

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

2020

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT

Thème:

***Etude ab-initio des propriétés fondamentales
des alliages ternaires***

Option: Etude des Surfaces et Interface de la Matière Condensée

Par

Yousra MEGDOUD

DIRECTEUR DE THESE : Sebti GHEMID Prof. Université Badji Mokhtar-Annaba

Devant le jury :

Président : Hocine MERADJI

Prof. Université Badji Mokhtar- Annaba

Examineurs :

Rahima BOULECHFAR

Prof. 20 Aout 1955- Skikda

Souad Belamari

MCA. Université Badji Mokhtar-Annaba

Menouba Slimani

Prof. Université Badji Mokhtar-Annaba

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les composés binaires BBi, BN, BAs, BP et leurs alliages ternaires à savoir $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ en utilisant les méthodes de premiers principes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à travers la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. On a employé l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) dans l'étude des propriétés structurales et optiques. Les résultats trouvés sont en accord avec ceux de l'expérimental et de la théorie. Dans un premiers temps nous avons effectué une étude des propriétés structurales des composés binaires ; on trouve que la phase la plus stable est zinc blende. Pour déterminer les propriétés électroniques, nous avons utilisé en plus des deux approximations citées, l'approximation mBJ pour les calculs de la structure de bandes. Le schéma a montré l'existence d'un gap indirect suivant la direction Γ -X pour le composé binaires et leurs alliages ternaires. Les résultats obtenus concordent bien avec les valeurs expérimentales et avec d'autres calculs théoriques. On a effectué aussi le calcul de la variation du paramètre de maille, module de compressibilité et gap énergétique en fonction de la concentration ainsi que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la réflectivité des alliages ternaires. Les effets thermiques sur certaines propriétés macroscopiques des composés binaires et alliages ont été étudiées en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye dans lequel les effets photoniques sont considérés. Enfin, nous avons également étudié les propriétés thermodynamiques des alliages afin de déterminer la température critique.

Mot clé : ab-initio, Wien2k, DFT, FPLAPW, Mbj, gap énergétique et température critique

Abstract

In this work, we have studied the binary compounds BBi, BN, BAs and BP and their ternary alloys $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ using first principle methods based on the theory of density functional (DFT) through the augmented and linearized plane wave method (FP-LAPW) implemented in the Wien2k code. The generalized gradient approximation (WC-GGA) was used for the term of the exchange and correlation potential (XC) to study the structural and optical properties. The results found are in agreement with those of the experimental and the theoretical. Firstly, we carried out a study of the structural properties of binary compounds, finding that the most stable phase is zinc blende. To determine the electronic properties, we used in addition to the two cited approximations, the mBJ approximation for the band structure calculations. The scheme showed the existence of an indirect gap at the direction $\Gamma -X$ for the binary compound and their ternary alloys. The results obtained agree well with the experimental values and with other theoretical calculations. Also we study the variation of the lattice parameter, compressibility module and energy gap versus concentration as well as dielectric function, refractive index, absorption coefficient and reflectivity of ternary alloys. The thermal effects on certain macroscopic properties of binary compounds and alloys have been studied using the quasi-harmonic model of Debye, in which the phononic effects are considered. Finally, we also studied the thermodynamic properties of the alloys in order to determine the critical temperature.

Key words : ab-initio, Wien2k, DFT, FPLAPW, Mbj, énergétique gap and critical température .

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الفيزيائية لمركبات الثنائية و السبائك الثلاثية و تعتبر الخصائص الفيزيائية في الخصائص البنيوية و الاليكترونية و الضوئية و الحرارية و الترموديناميكية , استعملنا طريقة الأمواج المستوية التي تركز على نظري **WC-GGA** : التي تركز على برنامج **Wien2K** بالنسبة للخصائص البنيوية قمنا باستعمال التقريبات **mBj** و بالنسبة للخصائص الاليكترونية قمنا بأستعمال هذه التقريبية و استعمال كذلك تقريبية التي بدورها تقوم بتحسين قيمة الفجوة الطاقوية و تكون النتائج قريبة لنتائج التجريبية المحصل عليها في المنشورات و لنسبة للخصائص الضوئية قمنا بحساب دالة العازلة كذلك معامل الانكسار و معامل الامتصاص و النتائج المحصل عليها تتوافق مع النتائج التي تم نشرها في المقالات الدولية و قمنا بدراسة الخصائص الحرارية و الترموديناميكية لسبائك الثلاثية و إيجاد درجة الحرارة الحرجة وأخيرا جميع النتائج المحصل عليها تتوافق تماما مع النتائج المحصل عليها من قبل الاعمال الأخرى المنشورة حتى الوقت الحالي

الكلمات المفتاحية

ab-initio, Wien2k, DFT, FPLAPW, Mbj,

و الفجوة الطاقوية و درجة الحرارة الحرجة

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour,

Le respect, la reconnaissance...

Aussi, c'est tout simplement que



Je dédie ma thèse

A MA TRÈS CHÈRE MÈRE :

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes cotés pour me consoler quand il fallait. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et mon profond estime. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.

A MON TRÈS CHER PÈRE :

Autant de phrases et d'expressions aussi éloquents soit-elles ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter. Je te dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester ta fierté et ne jamais te décevoir. que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te protège de tout mal.

A MON TRÈS CHÈRE MARI

Ton encouragement et ton soutien étaient la bouffée d'oxygène qui me ressourçait dans les moments pénibles, de solitude et de souffrance. Merci d'être toujours à mes côtés, par ta présence, par ton amour dévoué et ta tendresse, pour donner du goût et du sens à notre vie de famille.

A MES CHER FRERES

Pour toute l'ambiance dont vous m'avez entourée, pour toute la spontanéité et vos élans chaleureux, Je vous dédie ce travail . Puisse Dieu le tout puissant exhausser tous voss vœux.

A MES BEAUX-PARENTS :

Je ne pourrais jamais exprimer le respect que j'ai pour vous. Vos prières, vos encouragements et votre soutien m'ont toujours été d'un grand secours. Puisse Dieu, le tout puissant vous préserver du mal, vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.

A MES BEAUX-FRERES ET SOEURS:

Zahra, Besma , Amine, Tarek et Sabrina et leurs enfants Rania ,Djihene, Hamza, Yahia, Hadjer, Nourhene et Malek.

A MES AMIES ET A TOUS MA FAMILLE

Remerciement

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire des Rayonnements (**LPR**). Que monsieur le professeur **Hocine Meradji**, directeur du laboratoire (**LPR**) soit ici remercié.

Cette étude a été effectuée sous la direction de monsieur Le professeur **Sebti Ghemid** à qui j'adresse mes sincères remerciements, Professeur au département de physique de la faculté des sciences de l'université d'Annaba, qui m'a soutenu dans cette épreuve. Il m'a surtout encouragé à travers ses orientations, ses conseils et son assistance.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur **Pr. Hocine Meradji**, Professeur à l'université d'Annaba, en s'intéressant à ce travail et en acceptant de présider le jury.

Mes vifs remerciements sont distingués aussi vers Madame **Pr. Rahima Boulechfar**, professeur de l'université 20 Aout 1955- Skikda, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Que Madame **Pr. Menouba Slimani**, professeur de l'Université de Badji Mokhtar-Annaba et Madame **Souad Belamari** Maitre de conférence classe A (**MCA**) trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et l'expression de mes sentiments respectueux et reconnaissante d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à **Pr. Hocine Meradji**, professeur à l'université d'Annaba, qui m'a été de grand aide tout au long de cette thèse et aussi pour m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

J'adresse mes profonds remerciements à tous les chercheurs de notre laboratoire (**LPR**) qui ont su faire régner une ambiance agréable et un bon esprit de coopération amicale, et surtout

à : **Z. Chouahda, S.Touam, L.Tairi, A.Boumaaza, M.Boukhtouta, H. Bendjeddou, R. Mahdjoubi et S. Mechri**

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I.1	Portions choisis du tableau périodique.	6
Tableau I.2	Structure cristalline, paramètre de maille a et c ($T = 300K$) pour le groupe semi-conducteurs B-V, $zb =$ zinc-blende; WZ= Wurtzite et Rs= NaCl.	10
Tableau I.3	Coordonnées complètes des atomes et du groupe spatial de la structure considérée B-V.	11
Chapitre IV		
Tableau IV.1	Positions atomiques de l'alliage $BBi_{1-x}P_x$ dans la structure zinc blende (ZB).	67
Tableau IV.2	Les paramètres de réseau (en Å), le rapport c / a , le paramètre interne en (Å), le module de compressibilité en (GPa), sa dérivée en pression et son énergie d'équilibre E_0 (en Ry) des différentes phases considérées pour le composé BP.	71
Tableau IV.3	Les paramètres de réseau (en Å), le rapport c / a , le paramètre interne en (Å), le module de compressibilité en (GPa), sa dérivée en pression et son énergie d'équilibre E_0 (en Ry) des différentes phases considérées pour le composé BAs.	72
Tableau IV.4	Les paramètres de réseau (en Å), le rapport c / a , le paramètre interne en (Å), le module de compressibilité en (GPa), sa dérivée en pression et son énergie d'équilibre E_0 (en Ry) des différentes phases considérées pour le composé BN.	73
Tableau IV.5	: Les paramètres de réseau (en Å), le rapport c / a , le paramètre interne en (Å), le module de compressibilité en (GPa), sa dérivée en pression et son énergie d'équilibre E_0 (en Ry) des différentes phases considérées pour le composé BBi.	74
Tableau IV.6	Pressions de transition calculées pour les composés binaires étudiés	77
Tableau IV.7	Le paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les alliages ternaires à différentes concentrations	84

	x comparés a d'autre résultats expérimentaux et théoriques.	
Tableau IV.8	Energie de bande interdite E_g (eV) pour les composées binaires BBi, BA _s , BP et BN en utilisant l'approximation WC-GGA, mBj.	88
Tableau IV.9	Gaps énergétiques des alliages ternaires BB _{1-x} P _x , BB _{1-x} As _x et BB _{1-x} N _x .	91
Tableau IV.10	Paramètres de désordre b des alliages BBi _{1-x} P _x , BBi _{1-x} N _x et BBi _{1-x} As _x calculés par la méthode de Zunger et par l'ajustement quadratique	92
Tableau IV.11	La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique n(0) calculés pour les composés BP, BN, BBi et BA _s .	99
Tableau IV.12	La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique n(0) calculés pour les alliages ternaires BBi _{1-x} P _x , BBi _{1-x} As _x et BBi _{1-x} N _x .	106

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1	Maille cristallographique de la structure zinc blende	7
Figure I.2	Maille cristallographique de la structure NaCl.	8
Figure I.3	Maille cristallographique de la structure CsCl.	8
Figure I.4	Maille cristallographique de la structure wurtzite.	9
Figure I.5	Maille cristallographique de la structure NiAs	9
Figure I.6	Structure de bande d'énergie du : a)- gap Indirect et b)- gap Direct.	13
Figure I.7	Première zone de Brillouin de la maille cfc avec les points de haute symétrie.	14
Figure I.8	Structure de bande BN	16
Figure I.9	Structure de bande BP	17
Figure I.10	Structure de bande BAs	18
Figure I.11	Quelque types de poudres c-BN commerciales	21
Chapitre II		
Figure II.1	Schéma de comparaison entre un système réel et l'approche de Khon-Sham	37
Figure II.2	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	42
Figure II.3	Approche d'échantillonnage utilisée pour le traitement des solides.	44

Chapitre III		
Figure III.1	Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon R_{mt} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.	50
Figure III.2	Le code Wien2K.	57
Figure III.3	Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent.	58
Figure III.4	Le cycle auto-cohérent SCF	59
Figure III.5	La structure du programme Wien2k.	60
Chapitre IV		
Figure IV.1	Energie totale en fonction du volume calculée dans les phases zinc blende (B3), NaCl (B1), CsCl (B2), NiAs (B8) et wurtzite (B4) pour le composé BAs.	69
Figure IV.2	Energie totale en fonction du volume calculée dans les phases zinc blende (B3), NaCl (B1), CsCl (B2), NiAs (B8) et wurtzite (B4) pour le composé BN.	69
Figure IV.3	Energie totale en fonction du volume calculée dans les phases zinc blende (B3), NaCl (B1), CsCl (B2), NiAs (B8) et wurtzite (B4) pour le composé BP.	70
Figure IV.4	Energie totale en fonction du volume calculée dans les phases zinc blende (B3), NaCl (B1), CsCl (B2), NiAs (B8) et wurtzite (B4) pour le composé BBi.	70
Figure IV.5	Variation de l'enthalpie en fonction de la pression des composées BP, BAs, BBi et BN dans les phases zinc blende (B3), NaCl (B1), CsCl (B2), NiAs (B8) et wurtzite (B4) .	76
Figure IV.6	la variation de l'énergie totale en fonction du volume du $BBi_{1-x}P_x$ pour les concentrations $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 dans les structures Zinc blende (B3) et wurtzite (B4) calculé par (WC-GGA).	79
Figure IV.7	la variation de l'énergie totale en fonction du volume du $BBi_{1-x}As_x$ pour les concentrations $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 dans les structures Zinc blende (B3) et wurtzite (B4) calculé par (WC-GGA).	80

Figure IV.8	la variation de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ pour les concentrations $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 dans les structures Zinc blende (B3) et wurtzite (B4) calculé par (WC-GGA).	81
Figure IV.9	Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de Végard (ligne pointillée).	82
Figure IV.10	Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (ligne pointillée).	83
Figure IV.11	: Structure de bande (a) BP (zinc blende / WC-GGA), (b) BAs (wurtzite / WC-GGA), (c) BBi (CsCl / WC-GGA), (d) BN (NaCl / mBj) et (e) BP (NiAs / mBj).	87
Figure IV.12	Structures de bandes (a) $\text{BBi}_{0.75}\text{P}_{0.25}$, (b) $\text{BBi}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{P}_{0.75}$ dans la phase zinc blende par approximation WC-GGA.	93
Figure IV.13	Variation du gap énergétique de l'alliage $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ en fonction de la concentration en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ.	94
Figure IV.14	Variation du gap énergétique de l'alliage $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la concentration en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ.	94
Figure IV.15	Variation du gap énergétique de l'alliage $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ en fonction de la concentration en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ.	95
Figure IV.16	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BP, BN, BAs et BBi	100
Figure IV.17	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BP, BN, BAs et BBi.	101
Figure IV.18	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés BP, BN, BAs et BBi.	102
Figure IV.19	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés BP, BN, BAs et BBi.	103
Figure IV.20	La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie	104

	pour les composés BP, BN, BAs et BBi.	
Figure IV.21	Parties réelles calculées de la constante diélectrique complexe pour l'alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$.109	107
Figure IV.22	Parties imaginaire calculées de la constante diélectrique complexe pour l'alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$.	108
Figure IV.23	La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$.	109
Figure IV.24	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les alliages ternaires $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$.	110
Figure IV.25	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les alliages ternaires $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$.	111
Figure IV.26	Variation du volume de BP, BBi, BN et BAs en fonction de la température à plusieurs pressions dans la phase zinc blende.	113
Figure IV.27	Variation du volume de BP, BBi, BN et BAs en fonction de la pression à plusieurs température dans la phase zinc blende.	114
Figure IV.28	Variation du module de compressibilité des BP, BAs, BBi et BN en fonction de la température à plusieurs pressions dans la structure zinc blende.	115
Figure IV.29	Variation du module de compressibilité des BP, BAs, BBi et BN en fonction de la pression à plusieurs températures dans la structure zinc blende	116
Figure IV.30	Variation du coefficient de dilatation thermique des BP, BBi, BN et BAs en fonction de la température à diverses pressions dans la phase zinc blende	117
Figure IV.31	Variation de la température de Debye de BP, BBi, BN et BAs en fonction de la température à diverses pressions dans la structures zinc blende.	118
Figure IV.32	Variation de la température de Debye de BP, BBi, BN et BAs en	119

	fonction de la pression à diverses températures dans la structures zinc blende.	
Figure IV.33	Variation de la capacité thermique à volume constante de BP, BBi, BN et BAs en fonction de la température à différentes pressions dans la phase zinc blende.	120
Figure IV.34	Variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la composition pour les alliages $BBi_{1-x}P_x$, $BBi_{1-x}As_x$ et $BBi_{1-x}N_x$.	123
Figure IV.35	Variation du coefficient de dilatation α en fonction de la pression des alliages $BBi_{1-x}P_x$, $BBi_{1-x}As_x$ et $BBi_{1-x}N_x$ pour plusieurs concentration et à $T=300K$.	121
Figure IV.36	Variation de l'entropie en fonction de la composition pour les alliages $BBi_{1-x}P_x$, $BBi_{1-x}As_x$ et $BBi_{1-x}N_x$.	122
Figure IV.37	Variation de la température de Debye en fonction de la composition pour les alliages $BBi_{1-x}P_x$, $BBi_{1-x}As_x$ et $BBi_{1-x}N_x$.	123
Figure IV.38	Diagramme de phase T-x des alliages $BBi_{1-x}P_x$, $BBi_{1-x}As_x$ et $BBi_{1-x}N_x$ (En pointillés : courbe binodale, trait plein : courbe spinodale)	125

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Généralités sur les semi-conducteurs de type III-V	
I-1 Introduction.....	6
I-2 Propriétés physiques des semi conducteurs III-V.....	6
I-2.1 Propriétés structurales	7
I-2.1.1 différentes structures cristalline	7
I-2.1.1.a Structure Zinc Blende	7
I-2.1.1.b Structure NaCl	7
I-2.1.1.c Structure CsCl.....	8
I-2.1.1.d La structure wurtzite.....	8
I-2.1.1.e Structure NiAs.....	9
I-2.1.2 Paramètre de maille.....	10
I-2.1.3 Groupe d'espace	10
I-2.2 Propriétés électroniques.....	11
I-2.2.1 Théorie des bandes.....	11
I-2.2.2 La notion de Gap	12
I-2.2.2.A Gap direct.....	12
I-2.2.2.B Gap indirect.....	12
I-2.2.3 Caractéristiques de la zone de Brillouin.....	13
I-2.2.3.A Les points de haute symétrie.....	13
I-2.2.3.B Les lignes de haute symétrie.....	14
I-2.2.4 Structure de bande électronique de BN, BP et BAs.....	14

