

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj Bou  
Arreridj Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريديج »  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم علوم المادة



# Mémoire de fin d'études

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

Filière : Physique  
Option : Physique des matériaux

THÈME: ETUDE DES PROPRIETES  
ELASTIQUES EN FONCTION DE LA  
PRESSION DE L'ALLIAGE  $BN_xP_{(1-x)}$

Préparé par : Zighem Chaima

Soutenu le : 15/06/2022

Devant le jury :

<b>Président:</b>	Benchiheub Nadjat	MCB,	Université Bordj Bou Arreridj
<b>Rapporteur:</b>	Lebga Noudjoud	MCA,	Université Bordj Bou Arreridj
<b>Examineur:</b>	Moula Baghdadi	MCB,	Université Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2021/2022

## *Remerciement*

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

Il est de notre devoir d'exprimer notre plus profonde gratitude à la directrice de ce petit projet, Mme Lebga Nojoud, pour son précieux leadership, son soutien, ses discussions fructueuses, son empathie et ses conseils au cœur de ce travail.

Mes remerciements vont également à tous les enseignants du département de sciences de la matière.

Je tiens à exprimer ma gratitude à ma famille, mes amis et mes collègues.

# *Dédicace*

*Avec un énorme plaisir je voudrais dédier ce modeste travail*

*À Mon très cher père : Rachid*

*À Ma très chère mère : Meriem*

*À Mes sœurs et à Mes frères*

*À Tous mes amies*

*À Tous mes collègues de spécialité physique des matériaux*

*Et à tous mes enseignants(e)*

*Pour Tous ceux qui me connaît, m'a aidé et m'aime*

# Sommaire

---

Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I: Rappel théorique sur les méthodes de calcul Ab-initio</b>	
I.Approximation de l'Hamiltonien total .....	2
I.1 Problème à N corps.....	2
I.1.1 Introduction.....	2
I.1.2 Equation de Schrödinger.....	2
I.1.3 Hamiltonien total du cristal .....	3
I.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	5
I.2.1 Considérations sur les mouvements des noyaux et des électrons.....	5
I.2.2 Factorisation de la fonction d'onde.....	5
I.2.3 Hamiltonien électronique en unités atomiques.....	7
I.3 Approximation de Hartree (orbitale) .....	8
I.4 Approximation de Hartree-Fock.....	11
I.5 la théorie de la fonctionnelle de densité(DFT).....	12
I.5.1 Introduction.....	12
I.5.2 Théorème de Hohenberg-Kohn.....	13
I.5.2.a Première partie du théorème de Hohenberg-Kohn:.....	13
I.5.2.b Deuxième partie du théorème de Hohenberg-Kohn.....	14
I.6 Approche Kohn-Sham.....	15
I.7 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	17
I.7.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	17
I.7.2 Approximation du gradient généralisé(GGA).....	17
I.8 Méthode de pseudo-potentiels .....	18
I.8.1 Théorème de Bloch .....	18
I.8.2 Une base d'ondes planes.....	19
I.8.3 Approximation du cœur gelé.....	20
I.8.4 Le pseudo-potentiel.....	20
I.9 Théorie des alliages semi-conducteurs.....	22
I.9.1 Introduction.....	22
I.9.2 L'approximation du cristal virtuel (V.C.A) .....	23
I.10 Les propriétés élastiques.....	24
I.10.1 Les Tenseurs.....	24

# Sommaire

---

I.10.1.1 Le tenseur de déformation.....	25
I.10.1.2 Le tenseur des contraintes.....	26
I.10.1.3 Relation contrainte-déformation.....	27

## ***Chapitre II : Résultats et discussions***

II. Résultats et discussions .....	29
II.1 Introduction .....	29
II.2 Méthode de calcul .....	29
II.3 Calcul des paramètres de maille d'équilibre.....	30
II.4 Les constants élastiques .....	31
II.5 Evolution en fonction de la pression des constantes élastiques de l'alliage $BN_{0.1}P_{0.9}$ .....	36
II.6 Critères de stabilité mécanique du cristal.....	37
Conclusion générales.....	40

## ***Référence***

# ***Introduction générale***

La physique des matériaux est une science qui s'intéresse à l'étude des propriétés physiques et la prévision des caractéristiques qui peuvent être utilisées dans certaines applications dans les différents domaines de notre vie quotidienne. La théorie quantique des solides, a pour objet l'étude de leurs propriétés physiques à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique [1].

La science de matériaux comporte un grand nombre de domaines comme les polymères et les semi-conducteurs, elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie moderne [2] [3].

Pour comprendre les différentes propriétés physiques, on utilise les méthodes ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette dernière est couplée à la méthode des pseudo-potentiels et approximativement résolue en utilisant une base des ondes planes [4].

Notre travail est composé de deux chapitres :

- Le premier chapitre présente le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la D-F-T sont exposés, et on va voir que le résultat le plus important de cette théorie est d'aboutir à une expression de l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité de charge électronique à l'état fondamental. Nous présentons, aussi la théorie du pseudo-potential pour le traitement de l'interaction électron de cœur-électron de valence. On rappelle aussi succinctement la théorie de l'élasticité.

- Dans le deuxième chapitre, nous présentons les résultats de nos calculs Ab-initio des propriétés élastiques du semi-conducteurs  $BN_xP_{(1-x)}$ .

Ce travail s'achèvera par une conclusion générale.

# *Chapitre I*

## *Rappel théorique sur les méthodes de calcul Ab-initio*



## I. Approximation de l'Hamiltonien total

### I.1 Problème à N corps

#### I.1.1 Introduction

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation d'équation de Schrödinger (N-corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de cette équation. Mais, les électrons et les noyaux qui constituent le matériau fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

#### I.1.2 Equation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde. En 1926, le physicien autrichien Erwin Schrödinger (1887-1961) a proposé une équation pour déterminer la fonction d'onde d'un système

Le principe de la mécanique quantique repose sur le fait que la fonction d'onde contient toutes les informations sur l'état dynamique du système qu'elle décrit. Cette théorie a été proposée par Schrödinger par analogie avec la théorie ondulatoire de la lumière dans laquelle le carré de l'amplitude d'une onde électromagnétique est interprété comme la densité de présence d'un photon dans une zone d'espace donnée. En effet en mécanique quantique, l'électron n'est pas considéré comme une particule ponctuelle à laquelle on associe une trajectoire, mais est décrit par une fonction d'onde.

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire de ces particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1]:

$$H\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.1})$$

Dans cette formule générale, H est hamiltonien qui inclut tous les termes d'énergie, aussi bien ceux apportés par les noyaux (énergie cinétique et potentielle) que par les électrons  $\psi$  est la

Fonction d'onde du système, qui est fonction des coordonnées des noyaux  $R$  et des électrons  $r$ . Cette Fonction contient toutes les informations relatives au système.  $E$  est l'énergie totale du système.

Les valeurs propres de  $H$  sont des valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde Correspondant sont les fonctions propres associées. Déterminer l'expression de la fonction d'onde, c'est donc avoir accès à toutes les propriétés moléculaires importantes telles la géométrie, les conformations, les spectres de vibration, les moments dipolaires, les spectres électroniques aussi les charges atomiques et la symétrie électronique du système.

### I.1.3 Hamiltonien total du cristal

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction de répulsion ou d'attraction suivent la charge des particules (ions, électron) est écrit comme suit [1]:

$$H = T_Z + T_e + U_Z + U_e + U_{Ze} \quad (\text{I.2})$$

Il comprend toutes les formes d'énergie notamment :

➤ **L'énergie cinétique totale de noyaux :**

$$T_Z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) \quad (\text{I.3})$$

Avec :

$\hbar = h / 2\pi$  ;  $h$  : repensent le constant de Planck.

$M_{\alpha}$  : La masse du noyau  $\alpha$ .

$N_{\alpha}$  : est le nombre d'atomes dans le cristal.

➤ **L'énergie cinétique totale des électrons :**

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{I.4})$$

Avec : m est la masse de l'électron.

$N_e$  : est le nombre d'électrons.

