T) = nkT \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (\text{III-6})$$

Où,  $D(\theta/T)$  : représente l'intégrale de Debye, et  $n$  : est le nombre d'atomes par cellule.

La fonction de Gibbs  $G^*(V, P, T)$  en fonction de  $(V, P, T)$  peut être minimisée par rapport au volume  $V$ .

$$\left[ \partial G^*(V; P; T) / \partial V \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{III-7})$$

La capacité calorifique  $C_V$ , l'entropie  $S$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  sont donnés par les expressions suivantes [15] :

$$C_V = 3nk_B T \left[ 4D(\theta/T) - \left( 3(\theta/T) / (e^{-\theta/T} - 1) \right) \right] \quad (\text{III-8})$$

$$S = nk_B \left[ 4D(\theta/T) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{III-9})$$

$$\alpha = \gamma C_V / B_T V \quad (\text{III-10})$$

Où  $\gamma$  est le paramètre de Grüneisen, qui est défini comme suit [15] :

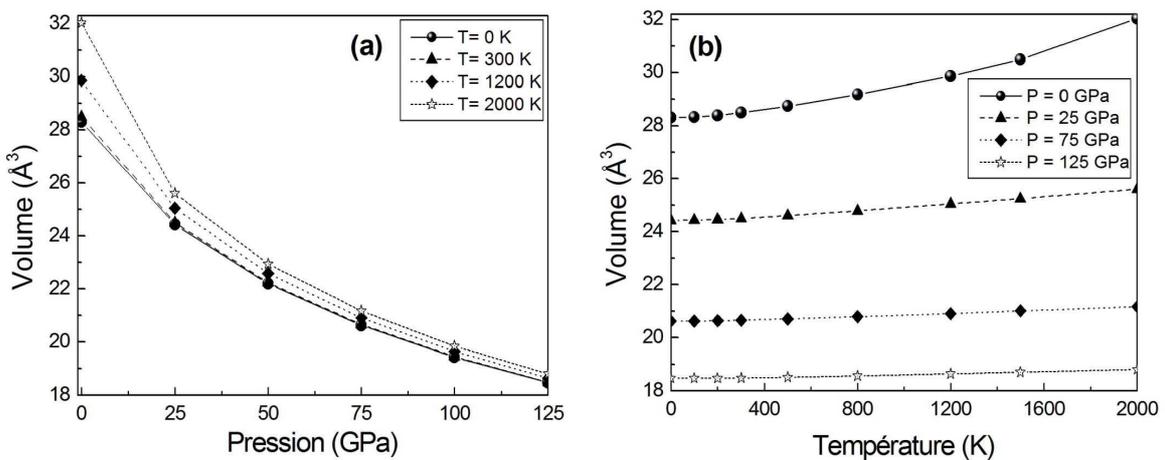
$$\gamma = -\partial \ln \theta(V) / \partial \ln V \quad (\text{III-11})$$

Donc à partir du modèle quasi-harmonique de Debye, on peut calculer les grandeurs thermodynamiques pour toute température et pression à partir des données E-V (Energie-Volume) calculées à  $T = 0$  K obtenues au moyen d'utilisation du code ABINIT [1]. Les propriétés thermodynamiques ont été déterminées dans une gamme de température : 0 - 2000 K et de pression 0 - 125 GPa respectivement.

#### a)- Volume de la maille

Afin d'examiner la dépendance du volume de la maille et de la pression appliquée, nous avons tracé en Figure III.5 les variations du volume en fonction de la pression appliquée à différentes valeurs de la température (dans une gamme de températures : 0 - 2000 K).