I-2.2.4.A Structure de Bande de BN	14
I-2.2.4.B Structure de Bande de BP.....	16
I.2.2.4.C Structure de Bande de BAs	17
I-2.2.5. Effet des perturbations externes sur les paramètres de bande	18
I-2.2.5.A l'effet de la température	18
I-2.2.5.B L'effet de la pression	19
I.2.3 Propriétés optiques	19
I-2.3.1 Interaction rayonnement - semi conducteur	19
I.2.3.1.A Absorption fondamentale	19
I.2.3.1. B Emission spontanée.....	20
I.2.3.1.C Emission stimulée	20
I-2.3.2 Absorption optique	20
I-3 Choix des matériaux.....	20
I-4 Les applications des semi conducteurs III-V.....	21
I-5 Les avantages des semi conducteurs III-V.....	22
I-6 Conclusion	22
Références Chapitre I.....	23

Chapitre II : Cadre théorique de la DFT

II-1 Introduction	28
II-2 Equation de Schrödinger (1926).....	28
II-3 Approximation adiabatique (Approximation de Born-Oppenheimer 1927).....	29
.II-4 Approximation des électrons indépendants.....	30
II-4.1 Approximation à un électron.....	30

II-4.2	Approximation de Hartree (1928).....	30
II-4.3	Approximation de Hartree-Fock (1930)	31
II-4.4	Approximation de Thomas et Fermi.....	32
II-5	Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	33
II-5.1	L'idée de La DFT.....	33
II-5.2	Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964).....	33
II-5.2. a)	Premier théorème	33
II-5.2. b)	Deuxième théorème	34
II-6	Approche de Kohn-Sham (1965).....	34
II-7	Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	37
II-7.1	Approximation de la Densité locale (LDA).....	37
II-7.2	Approximation de gradient généralisée (GGA).....	38
II-7.2. 1	Approximation WC-GGA.....	38
II-7.2.2	Potentiel de Becke et Johnson modifié Mbj.....	39
II-8	Résolution des équations de Kohn-Sham.....	41
II-8.1	Choix d'une base.....	41
II-8.2	Cycle auto-cohérent.....	41
II-9	Implémentations pratiques de la DFT.....	43
II-9.1	Théorème de Bloch.....	43
II-9.2	Échantillonnage des points k.....	44
II-9.3	Supercellule.....	45
II-10	Conclusion	45
	Références Chapitre II.....	46

Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

III.1 Introduction.....	49
III.2 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).....	49
III. 2.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) Slater 1964.....	50
III.2.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) (Andersen-1975)..	52
III.2.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E1).....	52
III.2.4 Méthode (APW + l_0) (Sjöstedt 2000).....	53
III.2.5 Concept de la méthode FP-LAPW.....	54
III.2.6 Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	55
III.2.6.1 Fenêtres d'énergie multiple.....	55
III.2.6.2 Le développement en orbitales locales.....	55
III.2.7 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	56
III.3 Le code WIEN2k.....	57
III.3.1 Historique	57
III.3.2 Les principaux programmes dans le code WIEN2K.....	57
III-4 Conclusion	61
Références Chapitre III.....	62

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction	65
IV.2 Détails de calcul.....	65
IV-3 Propriétés structurale	66
IV-3.1 Propriétés structurales des composés binaires.....	68
IV-3.1.1 Stabilité des phases	68
IV.3.1.2 Transition de phases.....	75

IV-3.2 Propriétés structurales des alliages ternaires.....	77
IV-4 Propriétés électronique	84
IV-4.1 Propriétés électronique des composés binaires.....	84
IV-4.2 Propriétés électronique des alliages ternaires	88
IV-5 Propriétés optique	95
IV-5. 1 Fonction diélectrique.....	95
IV-5. 2 L'indice de réfraction	96
IV-5. 3 Coefficient d'absorption	97
IV-5.4 Propriétés optique des composée binaires	97
IV-5.5 Propriétés optique des alliages ternaires.....	105
IV-6 Propriétés thermique	111
IV-6.1 Propriétés thermique des composée binaires.....	112
IV-6.2 Propriétés thermique des alliages ternaires	120
IV-7. Propriétés thermodynamique des alliages ternaires	123
IV-8 Conclusion	125
Références Chapitre IV.....	127
Conclusion générales	132
Annexes A.....	134
Référence d'Annexes A.....	142
Annexes B.....	144
Référence d'annexes B.....	148

Introduction Générale

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement, biomatériaux, énergie etc.).

Pendant très longtemps les scientifiques croyaient que vis-a-vis de la conduction électrique, les matériaux se subdivisaient en deux classes : conducteur et isolant. Cependant, vers 1830 on a découvert des matériaux dont les propriétés ne permettaient de les classer dans aucune de ces catégories. A l'état pur, ces matériaux étaient à la fois de mauvais conducteurs et de mauvais isolants :or leurs propriétés électriques, notamment la résistivité, variaient très sensiblement sous nuance des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression....), de la présence des impuretés, de la lumière, ect..... En occupant une place intermédiaire entre les conducteurs et les isolants, ces matériaux ont les appelés « semi-conducteur ».

Les trois types de matériaux contiennent une bande basse en énergie appelée bande de valence et une bande haut d'énergie appelée bande de conduction. La différence entre les trois types de matériaux est la distance qui sépare la bande de valence de la bande de conduction ou ce qu'on appelle la bande interdite ou « band gap » [1].

Les matériaux qui nous intéressent sont les semi-conducteurs. Dans ces matériaux, la distance séparant la bande de valence de la bande de conduction est beaucoup plus petite que dans le cas d'isolants. Pour transférer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, il faut fournir une énergie supérieure à seulement 1-3 eV[2].

Ces deux dernières décennies, l'industrie du semi-conducteur a connu une nouvelle révolution avec le développement des semi-conducteurs de type III-V. Ces composés ont permis l'apparition de nouveaux appareils électroniques tels que les transistors RF de nos téléphones portables, les diodes électroluminescentes pour les afficheurs, les diodes lasers de nos lecteurs de DVD...

L'importante croissance de ces semi-conducteurs au niveau mondial est liée au fait que ces matériaux forment la base de la révolution technologique de ces quarante dernières années dans le domaine de l'électronique qui, au sens large représente le marché mondial le plus important à l'heure actuelle en même temps que celui qui bénéficie de la croissance la plus rapide. Les matériaux semi-conducteurs interviennent principalement en microélectronique

Introduction générale

(dominée par le Silicium), dans les domaines radiofréquences et hyperfréquences; applications militaires et spatiales ainsi qu'en optoélectronique. L'activité de recherche concernant la microélectronique, est importante et porte sur la recherche de nouveaux matériaux, de nouveaux procédés, de nouvelles architectures de transistors pour répondre à des besoins différents (calcul logique, mémoires, analogique,...).

Cependant dans la caractérisation, la connaissance des propriétés électroniques et optiques est d'une importance majeure pour résoudre les problèmes posés par les matériaux micro optoélectroniques, et semi-conducteurs qui sont requis à l'industrie électronique et la nanotechnologie.

Les semi-conducteurs III-V font un sujet d'actualité vus les multiples applications technologiques, Les nanocristaux de ces semi-conducteurs ont des propriétés qui peuvent être mises à profit pour des applications en micronanoélectronique, optoélectronique, ou même photovoltaïque. La plupart des études spectrales [3-5] de nanoparticules semi-conductrices ont porté principalement sur les transitions excitoniques plus bas où l'on peut confortablement négliger la présence de fortes dispersions en réponse diélectrique.

L'objectif de cette étude est la contribution à la détermination des propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité), électroniques (structure de bande), optique, thermique et thermodynamiques (diagramme d'équilibre) des composé binaires BP, BAs, BBi et BN et leurs alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur le formalisme de la (DFT).

L'étude de ce type d'alliages ternaires est très récente, et peu de résultats expérimentaux et théoriques sont disponibles dans la littérature. Cette méthode est l'une des plus précises actuellement. La rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. Le travail présenté dans cette thèse est organisé comme suit :

Chapitre I : Dans le premier chapitre de cette thèse, nous présentons les matériaux étudiés ainsi que leurs propriétés physiques générales.

Chapitre II : consacré au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où nous avons exposé les notions de base et les différentes approximations utilisées dans cette théorie.

La méthode de calcul (FP-LAPW) utilisée a été détaillée dans le **chapitre III**.

Chapitre VI : Le quatrième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Références

- [1] Dimitri galayko. Unité d'enseignement Elec-info, (2005).
- [2] Fadi Aldeek. Université de Nancy, (2010).
- [3] Nasri Fatima. Université Mentouri – CONSTANTINE, (2012).
- [4] Krauss and Wise F W, Phys. Rev. B 55, 9860. (1997).
- [5] Wise F W Acc. Chem. Res. 33, 773, (2000)

Chapitre I

Généralités sur les semi-conducteurs de type III-V



I

GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS DE TYPE III-V

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs III-V constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs. Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semi-conducteurs III-V interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques. On citera pour exemple quelques composés binaires et ternaires, GaAs, InP, GaAlAs, InGaAs,...ect. Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes au domaine de l'industrie.

I-1 Introduction

Ce travail est principalement motivé par l'étude des matériaux semi-conducteurs du groupe III-V. Ils sont des matériaux composés d'un ou plusieurs éléments de la colonne III (bore « B », gallium « Ga », aluminium « Al », indium « In », etc.) et de la colonne V (arsenic « As », antimoine « Sb », phosphore « P », etc.) du tableau périodique de Mendeleïev (**Tableau I.1**) tels que l'arséniure de gallium GaAs, arséniure d'indium InAs, nitrure de gallium GaN, antimoniure de gallium GaSb, phosphure de bore BP ou des alliages ternaires tels que $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Ils présentent généralement une haute mobilité électronique et une bande interdite directe et sont utilisés dans des applications optoélectroniques [1], diodes lasers [2], cellules solaires [3],... etc.). Après le Silicium, ce sont les deuxièmes matériaux semi-conducteurs les plus utilisés dans l'industrie.

Dans cette thèse nous avons utilisés les composées binaires des semi-conducteurs III-V: Nitrure de bore (BN), Phosphure de bore (BP), Arséniure de bore (BAs) et bismuth de bore (BBi).

<i>IIIB</i>	<i>IVB</i>	<i>VB</i>
B^5	C^6	N^7
Al^{13}	Si^{14}	P^{15}
Ga^{31}	Ge^{32}	As^{33}
In^{49}	Sn^{50}	Sb^{51}
Tl^{81}	Pb^{82}	Bi^{83}

Tableau I.1: Portions choisis du tableau périodique.

I-2 Propriétés physiques des semi-conducteurs III-V

Parmi tous les composés (binaires ou ternaires) possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure des bandes montre notamment que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite [4-11], dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants. Les composés incluant du bore, de l'aluminium, ou de l'azote et le phosphure de gallium entrent dans cette catégorie ; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide qui demande des semi-conducteurs à forte

mobilité de porteurs, ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe [12] est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces. À l'autre extrémité, les éléments lourds, comme le thallium ou le bismuth, donnent des composés à caractère métallique [13]. La formation d'alliages ternaires comme $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ou $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [14] permet d'ajuster certaines propriétés comme la largeur de la bande interdite (pour les applications optoélectronique [15,16]), la mobilité des porteurs (pour les applications électroniques) ou encore la constance de réseau, importante pour la croissance épitaxiale sur des substrats silicium [17] par exemple.

I-2.1 Propriétés structurales

I-2.1.1 Différentes structures cristalline

I-2.1.1. a Structure Zinc Blende

La plupart des matériaux III-V ont une structure de type zinc blende représentée sur **la figure I.1**, (les semi-conducteurs III-V formés à partir de B). Cette structure, est constituée de deux sous-réseau cubique face centrée (CFC), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de $a\sqrt{3}/4$ [111], où a représente le paramètre de maille du matériau.

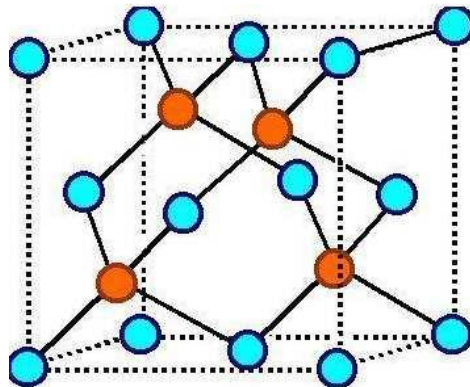


Figure I.1: Maille cristallographique de la structure zinc blende.

I-2.1.1.b Structure NaCl

La structure NaCl correspond à deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC) d'ions, décalés de la moitié du côté du cristal le long de l'une des directions des côtés du cristal, l'atome B est à la position de $(0, 0, 0)$ et N, P ou As atome assis à la position de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Dans la

cellule unitaire primitive de la structure NaCl est illustrée schématiquement dans (figure I.2).

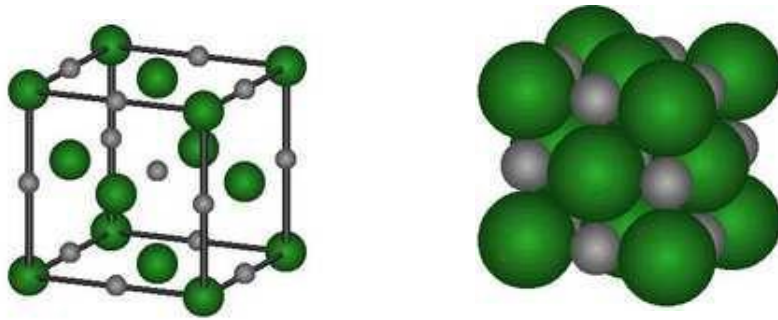


Figure I.2 : maille cristallographique de la structure NaCl.

I-2.1.1.c Structure CsCl

Le chlorure de césium cristallise dans un système cubique centré (I), l'atome B est à la position de (0, 0, 0) et l'atome N, P ou As assis à la position de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ dans la cellule unitaire primitive dont le groupe d'espace est Fm-3m La structure CsCl est représentée schématiquement dans (Figure I.3).

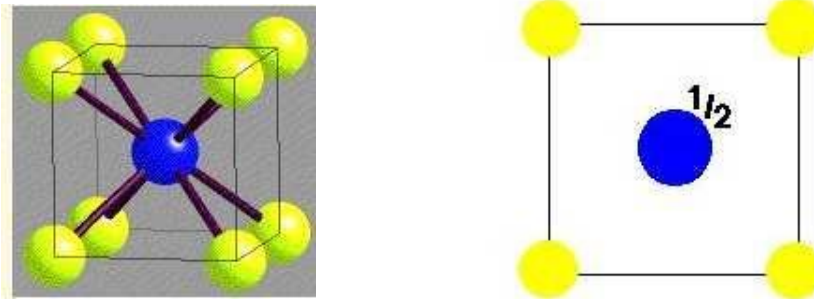


Figure I.3 : Maille cristallographique de la structure CsCl.

I-2.1.1. d La structure wurtzite

La structure cristalline wurtzite fait partie du système cristallin hexagonal. Cette structure cristalline wurtzite est décrite par la désignation B4 et le symbole Pearson hP4. Dans le cas de matériaux ayant plus d'une structure cristalline, le préfixe "w-" est parfois ajouté à la formule brute pour indiquer la structure cristalline Wurtzite, comme pour le w-B-V.

Les positions des atomes sont: B ($1/3, 2/3, 0.5$), B ($2/3, 1/3, 0$), N, P ou As ($1/3, 2/3, u + 1/2$) et N, P ou As ($2/3, 1/3, u$) ou $u \approx 0.378$. La structure wurtzite est représentée schématiquement dans (figure I.4)

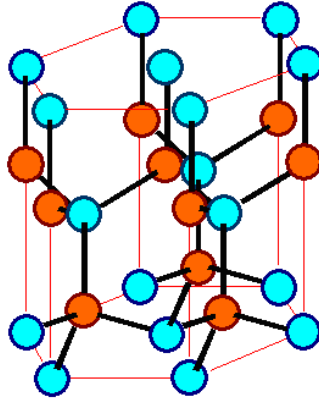


Figure I.4 : Maille cristallographique de la structure wurtzite.

I-2.1.1.e Structure NiAs

Le NiAs cristallise dans un système hexagonal (hcp), l'atome B est à la position de $(0, 0, 0)$ et l'atome N, P ou As est assis à la position de $(1/3, 2/3, 1/4)$ dans l'unité primitive cellule de (B8) structure. La structure NiAs est représentée schématiquement dans (figure I.5).

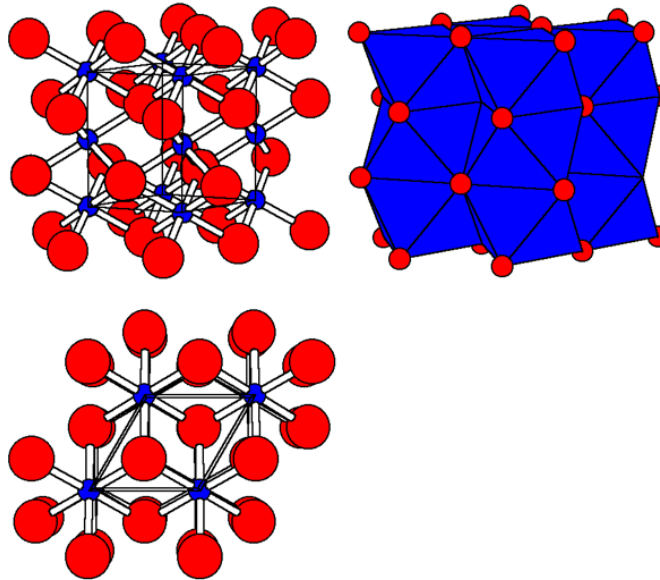


Figure I.5 : Maille cristallographique de la structure NiAs.