➤ **L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :**

$$U_Z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (\text{I.5})$$

Avec :  $Z_\alpha$  et  $Z_\beta$  sont la charge des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

➤ **L'énergie d'interaction des électrons deux par deux :**

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (\text{I.6})$$

➤ **L'énergie d'interaction noyaux-électron:**

$$U_{Ze} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} \quad (\text{I.7})$$

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

$$(T_Z + T_e + U_Z + U_e + U_{Ze})\psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2; \dots) = E\psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2; \dots) \quad (\text{I.8})$$

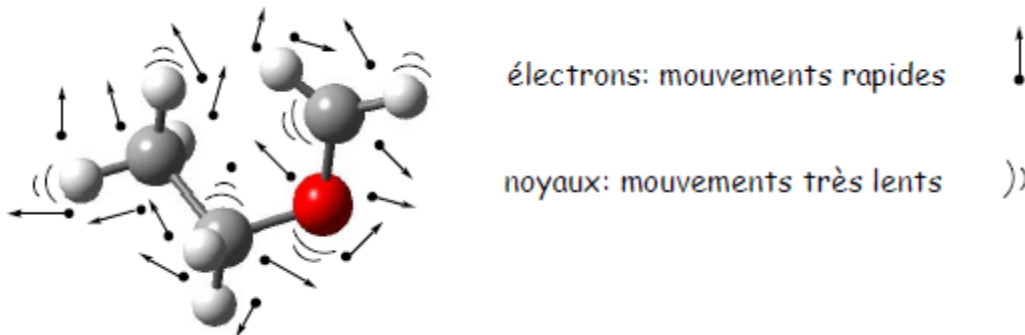
Cette équation contient  $3(Z+1) N_\alpha$  variables. Puisqu'on trouve dans  $1 \text{ cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $5 \cdot 10^{22}$  atomes, en posant  $Z=14$  le nombre de variables sera égal à  $2 \cdot 10^{24} / \text{cm}^3$ . Il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution exacte à cette équation car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximation.

## I.2 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moins de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

### I.2.1 Considérations sur les mouvements des noyaux et des électrons

Le postulat physique sous-jacent à l'approximation de Born-Oppenheimer est que les noyaux sont plus lourds que les électrons, et se déplacent donc beaucoup plus lentement que les électrons. Dans ces conditions, pour une position donnée de l'ensemble des noyaux, les électrons ajustent leurs positions immédiatement aux positions des noyaux avant que ceux-ci ne bougent à nouveau.



**Figure I.1** : mouvement des noyaux et des électrons

### I.2.2 Factorisation de la fonction d'onde

Suivant l'hypothèse de Born-Oppenheimer, on factorise la fonction d'onde totale

$\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M)$  du système constitué de N noyaux et M électrons sous la forme [5] :

$$\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) = \Psi_N(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M; \vec{R}) \quad (\text{I.9})$$

Où la fonction d'onde est le produit d'une fonction d'onde qui ne dépend que des coordonnées des noyaux  $\Psi_N$  et d'une fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons  $\Psi_e$  et paramétriquement des positions des noyaux.  $\vec{R} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N\}$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) = E\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) \quad (\text{I.10})$$

$$\hat{H} \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = \hat{E} \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (\text{I.11})$$

$$[\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN}] \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = \hat{E} \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (\text{I.12})$$

$$\begin{aligned} [\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}] \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) + [\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}] \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = & \{[\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}] \Psi_N(\vec{R})\} \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \\ & + \{[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}] \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})\} \Psi_N(\vec{R}) \end{aligned} \quad (\text{I.13})$$

Dans cette équation, les ‘ $\{ \}$ ’ indiquent sur quelle fonction d'onde agissent les opérateurs. On écrit alors :

$$\begin{aligned} [\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN}] \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) [\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}] \Psi_N(\vec{R}) + \Psi_N(\vec{R}) [\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}] \\ \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = \hat{E} \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \end{aligned} \quad (\text{I.14})$$

On divise l'ensemble par  $\Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})$

$$\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \frac{[\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}] \Psi_N(\vec{R})}{\Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})} + \Psi_N(\vec{R}) \frac{[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}] \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})}{\Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})} \approx \frac{E \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})}{\Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})} = E \quad (\text{I.15})$$

$$\frac{[\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}]\Psi_N(\vec{R})}{\Psi_N(\vec{R})} + \frac{[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}]\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})}{\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})} \approx E \quad (\text{I.16})$$

$$\frac{[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}]\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})}{\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})} \approx E - \frac{[\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}]\Psi_N(\vec{R})}{\Psi_N(\vec{R})} \quad (\text{I.17})$$

La partie droite de cette égalité ne dépend pas explicitement des coordonnées électroniques  $\vec{r}$  mais uniquement des coordonnées des noyaux. Dans ces conditions, on note

$$E - \frac{[\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}]\Psi_N(\vec{R})}{\Psi_N(\vec{R})} = E_e(\vec{R}) \quad (\text{I.18})$$

Soit

$$\frac{[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}]\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})}{\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})} = E_e(\vec{R}) \quad (\text{I.19})$$

### I.2.3 Hamiltonien électronique en unités atomiques

L'opérateur Hamiltonien électronique est :

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij, \neq j=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (\text{I.20})$$

Si l'on pose :  $\hbar = 1, m_e = 1, |e| = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1$

Cet opérateur prend une expression plus simple :

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij, \neq j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (\text{I.21})$$

On parle d'unités atomiques : l'énergie est alors mesurée en Hartrees (1 hartree = 27.21 eV), les longueurs sont mesurées en Bohr (1 Bohr = 0.529177 Å) [1].

L'approximation de Born Oppenheimer ne suffit pas 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 [1].

### I.3 Approximation de Hartree (orbitale)

La fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre  $\Psi$ ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 consiste à découpler les électrons [1].

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer que la fonction d'onde des électrons satisfait à l'équation (I.22).

$$\left[ \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} \right] \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M; \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M; \vec{R}) \quad (\text{I.22})$$

Cette dernière équation ne peut être résolue à moins de la réduire à l'équation concernant une seule particule ; il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des interactions entre les électrons toute en substituant un système d'électrons indépendants à un système d'électrons en interaction.

Supposons que nous pouvons trouver un champ qui crée à l'emplacement de l'électron  $i$  un champ identique à celui par tous les autres électrons et désignons par  $\Omega_i$  l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ .Il est évidente que cette énergie ne dépend que des coordonnées de l'électron  $i$  considéré,  $\Omega_i = \Omega_i(r_i)$ .

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes  $\Omega_i$ .

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i) \quad (\text{I.23})$$

L'énergie potentielle  $\Omega_i(r_i)$  d'un électron  $i$  dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement. On peut déduire que ce champ non seulement détermine le mouvement de l'électron ( $i$ ) ; mais il est à son tour une fonction.

Admettant que la valeur de ce champ soit déjà déterminée, nous pourrions alors mettre Hamiltonien  $H_e$  sous la forme :

$$H_e = \left[ \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} U_{ij} + \sum_{i\alpha} U_{i\alpha} \right] =$$

$$\sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \left( \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} \right) = \sum_{i=1}^{N_e} H_i \quad (\text{I-24})$$

Où  $H_i$  l'hamiltonien correspondant à l'électron  $i$  :

$$H_i = \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (\text{I-25})$$

Puisque l'hamiltonien maintenant ne comprend plus de terme représentant l'énergie d'interaction entre électrons, la fonction d'onde électronique à la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons ; et l'énergie de ce système est par conséquent égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\psi_e(r_1, r_2 \dots) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(r_i) \quad (\text{I-26})$$

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (\text{I-27})$$

Ceci montre que la mise en œuvre du champ self consistant permet de réduire le problème de plusieurs électrons à celui seul électron.



En écrivant l'équation de Schrödinger de la partie électronique de l'hamiltonien sous les deux formes équivalentes, équation (I-27), compte tenu du fait que  $\Omega_i(r_i)$  ne doit être fonction que des coordonnées de l'électron (i) en multipliant par  $\psi_e^*$  et en intégrant par rapport aux coordonnées de tous les électrons, on obtient :

$$\sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_e^* \Omega_i(r_i) \psi_e dr_e = \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_e^* \frac{1}{2} \sum_{j(j \neq i)} U_{ij} \psi_e dr_e \quad (\text{I-28})$$

Avec  $\psi_e = \prod_i \psi_i(r_i)$  et  $dr_e = dr_1 dr_2 \dots$

Nous trouvons :

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \frac{|\psi_j(r_j)|^2 e^2}{|r_i - r_j|} dr_j \quad (\text{I-29})$$

Le sens physique de cette équation est le suivant :

$|\psi_j(r_j)|^2 e^2$  Représente la densité de charge du nuage électronique j en un point de coordonnées  $r_j$ .