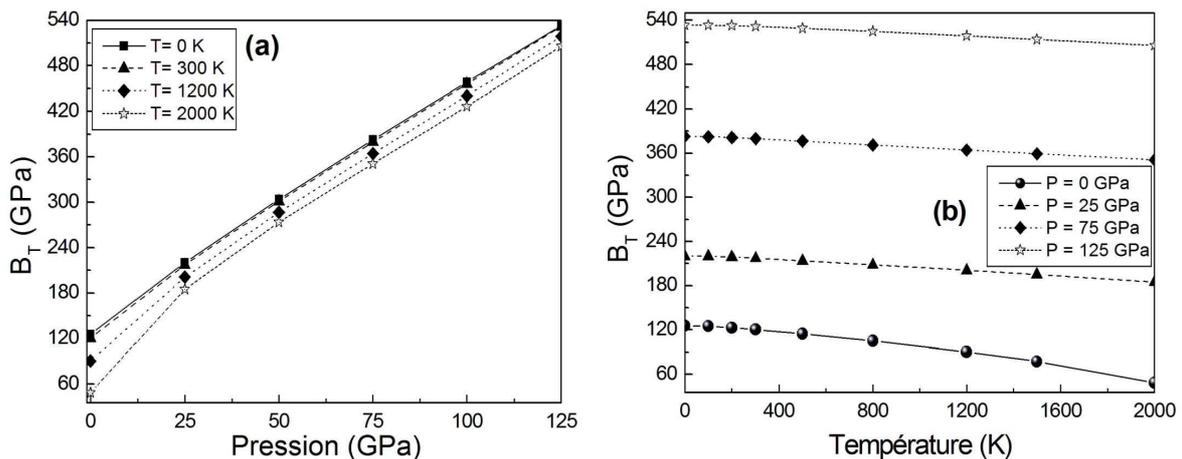
On constate que lorsque la température augmente le volume augmente aussi, par contre lorsque la pression augmente, le volume diminue pour une température donnée. Donc, la température fait augmenter le volume du matériau par contre la pression le diminue, d'où des effets opposés de ces deux grandeurs. Ce comportement est observé aussi dans les cas des halogénures cuivreux  $\text{CuX}$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [15], et du nitrure d'aluminium dans sa phase rock-salt (B1) [23].



**Figure III. 5:** Variation du volume en fonction de la pression et de la température pour le composé BAs dans les gammes 0 - 2000 K et 0 - 125 GPa.

### b)- Module de compressibilité

Le module de compressibilité  $B$  est un paramètre qui définit la résistance au changement de volume d'un solide lorsqu'il est comprimé. La figure III.6 présente l'effet de la température et de la pression hydrostatique sur les variations du module de compressibilité du composé BAS dans la phase B3. A travers cette figure, on peut constater que lorsque la température augmente, le module de compressibilité diminue, par contre lorsque la pression appliquée augmente, le module de compressibilité augmente pour une température donnée. On peut noter aussi que le même comportement est aussi remarqué dans le cas des halogénures cuivreux CuX (X=Cl, Br, I) [15] dans les deux phases B1 et B3, et du nitrure d'aluminium dans sa phase B1 [23].



**Figure III. 6:** Variation du module de compressibilité  $B$  en fonction de la pression et de la température pour le composé BAS dans les gammes 0 - 2000 K et 0 - 125 GPa.