I-2.1.2 Paramètre de maille

Le tableau suivant résume la structure cristallographique et le paramètre de maille (constante du réseau) a et c des composés binaires B-V à la température de 300 K.

<i>Composée B-V</i>	<i>Structure cristalline</i>	a (Å)	c (Å)
<i>BN</i>	<i>Zb</i>	4.726 [18]	4.19 [20]
	<i>Rs</i>	4.619 [19]	
	<i>WZ</i>	2.536 [20]	
<i>BP</i>	<i>Zb</i>	4.46 [21]	
	<i>Rs</i>	4.320 [20]	
<i>BBi</i>	<i>Zb</i>	5.416 [23]	
<i>Bas</i>	<i>Zb</i>	4.777 [21]	
	<i>Rs</i>	4.619 [22]	

Tableau I.2 : la structure cristalline, paramètre de maille a et c ($T = 300\text{K}$) pour le groupe semi-conducteurs B-V, z_b = zinc-blende; WZ = Wurtzite et R_s = NaCl.

I-2.1.3 Groupe d'espace

Le groupe d'espace d'un cristal est constitué par l'ensemble des symétries d'une structure cristalline, c'est-à-dire l'ensemble des isométries affines laissant la structure invariante. Il s'agit d'un groupe au sens mathématique du terme. Tout groupe d'espace résulte de la combinaison d'un réseau de Bravais et d'un groupe ponctuel de symétrie : toute symétrie de la structure résulte du produit d'une translation du réseau [23] et d'une transformation du groupe ponctuel. Le groupe d'espace de la structure zinc blende est $F43m$ dans la notation internationale d'Herman-Mauguin ou de N^0216 dans les tableaux internationaux de la cristallographie (il ya 230 groupes d'espace différents). F c'est cubique à face centré, 4 pour ses invariances par rotation de $2\pi/4$ suivie d'une inversion (axes $\langle 001 \rangle$), 3 pour celles par rotation de $2\pi/3$ (axes $\langle 111 \rangle$) et m pour celles par réflexion, c.-à-d. une rotation d'une fraction de tour (plans $\{110\}$). Cette structure est invariante par 24 opérations de symétrie (d'où au plus 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée) [24], soit deux fois moins que pour l'holoèdre cubique (à cause de l'absence de centre de symétrie). Concernant la structure NaCl, son groupe d'espace est $Fm3m$ dans la notation internationale d'Herman-Mauguin ou de N^0225 dans les tableaux

internationaux de la cristallographie [25]. Notons que la lettre «m» symbolise une invariance par une symétrie selon un plan (miroir), donc équivalente à une inversion d'ordre 2, la structure NaCl possède une inversion d'ordre 3 autour de la grande diagonale (plans {110}). De même, cette structure est invariante par 24 opérations de symétrie [26].

<i>Type de structure</i>	<i>Numéro</i>	<i>Groupe d'espace</i>
<i>Zinc Blende (B3)</i>	216	$F\bar{4}3m$
<i>Rock-Salt (B1)</i>	225	Fm3m
<i>CsCl (B2)</i>	221	Pm-3m
<i>NiAs (B8)</i>	194	P63/mmc
<i>Wurtzite (B4)</i>	186	P63mc

Tableau I.3 : Coordonnées complètes des atomes et du groupe spatial de la structure considérée B-V.

I-2.2 Propriétés électroniques

I-2.2.1 Théorie des bandes

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique [29]. Il est issu de la théorie des orbitales moléculaires. Dans un solide, les niveaux d'énergie permis sont confinés dans une bande dont la largeur, de l'ordre de l'électronvolt, dépend du cristal et du recouvrement des orbitales atomique. Les solides ont une structure de bandes ; on distingue les bandes d'énergie permises, et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi : on montre qu'à 0 K [23], les électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi, ou niveau de Fermi. Sa valeur est caractéristique du cristal considéré. On met alors en évidence la bande de valence et la bande de conduction. Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible d'expliquer au moins schématiquement les différences de comportement électrique entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur. Dans notre thèse, nous nous sommes intéressés aux semi-conducteurs III-V. Cette dernière a huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés

optiques des hétéros structures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple le Gallium Ga s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type sp^3 : 4 orbitales liantes et 4 orbitales anti-liantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence.

Cette bande est pleinement occupée par des électrons à $T=0K$, pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales anti-liantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur E_g .

I-2.2.2 La notion de Gap

En physique des semi-conducteurs, la bande interdite d'un semi-conducteur est toujours l'un de deux types, une bande interdite directe ou une bande interdite indirecte. L'état d'énergie minimale dans la bande de conduction et l'état d'énergie maximale dans la bande de valence sont chacun caractérisés par un certain vecteur d'onde (vecteur k) dans la zone de Brillouin.

I-2.2.2. A Gap direct

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k .

I-2.2.2. B Gap indirect

Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k . La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect.

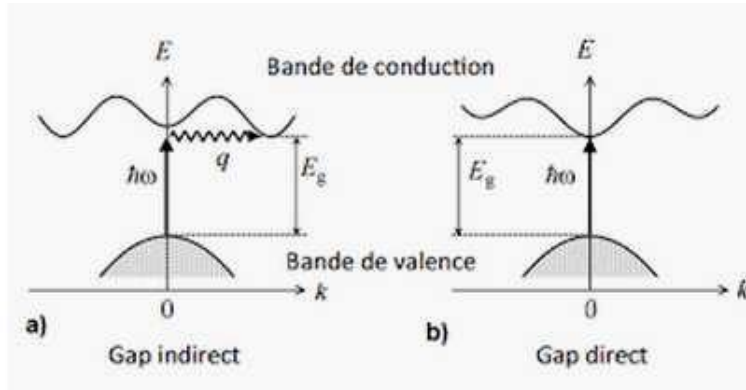


Figure I.6 : Structure de bande d'énergie du : a)- gap Indirect et b)- gap Direct.

Des exemples de matériau à bande interdite directe comprennent certains matériaux III-V tels que InAs, GaAs [24]. Les matériaux à bande interdite indirecte comprennent Si [27], Ge. Certains matériaux III-V sont aussi des gaps indirects, par exemple AlSb [25].

I-2.2.3 Caractéristiques de la zone de Brillouin

I-2.2.3. A Les points de haute symétrie

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

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes.

k_x, k_y ou k_z avec l'une des faces carrées, nous avons donc :

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

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

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

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

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

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.

$$\text{Les coordonnées sont : } k_w = \frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{1}{2}, 1 \right)$$

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de

l'octaèdre avec les coordonnées : $k_z = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 1 \right)$

I-2.2.3. B Les lignes de haute symétrie

Δ : cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X.

Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face

Hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

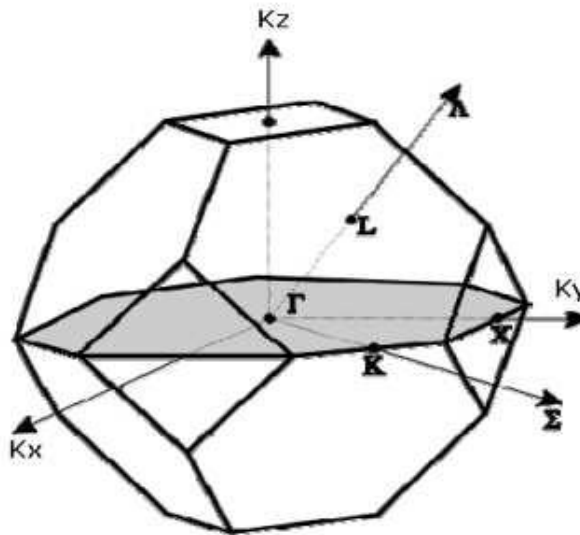


Figure I.7: Première zone de Brillouin de la maille cfc avec les points de haute symétrie.

I-2.2.4 Structure de bande électronique de BN, BP et BAs

I-2.2.4. A Structure de Bande de BN

Philippe et Taft [26] ont observé, en 1962, un pic de réflectivité du nitrure de bore BN à 14.5 eV qu'ils ont interprété comme étant due à une transition directe. Plus tard, en 1968, les spectres d'émission de rayons X mous [27] des bandes K ont montré l'existence d'un gap indirect d'une largeur supérieure à 6 eV et d'une bande de valence d'une largeur de 22 eV. Les expériences

d'absorption W [28] ont donné, quant à elles, une valeur inférieure à 6.4 eV pour ce gap indirect. Les spectres d'émission de rayons X mous [29] ont également fourni des profils de la densité d'états. Du côté théorique, plusieurs méthodes ont été utilisées au cours des dernières décennies pour calculer la structure électronique. Une première structure de bandes de BN a été calculée en 1960 par Kleinman et Phillips [30], en utilisant la méthode du pseudo-potentiel antisymétrique. Ils ont obtenu un gap indirect (T1sv+X1c) de 10.2 eV. Ensuite, un calcul par la méthode LCAO (linear combination of atomic orbitals) [31] a fourni des valeurs différentes des résultats du calcul précédent. La méthode OPW (orthogonalized-plane-wave) [32] a prévu un gap indirect de 3 eV, qui est plus petit que le gap correspondant dans le diamant [33] (5.4 eV). Un autre calcul basé sur la méthode du pseudo-potentiel empirique (EPM) [34] donne un gap et une largeur de bande plus grands que les valeurs observées par la spectroscopie de rayons X mous (-6.0 eV). En 1987, Wentzcovitch et al [35-37] ont développé une étude détaillée des borures à l'équilibre et sous les effets de la pression à l'aide de la méthode du pseudo-potentiel. Ils ont trouvé une énergie pour le gap indirect de 4.2 eV et une largeur de bande de valence de 20.1 eV.

Van Vechten [42], en 1969, a évalué une énergie de gap direct minimum ($\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{15C}$) de 4.9 eV à l'aide de la théorie diélectrique quantique de l'électronégativité. Une énergie du gap direct minimum suivant la direction de L a été trouvée par la méthode EPM [34]. Un calcul de la structure de bandes [43], utilisant une approche semi-ab-initio, donne une énergie de gap indirect ($\Gamma_{15V} \rightarrow L_{1C}$) de 2.0 eV et une énergie de gap direct ($\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1C}$) de 2.0 eV.

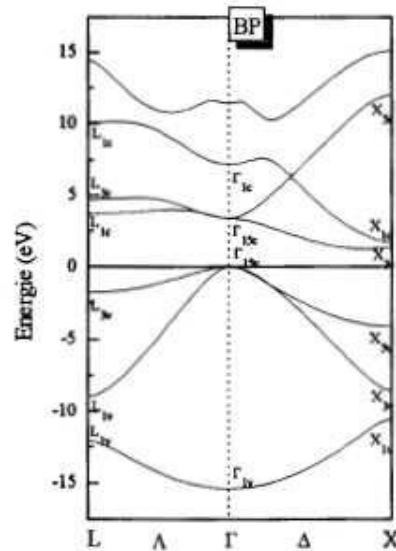


Figure I.9 : Structure de bande BP [36].

I.2.2.4.C Structure de Bande de BAs

La cristallogénèse de BAs en phase zinc blende a été réalisée pour la première fois en 1972 par la technique du transport chimique [44]. Cette structure est stable jusqu'à la température de 1180 K, et se transforme en la structure rhombique (B6As) [45] au delà de cette valeur. A notre connaissance, il n'existe pas d'autre phase. L'arséniure de bore BAs est le composé le plus covalent parmi les semi-conducteurs du groupe III-V [46].

Les mesures optiques de transmission des couches minces de BAs [47] ont mis en évidence un gap indirect de 0.67 eV et un gap direct de 1.46 eV. Il existe également des mesures de rayons X mous [48] qui analysent la contribution des orbitales atomiques aux différentes bandes de valence.

Un calcul de premier principe par la méthode des ondes planes orthogonalités (OPW) [48] prédit un gap indirect ($\Gamma_{15V} \rightarrow X_{3C}$) de 1.76 eV et une largeur de bande de valence de 15.17 eV.

Un calcul de pseudo-potentiel [35] a fourni une valeur pour le gap indirect (risv+Amin) de 1.25 eV et une valeur de la largeur de la bande de valence de 15.7eV.

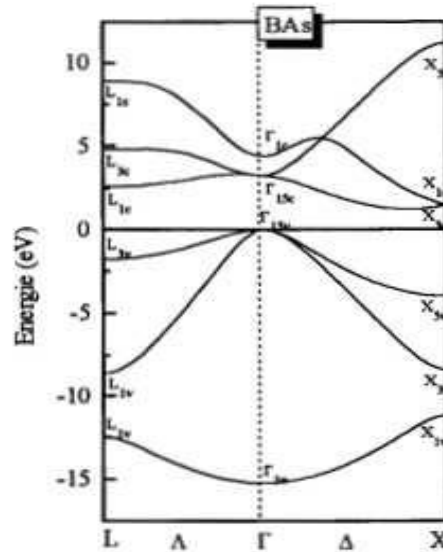


Figure I.10 : Structure de bande BA5 [36].

I.2.2.5 Effet des perturbations externes sur les paramètres de bande

I.2.2.5. A l'effet de la température

Le changement de la température induit du gap de la bande d'énergie par exemple peut être généralement donné en termes des coefficients α et β de l'équation de varshini [49]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}$$

Où $E_g(0)$ est le gap de la bande d'énergie à 0K, α est en électronvolt par degré Kelvin, et β est proportionnel à la température de Debye (en Kelvins).

Sans compter que les changements de la structure de bande induits par la dilatation thermique de réseau, la dépendance de la température de E_g est principalement due aux interactions de phonon-électron (terme de Gebye-Waller « processus de deux phonon » et terme de ventilateur « processus d'un phonon ») [50].

Lautens chlager et al [51], ont récemment proposé une dépendance de la température avec une équation contenant le facteur d'occupation des phonons de Bose-Einstein

$$E_g(T) = E_g - \alpha_B \left(1 + \frac{2}{e^{\bar{\theta}} - 1}\right)$$

Ou le paramètre θ décrit la fréquence moyenne des phonons impliqués et α_B est la force d'interaction.

I.2.2.5.B l'effet de la pression

Les effets de la pression sur les paramètres de bande ont été étudiés pour les binaires BX (X=Bi, N, P et As) par beaucoup d'auteurs [18-25]. L'augmentation de pression hydrostatique p augmente habituellement le gap de la bande d'énergie E_g de la façon suivante :

$$E_g(p) = E_g(0) + \alpha p + \beta p^2$$

I-2.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques. L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons [52]. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon.

I-2.3.1 Interaction rayonnement – semi-conducteur

L'interaction du rayonnement avec les électrons d'un semi-conducteur se manifeste selon trois processus :

I-2.3.1.A Absorption fondamentale

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande conduction, on dit qu'il y a absorption.

I-2.3.1.A.a Emission spontanée

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y'a émission spontanée.

I-2.3.1.A.b Emission stimulée

Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée.

I-2.3.1.B Absorption optique

On appelle absorption de la lumière, le phénomène de diminution de l'énergie de l'onde lumineuse lors de sa propagation dans la substance, qui se produit par suite de la transformation de l'énergie de l'onde en énergie interne de la substance ou en énergie d'émission secondaire ayant autre composition spectrale et autres directions de propagation.

L'absorption de la lumière dans la substance est décrite par la loi de Lambert-Bouguer :

$$I = I_0 e^{-\mu d}$$

Ou I_0 et I sont les intensités de l'onde lumineuse monochromatique plane à l'entrée d'une couche d'absorbant d'épaisseur d et à la sortie de celle-ci, μ le facteur linéaire d'absorption de la lumière par la substance.

La valeur de μ dépend de la fréquence de la lumière, de la nature chimique et de l'état de la substance [53]. L'absorption d'un photon par le nano cristal NC a lieu si son énergie est supérieure au gap. A cause du confinement quantique, une diminution de la taille entraîne un déplacement hypochrome (c'est-à-dire vers un déplacement des énergies plus élevées et donc s'effectuant vers des courtes longueurs, cf glossaire) du seuil d'absorption [54, 56].

I-3 Choix des matériaux

Le choix des matériaux est une tâche fondamentale et très complexe. En effet, dans un nombre important de cas, il ne concerne pas seulement un aspect purement technique répondant à des exigences fonctionnelles, mais aussi à des attentes relevant des préférences des utilisateurs dans le cadre d'un marché spécifique. Ainsi, le choix des matériaux doit être analysé sous l'angle de l'ingénierie de matériaux mais aussi sur celle du design industriel, et tenir compte de toutes les informations qui lui seront associées.

Étapes à suivre pour le choix des matériaux :

- Étudier l'information autour des nouveaux matériaux
- Définir les caractéristiques/exigences de conception des matériaux
- Faire le choix des matériaux viables
- Leur application dans l'industrie

I-4 Les applications des semi-conducteurs III-V

- Les composés semi-conducteurs du groupe III-V fournissent les matériaux base d'un certain nombre de technologies commerciales bien établies, ainsi que de nouvelles classes de pointe dispositifs optoélectroniques [1]. Juste quelques exemples incluent des transistors bipolaires à haute mobilité et à hétéro-structure, diode lasers [2], diodes électroluminescentes, photo-détecteurs, modulateurs électro-optiques et composants mélangeurs de fréquences.

- Multi-jonction les cellules solaires [3] basées sur les composés III-V ont également le potentiel pour atteindre des efficacités de conversion élevées de plus de 40% et sont prometteurs pour les applications spatiales et terrestres.

- Plus précisément, les composés de bore dans le semi-conducteur III-V la famille ont attiré un intérêt croissant de la recherche récente années.