Le produit  $|\psi_j(r_j)|^2 e^2 dr_j$  est l'élément de charge électronique qui détermine le potentiel au point  $r_j$ , en intégrant par rapport à toutes coordonnées de l'électron j.

L'équation définissant les fonctions  $\psi_i(r_j)$  devient :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(r_j) + \left[ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \psi_i(r_j) + U_i(r_i, R_1^0, R_2^0 \dots) \psi_i(r_j) = E_i \psi_i(r_j) \quad (\text{I.30})$$

Cette équation, dite de Hartree est une équation integro-différentielle dont la solution ne peut être trouvée que par approximation successives [1].

## I.4 Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le reste des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{I.31})$$

Dans laquelle ont été interverties les positions de a et de b.  $\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N)$  est la fonction d'onde du système à N corps résultant du produit de fonctions mono-électroniques. Ceci est parce que les électrons sont des Fermions (spin 1/2) et obéissent à une distribution de Fermi-Dirac.

L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de presque toutes les méthodes de chimie quantique, *ab-initio* et semi-empiriques, d'où son succès confirme dans ce domaine depuis plusieurs décennies. Tout comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par un produit de fonctions mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un simple produit de fonctions d'ondes monoélectronique comme celui donné dans l'équation suivante :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi(r_1)\Psi(r_2)\dots\Psi_N(r_N)$$

Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme un produit de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de  $\mathbf{r}_i$  modulées des poids  $\pm 1$  sont effectuées de manière au principe d'exclusion de Pauli (I.31)

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un «déterminant de Slater».

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.32})$$

Où  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

La fonction  $\Psi$  donnée par l'équation (I-32) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_N(r) \Psi_i(r) + V_H(r) \Psi_i(r) - \sum_j \left[ \int \frac{d^3r'}{|r-r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \right] \Psi_j(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.33})$$

Les équations de Hartree-Fock (I.33) diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité).

La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules [6].

## I.5. la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

### I.5.1. Introduction

Les méthodes basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) sont des méthodes utilisées dans la pratique de la science des matériaux. La théorie fonctionnelle de la densité a été développée dans les années 1960 par Hohenberg-Kohn [7] et Kohn-Sham [8]. Il s'agit d'une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème du N fermion dans les interactions, qui donne en principe une solution précise à l'état fondamental de l'équation, avec une certaine connaissance de la fonctionnelle de la densité électronique du système [1].

Thomas (1927) et Fermi [4,5] a été les premiers à inclure la densité électronique dans leurs calculs. Après leur travail, la DFT a été relancé en 1964 par Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham, et après leur travail (Kohn-Sham), au milieu des années 1960, DFT a fait un travail qui pouvait réellement gérer des problèmes à plusieurs corps. Ils ont résolu le problème à plusieurs corps en utilisant des équations de Schrödinger à une seule particule appelées équations de Kohn-Sham[6],

en résolvant ces équations pour obtenir l'énergie totale  $E[n(\mathbf{r})]$  et le cas de la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  de la base.

## I.5.2. Théorème de Hohenberg-Kohn

Les deux parties du théorème de Hohenberg et Kohn offrent un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principal [9].

### I.5.2.a Première partie du théorème de Hohenberg-Kohn

Le première partie du théorème de Hohenberg et Kohn consiste à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique est affectée par le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  (par exemple le champ crée par les noyaux ou encore un champ appliqué) et elle est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Puisque  $\rho(\vec{r})$  fixe le nombre d'électrons, la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  détermine également de manière unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques de système [9]. Ainsi pour un système défini par un nombre d'électron  $N_e$ , des positions  $\vec{R}_\alpha$  et des charges nucléaires  $Z_\alpha$ , par ajout de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , nous pouvons construire l'Hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde  $\Psi_{fond}$  et à l'énergie fondamentale propre de ce système :

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow \{N_e, R_\alpha, Z_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \text{ et autres propriétés.}$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d\mathbf{r}$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{N-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.34})$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$$

Les termes indépendants du système externe sont alors regroupés en fonctionnelles dites de Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}$ ). Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique  $T_e[\rho]$  et l'énergie potentielle  $V_{ee}[\rho]$  due à l'interaction entre électrons. L'expression explicite de ces deux fonctionnelles n'est pas connue. Par contre, nous pouvons extraire de l'interaction  $V_{ee}$  la partie classique qui est l'énergie de Hartree  $V_{ee}^{clo} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr dr'$ .

### I.5.2.b Deuxième partie du théorème de Hohenberg-Kohn

Nous venons de déterminer que la densité d'états fondamentaux est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes des systèmes électroniques. Juste, comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité donnée est la densité de l'état fondamental désiré ?

Hohenberg et Kohn répond à cette question à travers la deuxième partie de leurs théorème [10] que nous pouvons énoncer de la façon suivante: l'énergie  $E[\rho_{test}]$ , associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires  $\rho_{test}(\vec{r}) \geq 0$  et  $\int \rho_{test}(\vec{r}) dr = N_e$  et associée à un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental  $E[\rho_{fond}]$ .

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité,  $E[\rho]$  et non d'une fonction d'onde,  $E[\Psi]$ [9].

À partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que:

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad (\text{I.35})$$

### En résumé

Toutes les propriétés du système définies par le potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique dans l'état fondamental. Lorsque la densité électronique correspond à la densité électronique dans l'état fondamental, l'énergie du système atteint la valeur minimale exacte. Cependant, il reste encore des problèmes majeurs à résoudre. Comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  pour un système à  $N_e$  électrons interagissant..?

## I.6. Approche Kohn-Sham

Puisqu'il n'y a qu'une seule solution à la densité de l'état fondamental, seul ce calcul de densité manque. En 1965, Kohn et Sham [13] ont présenté une manière pratique d'estimer ce calcul. L'idée originale est de remplacer le système de particules réel par un système équivalent de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. L'énergie minimale d'un système Kohn-Sham fictif correspond à l'état fondamental d'intérêt pour obtenir la densité associée.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité  $F[\rho(r)] = F_{HK}[\rho_{fond}]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.36})$$

Où :  $T_s[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$  Désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge).

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  Est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique appelée énergie d'échange-corrélation [14].

Les fonctions d'onde mono-électronique  $\varphi_i$  sont alors obtenues par la solution d'une équation de type Schrödinger de la forme:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff}\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{I.37})$$

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

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{I.38})$$

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

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

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

Avec  $Z_K$  représente la charge du  $K^{\text{ème}}$  noyau [10], et  $r$  et  $R_K$  désignant respectivement les vecteurs positions électroniques et nucléaires [13],  $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  : constante de Coulomb.

$\varphi_i$  et  $\epsilon_i$  sont appelés respectivement orbitales et énergies de Kohn et Sham [10]. Et la densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des  $N_e$  fonctions d'ondes des particules libres [13] :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \tag{I.39}$$

Où la somme est sur les  $N_e$  états occupés dans le schéma à une particule [1].

La bonne description de la densité électronique du système de particules devient alors totalement dépendante de la qualité de la fonctionnelle et de sa partie échange corrélation. D'une part cette fonctionnelle va permettre de prendre en compte l'énergie d'échange d'Hartree-Fock et d'autre part elle va prendre en compte l'énergie de corrélation entre les électrons [13].

Sur l'organigramme si dessous en représente la relation qui existe entre les équations (I.37), (I.38) et (I.39) dites équations de KohnSham [15].