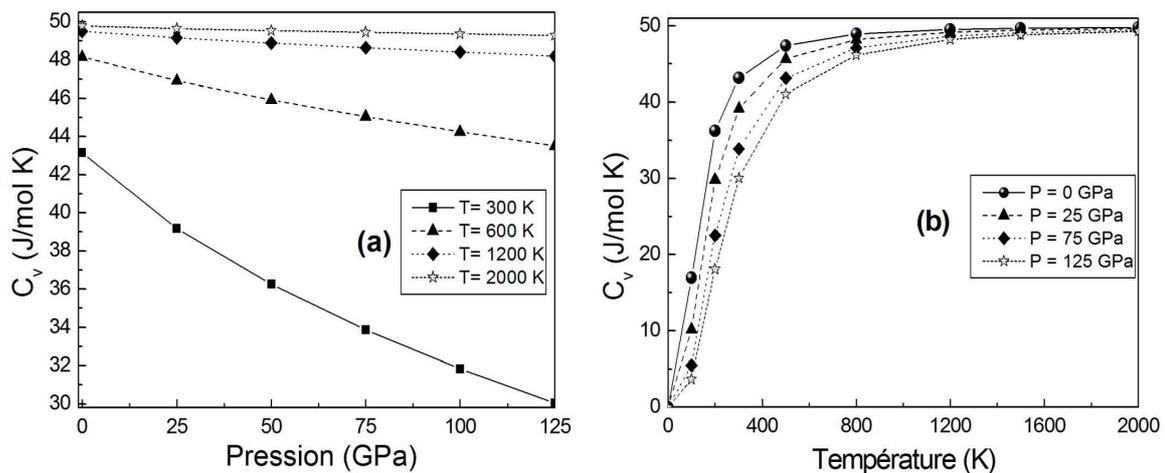
### c)- Capacité calorifique

La connaissance de la capacité calorifique d'un solide, joue un rôle important, elle permet non seulement de décrire ses propriétés vibratoires, mais aussi elle est nécessaire pour de nombreuses applications [15, 24].

A des hautes températures, la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  ne dépend pas beaucoup de la température, elle tend vers la limite de Dulong-Petit ( $C_{v \text{ molaire}} = 24.94$  J/mol. K) [15, 24].

La figure III.7 illustre la dépendance en température à différentes valeurs de pression et en pression à différentes valeurs de la température de la capacité calorifique  $C_v$  pour le composé BAs dans sa phase B3. On constate que lorsque  $T < 800$  K, la capacité calorifique  $C_v$  dépend fortement de la température et de la pression. Alors que pour des températures  $T > 800$  K, la capacité calorifique  $C_v$  tend vers la limite de Dulong-Petit. Pour des températures ( $T > 800$  K), l'effet de la pression sur  $C_v$  est faible, conduit à des très proches valeurs de  $C_v$  pour les différentes valeurs de la pression.

On note aussi qu'un même comportement de la capacité calorifique  $C_v$  est remarqué dans les cas des halogénures cuivreux  $\text{CuX}$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [15] et de l'alliage  $\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{S}$  [24], mais avec des températures limites d'environ 500 K pour les semiconducteurs  $\text{CuCl}$  et  $\text{CuBr}$  et 400 K pour le matériau  $\text{CuI}$  au lieu de 800 K pour le composé BAs.



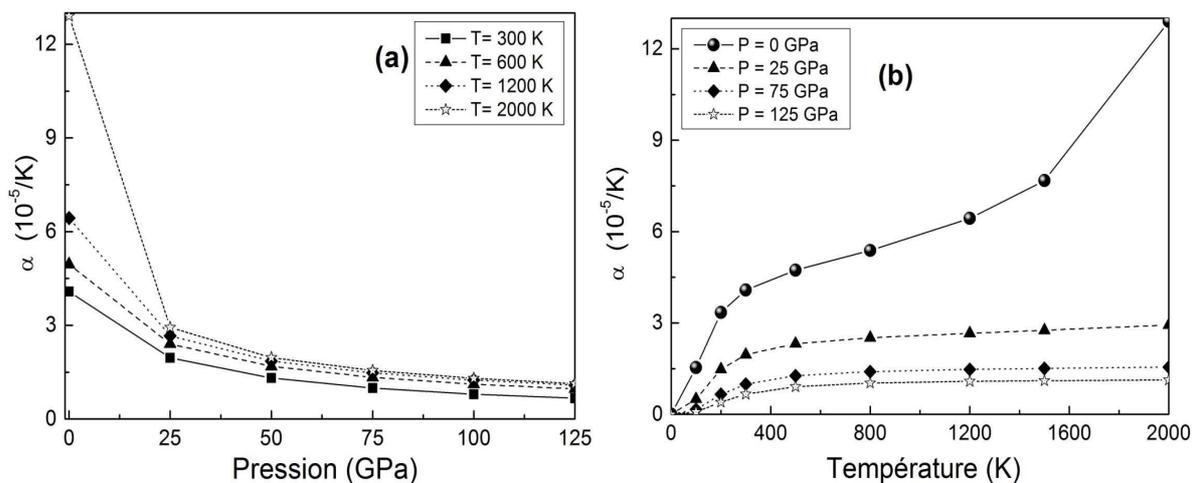
**Figure III. 7:** Variation de la de la capacité calorifique  $C_v$  en fonction de la pression et de la température pour le composé BAs dans les gammes : 0 - 2000 K et 0 - 125 GPa.