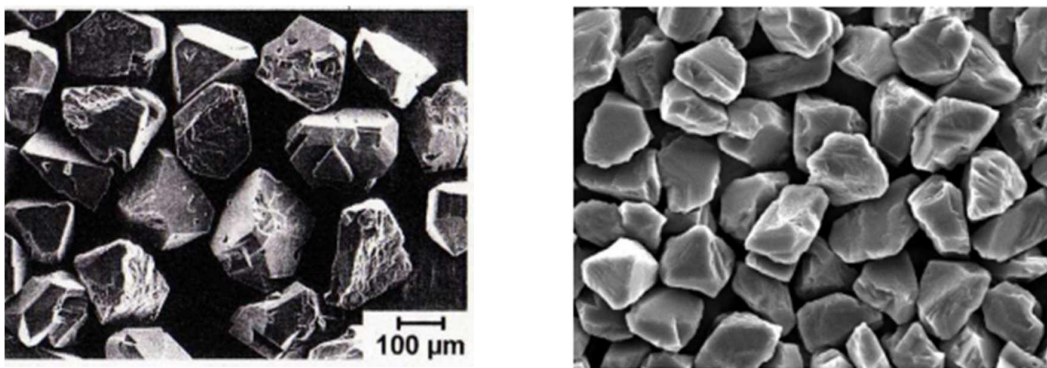


Figure I.11 : Quelques types de poudres c-BN commerciales. [56].

- Les composés à base de bore appartiennent à la famille des semi-conducteurs III-V.

Ce sont des composées a grand gap, particulièrement intéressants pour leurs applications dans le domaine des températures élevées et pour la réalisation de composants en optoélectronique [1].

I-5 Les avantages des semi-conducteurs III-V

Les principaux avantages des semi-conducteurs III-V sont les suivants :

- Leur propriétés semi-isolant (substrat SI) permet la fabrication des circuits intégrés hyperfréquences.
- Leurs résistances aux radiations.
- Leurs capacité de travailler à des températures plus importante que celle du silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires.
- Leurs performances vitesse/consommation nettement supérieur à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (application numériques).

I-6 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les propriétés physiques des matériaux III-V, ainsi que les structures cristallines, les bandes d'énergies, et les propriétés optiques. On conclut que :

- La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite zinc blende.
- La plupart des matériaux III-V a une bande interdite indirect.
- Les matériaux III-V a des applications au plusieurs domaines technologiques.

L'utilisation des matériaux composés apporte de nombreux avantages en termes de propriétés des matériaux. En effet, le but de leur fabrication est de profiter des bonnes propriétés de chaque matériau afin d'en former un qui sera mieux adapté à certaines applications. La combinaison de deux matériaux ou plus, permet donc d'améliorer les propriétés d'un matériau, est cela a fait l'objet de plusieurs étude et l'intérêt de plusieurs chercheurs.

References

- [1] Perri J A, Laplaca S and Post B , Acta Crystallography. 11-310 (1958).
- [2] Ku S M J. Electrochem. Soc. 113 813–6 (1966).
- [3] Geisz, J. F; Friedman, D. J; Olson, J. M; Kurtz, Sarah R; Reedy, R. C; Swartzlander, A. B; Keyes, B. M; Norman, A. G. Applied Physics Letters. 76 (11): 1443 (2000).
- [4] R. Riane, A. Zaoui, S.F. Matar, and A. Abdiche, Pressure dependence of electronic and optical properties of zinc blende GaN, BN and their B_{0.25}Ga_{0.75}N alloy, Physica B 405, pp. 985–989 (2010).
- [5] Y. Al-Douri, B. Merabet, H. Abid, and R. Khenata, First principles calculations to investigate optical properties of $\text{ByAl}_x\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ alloys for optoelectronic devices, Superlattices Microstruct. 51, pp. 404–411(2012).
- [6] A. Zaoui, S. Kacimi, A. Yakoubi, B. Abbar, and B. Bouhafis, Optical properties of BP, BAs and BSb compounds under hydrostatic pressure, Physica B 367, pp. 195–204 (2005).
- [7] R.M. Wentzcovitch and M.L. Cohen, Theory of structural and electronic properties of BAs, J. Phys. C: Solid State. Phys. 19, pp. 6791–6797(1986).
- [8] R.M. Wentzcovitch, K.J. Chang, and M.L. Cohen, Electronic and structural properties of BN and BP, Phys. Rev. B 34, pp. 1071–1079 (1986).
- [9] R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, and P.K. Lam, Theoretical study of BN, BP and BAs at high pressures, Phys. Rev. B 36, pp. 6058–6068 (1987).
- [10] A. Goossens and J. Schoonman, Electrochemical investigations of silicon/boron phosphide heterojunction photoelectrodes, Electrochim. Acta 40, pp. 1339–1344 (1995).
- [11] Y. Kumashiro, Refractory semiconductor of boron phosphide, J. Mater. Res. 5, pp. 2933–2947(1990).
- [12] M. Guemou, A. Abdiche, R. Riane, and R. Khenata, Ab initio study of the structural, electronic and optical properties of BAs and BN compounds and $\text{BN}_x\text{As}_{1-x}$ alloys, Physica B 436, pp. 33–40 (2014).
- [13] M. ferhat and A. zaoui, Physical review b 73, 115107 (2006).

- [14] Shenai-Khatkhate, D. V.; Goyette, R. J.; DiCarlo, R. L. Jr.; Dripps, G. "Environment, Health and Safety Issues for Sources Used in MOVPE Growth of Compound Semiconductors". *Journal of Crystal Growth*. **272** (1–4): 816–821(2004).
- [15] N.A. Abdulkareem and B.H. Elias, First principle band Structure calculations of zinc-Blende BN and GaN compounds, *Int. J. Sci. Eng. Res.* 4, pp. 1–6(2013).
- [16] C.H. Ming, *Electronic Properties of Compound Semiconductor*, City University of Hong Kong, Department of Physics Materials Science, Hong Kong, (2008).
- [17] Laplante, Phillip A. "Wafer". *Comprehensive Dictionary of Electrical Engineering* (2nd ed.). Boca Raton: CRC Press. p.739 (2005).
- [18] M. Guemou, A. Abdiche, R. Riane, and R. Khenata, Ab initio study of the structural, electronic and optical properties of BAs and BN compounds and BNxAs_{1-x} alloys, *Physica B* 436, pp. 33–40 (2014).
- [19] P. Rodriguez-Hernandez, M. Gonzalez-Diaz, and A. Munoz, *Phys. Rev. B* 51, 14705 (1995).
- [20] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos B. M. Klein, *Phys. Rev. B.* 41, 10311 (1990).
- [21] D. Tounat, M. Ferhat, A. Zaoui, *J. Phys.: Condens Matter* 18, 3647 (2006).
- [22] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat, M. Certier, *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 5781 (1999).
- [23] Fermi, Enrico (1926). "Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico". *Rendiconti Lincei* (in Italian). **3**: 145–9., translated as Zannoni, Alberto (1999-12-14).
- [24] Saïdi, S. Ben Radhia, and K. Boujdaria, *journal of applied physics* 104, 023706 (2008).
- [25] Sporken, R.; Xhonneux, P.; Caudano, R.; Delrue, J. P, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Volume 6, Issue 3, May, pp.1565-1567(1988).
- [26] H.R. Phillip and E.A. Taft, *Phys. Rev.* 127, 159 (1952).
- [27] V. A. Fomichev and M. A. Rumsh, *J. Chem. Phys.* 48, 555 (1968) ; *J. Phys. Chem. Solids* 29, 101 5 (1968).
- [28] R.M. Chrenko, *Solid State Commun.* 14, 51 1 (1974).

- [29] V.V. Nemoshkalenko and V.G. Aleshin, Fiz Tverd. Tela (Leningrad) 12, 59 (1970) Sov Phys. Solid state 12,46 (1979).
- [30] L. Kleinman and J.C. Phillips, Phys. Rev. 117,460 (1960).
- [31] D. Stocker, Proc. R. Soc. London, Ser. A 270,397 (1962).
- [32] F. Bassani and M. Yoshimine, Phys. Rev. 130, 20 (1963).
- [33] Numerical Data and Functional Relationships in science and Technology---Crystal and solid state physics, Vol. III of Landolt-Bornstein, edited by O. Madelung (Springer, Berlin, 1972).
- [34] L.A. Hemstreet, Jr. And C.Y. Fong, Phys. Rev. B 6, 1464 (1972).
- [35] R.M. Wentzcovitch, and Marvin L. Cohen, J. Phys. C 19, 6791 (1986).
- [36] Fouad EL HAJ HASSAN, Contribution a l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés a base de bore et de cuivre, thèse de doctorat, (2000).
- [37] O.A. Golikova, Phys. Stat. Sol. (a) 51, 11 (1979).
- [38] S. Yugo and T. Kimoura, Phys. Stat. Sol. (a) 59,363 (1980).
- [39] G. A. Slack, J. Phys. Chem. Solids 34, 321 (1973).
- [40] C.C. Wang, M. Cardona, and A.G. Fischer, RCA Rev. 25,159 (1964).
- [41] R. Archer, R.Y. Koyama, E.E. loebner, and R.C. Lucas, Phys. Rev. Lett. 12, 538 (1964).
- [42] J.A. Van Vechten, Phys. Rev. 187, 1007 (1969).
- [43] M.Z. Huang and W.Y. Ching, J. Phys. Chem. Solids 46, 977 (1985).
- [44] T.L. Chu, A.E. Hyslop, J. Appl. Phys. 53,277 (1972).
- [45] A. Peni, S. Laplaca and B. Post, Acta Crystallogr. 11, 3 10 (1958).
- [46] J.C. Phillips, « Bonds and Bandi in semiconductors » (Academic, New York, (1973).
- [47] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [48] J.P. Perdew, S. Burke, M Emzerhof, Phys. Rev. Lett. 77,3865 (1996).

- [49] D.J. Stukel, Phys. Rev. B 1, 3458 (1970).
- [50] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 14, 556 (1976).
- [51] Resultats de S. N. Sahu et al. Phys. status Solidi B 122, 661 (1984).
- [52] W.T.Anderson << simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms>>, Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany (2002).
- [53] S.Laval .Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique (2002).
- [54] Riad Boulkroune. Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS, (2008).
- [55] Ekimov, A. I.; Hache, F.; Schanne-Klein, M. C.; Ricard, D.; Rodina, A. V.Kurdryavtsev, I. A.; Yazeva, T. V.; Efros, A. L. Absorption and Intensity Dependent Photoluminescent Measurements on CdSe Quantum Dots: Assignment of the First Electronic Transition J. Opt. Soc. Am. B (1993).
- [56] Woggon, U. Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots Springer Verlag, Berlin(1997).
- [57] Périne Jaffrennou, Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore, thèse du doctorat, (2008).

Chapitre II

Cadre théorique



II

CADRE THEORIQUE

Nous présentons dans ce chapitre les fondements théoriques de la méthode ab initio utilisée dans ce travail. Nous commençons tout d'abord par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basé principalement sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations (LDA, GGA). Ensuite nous présentons la résolution de l'équation de Kohn et Sham, en terminera par une conclusion.

II-1 Introduction

Le développement des modèles de calcul, traitant les problèmes atomiques et moléculaires, a permis la compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux. Ces modèles de calcul sont basés sur l'introduction d'un nombre limité d'atomes non-équivalents tout en intégrant le plus grand nombre possible d'interactions d'électrons entre eux et avec les ions. Les méthodes mises en œuvre pour la réalisation de ce type de calcul sont en général réparties en deux catégories : catégorie des méthodes empiriques et catégorie des méthodes dites de premier-principe ou ab-initio.

La catégorie des méthodes de calcul ab-initio, initiée dans le contexte du présent travail, ne nécessite aucun usage de paramètres ajustables à partir des données expérimentales. En revanche, seul le nombre d'atomes et leurs numéros atomiques sont nécessaires pour effectuer le calcul et permettre d'exploiter les propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes étudiés en proposant de résoudre l'équation de Schrödinger. Etant donné que l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules, l'équation de Schrödinger devient mathématiquement impossible à résoudre. Par conséquent, plusieurs approximations ont été proposées pour surmonter cette situation difficile

II-2 Equation de Schrödinger (1926)

La connaissance exacte des propriétés de la matière fait appel à la théorie de la mécanique quantique. Cette théorie, qui permet d'étudier les systèmes à l'échelle atomique et non atomique, repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1]. À partir de la seule connaissance de l'Hamiltonien du système, toutes les propriétés de la matière sont, en principe, déterminées en résolvant cette équation qui s'écrit en général comme suit :

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

Où H est l'opérateur Hamiltonien du cristal, Ψ sa fonction propre et E l'énergie propre du système. L'Hamiltonien H est donné par :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-2})$$

Ainsi, l'Hamiltonien H peut s'écrire, de façon explicite, comme suit:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}}_{Tn} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{Te} + \underbrace{\sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{Vnn} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}}_{Vne} + \underbrace{\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}}_{Vee} \quad (\text{II-3})$$

L'équation de Schrödinger (II-1) contient $3(Z+1)N$ variables, N étant le nombre tomes et Z représente le numéro atomique. [2]. Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

II-3 Approximation adiabatique (Approximation de Born-Oppenheimer 1927)

Selon Born et Oppenheimer [3], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, il fait négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, et il a pris en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. L'énergie cinétique TN des noyaux est ainsi négligée, et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante. Cette dernière peut être choisie comme une nouvelle origine des énergies et l'équation de l'Hamiltonien électronique peut s'écrire comme suit devient :

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

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer, peut donc s'écrire sous forme d'un produit de deux fonctions d'onde, électronique et nucléaire :

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R) * \Psi_e(r) \quad (\text{II-5})$$

Ou :

Ψ_n : est la fonction d'onde nucléaire et Ψ_e : c'est la fonction d'onde électronique.

II-4 Approximation des électrons indépendants

II-4.1 Approximation à un électron

L'approximation à un électron consiste à globaliser les interactions individuelles électron-électron et à écrire que chaque électron évolue dans un potentiel moyen (ou champ moyen) résultant de la présence de l'ensemble des autres électrons. Cette approximation donc ramène le problème de plusieurs électrons en interaction à celui d'un seul électron. Le modèle est qualifié de particules indépendantes car l'interaction entre deux particules n'existe plus. Toutes les méthodes qui adoptent l'approximation à un électron s'appuient sur le modèle de particules indépendantes à fin d'écrire l'équation de Schrödinger à un seul électron (mono-électronique) :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}_i) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II-6})$$

Où $V_{eff}(\mathbf{r}_i)$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l' $i^{\text{ème}}$ électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons et $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique.

II-4.2 Approximation de Hartree (1928)

En 1928, Hartree [4] a proposé une méthode, dans celle-ci, la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron (mono-électroniques) :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1) \psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad (\text{II-7})$$

Avec cette approximation, l'énergie totale du système

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V_{e-e} + V_{e-N} | \Psi \rangle \quad (\text{II-8})$$

$$E = \sum_i \left\langle \varphi_i(r) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right| \varphi_i(r) \right\rangle + E_{ext} + E_H \quad (\text{II-9})$$

Tel que :

$$E_{ext} = \sum_i \langle \varphi_i(r) | V_{ext} | \varphi_i(r) \rangle \quad (\text{II-10})$$

$$E_H = \frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq 1} \left\langle \varphi_i(r) \varphi_j(r) \left| \frac{1}{r-r'} \right| \varphi_i(r) \varphi_j(r) \right\rangle \quad (\text{II-11})$$

$T = \langle \Psi | T | \Psi \rangle$ L'énergie cinétique totale des électrons.

$E_H = \langle \Psi | V_{e-e} | \Psi \rangle$ L'énergie coulombienne entre les électrons (énergie de Hartree).

$E_{ext} = \langle \Psi | V_{e-n} | \Psi \rangle$ L'énergie d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Avec :
$$V_{e-n} = -ke^2 \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|R_k - r_i|} = \sum_i V_{ext}(r_i)$$

Bien que la fonction d'onde proposée par Hartree soit une solution de l'équation (II-6), elle ne tient pas en compte la nature des électrons comme des fermions, et elle ne respecte pas aussi le principe d'exclusion de Pauli, parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. En dépit de ces manques, l'approximation de Hartree peut être très utile, par exemple quand appliquée aux atomes à plusieurs électrons. Elle est aussi utile pour avoir une compréhension brute de la validité du modèle des électrons quasi-libres de métaux. Finalement, c'est plus facile de comprendre la méthode de Hartree-Fock étant donné qu'elle est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT.

II-4.3 Approximation de Hartree-Fock (1930)

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde φ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, Hartree et Fock [5] 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 » [5]. Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

$$\Psi^{HF}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-12})$$

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

II-4.4 Approximation de Thomas et Fermi

Peu après l'article original de Schrödinger, Thomas [6] et Fermi [7, 8] ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique $\rho(r)$. La méthode de Thomas-Fermi fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont corrélés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats pour les électrons libres.

$$E_{TF}[\rho, V] = \frac{3}{5}(3\pi^2)^{2/3} \int dx \rho^{5/3}(r) + \int dr V(r)\rho(r) + \int dx dx' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II-13})$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction, de densité $\rho(r)$. Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique $\rho(r)$ dans un potentiel électrostatique externe $V(r)$. Le troisième terme est l'énergie de répulsion coulombienne d'une distribution $\rho(r)$.

E_{TF} ne contient aucun terme d'échange et de corrélations. On obtient la densité de l'état fondamental en faisant varier $E_{TF}[\rho, V]$ sous la condition que le nombre total d'électrons reste constant. Il suffit pour cela d'introduire un paramètre de Lagrange μ qui joue le rôle du potentiel chimique.

$$\delta\{E_{TF}[\rho, V] - \mu \int dx \rho(r)\} = 0 \quad (\text{II-14})$$

A partir de (II-13) on obtient l'équation de TF suivante :

$$V(r) = \int dx' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + (3\pi^2)^{2/3} - \mu = 0 \quad (\text{II-15})$$

Le potentiel du système peut ensuite être obtenu en résolvant l'équation de Poisson. L'approximation Thomas-Fermi est assez rudimentaire, mais elle a été néanmoins appliquée avec succès dans le domaine de la physique des plasmas. Tous ces travaux ont été essentiels au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous allons expliciter. Dans (II-13) E_{TF} ne contient aucun terme d'échange et de corrélations. Afin de corriger cela, Dirac [9] proposa en 1930 que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme venant de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons.

$$E_{TFD} = E_{TF} - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} d(r) \quad (\text{II-16})$$

Plus tard, Slater [10], qui cherchait une approximation pour éviter le calcul coûteux de contribution d'échange non-locale dans la méthode HF, a eu l'idée de remplacer l'expression de l'interaction d'échange dans les équations de Hartree-Fock par une forme locale.