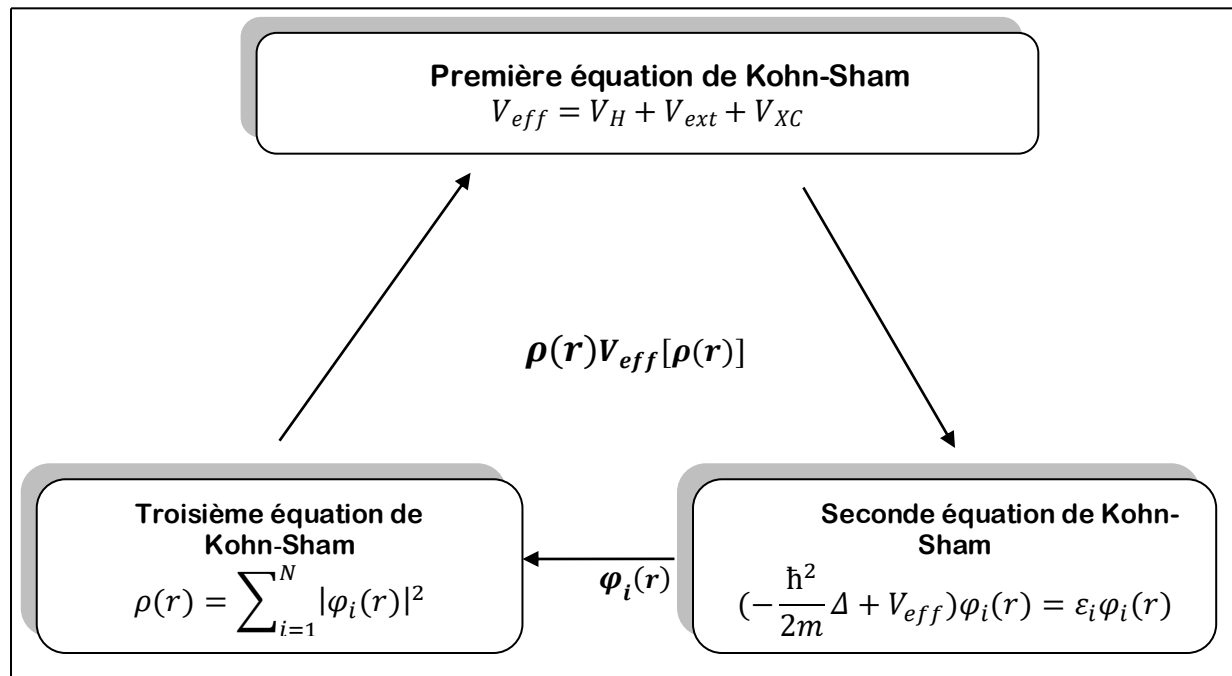


Figure I.2: Interdépendance des équations de Kohn-Sham [13].

## I.7 La fonctionnelle d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et les systèmes réels.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [4].

### I.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange corrélation [9]. Cette approximation suppose que la densité fluctue très lentement. Ainsi, il remplace le potentiel d'échange et de corrélation en tout point de l'espace par le potentiel d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons en interaction. La densité du gaz d'électrons est la même que la densité de points calculée, ce qui a été fait au début des années 80 [15].

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[p(\vec{r})] = \int \mathcal{E}_{xc}^{LDA}[p(\vec{r})]p(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{I.40})$$

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

A partir de  $\mathcal{E}_{xc}^{LDA}(\vec{r})$  le potentiel d'échange-corrélation peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation : [15]

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(p(\vec{r})\mathcal{E}_{xc}[p(\vec{r})])}{\delta p(\vec{r})} \quad (\text{I.41})$$

### I.7.2 Approximation du gradient généralisé(GGA)

Pour se rapprocher de la description du système réel, il faut aller au-delà de LDA. Logiquement, cela pourrait être fait en incluant plus d'informations sur la densité de charge réelle. Par exemple, l'approximation généralisée du gradient (GGA) comprend la prise en compte du gradient de densité électronique  $\nabla p(r)$  pour décrire l'hétérogénéité de la densité de charge réelle. Par



Conséquent, nous incluons une correction non locale, puisque la fonction de corrélation d'échange dépend de la densité de chaque point [16].

Dans l'approximation du gradient généralisée, l'énergie d'échange s'écrit généralement:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{I.42})$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme [14].

## I.8. Méthode de pseudo-potentiels

### I.8.1 Théorème de Bloch

La fonction d'onde a été proposée par Bloch en 1928. La fonction d'onde d'un électron dans un réseau périodique est appelée onde de Bloch, sa particularité réside dans le fait que son amplitude est la même que la périodicité du réseau [15].

Le théorème de Bloch utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'onde électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane  $\exp(i\vec{k}\vec{R})$  et d'une fonction  $f_i(\vec{r})$  de même périodicité que le cristal [11] :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) f_i(\vec{r}) \quad (\text{I.43})$$

Où  $f_i(\vec{r} + \vec{R}) = f_i(\vec{r})$  est fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs  $\vec{G}$  du réseau réciproque du cristal:

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \exp(i\vec{G}\cdot\vec{r}) \quad (\text{I.44})$$

D'où :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G})\cdot\vec{r}] \quad (\text{I.45})$$

Où  $\vec{k}$  est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron  $\varphi_i$  et les valeurs propres correspondantes  $\varepsilon_i$ . Le vecteur  $\vec{k}$  est un vecteur de réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin (BZ), la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie [11].

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c-à-d, au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points  $\vec{k}$  [11].

### I.8.2 Une 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) [17]. Elle est utilisée avec succès pour la détermination des structures de bandes des semi-conducteurs, des isolants et des métaux [1].

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point  $\vec{k}$  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  $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2$  sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [1].

En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cutoffenergy"  $E_{cut}$ . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de  $E_{cut}$  détermine le degré d'exactitude du calcul [1].

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

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

- **Deuxièmement**, le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale.

Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants. Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode de pseudo potentiel [13].

### I.8.3. Approximation du cœur gelé

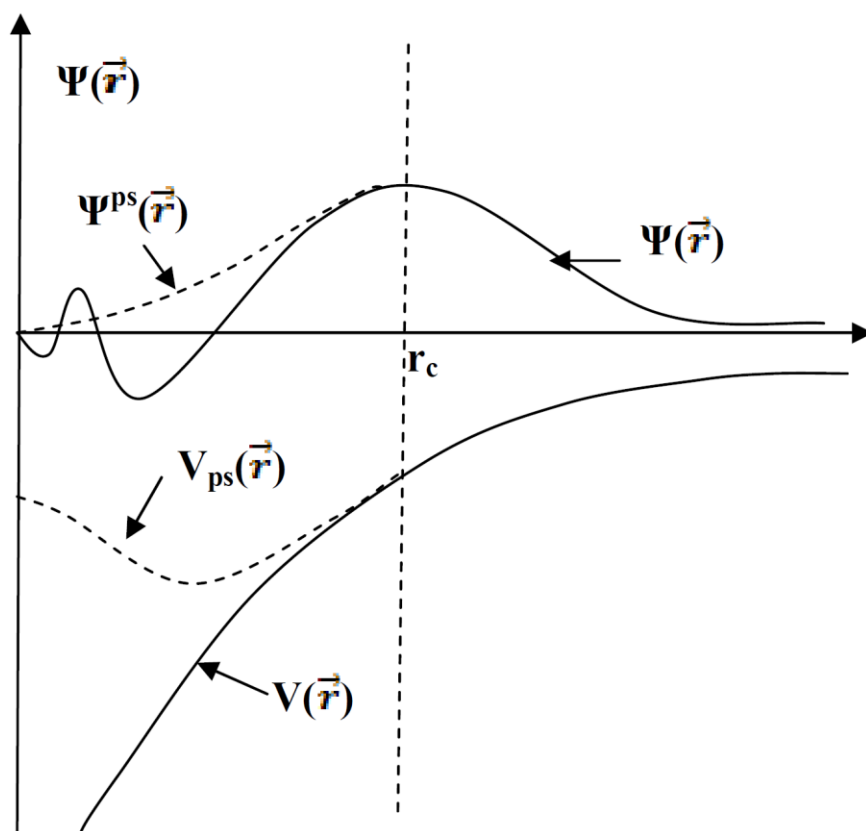
En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques d'un matériau sont déterminées par la nature des liaisons chimiques qui le maintiennent ensemble. Ces liaisons sont principalement formés d'électrons de valence, car le cœur, situé autour du noyau, est presque inerte, car ils sont peu sensibles aux changements de l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. On peut donc considérer que la configuration des électrons du cœur d'un solide est équivalente à celle des atomes isolés : c'est l'approximation du cœur gelé [1].

### I.8.4. Le pseudo-potentiel

Un pseudo potentiel est un outil puissant qui permet de modéliser l'ensemble (noyau + tous les électrons), tel que les électrons de valence dans cette méthode sont composés du potentiel du noyau et des électrons de cœur, donc généralement elle utilise une description quantique pour les interactions électroniques dans le cadre de la DFT. L'efficacité de cette méthode a été démontrée à partir de l'étude de plusieurs types de matériaux ; elle est basée sur des résultats raisonnables et rapides pour la simulation des matériaux [18].

En pratique, les fonctions d'onde  $\psi(\vec{r})$  représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde  $\psi^{ps}(\vec{r})$  (figure I.3).

L'égalité  $\psi^{ps}(\vec{r}) = \psi(\vec{r})$  est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de  $\psi^{ps}(\vec{r})$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [1].