#### d)- Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation  $\alpha$  mesure l'augmentation relative de volume d'un système lorsque l'on ne fait varier qu'un seul paramètre (la pression ou la température). Comme  $\alpha$  a un comportement anharmonique, nous n'attendons pas à ce que la variation de ce paramètre soit linéaire [24]. Telles que toutes les autres propriétés physiques des matériaux, la dilatation thermique dépend aussi de la nature de la liaison chimique.

Dans les matériaux III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le Silicium ou d'autres éléments de la colonne IV du tableau périodique. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement covalent des liaisons (semiconducteurs polaires). Cette composante ionique de la liaison est importante, elle se manifeste par la présence de moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde, au même titre qu'il y a interaction entre les cristaux ioniques et la lumière infrarouge [25].

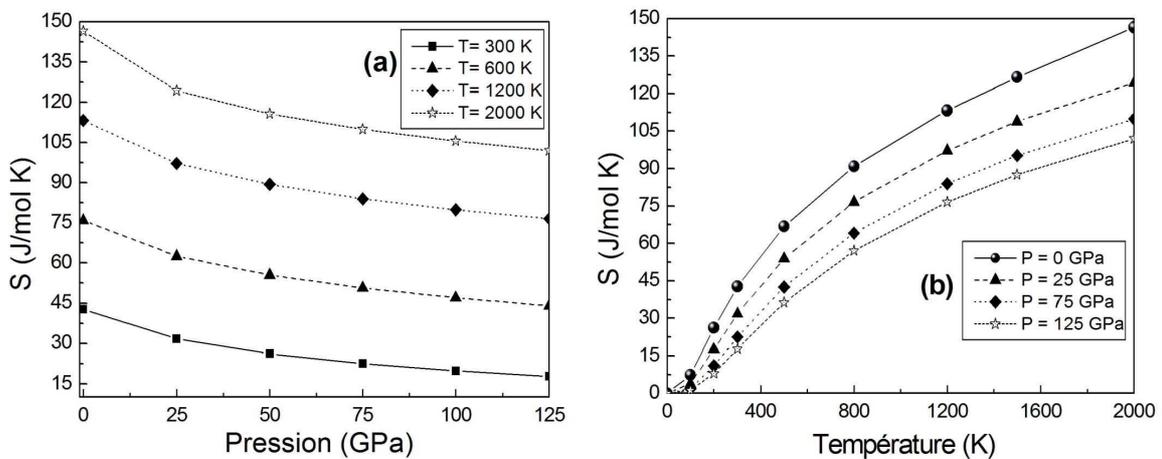
Les variations du coefficient  $\alpha$  du composé BAs en fonction de la température et de la pression sont illustrées sur la figure III.8. A une pression donnée, on constate que  $\alpha$  varie en  $T^3$  pour les basses températures et tend progressivement à croître avec l'augmentation de la température, avec un taux de croissance qui devient faible, ce qui nous amène à dire que la dépendance de  $\alpha$  avec la température est faible pour les hautes températures. A une pression nulle, les variations de  $\alpha$  avec la température sont plus importantes. Telle que la capacité calorifique  $C_v$ , le même comportement est observé aussi pour le nitrure d'aluminium dans sa phase rock-salt [23], et pour l'alliage  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}S$  [24].



**Figure III. 8:** Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la pression et de la température pour le composé BAs dans les gammes : 0 - 2000 K et 0 - 125 GPa.