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{8}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\alpha \int \rho^{4/3}(r)d^3r \quad (\text{II-17})$$

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable α . Ce paramètre a été optimisé empiriquement pour chaque atome du tableau périodique [11, 12] et sa valeur se situe entre 0.7 et 0.8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement 2/3. Cette méthode est appelée la méthode $X\alpha$ ou méthode Hartree-Fock-Slater (HFS).

II-5 Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

II-5.1 L'idée de La DFT

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme la grandeur de base. Ainsi, le problème à N électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de $3n$ de la fonction d'onde. Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [6] et Fermi [7-8] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [13] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II-5.2 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) [13]. Les deux théorèmes sont comme suit :

II-5.2. a) Premier théorème

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

$$E(\rho(\vec{r})) = F(\rho(\vec{r})) + \int V_{ext}(r)\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.18})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II.19})$$

II-5.2. b) Deuxième théorème

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « *L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel* »

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

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (\text{II.20})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$ et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

II-6 Approche de Kohn-Sham (1965)

Kohn et Sham [14] ont proposé une méthode élégante pour la mise en œuvre de la théorie de Hohenberg et Kohn [13] Ils ont proposé de remplacer formellement le système d'électrons en interaction, par un ensemble de particules fictives indépendantes se déplaçant dans un potentiel effectif $V_S(r)$ de telle sorte que la densité d'électrons correspondante soit la même que celle du système réel d'électrons en interaction (**Voire figure II-1**).

Kohn et Sham [14] ont décrit un tel système par l'Hamiltonien

$$H_S = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_S(r) \quad (\text{II.21})$$

La fonction d'onde de l'Hamiltonien est formée de fonctions d'onde mono-électronique ψ_i correspondant à l'état fondamental aux états propres définis par l'équation de Schrödinger

$$[-\nabla^2 + V_s(r)]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (\text{II-22})$$

L'énergie cinétique et la densité électronique sont données par :

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\nabla_i^2 | \psi_i \rangle \quad (\text{II-23})$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II-24})$$

Alors que l'énergie totale est obtenue a partir de :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + \int V_s \rho(r) dr \quad (\text{II-25})$$

$T_s(\rho)$ ne représente pas la vraie fonctionnelle énergie cinétique. Kohn et Sham [14] ont résolu le problème de façon à faire correspondre $T_s(\rho)$ à l'énergie cinétique exacte. Ces auteurs ont défini une fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$ qui correspond à l'échange-corrélation, et écrivent l'énergie totale du système sous la forme :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + \int dx dx' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr + E_{xc}(\rho) \quad (\text{II-26})$$

i.e, d'après les équations (II-17) et (II-18)

$$E_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + W_{ee}(\rho) \quad (\text{II-27})$$

Cela signifie que la fonctionnelle $Exc(\rho)$ contient la différence entre les énergies cinétiques $T(\rho)$ exacte et $Ts(\rho)$ ainsi que la différence entre les énergies potentielles électron – électron exacte et la partie non classique. L'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant $E[\rho]$ sous la Contrainte.

En appliquant donc le principe variationnel, on obtient :

$$\frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho(r)} = V_{ext} + \int dx' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{ext}(r) \frac{\delta T_s(\rho)}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-28})$$

Si l'on compare cette dernière équation a l'équation similaire pour un système d'électrons non-interagissant, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$

$$\frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho(r)} = V_{eff}(r) + \frac{\delta T_s(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-29})$$

On trouve que les deux équations sont identiques si

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int dx' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{xc}(r) \quad (\text{II-30})$$

Avec

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(r))}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-31})$$

Ainsi, le système d'électrons en interaction peut être remplacé par un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel $V_{eff}(r)$. La densité électronique de l'état fondamental est obtenue en résolvant les N équations mono-électroniques de Schrödinger

$$[-\nabla_i^2 + V_{eff}(r)]\psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II-32})$$

Tel que

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II-33})$$

Les équations (II-29), (II-30), (II-31) et (II-32), appelées équations de Kohn-Sham, doivent être résolues de façon auto-cohérente et la densité $\rho(r)$ doit correspondre au potentiel effectif $V_{eff}(r)$ exact. L'énergie de l'état fondamental est alors donnée par :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + \int dx dx' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr + E_{xc}(\rho) \quad (\text{II-34})$$

Déterminer la fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$ de manière exacte est équivalent à trouver la solution exacte du problème à N corps, une tâche impossible jusqu'à maintenant et des approximations s'imposent pour l'approcher. Diverses classes de fonctionnelles ont été proposées pour traiter cette partie des équations de Kohn-Sham.

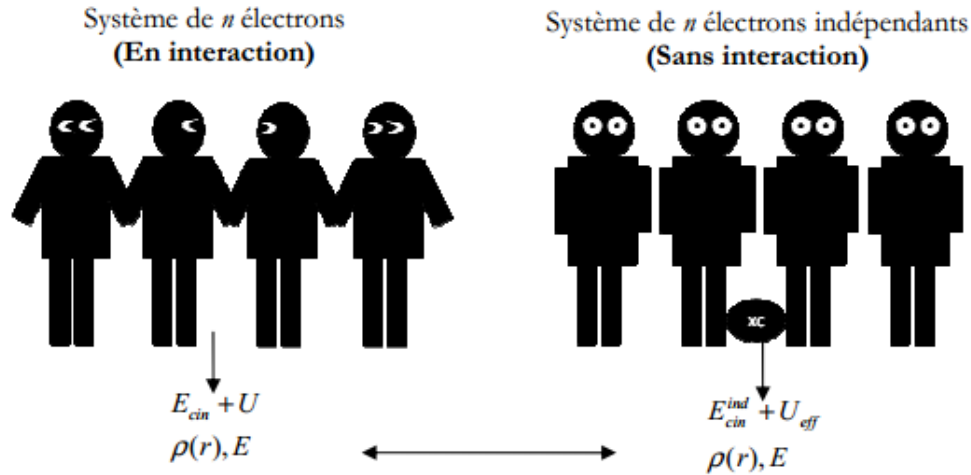


Figure II.1 : Schéma de comparaison entre un système réel et l'approche de Kohn-Sham .

II-7 Fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham [14] (KS) est le terme d'échange et de corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-35})$$

ε_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron au point r , elle dépend de $\rho(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

II.7.1 Approximation de la Densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la « Local Density Approximation », ou LDA [15]. Cette approximation proposée par Kohn et Sham repose que le terme XC dépend seulement de valeur locale du ρ . Elle fondée sur le modèle du gaz uniforme (homogène) d'électron.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (\text{II-36})$$

L'approximation de la densité locale (LDA) utilise pour un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant

les résultats d'un gaz homogène d'électrons a des portions infinitésimales de la distribution électrique inhomogène.

II-7.2 Approximation de gradient généralisée (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité.

La GGA « Generalized Gradient Approximation » permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA. L'énergie d'échange-corrélation (GGA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)|\Delta\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-37})$$

Ou :

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)|\nabla\rho(r)]$: représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. Plusieurs para-métrisations, sous forme analytique, sont faites pour cette fonction parmi lesquelles on trouve celles de Langreth et Mehl [16], Lee, Yang et Par (LYP) [17], Becke(B88) [18], Perdew et Wang (PW91) [19] et Perdew, Burke et Ernzerhof [20]. L'approximation GGA est connue par ses meilleurs résultats que la LDA. Elle a fait ses preuves, notamment pour les systèmes magnétiques où les fortes variations de densité électronique sont décrites plus correctement.

II-7.2. 1 Approximation WC-GGA

Récemment, **Z. Wu** et **R.E. Cohen** (WC) [21] ont proposé une nouvelle approximation (GGA) de la fonctionnelle d'énergie-échange, utilisée en combinaison avec l'approximation PBE de la fonctionnelle d'énergie-corrélation [22]. Elle a apporté une amélioration significative par rapport (LDA) et PBE pour les paramètres de réseau et module de compressibilité de solides. L'approximation (WC) a des caractéristiques intéressantes, principalement parce que c'est une approximation GGA. La (WC) est facile à mettre en œuvre, son calcul est efficace et ne contient pas de paramètre ajustable.

II-7.2.2 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [23], a été récemment publiée par Tran et Blaha [24]. Il s'agit du potentiel mBj « Modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans les dernières versions du code ab initio Wien2K [26].

Tran et Blaha [27] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [23], qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. Le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [24] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [28, 29, 30] et la méthode GW [31, 32, 33]. Le potentiel BJ modifié (mBj) proposé par Tran et Blaha [24] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBj}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II-38})$$

Où $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons, $t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité l'énergie cinétique et

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{II-39})$$

est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [34] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme x_σ dans l'équation (II-40) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla \rho_\sigma(r)$, $\nabla_{\rho_\sigma}^2(r)$ et $t_\sigma(r)$, tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi \rho_\sigma(r)} \right]^{1/3} \quad (\text{II-40})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (II-37), a été choisi pour dépendre linéairement de la racine de la moyenne de $\frac{\nabla \rho(r)}{\rho(r)}$ [24]:

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0,012$ (sans dimension) et $\beta = 1,023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

L'équation (II-37) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA

$U_x^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_\sigma(r))^{\frac{1}{3}}$ pour une densité d'électrons constante. En plus, le potentiel BR $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [5]

($U_{x,\sigma}^{BR}(r) = U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$) . Il en résulte que le potentiel BR se réduit à $3/2$ du potentiel U_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (II-37) se réduit en $-\frac{1}{2}U_x^{LDA}$ puisque

$t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right) (3\pi^2)^{2/3} \times (2\rho_\sigma)^{5/3}$ pour une densité constante. Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [24] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7). En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [34], Tran et Blaha [24] ont utilisé l'équation (II-38) pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation (II-38) est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c . A titre indicatif, nous présentons dans le tableau I.1, les résultats GGA-PBE et mBJ de l'énergie de gap calculée par Koller, Tran et Blaha [24] comparés à d'autres résultats GW et à des mesures expérimentaux, pour quelques matériaux qui sont utilisés pour tester la fiabilité du potentiel mBJ.

II-8 Résolution des équations de Kohn-Sham

II-8.1 Choix d'une base

La résolution des équations (II-22) de Kohn-Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde mono-électronique ; pour cela, il est nécessaire de les exprimer comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions d'onde de la base. Les orbitales de Kohn-Sham [14] sont alors décrites par :

$$\Psi(r) = \sum_i C_i x_i(r) \quad (\text{II-41})$$

Où $x_i(r)$ sont les fonctions de base et C_i sont les coefficients d'expansion. La résolution des équations de Kohn-Sham [14] revient alors à déterminer ces coefficients pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

II-8.2 Cycle auto-cohérent

Les équations de Kohn-Sham [14] sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto-cohérent illustré par le schéma de (la figure II-2). Tout commence par la définition du système étudié, en introduisant les positions atomiques (R_{at}) et les numéros atomiques (Z_{at}) des atomes appropriés. Ensuite, une densité électronique initiale ρ^{in} , correspondant à la superposition des densité atomiques ρ^{at} du système, est injectée. La densité initiale ρ^{in} permettra alors de construire le potentiel effectif $V_{eff}(\rho^{in})$ et de résoudre par la suite, l'équation de Schrödinger pour trouver les états propres ε_i et ϕ_i de Kohn-Sham. Ainsi, une nouvelle valeur de la densité électronique ρ^{out} , construite à partir des fonctions d'ondes ϕ_i , sera utilisée pour calculer l'énergie totale $E(\rho)$. Si le critère de convergence de cette énergie est rempli, le calcul s'arrête, sinon la densité ρ^{out} sera mélangée à ρ^{in} , selon l'expression $\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i$ (α est un paramètre de mixage), pour être réintroduite dans le cycle de convergence et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention d'une densité électronique ρ^{out} auto-cohérente.

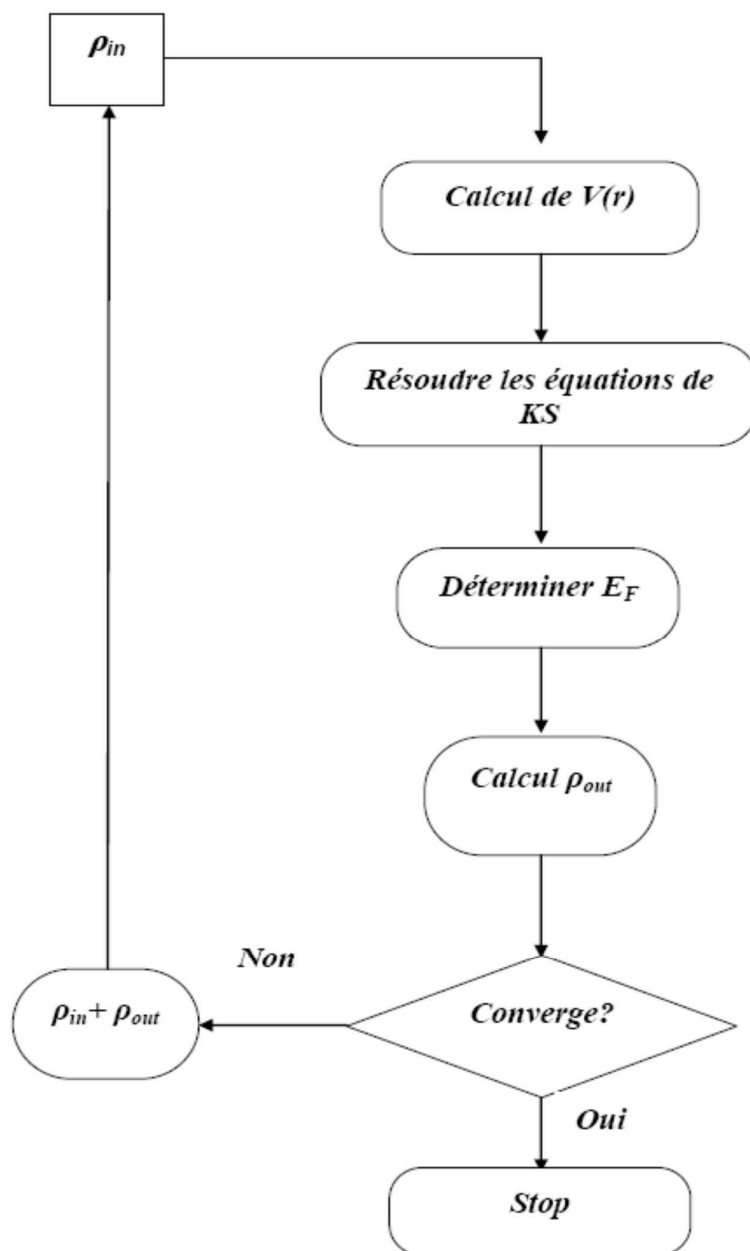


Figure II .2 : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

II-9 Implémentations pratiques de la DFT

II-9.1 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 [33]. 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 [20]:

$$\varphi_{n_B,k}(r) = e^{i(k,r)} u_{n_B,k}(r) \quad (\text{II-42})$$

Ou :

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

K : un vecteur de l'espace réciproque du cristal, et $u_{n_B,k}$ est une fonction qui a la périodicité du réseau cristallin étudié, associé à une bande n_B .

L'emploi de ce théorème implique que le calcul se fasse dans une cellule étant elle-même une partie du réseau dans l'espace réel. Le réseau réciproque associé est également périodique et sa cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin (PZB). Et chaque reproduction de la PZB est une zone de Brillouin. Pour déterminer φ qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier

$$u_{n_B,k}(r) = \sum_g C_{n_B,k}(g) e^{igr}, \quad n_B=1, \dots, N_e$$

Ou :

g : représente un vecteur du réseau réciproque et $C_{n_B,k}(g)$: représente les coefficients de développement pour les orbitales occupées.

D'où l'expression de la fonction d'onde totale :

$$\varphi_{n_B,k}(r) = \sum_g C_{n_B,k}(g) e^{i(g+k).r} \quad (\text{II-43})$$

En théorie, avec une telle décomposition, les équations de Kohn-Sham [14] 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 k appartenant à la PZB; d'autre part les vecteurs sont aussi en nombre infini.

II-9.2 Échantillonnage des points k

Dans le cristal infini, il existe un nombre infini d'électrons et donc une infinité de points k dans l'espace réciproque. Or, à chaque point k est associé un nombre fini d'états électroniques occupés (**Figure II.3**). Pour cette raison plusieurs méthodes de raffinement ont été suggérées pour un meilleur choix de points k . Parmi les méthodes les plus utilisées actuellement mentionnons celle de Monkhorst-Pack [35]. Cette méthode consiste à échantillonner des points k dans des grilles de l'espace réciproque prenant en considération la symétrie du système à étudier. Plus la grille choisie est grande, plus le nombre de points k est élevé. Comme pour l'énergie cut-off des ondes planes, la grille pour laquelle l'énergie totale ne varie plus est prise comme un paramètre de convergence dans le calcul de toutes les autres propriétés physiques.