**Figure I.3:** Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel [1].

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues présentent l'avantage d'être représentées par un très petit nombre d'ondes planes dans l'espace de Fourier, ce qui réduira fortement les calculs numériques. Les potentiels subissent un traitement similaire. La forme du pseudo-potentiel est choisie de sorte que la fonction de pseudo-onde et la fonction d'onde de valence aient la même énergie propre. Les interactions entre les électrons de valence et les ions comprennent les interactions de Coulomb entre les électrons de valence et les noyaux protégés par les électrons du noyau, la répulsion de la valence du noyau et les phénomènes liés aux échanges provoqués par le principe de Pauli.

Le rayon  $r_c$  est le rayon délimitant la région du cœur, plus le rayon est grand, plus le pseudo fonction d'onde et le pseudo potentiel sont lisses [1].

## I.9. Théorie des alliages semi-conducteurs

### I.9.1. Introduction

Par alliage, on entend un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux. Il fut un temps où le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, pourtant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, notamment les céramiques et les polymères. Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires [19]. Aussi le développement de la technologie des lasers à semi-conducteurs a rendu nécessaire l'étude d'alliages semi-conducteurs. Plus récemment, le développement des programmes de télécommunications optiques a suscité le besoin de matériaux dont la bande interdite soit adoptée aux caractéristiques (minimum d'absorption et minimum de dispersion) des fibres optiques qui transportent le signal lumineux. Les alliages utilisés dans ces dispositifs sont généralement sous la forme de couches minces déposés par épitaxie sur un substrat.

L'ajustement du paramètre du réseau de l'alliage à celui du substrat impose des restrictions aux compositions qui peuvent être choisies. En outre, il faut que l'alliage ternaire soit thermodynamiquement stable. Enfin, il faut pouvoir le préparer avec des caractéristiques qualités cristalline, homogénéité de composition, absence de défauts ou d'impuretés, dopage éventuel, aussi bonnes que celles des composés parents [11]. Ces études à motivation technologique ont permis aux chimistes, aux physiciens des matériaux et aux technologistes a contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux [19] tel que les alliages III-V.

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III (ème) colonne et d'un élément de la V (ème) colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le tableau II-1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut représentent le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés [20].

On peut obtenir un semi-conducteur si la somme des électrons des deux espèces est égale à 8 électrons.

13	IIIA	14	IVA	15	VA
5 <b>B</b> BORE	10.811	6 <b>C</b> CARBONE	12.011	7 <b>N</b> AZOTE	14.007
13 <b>Al</b> ALUMINIUM	26.982	14 <b>Si</b> SILICIUM	28.086	15 <b>P</b> PHOSPHORE	30.974
31 <b>Ga</b> GALLIUM	69.723	32 <b>Ge</b> GERMANIUM	72.64	33 <b>As</b> ARSENIC	74.922
49 <b>In</b> INDIUM	114.82	50 <b>Sn</b> ETAİN	118.71	51 <b>Sb</b> ANTIMOINE	121.76

**Tableau I-1.** Extrait de la classification périodique des éléments [21].

Le tableau I-1 : montre une représentation simplifiée du tableau périodique de Mendeleïev permettant de connaître les composés et alliages possible.

Par exemple :

- Ga : le nombre d'électron de valence est 3 électrons.
- As : le nombre d'électron de valence est 5 électrons.

Donc :

$\text{Ga} + \text{As} = \text{GaAs}$  : est un semi-conducteur car la somme des électrons des deux espèces (Ga et As) est égale à 08 électrons.

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par autres éléments de la même colonne [19].

## I.9.2 L'approximation du cristal virtuel (V.C.A)

Plusieurs approches théoriques ont été élaborées pour l'étude des propriétés physiques des alliages ternaires, tel que l'approche de potentiel cohérent (CPA), l'approche de la matrice t-moyenne (ATA) et l'approche de cristal virtuel VCA (Virtual-Crystal Approximation), c'est la dernière que nous avons utilisée dans nos calculs.

La V.C.A considère que les alliages sont approximativement représentés comme des réseaux périodiques (virtuels) à un seul atome avec un potentiel atomique moyen [15].

Le semi-conducteur est supposé macroscopiquement uniforme, cependant, les fluctuations microscopiques de la composition sont inévitables et elles viennent du fait que la substitution

D'un atome A est plus probable qu'un atome B

La différence entre les potentiels intrinsèques des substituant (A et B) conduit à des déformations locales, de sorte que les paramètres des nouveaux matériaux obtenus dépendront de l'amplitude de ces distorsions [15].

Dans l'approximation cristalline virtuelle on considère par exemple qu'un alliage composé de plusieurs atomes A et B est distribué aléatoirement aux positions du réseau cristallin. Le potentiel représentatif de chaque site dans l'alliage est considéré comme la superposition du potentiel atomique de chaque type A et B proportionnel à sa concentration. En terme mathématique

$$V_{VCA} = xV_A + (1 - x)V_B \quad (\text{I.46})$$

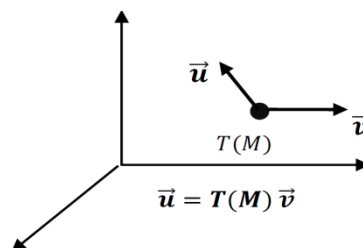
Où  $x$  est la concentration atomique de l'atome de type A et  $V_A, V_B$  est le potentiel atomique de l'atome A, B respectivement. Ainsi on construit un Hamiltonien effectif et les valeurs propres (énergies) et les vecteurs propres de ce Hamiltonien représentent donc l'alliage complètement désordonnés.

## I.10 Les propriétés élastiques

La théorie de l'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées [1].

### I.10.1 Les Tenseurs

Un tenseur est un opérateur liant, dans un même repère, deux grandeurs physiques (par exemple  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$  dans la figure. I.4) en un même point M d'un espace de dimension  $d$ . Ses composantes dans un repère donné ne dépendent que du  $M$  [15].



**Figure I.4:** Tenseur  $T(M)$  liant deux grandeurs physiques  $C$  et  $\vec{v}$  dans un repère donnée [15].

Le Rang d'un tenseur caractérise son nombre d'indices:

- $T^{(0)}$  Tenseur de Rang 0: Scalaire à  $d^0$ , composante  $T(M)$
- $T^{(1)}$  Tenseur de Rang 1 : Vecteur à  $d^1$ , composantes  $T_i(M)$
- $T^{(2)}$  Tenseur de Rang 2: Matrice à  $d^2$ , composantes  $T_{ij}(M)$
- $T^{(n)}$  Tenseur de Rang n : Matrice à  $d^n$ , composantes  $T_{ij\dots n}(M)$

### I.10.1.1 Le tenseur de déformation

Sous l'action d'un chargement, tous les corps subissent un changement de forme, de position et d'orientation entre un état initial avant application de la charge et un état final consécutif à son application. Les déformations caractérisent le changement de forme local en tout point du matériau, indépendamment de sa nature et de ses caractéristiques de résistance [1].

Les éléments du tenseur des déformations sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{I.47})$$

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

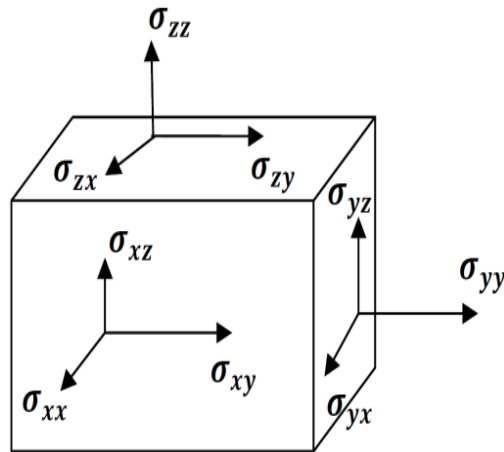
$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{I.48})$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions x, y ou z alors que les déformations notées  $\varepsilon_{xy}$ ,  $\varepsilon_{xz}$ ,  $\varepsilon_{yz}$  représentent les variations d'angles entre les axes Ox, Oy et Oz. Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension [1].



### I.10.1.2 Le tenseur des contraintes

La notion de contrainte résulte de la considération des forces intérieures qui naissent dans un objet lorsqu'on le déforme. Une contrainte est une force divisée par une surface, est donc homogène à une pression et exprimée en pascals. Le tenseur des contraintes noté  $\sigma$ , est une matrice  $3 \times 3$  symétrique. Les neuf composantes  $\sigma_{ij}$  du tenseur de contrainte  $\sigma$  sont représentées sur la figure (I.5) [1].