### e)- Entropie

Du point de vue microscopique, l'entropie  $S$  d'un système est définie comme une mesure du nombre de configurations que le système peut visiter. En augmentant la température les atomes commencent à bouger, de nouvelles configurations deviennent possibles pour les atomes ce qui correspond à une augmentation de l'entropie  $S$  du système [24]. Sur la figure III-9, on présentera la variation de l'entropie  $S$  en fonction de la température  $T$  et de la pression  $P$  du composé BAs dans sa phase B3.



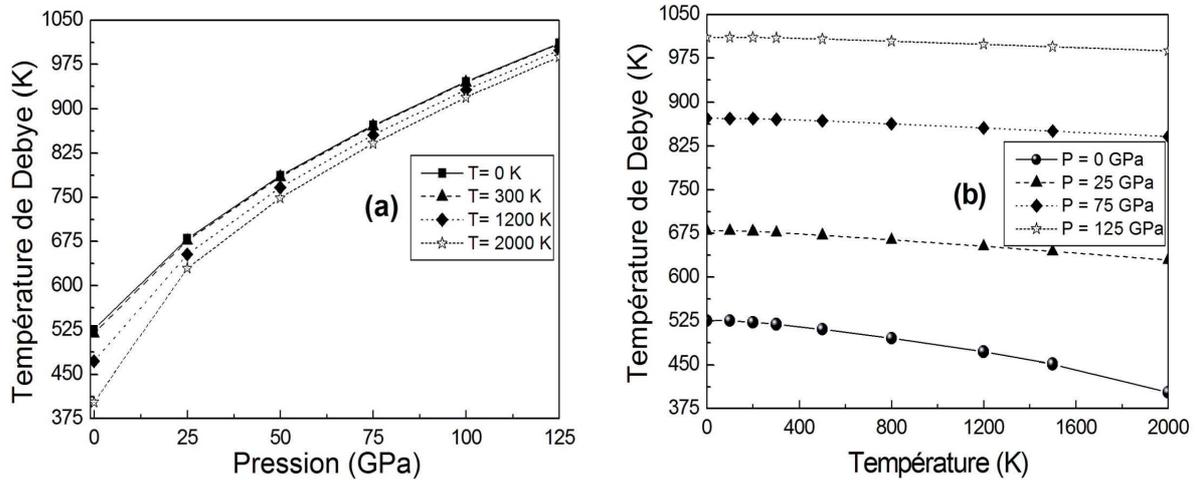
**Figure III. 9:** Variation de l'entropie  $S$  en fonction de la pression et de la température pour le composé BAs dans les gammes : 0 - 2000 K et 0 - 125 GPa.

### f)- Température de Debye

Les différentes propriétés thermiques calculées sont très sensibles aux vibrations du réseau du solide considéré. Dans le modèle quasiharmonique de Debye, la température de Debye  $\theta_D$  est un paramètre très important.

L'étude de l'effet de la pression et la température sur la température de Debye  $\theta_D$  du composé BAs dans sa phase zincblende ont été prises dans les gammes de pression de 0 à 125 GPa, et de température de 0 à 2000 K. La figure III-10 montre la variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la pression à différentes températures pour ce composé. On peut constater que lorsque la température augmente  $\theta_D$  diminue, par contre

lorsque la pression augmente, la température de Debye augmente pour une température donnée. En confrontant cette courbe à celle de la figure III- 6 relative au module de compressibilité  $B$ , on observe la même tendance.



**Figure III. 10:** Variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la pression et de la température pour le composé BAs dans les gammes : 0 - 2000 K et 0 - 125 GPa.