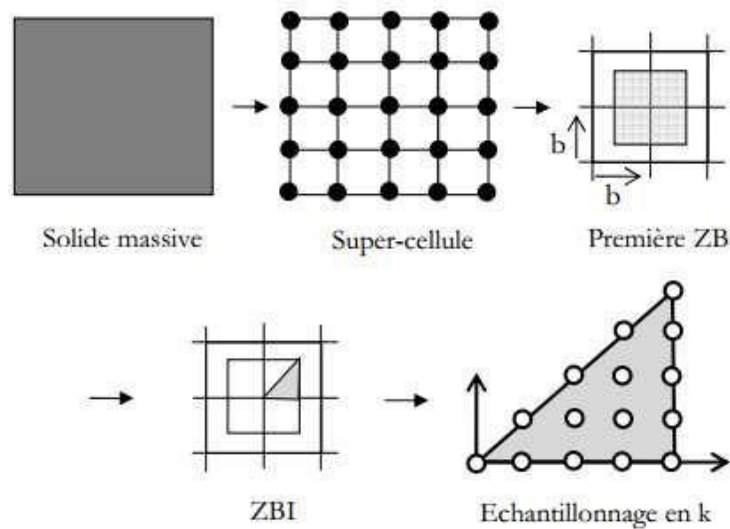


Figure II.3. Approche d'échantillonnage utilisée pour le traitement des solides.

II-9.3 Super-cellule

L'idée de la super cellule est de construire un système fictif périodique ayant la même structure électronique que le système réel. Cette idée permet de restaurer la périodicité pour pouvoir utiliser le formalisme décrit précédemment. Le traitement d'un défaut ponctuel de substitution consiste alors à construire une super cellule en reproduisant la cellule élémentaire du cristal parfait selon les trois directions de l'espace, puis en substituant un des atomes par le défaut. Il faut s'assurer que la super-cellule soit suffisamment grande pour éviter les interactions entre les répliques du défaut de substitution. Ainsi, on pourra continuer à travailler en conditions périodiques et de traiter des systèmes de tailles macroscopiques. D'autre part, plus la super-cellule est grande plus la zone de Brillouin qui lui est associée est petite. Ainsi, la grille de points k de l'espace réciproque peut être réduite aussi bien que le temps de calcul.

II-10 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les notions de base de la théorie DFT, à savoir les théorèmes d'Hohenberg et Khon et l'approche de Khon Sham, ainsi que les approximations LDA et GGA et leurs différentes version, qui peuvent être utilisées pour la détermination de l'énergie d'échange-corrélation. Puisqu'elle inclut la densité électronique locale, le gradient et le gradient du second ordre, la version WC-GGA est fréquemment utilisée pour traiter les propriétés structurales des Binaires et leurs alliages ternaires. Raison pour laquelle nous projetons de l'utiliser dans notre calcul des propriétés électronique et optique de nos matériaux. La résolution de l'équation de Schrödinger revient à résoudre les N équations de Khon-Sham correspondant à N électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif en utilisant la méthode du champ auto-consistant (SCF).

Références

- [1] P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] N.W. Ashcroft, and N. d. Mermin .solid state Physic Ed. Holt, Rene hart and Winston hiladelphia, (1976).
- [3] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87, 457 (1927).
- [4] D.R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89 (1928)
- [5] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [6] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927).
- [7] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927).
- [8] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [9] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 376 (1930).
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [11] K. Schwarz, Phys. Rev. B 5, 2466 (1972).
- [12] W. Kohn et P. Vashista, Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, p. 79-147, (Ed. S. Lundqvist et N.H. March, New York) (1983).
- [13] P. Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev 136, 864 (1964).
- [14] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. 140, A1113 (1965).
- [15] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork) , (1985).
- [16] D.C. Langreth, M.J. Meht, Phys. Rev. B 28 ,1809(1983).
- [17] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [18] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [19] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 ,13244 (1992).
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865(1996).
- [21] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.

- [22] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116, (2006).
- [23] Becke A D and Johnson E R, J. Chem. Phys. 124. 221101(2006).
- [24] Tran F and Blaha P, Phys. Rev. Lett. 102. 226401(2009).
- [25] Tran F, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens. Matter 19. 196208(2007).
- [26] Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L, J. Chem. Phys. 123 .174101(2005).
- [27] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, J. Chem. Phys. 124, 154709 (2006).
- [28] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, J. Chem. Phys. 125 ,249901(2006).
- [29] Aulbur W G, Städele M, and Görling A, Phys. Rev. B 62, 7121 (2000).
- [30] Faleev S V, Schilfgaarde M V and Kotani T, phys. Rev. Lett. 93 ,12640(2004).
- [31] Shishkin M and Kresse G, Phys Rev B 75, 235102 (2007).
- [32] Becke A D and Roussel M R, Phys. Rev. A 39, 3761 (1989).
- [33] Krukau A V, Scuseria G E, Perdew J P and Savin A, J. Chem. Phys, 129,124103(2008).
- [34] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composantes électroniques, (Dunod, 2004)
- [35] H. Monkhorst and J. D. Pack. Phy. Rev. B 13, page 5188, (1976)

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées linearisees (FP-lapw)



III

LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP- LAPW)

Le code que nous avons utilisé pour obtenir les résultats présentés dans cette thèse est le code Wien2k, qui utilise la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus Orbitales Locales à Potentiel Total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals, FP-L/APW+lo), dédiée aux cristaux infinis et périodiques. Nous trouvons l'origine de la méthode dans les travaux de Slater. Pour plus de clarté, nous présentons d'abord ici la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses successives améliorations : la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes augmentées locales (APW+lo).

III.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT [1]. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger [2] est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudo potentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs : la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" [3] (FP LAPW).

III.2 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo-potentiel, développée auparavant, représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable. Or une telle base se veut d'être plus efficace et notamment doit être impérativement non biaisée. La première alternative est la base APW introduite par Slater [4-6], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) représente une amélioration de la méthode APW.

III. 2.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) Slater 1964

L'idée qui est à l'origine de la base des Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Wave, APW) [5, 6] est que, loin des noyaux, les électrons sont plus en moins « libres », et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes. Inversement, à proximité d'un noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé. La méthode APW consiste, comme il est montré dans la Figure III-1, à séparer l'espace en deux régions :

- 1- une région interne des sphères atomiques S de rayon R_{MT} qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas. Une telle sphère est souvent appelée muffin tin sphère (nid d'abeille).
- 2- la région complémentaire hors des sphères, appelée région interstitielle I.

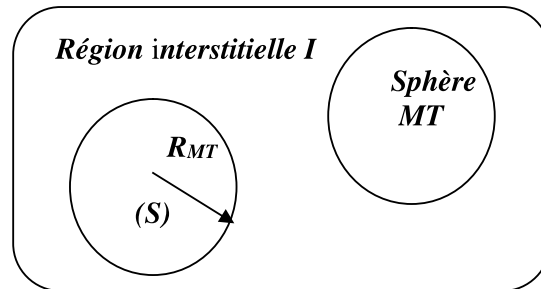


Figure III.1 : Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon R_{MT} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.

A l'intérieur de la sphère muffin tin (S), une combinaison linéaire des harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$ est utilisée pour définir la fonction d'onde $\varphi_s(r)$:

$$\varphi_s(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m A_{lm} u_l(r, E_l) Y_{lm}(r) \dots r < R_{mt} \quad (\text{III-1})$$

A_{lm} sont des coefficients de développement en harmonique sphériques et $u_l(r, E_l)$ est la solution radiale qui satisfait l'équation de Schrodinger pour l'énergie E_l , qui peut s'écrire sous la forme suivante [7] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - E_l \right\} r u_l(r, E_l) = 0 \quad (\text{III-2})$$

Et dans laquelle $U(r)$ représente le potentiel muffin tin.

Dans la région interstitielle (I), une onde plane est utilisée comme suit :

$$\varphi_l(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+R)r} \dots \dots r > R_{ml} \quad (\text{III-3})$$

Tel que Ω est le volume de la cellule unitaire (de la sphère muffin-tin), C_G est un coefficient du développement en ondes planes déterminé par le principe variationnel de Rayleigh-Ritz . La convergence de cet ensemble de base est construite par le paramètre de coupure cutoff parameter $R_{MT}K_{\max} = 6-9$, d'où R_{MT} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et K_{\max} est la magnitude du plus large d'onde K dans la première zone de Brillouin irréductible, G est le vecteur du réseau réciproque et r est la position à l'intérieur des sphères (S). On justifie l'utilisation de ces fonctions en notant que ces ondes planes sont des solutions de l'équation de Shrodinger lorsque le potentiel est constant. Quand aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. On doit considérer que les ondes planes de la région interstitielle (équation III-2). Se raccordent avec les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères muffin tin (équation III-1), assurant ainsi la continuité de φ et $\nabla\varphi$ sur la surface des sphères. Pour construire ceci, les coefficients A_{lm} données dans l'équation (III-1), définissant les ondes radiales, doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{tm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_{mt})} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_{mt}) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{III-4})$$

L'origine est prise au centre de la sphère.

La méthode des ondes planes augmentées [4-6] ainsi construite, présente quelques difficultés de calcul, notamment, les coefficients A_{lm} donnés dans l'équation (III-4), contiennent le terme $u_l(R_{ml})$ au dénominateur. Or, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquels le terme $u_l(R_{ml})$ s'annule à la limite de la sphère muffin tin. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications sont apportées, notamment celle proposée par Andersen [8] connue sous le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Autrement dit, le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise un $u_l(r, E_l)$ associé à l'énergie propre $E_l = \varepsilon_n^K$ que nous cherchons. Or, il serait intéressant de construire un $u_l = (r, \varepsilon_n^K)$ connue. C'est ce que fait la méthode LAPW.

III.2.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) (Andersen-1975)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmentes Plane Wave, LAPW) [9, 10], un $u_l(r, E_l)$ est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie [11] :

$$u_l(r, \varepsilon_n^k) = u_l(r, E_0) + (E_0 - \varepsilon_n^k) \frac{\partial u_l(r, E_l)}{\partial E_l} + O(E_0 - \varepsilon_n^k) \quad (\text{III-5})$$

En remplaçant les deux premiers termes du développement de l'équation (III-5) dans l'équation (III-1) pour l'énergie E_0 fixe, on obtient la définition de la méthode LAPW dans laquelle les fonctions de base à l'intérieur de la sphère muffin tin sont sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r, E_0)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $u_l(r, E_0)$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_s(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} u_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_0)] Y_{lm}(r) \dots r < R_{ml} \\ \varphi_l(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+R)r} \dots \dots \dots r > R_{ml} \end{array} \right\} \quad (\text{III-6})$$

Des nouveaux coefficients $B_{lm} = A_{lm}(E_0 - \varepsilon_n^k)$ correspondent aux fonctions \dot{u}_l sont introduits. Afin de déterminer A_{lm} et B_{lm} , il est impératif que la continuité soit assurée à la surface muffin tin (égalité en valeur et en dérivée). Ceci s'obtient en utilisant, en plus, une expression similaire à l'équation (III-2) pour les fonctions dérivées \dot{u}_l . Énergie E_l de chaque atome au lieu d'une seule valeur fixe E_0 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r, E_l) = r u_l(r, E_l) \quad (\text{III-7})$$

La définition finale de la méthode LAPW sera donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_s(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} u_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_0)] Y_{lm}(r) \dots r < R_{ml} \\ \varphi_l(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+R)r} \dots \dots \dots r > R_{ml} \end{array} \right\} \quad (\text{III-8})$$

Où les E_l sont fixées. Ceci permet la détermination des moments angulaires de coupure (cutoff) l_{\max} et celui des ondes planes utilisées G_{\max} .

III.2.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E-E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $(E-E_l)^4$, ce qui

indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides. Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r); Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r), Y_{lm}(r)$ orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l . Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

III.2.4 Méthode (APW + lo) (Sjöstedt 2000)

Récemment, une approche alternative a été proposée par Sjöstedt et al. (2000) [12] appelée méthode des Ondes Planes Augmentées + Orbitales Locales (Augmented Plane Wave + Local Orbitals, APW+lo). Elle est basée sur le concept des orbitales locales qui a été introduit pour la première fois dans la méthode LAPW par Singh en 1991 [13]. Le but était de spécifier quel état électronique serait calculé. En effet, il faut séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère muffin tin. En plus, certains états, à cause des hybridations électroniques, sont appelés « semi cœur » puisqu'ils participent faiblement à la liaison. La gestion de tous ces divers états est faite donc par les orbitales locales. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné. Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin tin. Elle est définie comme suit :

$$\varphi_{lo}(r) = \begin{cases} [A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l]Y_{lm}(r) & \dots < R_{ml} \\ 0 & \dots \dots r > R_{ml} \end{cases} \quad \text{(III-9)}$$

La base APW+lo est définie par l'association de deux types de fonctions :

- i) Des fonctions APW données par les équations (II-52) et (II-54) avec un ensemble d'énergies fixées E_l pour chaque atome et qui seront augmentées par :
- ii) Des orbitales locales (lo) données par l'équation III-9.

Dans cette méthode, l'augmentation est similaire à celle du schéma de l'APW, mais chaque fonction d'onde radiale $U_l(r, E_l)$ est calculée à une énergie de linéarisation donnée E_l . Ainsi, seulement la condition de continuité est requise : les fonctions APW et les orbitales locales se raccordent (sont continues) en bord de sphère, mais pas leurs dérivées. Les orbitales locales sont évaluées à une énergie fixe comme ceux de l'APW. Les deux coefficients sont déterminés par normalisation et en utilisant la condition pour la quelle l'orbitale locale vaut zéro à la limite de la sphère S . Il a été montré que ce nouveau schéma peut atteindre la même exactitude que LAPW mais converge plus rapidement en terme de nombre d'ondes planes [14].

III.2.5 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentée linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [9, 10] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-10})$$

A l'intérieur de la sphère.

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-11})$$

III.2.6 Amélioration de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et dans certains cas le choix d'une seule valeur de E_l ne suffit pas pour le calcul de toutes les bandes d'énergie. On rencontre ce genre de problème par exemple avec les matériaux à orbitales 4f [15, 16], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition [17, 18]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.2.6.1 Fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E . Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel. La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

III.2.6.2 Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [19], Smrcka [20], Petru [21] et Schanghnessy [22]. Récemment Singh [23] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = \left[A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

III.2.7 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle.

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n r \quad (\text{III-13})$$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solution sphérique dans les sphères MT.

$$\phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{III-14})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k est le vecteur d'onde, et k_n un vecteur du réseau réciproque.

La condition aux limites à la surface de la sphère MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Ryleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{III-15})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) \alpha_l(k_n) \quad (\text{III-16})$$

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

III.3 Le code WIEN2k

III.3.1 Historique

Le code Wien2k Figure III-2 a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz [24] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne(Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Une implémentation réussie de la méthode (FP-LAPW) a été faite dans le programme Wien2k, un code développé par Blaha, Schwartz et Luiz [25]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [2, 26], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [27], les oxydes non ferromagnétiques [25] et même les molécules [29]. Wien2k [30] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT.

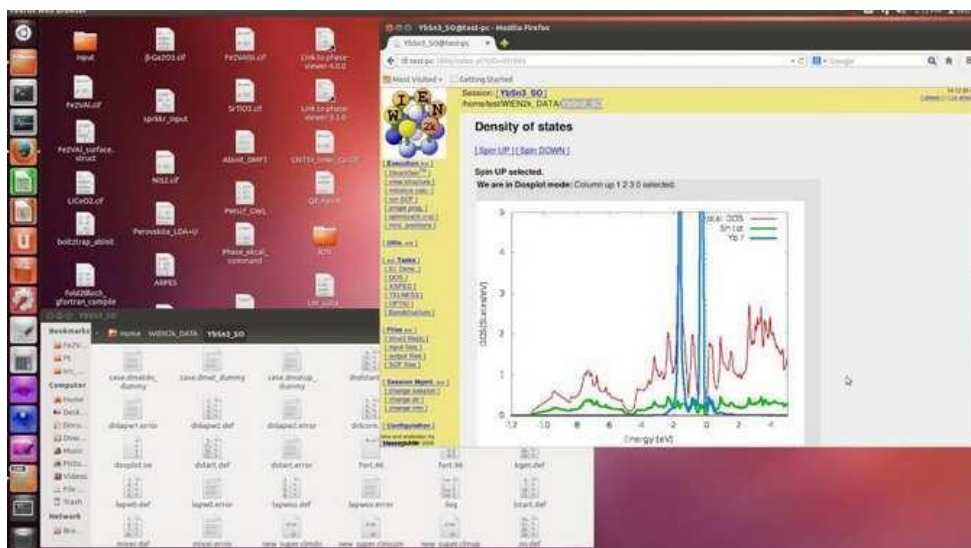


Figure III.2 : Le code Wien2K.

III.3.2 Les principaux programmes dans le code WIEN2K

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN: est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique (figure III-3) de la sphère.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du

cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEM: Il génère une maille k dans la zone de Brillouin selon le schéma de Monkhorst.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

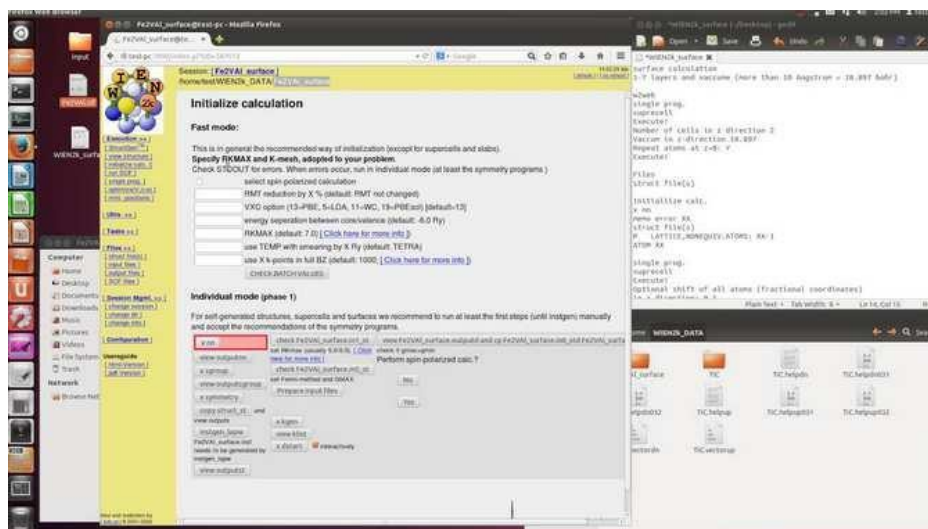


Figure III.3 : Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes (figure III-4) :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.