**Figure I.5 :** Composantes normales et tangentielles d'un tenseur des contraintes.

Dans cette notation, le premier indice (i) indique la normale au plan sur lequel s'applique la force et le deuxième indice (j) indique la direction de la force.

Les composantes  $\sigma_{ii}$  sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement aux différentes faces du cube (Figure I.5). Les éléments  $\sigma_{ij}$  avec  $i \neq j$  sont les contraintes tangentielles puisque elles agissent sur les plans des surfaces. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume.

Le tenseur des contraintes est symétrique et il s'écrit :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{I.49})$$

### I.10.1.3 Relation contrainte-déformation

En théorie de l'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre  $\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$  donnée par la loi de Hooke généralisée [1]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (\text{I.50})$$

$C_{ijkl}$  Est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices  $ijkl$  est de  $3^4=81$  éléments. Dans le cas le plus général et par raison de symétrie de  $\sigma_{ij}$  et de  $\varepsilon_{kl}$  et en appliquant la relation de Maxwell  $C_{ijkl} = C_{klij}$ , les éléments  $C_{ijkl}$  se réduisent à 21 éléments indépendants. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre.

Les constantes  $C_{ijkl}$  sont donc notées par une nouvelle notation (notation de Voigt), à savoir  $C_{\alpha\beta}$ , telles que les indices  $ij$  ou  $kl$  sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices initialement quadruplés par un seul indice  $\alpha$  ou  $\beta$  Ainsi, les abréviations seront comme suit [1] :

Notation tensorielle	Xx	yy	zz	yz	xz	Xy
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des contraintes devient un vecteur  $\sigma_\alpha$  tel que [1] :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \sigma_\alpha = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_1 \\ \sigma_{yy} & \sigma_2 \\ \sigma_{zz} & \sigma_3 \\ \sigma_{yz} & \sigma_4 \\ \sigma_{xz} & \sigma_5 \\ \sigma_{xy} & \sigma_6 \end{bmatrix}, \quad \alpha=1,2,\dots,6 \quad (\text{I.51})$$

Le tenseur des déformations devient un vecteur  $\varepsilon_\beta$  tel que :

$$\begin{bmatrix} \mathcal{E}_{xx} & \mathcal{E}_{xy} & \mathcal{E}_{xz} \\ \mathcal{E}_{xy} & \mathcal{E}_{yy} & \mathcal{E}_{yz} \\ \mathcal{E}_{xz} & \mathcal{E}_{yz} & \mathcal{E}_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \varepsilon_{\beta} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} = e_1 \\ \varepsilon_{yy} = e_2 \\ \varepsilon_{zz} = e_3 \\ 2\varepsilon_{yz} = e_4 \\ 2\varepsilon_{xz} = e_5 \\ 2\varepsilon_{xy} = e_6 \end{bmatrix}, \quad \beta=1,2,\dots,6 \quad (\text{I.52})$$

La loi de Hooke s'exprime alors:

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (\text{I.53})$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{I.54})$$

Les  $C_{\alpha\beta}$  représentent les composantes du tenseur des constantes élastiques qui s'est réduit maintenant à une matrice 6x6, possédant 36 coefficients. Des considérations sur le travail et l'énergie permettent de ramener ce nombre à 21 (cette matrice de 6x6 éléments est symétrique) La symétrie du cristal diminue encore le nombre de paramètres indépendants. Dans les systèmes cubiques, il n'y en a plus que trois éléments indépendants non nuls :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  La matrice s'écrit dans ce cas [1].

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{I.55})$$

# ***Chapitre II***

## ***Résultats et discussions***

## II. Résultats et discussions

### II.1 Introduction

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ses propriétés structurales et électroniques. La simulation joue un rôle important dans la détermination de ces propriétés [15].

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qu'on a obtenus et la discussion sur les propriétés élastiques d'alliage  $BN_xP_{1-x}$ .

### II.2 Méthode de calcul

Les calculs ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) combinée avec la méthode de pseudo-potential implanté dans le code ABINIT. Le code ABINIT (URL <http://www.abinit.org>) est un logiciel de chimie quantique, fondé sur la méthode (DFT), il est développé par Xavier Gonze, Jean-Michel Beuken de l'unité Physico-Chimie, et de Physique des Matériaux de l'Université Catholique de Louvain, en Belgique, mais actuellement d'autres contributeurs sont ajoutés, tels que: l'Université de Liège, le Commissariat à l'Energie Atomique, Mitsubishi Chemical Corp., l'Ecole Polytechnique Palaiseau [15].

Les formes proposées par Troullier-Martins (TM)[20] sont utilisées pour les pseudo-potentiels. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) dont la forme proposée par Teter et Pade (1993) qui reproduit celle de Perdew et Wang, cette dernière a reproduit à son tour la forme de ceperleyAlder, Les intégrations dans le réseau réciproque ont été faites en utilisant la méthode de génération des points k de Monkhorst et Pack [21].

Pour le calcul des propriétés considérées de l'alliage  $BN_xP_{1-x}$  nous avons utilisé une énergie de cut-off de 70 Hartree pour obtenir une bonne convergence, l'énergie totale a été calculée d'une façon autocohérente avec 28 points k dans la zone réduite de Brillouin, ce qui correspond à une mèche de 6x6x6 points k spéciaux de la zone de Brillouin.

### II.3. Calcul des paramètres de maille d'équilibre

Dans cette partie, nous sommes intéressés par la caractérisation structurale qui est le premier pas important pour aboutir à différentes propriétés des matériaux. Quand on applique la méthode d'énergie totale à un solide avec une structure cristalline donnée, le premier travail doit être la détermination des propriétés statique d'équilibre tel que le paramètre de maille. Pour déterminer la structure d'équilibre, on utilise une méthode dans laquelle la géométrie d'équilibre est donnée directement par le code de calcul.

Pour une géométrie donnée, ABINIT est capable de calculer analytiquement les forces sur les atomes et les contraintes sur la cellule. Ces informations doivent permettre de démarrer une optimisation de la position atomique et les paramètres de maille élémentaire: des nouvelles géométries d'essai sont générées, dont les forces et les contraintes correspondantes sont évaluées. Basé sur la répétition de cette étape de base, différents algorithmes sont disponibles pour optimiser la géométrie, dans notre cas c'est la méthode BROYDEN-FLETCHER-GOLDFARB-SHANNO (BFGS) [22].

Après quelques itérations, les exigences sur les forces et les contraintes résiduelles, telles que définies par les utilisateurs, sont remplies, et la géométrie est considérée comme convergée. Donc, on obtient la valeur de paramètre de maille d'équilibre [11].

Les valeurs de  $a$  obtenues sont reportées dans le tableau (II.1) suivant :

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

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

#### II.4. Les constants élastiques

Les matériaux à structure cristalline cubique possèdent trois constants élastiques indépendants :

$C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Pour obtenir ces trois constantes élastiques avec le code abinit nous avons utilisé 9 fichiers (telast\_2.files, abinis.exe, telast\_2.in et anaddb.exe, telast\_3.files, telast\_3.in, 5b.pspnc ,7n pspnc, 15p.pspnc).

**Le fichier telast\_2.in** est écrit comme suit :

```
ndtset 3
# Set 1 : Initial self-consistent run
iscf1 5
kptopt1 1
tolvrs1 1.0d-18
getwfk2 -1
iscf2 -3 #this option is needed for ddk
kptopt2 2 #use time-reversal symmetry only for k points
nqpt2 1 #one wave vector will be specified
```

```
qpt2 0 0 0 #need to specify gamma point
rfelld2 2 #set for ddkwf's only
rfdir2 1 1 1 #full set of directions needed
tolwfr2 1.0d-20 #only wf convergence can be monitored here
# Set 3 : response-function calculations for all needed perturbations
getddk3 -1
getwfk3 -2
iscf3 5
kptopt3 2 #use time-reversal symmetry only for k points
nqpt3 1
qpt3 0 0 0
rfphon3 1 #do atomic displacement perturbation
rfatpol3 1 2 #do for all atoms
rfstrs3 3 #do strain perturbation
rfdir3 1 1 1 #the full set of directions is needed
tolvrs3 1.0d-10 #need reasonable convergence of 1st-order quantities
#Common input data
acell 3*8.4357059065
rprim 0.0 0.5 0.5
0.5 0.0 0.5
0.5 0.5 0.0
#Definition of the atom types and atoms
ntypat 2
znucl 5 7 15
npsp 3
ntypalch 2
mixalch 1.0 0.0 0.0
0.0 0.1 0.9
natom 2
typat 1 2
xred
```



```
0.0 0.0 0.0
1/4 1/4 1/4
#Definition of the planewave basis set
ecut 60
ecutsm 0.5
#Definition of the k-point grid
kptopt 1
ngkpt 4 4 4
nshiftk 4
shiftk 0.5 0.5 0.5
      0.5 0.0 0.0
      0.0 0.5 0.0
      0.0 0.0 0.5
#Definition of the self-consistency procedure
diemac 12.0
iscf 5
nstep 100
# enforce calculation of forces at each SCF step
optforces 1
```