### g)- Paramètre de Grüneisen

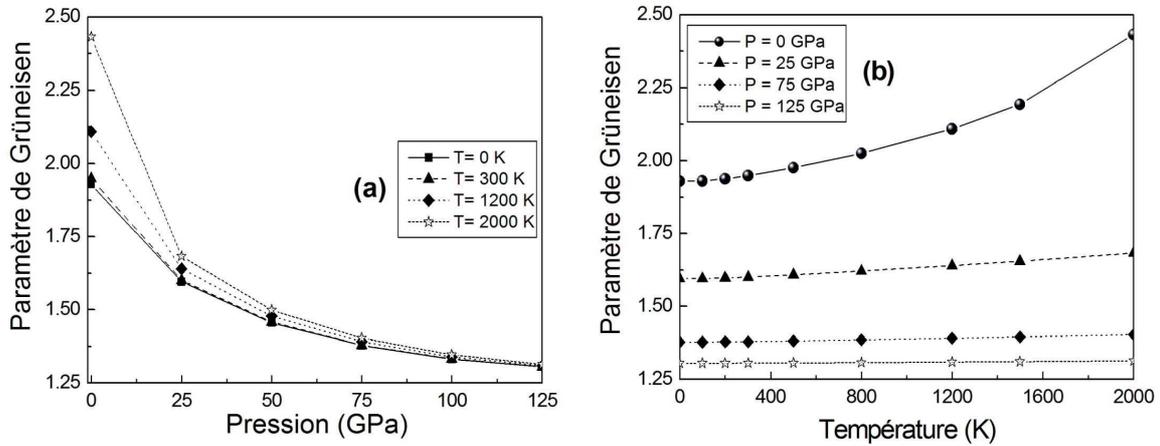
Le paramètre de Grüneisen  $\gamma$  décrit comment les propriétés thermiques d'un matériel changent avec la taille de maille élémentaire. Il est défini en fonction de la dépendance des fréquences des phonons et le volume de maille élémentaire [24].

Dans un modèle de Debye, toutes les fréquences des modes normaux varient linéairement avec la fréquence limite  $\omega_D$  et, par conséquent, le paramètre de Grüneisen  $\gamma$  change de la même manière que celle du volume du matériau considéré [24].

Sur la figure III-11, on présente les variations du paramètre de Grüneisen  $\gamma$  en fonction de la pression (de 0 à 125 GPa) à différentes températures (0, 300, 1200 et 2000 K), et en fonction de la température (de 0 à 2000 K) à différentes pressions (0, 25, 75 et 125 GPa) pour le composé BAs dans la phase zincblende.

D'après la figure III-11, on peut constater que lorsque la température augmente le paramètre  $\gamma$  augmente aussi, par contre lorsque la pression augmente, le paramètre de Grüneisen  $\gamma$

diminue pour une température donnée (le même comportement pour le volume). Ce même comportement est aussi observé pour les halogénures cuivreux (CuCl et CuBr) [15], ainsi que pour la phase rock-salt du nitrure d'aluminium [23].



**Figure III.11:** Variation du paramètre de Grüneisen  $\gamma$  en fonction de la pression et de la température pour le composé BA5 dans les gammes : 0 - 2000 K et 0 - 125 GPa.

À une pression et une température nulle, notre valeur obtenue du paramètre de Grüneisen  $\gamma$  du composé BA5 est égale à 1.93. Cette valeur est en excellent accord avec la valeur théorique 1.921 rapportée par Varshney *et al.* [26]. On peut noter que la valeur du paramètre  $\gamma$  du composé BA5 est inférieure de la valeur 2.43 des composés CuCl et CuBr [15].

### III. 4- Conclusion

L'essentiel des résultats obtenus peuvent être se résumer comme suit :

- La GGA surestime le paramètre de maille  $a_0$ , et sous-estime le module de compressibilité.
- La pression de la transition de phase et la réduction en volume correspondante sont déterminées, elles sont en général en accord avec les autres valeurs expérimentales et théoriques rapportées dans la littérature.
- Tous les propriétés thermodynamiques se changent d'une manière monotone avec la pression ou la température.