Figure III.4 : Le cycle auto-cohérent SCF.

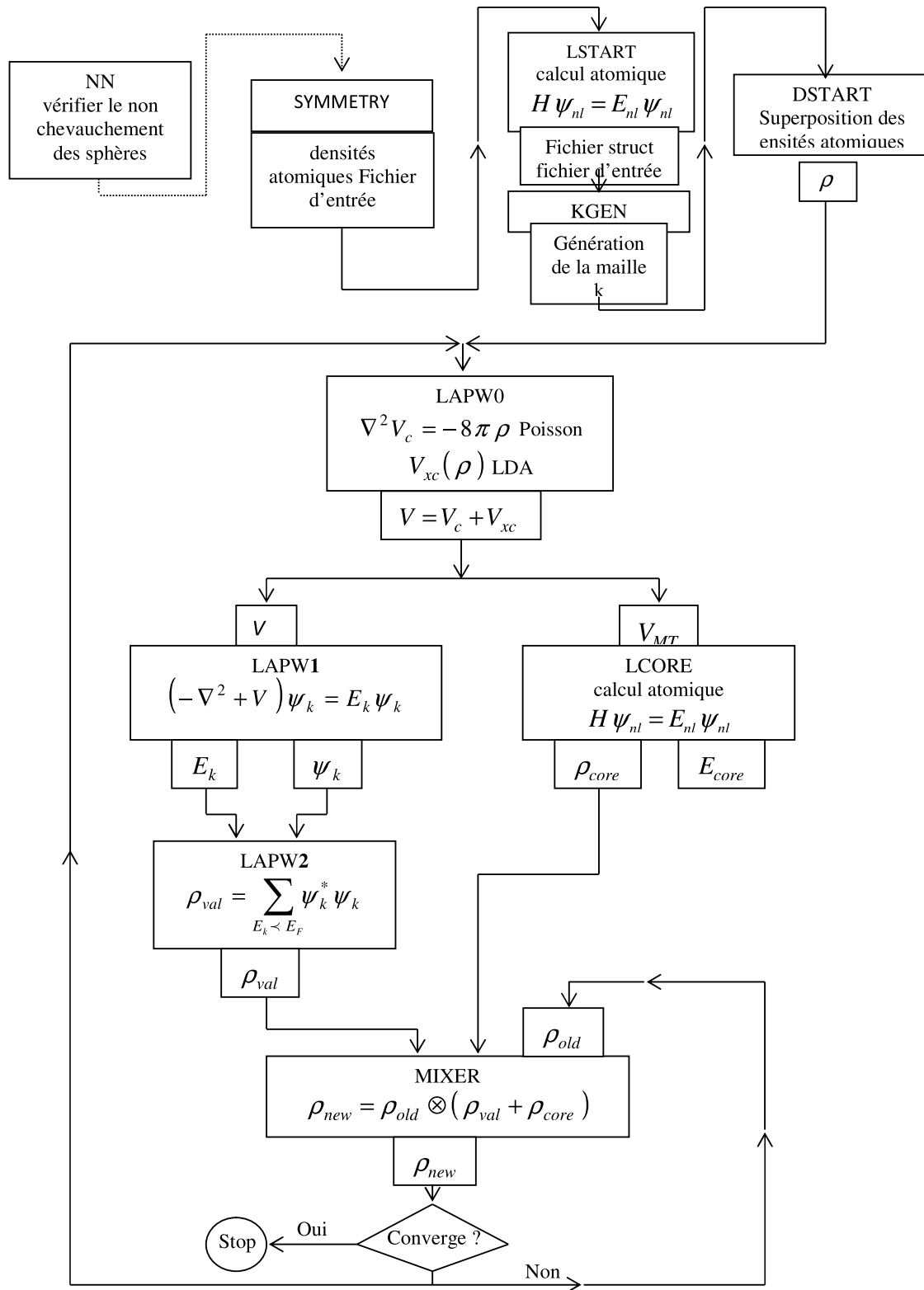


Figure. III.5: La structure du programme Wien2k.

III-4 Conclusion

Le Wien2k est un code “Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave” qui permet d’étudier un cristal infini et périodique. La méthode FP-LAPW consiste à diviser l’espace en deux parties :

- Une région à l’intérieur de sphères atomiques (S) qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas.
- La région hors des sphères, appelée région interstitielle (I).

Dans ce chapitre, nous avons décrit en détail cette méthode FP-LAPW. Le but de tout ceci étant de trouver le meilleur compromis entre une description fine des systèmes, en termes de modèle et de méthodologie, et des temps de calcul raisonnables, permettant ainsi une exploration plus vaste du problème étudié.

Références

- [1] P. Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev 136, 864 (1964).
- [2] P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [3] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys.Rev. B 33, 8800 (1986).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [5] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964)
- [6] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 ,5390(1944).
- [8] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [9] X. Liu and J. K. Furdyna, J. Appl. Phys., 95, 7754(2004)..
- [10] J.S. Tell, Phys. Rev. 104, 1760(1956).
- [11] S.Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U Leuven, Belgium), ISBN 90- 807215-1-4 (2002).
- [12] Sjöstedt E, Nordström L, and Singh D J, Solid State Comm. 114, 15(2000).
- [13] Singh D, Phys. Rev. B 43 ,6388(1991).
- [14] Madsen G K H, Blaha P, Schwartz K, Sjöstedt E and Nordström L, Phys. Rev. B 64 ,195134(2001).
- [15] W. Kohn, Phys. Rev. 74, 1763 (1948).
- [16] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991)
- [17] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [18] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992)
- [19] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [20] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [21] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [22] D. J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671 (1987).
- [23] D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [25] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [26] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [27] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [28] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [29] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).

[30] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgel, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998)

Chapitre IV

Résultats et discussions



IV

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principales propriétés des alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$. Dans la première partie, nous analysons et interprétons les résultats concernant les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermique et thermodynamique.

IV.1 Introduction

Le présent chapitre a pour tâche de prédire les propriétés physiques des alliages semi-conducteurs ternaires $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, reliés avec leurs constituants binaires BBi , BN , BAs et BP . Dans le cadre de cette étude, nous avons employé la méthode (FP – LAPW) décrit en détail dans le chapitre III ; cette méthode théorique est largement utilisée pour déterminer les différentes propriétés physiques des solides. Récemment, les chercheurs en technologies des semi-conducteurs ne cessent de développer des nouveaux matériaux convenables pour les applications photoniques et optoélectroniques. Les composés binaires BBi , BN , BP et BAs sont des semi-conducteurs de base car ils entrent dans plusieurs domaines expérimentaux, en plus ils forment la majorité des composants électroniques qu'on utilise dans la vie quotidienne [1, 2]. Grâce à ces composés binaires on peut former une série d'alliages ternaires tels que $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$.

Dans ce travail, les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermique et thermodynamique des alliages ternaires ($\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$) sont déterminées ; les résultats obtenus sont discutés et comparés avec ceux de l'expérimental et avec d'autres calculs théoriques disponibles dans la littérature.

IV.2 Détails de calcul

Tous les calculs présentés dans ce travail ont été réalisés par la méthode des ondes planes augmentées linéaires (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [3-5] utilisant le code Wien2K [6]. Pour les propriétés structurales, le potentiel d'échange-corrélation a été calculé par l'approximation de gradient généralisée (GGA) dans la nouvelle forme (WC-GGA) proposée par Wu et Cohen (WC-GGA) [7]. La récente approximation proposée par Becke et Johnson (mBJ : modified Becke-Johnson) [8] a été également utilisée pour étudier les structures de bande. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en sphères de muffin-tin (MT) non chevauchantes autour des sites atomiques et une région interstitielle (RI). A l'intérieur des sphères MT, les ensembles de base sont décrits par des solutions radiales de l'équation de Schrödinger à une particule et leurs dérivées d'énergie multipliées par des harmoniques sphériques. Dans la région interstitielle, l'ensemble de base est constitué d'ondes planes. Cependant, dans les calculs présentés ici, la coupure d'onde plane a été utilisée avec la condition $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 8$, où R_{MT} est le plus petit rayon de sphère muffin-tin et K_{max} est le plus grand vecteur k dans l'expansion de l'onde plane. En conséquence, les rayons muffin-tin pour les quatre atomes ont été pris comme $R_{\text{MT}}(\text{B}) = 1.6$,

$R_{MT}(\text{Bi}) = 2,46$, $R_{MT}(\text{P}) = 2,2$, $R_{MT}(\text{As}) = 2,05$ et $R_{MT}(\text{N}) = 2,0$ u.a. La valeur maximale de l'expansion de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères atomiques était limitée à $l_{\max} = 10$. La densité de charge était étendue à jusqu'à $G_{\max} = 14$ (Ryd)^{1/2}. Un maillage de 47 points-k spéciaux pour les composés binaires et 36 points-k pour les alliages ternaires a été pris dans la zone irréductible de la zone de Brillouin. Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale est stable à 0,1 mRy.

Dans nos calculs, nous distinguons la configuration électronique suivante :

B: [He] 2s²2p¹

Bi : [Xe] 6s² 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6p³

As: [Ar] 3d¹⁰4s²4p³.

P : [Ne] 3s² 3p³

N : [He] 2s² 2p³

IV-3 Propriétés structurale

Cette partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent. Elle consiste à optimiser le paramètre du réseau à l'équilibre a et le module de compressibilité B des alliages ternaires $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ pour différentes concentrations allant de 0 à 1 par un pas de 0.25. Les calculs ont été réalisés en prenant des super cellules de huit atomes répétées périodiquement. Pour $x = 0.25$, 0.50 et 0.75, nous avons remplacé dans les alliages ternaires $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ un, deux et trois atomes Bismuth Bi par As, N et P respectivement pour obtenir la concentration voulue. C'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Le tableau (IV-1) résume les positions atomiques des alliages, choisi comme un exemple de la structure cristalline de Zinc Blende (ZB).

x	Atomes	Position Atomiques
0.25	B	(0,0,0), (1/2,0,0), (0,0,1/2), (0,0, 1/2)
	Bi	(3/4,3/4,1/4), (3/4,1/4,3/4)
	P	(1/4,1/4,1/4)
0.5	B	(0 0 0) (1/2, 0, 0) (0, 0, 1/2), (0,0,1/2)
	Bi	(3/4, 3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4)
	P	(1/4,3/4,3/4), (1/4,1/4,1/4)
0.75	B	(0, 0, 0), (1/2,0,0), (0,1/2,0) (0,0, 1/2)
	Bi	(3/4,3/4,1/4)
	P	(3/4,1/4,3/4), (1/4,3/4,3/4), (1/4,1/4,1/4)

Tableau IV.1 : Positions atomiques de l'alliage $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ dans la structure zinc blende (ZB).

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par :

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

Où E , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-2})$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Les courbes donnent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différents composés binaires BBi , BN , BP et BAs et leurs alliages ternaires $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$. Les résultats numériques sont obtenus pour les paramètres du réseau et les modules de compressibilité calculés en utilisant les approximations PBE-GGA, WC-GGA et LDA.

IV-3.1 Propriétés structurales des composés binaires

IV-3.1.1 Stabilité des phases

Dans cette Partie, dans un premier temps, nous calculons la stabilité de phase des composés binaires BAs, BBi, BN et BP. Les phases considérées dans cette étude sont: zinc blende ZB (B3), NaCl (B1), CsCl (B2), wurtzite WZ (B4) et NiAs (B8). Pour réaliser cela, nous calculons l'énergie totale en fonction du volume pour chaque composée dans les différentes phases ; les courbes obtenues sont ajustées à l'équation de Murnaghan [9]. Les résultats sont donnés dans les figures (1-4). Selon ces courbes, on constate que la phase zinc blende est la phase plus stable qui s'explique par l'occupation du plus bas niveau d'énergie. Ce résultat est cohérent avec celui de Ustundag et al. [10] en utilisant la méthode FP-LAPW. Comme on le voit dans ces courbes, la différence entre les valeurs énergétiques minimales de la phase wurtzite (B4) et la phase zinc blende (B3) est très petite. Le même cas est observé pour les structures NiAs (B8) et NaCl (B1). Nous pouvons expliquer ce comportement par le mécanisme de liaison dans ces structures, à savoir la coordination.

Les structures en NaCl et NiAs sont coordonnées six fois, tandis que les structures en wurtzite et en zinc-blende sont quadruples. Cette similitude dans la liaison chimique conduit à des énergies fondamentales similaires. Cependant, la phase CsCl a une énergie plus élevée que les autres phases, ce qui signifie que cette structure est instable dans les conditions ambiantes mais peut être obtenue à des pressions plus élevées. Les paramètres structuraux calculés tels que les constantes de réseau (a et c), le rapport c/a , le module de compressibilité (B), sa dérivée en pression (B') et son énergie à l'équilibre (E_0) pour les structures considérées, ainsi que les données expérimentales et théoriques disponibles pour les composés étudiés sont rassemblés dans les Tableaux (2-5). Comme le montrent ces tableaux, les seuls résultats avec lesquels on peut comparer sont ceux liés aux phases zinc-blende, NaCl et wurtzite; pour les autres, les valeurs obtenues sont des prédictions et peuvent servir de référence de travaux futurs sur ces matériaux. Un accord raisonnable est trouvé entre nos paramètres structuraux calculés et ceux donnés de la littérature.

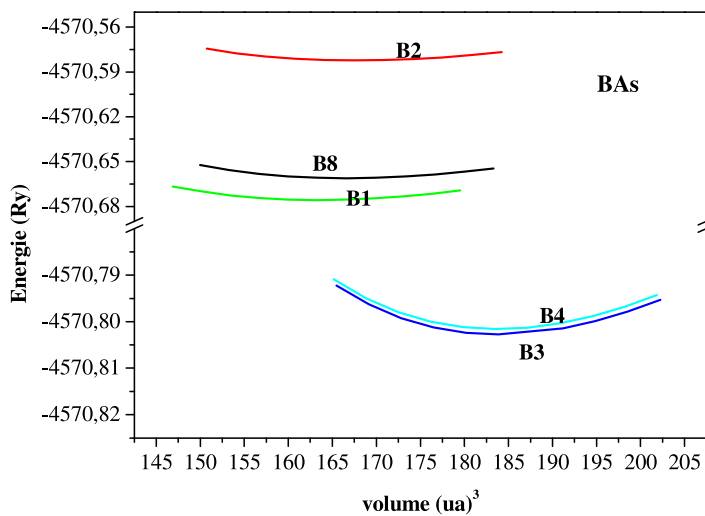


Figure IV.1: Energie totale en fonction du volume calculée dans les phases zinc blende (B3), NaCl (B1), CsCl (B2), NiAs (B8) et wurtzite (B4) pour le composé BAAs.

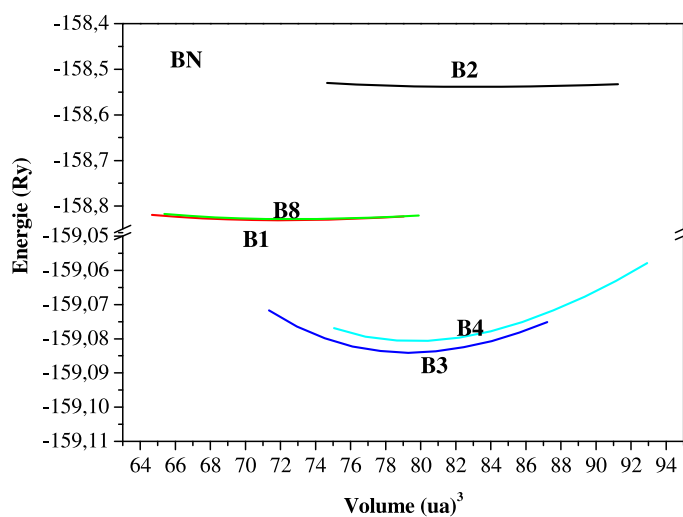


Figure IV.2: Energie totale en fonction du volume calculée dans les phases zinc blende (B3), NaCl (B1), CsCl (B2), NiAs (B8) et wurtzite (B4) pour le composé BN.

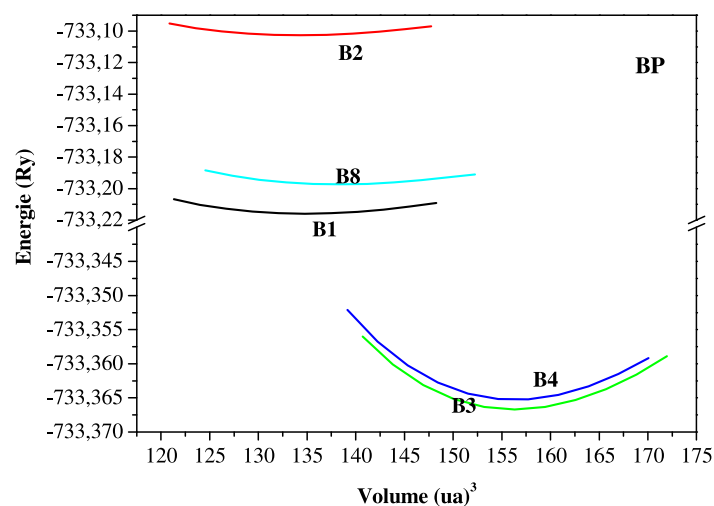


Figure IV.3: Energie totale en fonction du volume calculée dans les phases zinc blende (B3), NaCl (B1), CsCl (B2), NiAs (B8) et wurtzite (B4) pour le composé BP.