**Le fichier telast\_2.files** est écrit comme suit :

```
telast_2_.in
telast_2_.out
telast_2_i
telast_2_o
telast_2
5b.pspnc
7n.pspnc
15p.pspnc
```

**Le fichier telast\_3.in** est écrit comme suit :

```
!the input file for the anaddb code
elaflag 3 !the flag for the elastic constant
piezoflag 3 !the flag for the piezoelectric constant
instrflag 1 !the flag for the internal strain tensor
!the effective charge part
chneut 1 !enforce Born effective charge neutrality
```

**Le fichier telast\_3.files** est écrit comme suit :

```
telast_3.in
telast_3.out
telast_2o_DS3_DDB
dummy_moldyn
dummy_GKK
GKK
```

-----

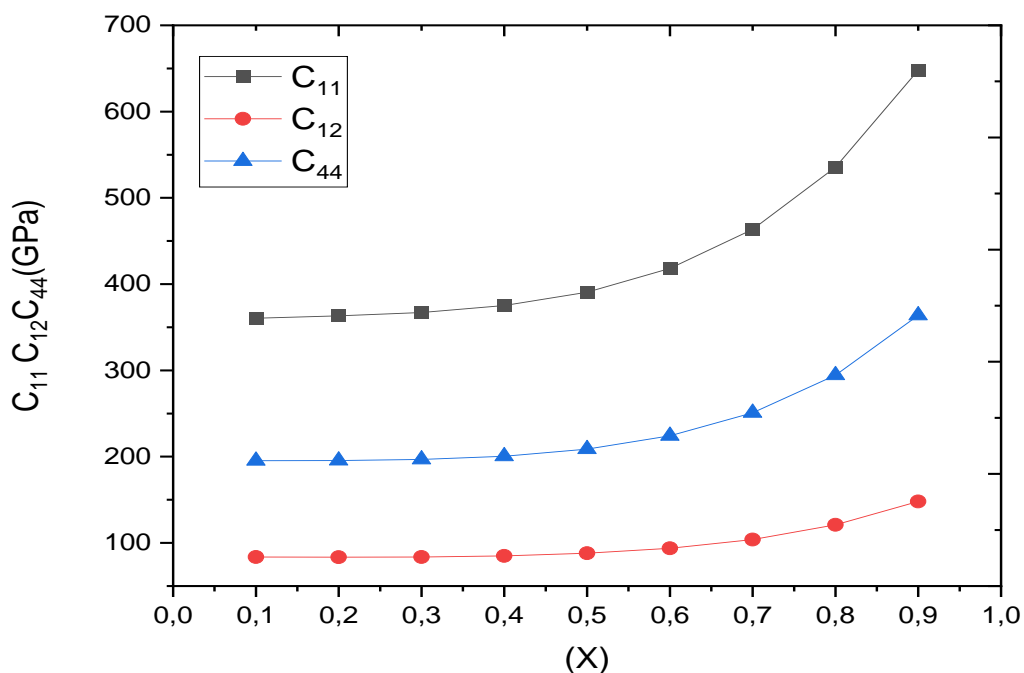
Pour plus d'information sur les différents variables utilisé on peut soit voir le fichier « list of input variables » ou le fichier « abinis help » qui se trouve dans le code ABINIT et aussi sur le site du code

[www.abinit.org](http://www.abinit.org)

Les valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{ij}$  en (Gpa) sont illustrées dans le tableau (II.2), et tracés sur la Figure (II.1)

**Tableau (II.2) :** Valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  en (GPa) pour l'alliage  $\text{BN}_x\text{P}_{(1-x)}$

Alliages	$C_{11}$ (GaP)	$C_{12}$ (GaP)	$C_{44}$ (GaP)
$BN_{0.1}P_{0.9}$	360.51887	83.65168	195.36168
$BN_{0.2}P_{0.8}$	363.25164	83.47659	195.57534
$BN_{0.3}P_{0.7}$	367.11157	83.68952	196.71152
$BN_{0.4}P_{0.6}$	375.12574	84.96442	200.43047
$BN_{0.5}P_{0.5}$	390.62902	87.98835	208.69446
$BN_{0.6}P_{0.4}$	418.18164	93.84413	224.25149
$BN_{0.7}P_{0.3}$	463.41347	103.97478	250.83020
$BN_{0.8}P_{0.2}$	535.51903	120.94679	294.41598
$BN_{0.9}P_{0.1}$	647.87165	147.99250	363.75797



**Figure II.1 :** Évolution des constantes élastiques  $C_{ij}$  de l'alliage  $BN_xP_{(1-x)}$  en fonction de la concentration  $x$  en nitrogène.

Les résultats obtenus dans ce travail des différentes constantes élastiques sont nouveaux et servent comme des prédictions.

## II.5. Evolution en fonction de la pression des constantes élastiques de l'alliage

### ***BN<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>***

Nous avons calculé les trois constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  pour l'alliage  $BN_{0.1}P_{0.9}$  à partir des relations contrainte-déformation en fonction de la pression jusqu'à 20 GPa pour étudier l'instabilité élastique. Les trois constantes suivent une croissance, monotone lorsque la pression croît, avec une variation presque linéaire comme le montre la figure (II.2). Les courbes sont interpolées par les équations suivantes:

$$c_{11} = -0.0179P^2 + 3.6171P + 360.58541 \quad (\text{II.1})$$

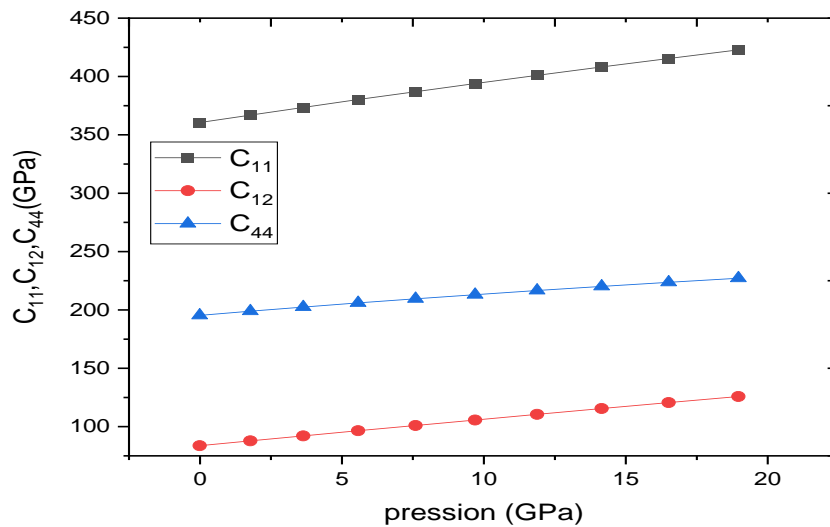
$$c_{11}(P=0) = 360.58541 \text{ GPa}$$

$$c_{12} = -0.00521P^2 + 2.32269P + 83.68654 \quad (\text{II.2})$$

$$c_{12}(P=0) = 83.68654 \text{ GPa}$$

$$c_{44} = -0.01644P^2 + 1.98257P + 195.42834 \quad (\text{II.3})$$

$$c_{44}(P=0) = 195.42834 \text{ GPa}$$



**Figure II.2:** Évolution des constantes élastiques  $C_{ij}$  de l'alliage  $BN_{0.1}P_{0.9}$  en fonction de la pression hydrostatique.

Le manque de résultats expérimentaux et théorique ne nous a pas permis une comparaison de nos résultats. Les résultats obtenus à l'équilibre et pour des pressions non nulles sont nouveaux et servent comme des prédictions et comme des références pour d'autres chercheurs. En outre, de nombreux progrès et recherche restent à faire dans l'étude d'autres propriétés, dont les applications pourront confirmer l'avenir de cet alliage.