### III.5. REFERENCES III

- [1] The ABINIT code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. <http://www.abinit.org>.
- [2]. A. Bedjaoui, Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AIX (X=N, P et As), Mémoire de Magister, Université de Sétif 1 (2011).
- [3] M. Fuchs, M. Scheffler, Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory, *Comput. Phys. Commun.*, 119 (1999) 67.
- [4]. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [5] H. J. Monkhorst, J. D. Pack., Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5189.
- [6] F. Murnaghan, The Compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30 (1944) 244.
- [7] R. G. Greene, H. Luo, A. L. Ruoff, S. S. Trail, F. Jr. Disalvo, Pressure induced metastable amorphization of BAs: Evidence for a kinetically frustrated phase transformation, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2476.
- [8] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Cartier, Trends in band-gap pressure coefficients in boron compounds BP, BAs, and BSb, *J. Phys. Condens. Mat.* 12 (2000) 5655.
- [9] H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhafs, A. Tadjer, First-principles elastic constants and electronic structure of BP, BAs, and BSb, *Phys. Status Solidi B*, 241 (2004) 2881.
- [10] F. El Haj Hassan, First-principles study of  $\text{BN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ,  $\text{BP}_x\text{Sb}_{1-x}$  and  $\text{BAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  alloys, *Phys. Stat. Sol. B* 242 (2005) 3129.
- [11] A. Zaoui, F. ElHajHassan, Full potential linearized augmented plane wave calculations of structural and electronic properties of BN, BP, BAs and BSb, *J. Phys. Condens. Mat.* 13 (2001) 253.
- [12] M. Ustundag, M. Aslan, Battal G. Yalcin, The first-principles study on physical properties and phase stability of Boron-V (BN, BP, BAs, BSb and BBi) compounds, *Comput. Mater. Sci.* 81 (2014) 471.
- [13] L. Bing, L. R. Feng, Y. Yong, Y. X. Dong, Characterisation of the high-pressure structural transition and elastic properties in boron arsenic, *Chin. Phys. B.* 19 (2010) 076201.

- [14] D. Cherrad, Étude Ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des perovskites  $\text{CaXO}_3$  ( $X = \text{Sn}$  et  $\text{Hf}$ ) dans la phase cubique et orthorhombique, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif (2012).
- [15] N. Bioud, Etude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des halogénures à base de cuivre, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif (2018).
- [16] S. Daoud, N. Bioud, N. Lebga, Elastic and piezoelectric properties, sound velocity and Debye temperature of (B3) boron-bismuth compound under pressure, *Pramana J. Phys.* 81 (2013) 885.
- [17] S. Daoud, N. Bioud, N. Bouarissa, Structural phase transition, elastic and thermal properties of boron arsenide: Pressure-induced effects, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 31 (2015) 124.
- [18] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, Y. Wang, First-principles study of zinc-blende to rocksalt phase transition in BP and BAs, *Comput. Mater. Sci.* 44 (2009) 1386.
- [19] G. J. Ackland, High-pressure phases of group IV and III-V semiconductors, in "High-Pressure Surface Science and Engineering" (Y. Gogotsi and V. Domnich, Eds), Chap 2, 3, IOP Publishing Ltd, Bristol and Philadelphia (2004) p. 142.
- [20] M. Sarwan, P. Bhardwaj, S. Singh, Zinc-blende to rock-salt structural phase transition of BP and BAs under high pressure, *Chem. Phys.* 426 (2013) 1.
- [21] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, GIBBS Isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [22] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luana, Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation, *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011) 2232.
- [23] N. Lebga, S. Daoud, X.-W. Sun, N. Bioud, A. Latreche, Mechanical and thermophysical properties of cubic rock-salt AlN under high pressure, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 3430.
- [24] S. Lamraoui, Etude des propriétés physico-chimiques de semiconducteurs ternaires et calcul à partir de premiers principes Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2014).
- [25] C. Ngô, H. Ngô, Les semiconducteurs de l'électron aux dispositifs, Dunod, Paris (2003).
- [26] D. Varshney, G. Joshi, M. Varshney, S. Shriya, Pressure induced mechanical properties of boron based pnictides, *Solid State Sci.* 12 (2010) 864.

# Conclusion générale

Notre travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques de l'arséniure de bore (BAs) dans sa phase zincblende (B3), à l'équilibre et sous l'effet de la pression hydrostatique, en utilisant la méthode du pseudopotentiel-ondes planes (PP-PW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code ABINIT. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans l'approximation du gradient généralisée (GGA). L'essentiel des résultats obtenus sont les suivants :

- Les paramètres structuraux à l'équilibre sont en général en accord avec les valeurs expérimentales et les autres valeurs théoriques. Nous avons constaté que l'approximation du gradient généralisée (GGA) sous-estime légèrement le module de compressibilité et surestime légèrement le paramètre de maille  $a_0$  du composé BAs dans sa phase zincblende.
- La pression de la transition de phase (de la phase zincblende à la phase rocksalt), et la réduction en volume correspondante sont déterminées, elles sont égales 141.2 GPa et 8.2 % respectivement. Ces deux valeurs sont aussi en général en accord avec les autres valeurs expérimentales et théoriques rapportées dans la littérature.
- Toutes les propriétés thermodynamiques sont déterminées en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye. Toutes ces propriétés se changent d'une manière monotonique avec la pression ou la température. La connaissance des propriétés thermodynamiques des matériaux donne des informations importantes, qui peuvent être utilisées pour l'étude des propriétés fondamentales de ces matériaux à des conditions extrêmes (haute températures et haute pressions).
- La plupart des résultats thermodynamiques obtenus pour ce composé sont nouveaux et servent comme des prédictions. En outre, de nombreux progrès restent à faire dans l'étude d'autres propriétés de ce composé, dont les applications pourront confirmer l'avenir de ce matériau.

### Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et thermodynamiques d'arséniure de bore (BAs) dans la phase zincblende. Pour l'étude des propriétés structurales, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la DFT combinée avec la méthode de pseudopotentiel. Les équations de Kohn-Sham ont été résolues d'une manière self consistante en utilisant une base d'ondes planes implantée dans le code ABINIT. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA). Les propriétés thermodynamiques sont obtenues en utilisant le modèle quasiharmonique de Debye implémenté dans le code GIBBS. Nos résultats sont analysés et comparés avec les autres valeurs de la littérature, ils sont en général en accord avec les autres valeurs de la littérature.

### Abstract:

In this work, we study the structural and thermodynamic properties of boron arsenide (BAs) in its zincblende phase. For the study of the structural properties, we have used ab-initio calculations based on the Density Functional Theory (DFT) combined with the pseudopotential method. The resolution of the Kohn-Sham equations is performed self-consistently by using a plane wave basis as implemented in the ABINIT code. For the exchange and correlation potential term, we have used the generalized gradient approximation (GGA) scheme. The thermodynamic properties were obtained from the quasi-harmonic Debye model approximation implemented in GIBBS code. Our obtained results are analyzed and compared with available data of the literature; they are in general in agreement with other data of the literature.

### ملخص:

في هذا العمل قدمنا دراسة عامة حول الخواص البنيوية و الترمودنامكية للمركب BAs في شكله البلوري ZnS. لدراسة الخواص البنيوية قمنا باستعمال حساب من المبدأ الأول الذي استخدمنا فيه نظرية DFT مركبة مع طريقة الكمون الكاذب، معادلات كوهن و شام حلت بطريقة التناسق الذاتي باستعمال الأمواج المستوية المدخلة في الشفرة ABINIT. لقد استعملنا في هذه الدراسة التقريب GGA من اجل تمثيل التفاعل التبادلي و التداخلي. لحساب الخواص الترمودنامكية استخدمنا الشفرة GIBBS، حللنا و قارنا النتائج المحصل عليها، تحصلنا على نتائج متفقة إلى حد كبير مع النتائج الأخرى.