## II.6. Critères de stabilité mécanique du cristal

Pour vérifier cette stabilité mécanique nous avons utilisé la méthode qui repose sur la détermination de la dépendance en pression des constantes élastiques, qui donnent des informations sur l'instabilité mécanique, et qui est associée par une transition de phase.

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline au moyen de cette méthode, a été originellement formulée par M. Born et K. Huang, qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances dans la contrainte imposée et en imposant la convexité de l'énergie, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques ( $C$ ) soit positivement définie (*Critères de Born*). Une

Matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. Ainsi, pour un exemple simple comme la maille cubique, on peut écrire les conditions suivantes :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0$$

Par la suite, il s'est avéré que les critères de Born ne sont valables que dans le cas de pression nulle. Les critères de stabilité sont ensuite généralisés pour donner un ensemble de conditions valables à pression non nulle, et qui se ramènent aux conditions de Born à pression nulle. Ces critères généralisés pour le système cubique sont donnés maintenant par les équations suivantes [13] :

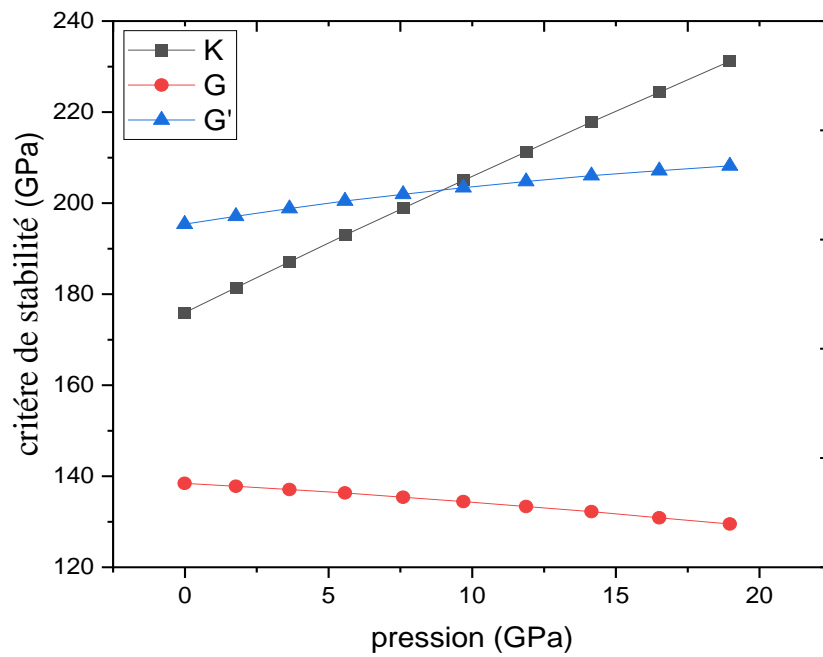
$$K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 \quad (\text{II.4})$$

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (\text{II.5})$$

$$G' = C_{44} - P > 0 \quad (\text{II.6})$$

Les critères de stabilité sont ensuite généralisés pour donner un ensemble de conditions valables à pression non nulle, et qui se ramènent aux conditions de Born à pression nulle [13].

L'application des formules des équations (II.4), (II.5) et (II.6) pour le  $BN_xP_{(1-x)}$  nous permet de tracer sur la figure (II.3) les courbes des trois critères de stabilité généralisés en fonction de la pression hydrostatique. A partir de ces courbes, on constate qu'aucune condition n'est violée lorsqu'on applique une pression d'environ 20 GPa, ce qui signifie qu'aucune transition de phase de l'alliage  $BN_xP_{(1-x)}$  a eu lieu jusqu'à cette pression.



**Figure II.3** : Evolution des critères de stabilité en fonction de la pression d'alliages  $BN_{0.1}P_{0.9}$ .

**D**ans le présent travail, nous avons étudié les propriétés élastiques de l'alliage ternaire  $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$  dans la phase zinc blende. Dans toute l'étude, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT combinée avec la méthode des pseudo-potentiels. Dans le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA.

Pour les constants élastiques on a trouvé la même tendance de variation en fonction de la pression pour les trois constantes élastiques dans les différents alliages. Et on a trouvé que leurs valeurs augmentent avec l'augmentation de la concentration en nitrogen dans l'alliage.

Aussi on a trouvé que la constante  $C_{44}$  est peut affectée par la variation de la pression hydrostatique.

Nous avons déterminé, à partir des critères de stabilité qu'aucune transition de phase n'est détectée dans le domaine de pression hydrostatique considéré pour l'alliage  $\text{BN}_{0.1}\text{P}_{0.9}$ .

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



- [1] Lebga Noudjoud, «Propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages  $Zn_xCd_{1-x}Se$  et  $ZnSe_{1-x}Tex$ , le  $\beta$ -SiC», Doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2011
- [2] A.Zaoui .Thèse de magister. Univ Djilali Liabes, Sidi Bel Abbes 2000
- [3] Kara Mohamed Wahiba. Thèse de doctorat Univ Mohamed Khider de Biskra2011
- [4] Gatt Fayrouz, «Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés III- P », Mémoire, Magister, Université Med Khider Biskra, 2013-2014
- [5] Marie-Pierre Gageot, Interaction dans la matière et méthodes théoriques de chimie quantique, 2008/2009.
- [6] Adel F. Al Alam. Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. tel-00403205
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Physical Review.136:B864B871, 1964.
- [8] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation Phys.Rev. 140:A1133 -A1138, 1965.
- [9] Sassi aouadi Doctorat en sciences «calcul ab initio des propriété structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semi-conducteurs III-Và base de phosphore» Université badjimokhtarannaba2009
- [10] Bedjaoui Abdelhak, Magister, «Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AlX (X=N, P et As) », Université Ferhat Abbas-Sétif, 2011
- [11] Benhamida Mohamed, Doctorat en sciences, « Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure des métaux de transitions », Université Sétif 1-Sétif, 2014
- [12] Chellouai Adel, «Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés à base de Scandium», Mémoire de Magister, Université Med Khider Biskra, 2013-2014
- [13] Daoud Salah, «Etude numérique des propriétés structurales, élastiques et mécaniques des composés binaires III-V à base de bore (BN, BP, BAs et BSb) », Doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2013

- [14] Abderrahim Miloud, doctorat en sciences « Contribution à l'étude du transport quantique dans quelques nanostructures 2D. UNIVERSITE» abou-bekr belkaid – tlemcen 2014
- [15] K. Karch and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B.* **56**, 7404 (1997)
- [16] malika medbouh mémoire master 2 Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi- B.B.A. (15/09/2021)
- [17] merrouche mohamed mémoire master 2 Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi- B.B.A. 12/07/2021
- [18] JUN Cheng « Intégration monolithique de matériaux III-V » ; Ecole centrale de Lyon ,2011.
- [19] Zireg Loubna, Mohamadi Lilia mémoire master 2 FILIERE ELECTRONIQUE Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi- B.B.A. 5/09/2021
- [20] [N.Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993.]
- [21] [H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 5189 (1976).]
- [22] Broyden, C. G., *Journal of the Institute for Mathematics and Applications*, Vol. 6, pp 222-231, 1970. Fletcher, R., *Computer Journal*, Vol. 13, pp 317-322, 1970. Goldfarb, D., *Mathematics of Computation*, Vol. 24, pp 23-26, 1970. Shanno, D. F., *Mathematics of Computation*, Vol. 24, pp 647-656 1970. See also summary in: Shanno, D. F., *J. of Optimization Theory and Applications*, Vol.46, No 1 pp 87-94 1985

## Résumé:

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

**Mots clés :** calcul ab-initio, DFT, pseudo-potentiels, VCA, constantes élastiques,  $BN_xP_{(1-x)}$ .

## Abstract:

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

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

## تلخيص:

في هذه المذكرة درسنا الخصائص المرورية للمزيج الثلاثي  $BN_xP_{(1-x)}$  الذي يتبلور على الشكل B3 في كل الدراسة قمنا باستعمال حساب المبدأ الأول المبني على النظرية DFT مركبة مع طريقة الكمون الكاذب بخصوص معالجة التبادل والارتباط, استعمالنا التقريب LDA معادلات كوهن وشام تم حلها بطريقة التناسق الذاتي وهذا باستعمال الأمواج المستوية المدخلة في الشفرة ABINIT

**الكلمات المفتاحية:** حساب المبدأ الأول, دالة الكثافة الوظيفية, الكمون الكاذب, تقريب البلورة الافتراضية VCA, الثوابت المرورية  $BN_xP_{(1-x)}$