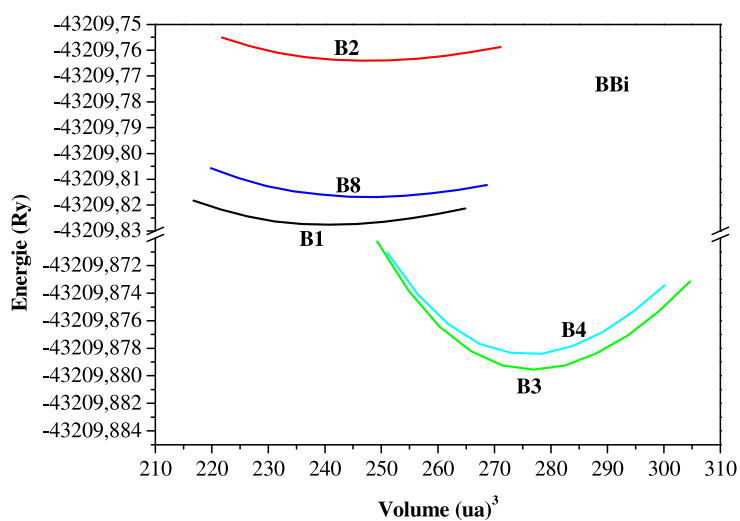


Figure IV.4: Energie totale en fonction du volume calculée dans les phases zinc blende (B3), NaCl (B1), CsCl (B2), NiAs (B8) et wurtzite (B4) pour le composé BBi.

<i>BP</i>		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	<i>E₀</i>
<i>RS (B1)</i>	<i>This work WC-GGA</i>	4.3069			169.5037	3.9588	-733.2159
<i>LDA</i>		4.2729			177.7375	4.0579	-731.1849
<i>PBE-GGA</i>		4.3276			161.9762	4.2345	-733.8020
<i>Experiment</i>							
<i>Calculation</i>		4.327 ^a			155 ^a	2.9800 ^a	
		4.320 ^b			171 ^b	2.82 ^b	
		4.339 ^c			155 ^c		
		4.332 ^d			161 ^d		
		4.32 ^j			156.822 ^j		
<i>ZB (B3)</i>	<i>This work WC-GGA</i>	4.5250			169.1176	3.7726	-733.366
<i>LDA</i>		4.4946			175.6060	3.7709	-731.3366
<i>PBE-GGA</i>		4.5523			161.3763	3.7916	-733.9602
<i>Experiment</i>		4.538 ^{e,f,g}			173 ^{e,f,g}		
<i>Calculation</i>		4.558 ^d			166 ^d	4 ^d	
		4.546 ^h			166 ^h	3 ^h	
<i>CsCl (B1)</i>	<i>This work WC-GGA</i>	2.7083			141.7342	3.8937	-733.1026
<i>LDA</i>		2.6865			143.5897	3.1755	-731.0687
<i>PBE-GGA</i>		2.7238			133.5993	3.3451	-733.6883
<i>Experiment</i>							
<i>Calculation</i>							
<i>NiAs (B8)</i>	<i>This work WC-GGA</i>	3.1993	5.2281	1.6341	169.5081	3.7858	-1466.7305
<i>LDA</i>		3.1420	5.2157	1.6600	170.9170	3.9570	-1468.2217
<i>PBE-GGA</i>		3.2168	5.3080	1.6501	165.2083	3.8933	-1450.7702
<i>Experiment</i>							
<i>Calculation</i>							
<i>Wurtzite (B4)</i>	<i>This work WC-GGA</i>	3.0492	5.0879	1.6686	158.8082	5.2567	-1466.3946
	<i>LDA</i>	3.0268	5.0326	1.6627	162.1720	6.0124	-1497.2010
	<i>PBE-GGA</i>	3.1055	5.1389	1.6548	159.7136	5.2467	-1459.1236
<i>Experiment</i>							
<i>Calculation</i>							

^aRef [11], ^bRef [12], ^cRef [13], ^dRef [14], ^eRef [15], ^fRef [16], ^gRef [17], ^hRef [18], ⁱRef [19], ^jRef [20].

Tableau IV.2 : Les paramètres de réseau (en Å), le rapport *c/a*, le paramètre interne (en Å), le module de compressibilité (en GPa), sa dérivée en pression et son énergie d'équilibre *E₀* (en Ry) des différentes phases considérées pour le composé BP.

<i>BAs</i>		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	<i>E₀</i>
RS (B1)	<i>This work WC-GGA</i>	4.5905			135.0548	3.6802	-4570.6757
	<i>LDA</i>	4.5502			146.2145	4.1851	-4565.2683
	<i>PBE-GGA</i>	4.6258			124.4247	3.7659	-4571.7650
	<i>Experiment</i>	4.619 ^a			135 ^a	3.44 ^a	
	<i>Calculation</i>	4.583 ^b			143 ^b		
ZB (B3)	<i>This work WC-GGA</i>	4.7765			140.0776	4.0496	-4570.8027
	<i>LDA</i>	4.8148			131.3025	3.9698	-4571.8985
	<i>PBE-GGA</i>	4.8135			130.7531	4.3923	-4571.8984
	<i>Experiment</i>	4.777 ^c					
	<i>Calculation</i>	4.77 ^{d, e}			145 ^{d, e}		
		4.726 ^f			147 ^f	3 ^f	
	4.784 ^{g, h}			145 ^{g, h}	3 ^{g, h}		
CsCl (B1)	<i>This work WC-GGA</i>	2.9170			114.9917	4.3663	-4570.582
	<i>LDA</i>	2.8891			123.1169	4.3719	-4565.1700
	<i>PBE-GGA</i>	2.9409			105.1903	4.7145	-4571.6717
	<i>Experiment</i>						
<i>Calculation</i>							
NiAs (B8)	<i>This work WC-GGA</i>	3.2536	5.3796	1.6534	134.0138	4.1652	-9141.3223
	<i>LDA</i>	3.2212	5.3474	1.6602	129.3689	3.9965	-9132.8964
	<i>PBE-GGA</i>	3.2469	5.3534	1.6488	132.3210	4.0369	-9131.8974
	<i>Experiment</i>						
<i>Calculation</i>							
Wurtzite (B4)	<i>This work WC-GGA</i>	3.3236	5.4740	1.6436	140.1808	4.0894	-9141.6031
	<i>LDA</i>	3.3036	5.4493	1.6698	138.2215	3.9871	-9141.36985
	<i>PBE-GGA</i>	3.3130	5.4952	1.6587	139.9987	4.0033	-9141.5994
	<i>Experiment</i>						
<i>Calculation</i>							

^aRef [12], ^bRef [18], ^cRef [14], ^dRef [11], ^eRef [15], ^fRef [21], ^gRef [19], ^hRef [20].

Tableau IV.3: Les paramètres de réseau (en Å), le rapport *c/a*, le paramètre interne (en Å), le module de compressibilité (en GPa), sa dérivée en pression et son énergie d'équilibre *E₀* (en Ry) des différentes phases considérées pour le composé BAs.

<i>BN</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	<i>E₀</i>
<i>RS (B1)</i>						
<i>This work WC-GGA</i>	3.6087			397.0617	3.97	-159.084067
<i>LDA</i>	3.4653			418.0691	4.18	-158.239040
<i>PBE-GGA</i>	3.5096			381.3912	3.81	-159.135896
<i>Experiment</i>	3.493 ^a			425.000 ^a		
<i>Calculation</i>	3.493 ^b			425.000 ^b		
	3.580 ^c			480.000 ^c		
	3.500 ^d			408.000 ^d		
<i>ZB (B3)</i>						
<i>This work WC-GGA</i>	3.6087			397.0617	3.8496	-159.084067
<i>LDA</i>	3.4653			418.0691	3.9732	-158.239040
<i>PBE-GGA</i>	3.5096			381.3912	4.0894	-159.395343
<i>Experiment</i>	3.493					
	3.620 ^e					
	3.615 ^{a,f}					
<i>Calculation</i>	3.575 ^j			386.0000 ^j		
	3.576 ^h			397.0000 ^h		
	3.649 ⁱ			366.0000 ⁱ		
	3.606 ^g			367.0000 ^g		
	3.623 ^c			365.0000 ^c		
<i>CsCl (B1)</i>	2.3079			255.9973	4.446	-158.538708
<i>This work WC-GGA</i>	2.2855			282.4169	4.496	-157.682225
<i>LDA</i>	2.3233			239.8424	4.871	-158.847755
<i>PBE-GGA</i>						
<i>Experiment</i>						
<i>Calculation</i>						
<i>Wirtzite (B4)</i>	2.4908	4.0062	1.608	387.2968	4.2642	-318.161482
<i>This work WC-GGA</i>	2.3512	3.9034	1.6602	129.3689	4.3475	-319.89641
<i>LDA</i>	3.2769	5.3915	1.6488	132.3210	4.3966	-322.897421
<i>PBE-GGA</i>						
<i>Experiment</i>						
<i>Calculation</i>	2.536 ^k	4.19 ^k	1.6522 ^k			
<i>NiAs (8)</i>	2.5490	4.208	1.650	387.2968	4.77594	-317.657123
<i>This work WC-GGA</i>	2.4415	4.0768	1.6698	378.2815	3.9871	-319.369851
<i>LDA</i>	2.1965	3.6433	1.6587	359.9977	5.0133	-320.59942
<i>PBE-GG</i>						
<i>Experiment</i>						
<i>Calculation</i>						

^aRef [22], ^bRef [23], ^cRef [24], ^dRef [25], ^eRef[26], ^fRef[27], ^gRef [28], ^hRef [29], ⁱRef[30],
^jRef [31], ^kRef [32].

Tableau IV.4 : Les paramètres de réseau (en Å), le rapport *c/a*, le paramètre interne (en Å), le module de compressibilité (en GPa), sa dérivée en pression et son énergie d'équilibre *E₀* (en Ry) des différentes phases considérées pour le composé BN.

<i>B</i> <i>B</i> <i>i</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	<i>E</i> ₀
<i>RS (B1)</i>	5.2260			69.5937	3.8868	-43209.8275
<i>This work WC-GGA</i>	5.1775			77.7875	4.0590	-43189.1808
<i>LDA</i>	4.3276			61.9762	4.9754	-4333.80208
<i>PBE-GGA</i>						
<i>Experiment</i>						
<i>Calculation</i>	5.22 ^a					
	4.918 ^b					
	5.198					
<i>ZB (B3)</i>	5.4754			86.1176	3.7726	-43209.8795
<i>This work WC-GGA</i>						
<i>LDA</i>	5.4241			87.6060	3.7709	-43189.2367
<i>PBE-GGA</i>	5.3523			86.3763	3.7916	-43343.9602
<i>Experiment</i>						
<i>Calculation</i>	5.392 ^d					
	5.390 ^e					
	5.416 ^f			83.99 ^f	4.36 ^f	
	5.416 ^h			86.27 ^h	4.6 ^h	
	5.529 ^g			72.209 ^g	4.73 ^g	
<i>CsCl (B1)</i>	3.3176			81.2217	3.8937	-43209.7640
<i>This work WC-GGA</i>						
<i>LDA</i>	3.2214			83.5897	3.9955	-4356.9845
<i>PBE-GGA</i>	3.1987			80.5993	4.0451	-4373.6883
<i>Experiment</i>						
<i>Calculation</i>						
<i>NiAs (B8)</i>	3.7135	6.1156	1.6341	84.3785	3.9921	-43166.7305
<i>This work WC-GGA</i>						
<i>LDA</i>	3.1420	5.2157	1.6600	82.9170	3.9570	-43468.2217
<i>PBE-GGA</i>	3.2168	5.3080	1.6501	85.2083	3.8933	-43285.6921
<i>Experiment</i>						
<i>Calculation</i>						
<i>Wurtzite (B4)</i>						
<i>This work WC-GGA</i>	3.8570	6.3487	1.6686	80.8661	5.2567	-86419.7568
<i>LDA</i>	3.6542	5.8785	1.6087	81.7654	5.876	-86321.8764
<i>PBE-GGA</i>	3.7702	6.2328	1.6532	83.1253	5.231	-86543.9810
<i>Experiment</i>						
<i>Calculation</i>						

^aRef[33], ^bRef [34], ^cRef [35], ^dRef [36], ^eRef[37], ^fRef[38], ^hRef [39].

Tableau IV.5 : Les paramètres de réseau (en Å), le rapport *c/a*, le paramètre interne (en Å), le module de compressibilité (en GPa), sa dérivée en pression et son énergie d'équilibre *E*₀ (en Ry) des différentes phases considérées pour le composé *B**B**i*.

IV.3.1.2 Transition de phases

Sous les conditions de température, de pression et de composition, nous définissons la phase comme la partie homogène d'un système cristallin ayant une disposition atomique connue. Avec l'application de la pression, la distance entre les atomes est modifiée, conduisant à une nouvelle phase. En fait, la pression affecte les liaisons chimiques et modifie par conséquent les propriétés physiques du matériau. La pression de transition d'une phase à l'autre est obtenue par l'utilisation de l'énergie libre de Gibbs qui est donnée par la relation suivante:

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

Puisque nous avons effectué nos calculs à la température $T = 0$, dans ce cas, l'énergie de Gibbs est réduite à l'enthalpie $H = E + PV$. En traçant l'enthalpie en fonction de la pression pour chaque structure, la pression de transition est obtenue lorsque les enthalpies des structures considérées sont égales. Nous présentons dans les figures (IV.5), les enthalpies calculées en fonction de la pression pour les différentes structures de BAs et de BP. Les pressions de transition de phase calculées entre les phases considérées sont données dans le tableau (IV.6) avec les résultats théoriques et expérimentaux antérieurs. Il ressort de ce tableau que pour le composé BP, la pression de transition calculée de la phase zinc blende (B3) à celle de NaCl (B1) correspond raisonnablement aux résultats théoriques. Pour le composé BAs, la transition entre les phases est entre les phases citées ci-dessus ; la valeur de pression de transition calculée est en bon accord avec celles rapportées par Thakore et al. [11], Sarwan et al. [40] et Mehl et al. [41] Comme on le voit, notre valeur obtenue est inférieure à celle de l'expérimentale [42]. Les autres résultats sont des prévisions et peuvent servir de référence pour des travaux futurs sur ces composés.

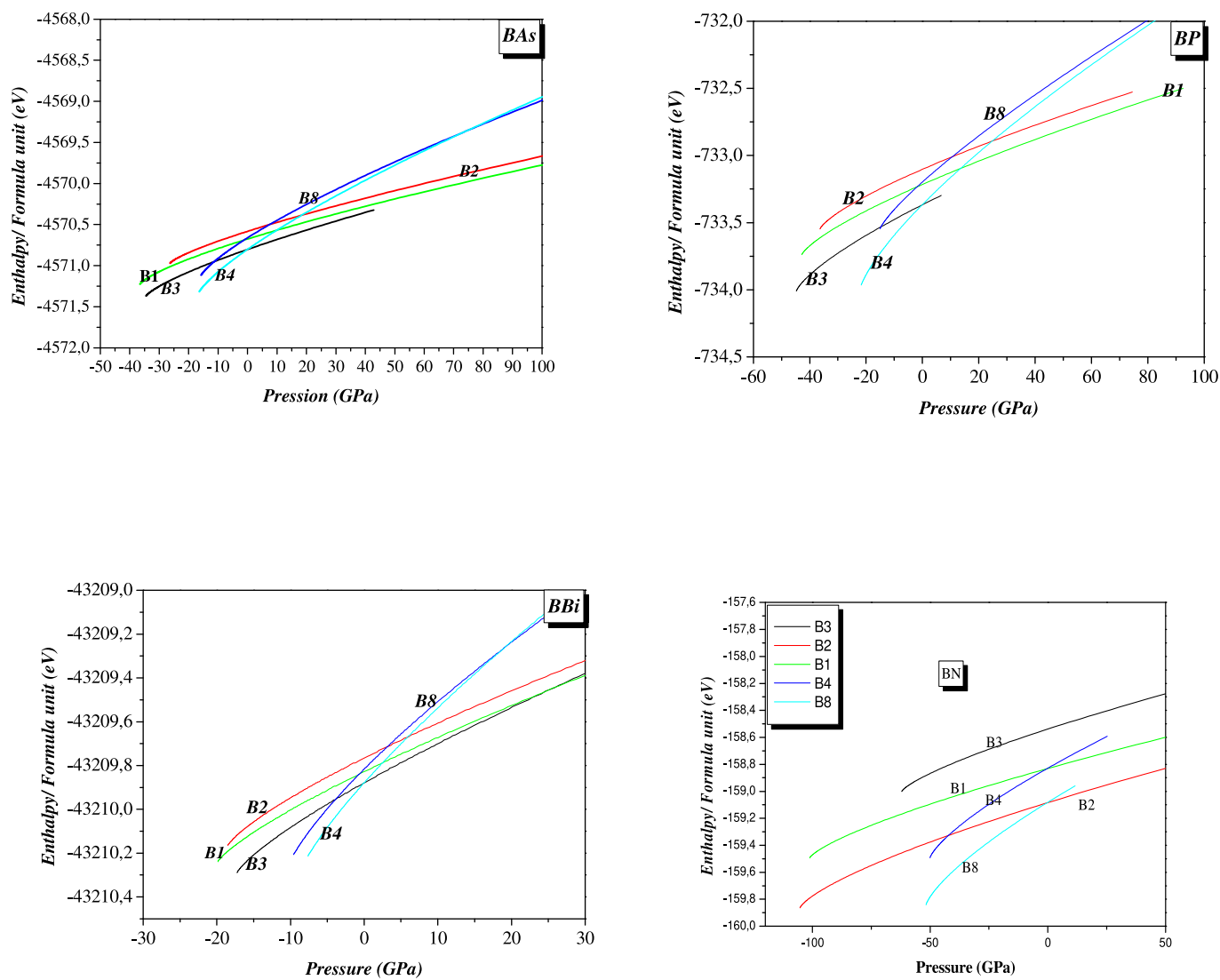


Figure IV.5 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression des composées BP, BAAs, BBi et BN dans les phases zinc blende (B3), NaCl (B1), CsCl (B2), NiAs (B8) et wurtzite (B4) .

Pt (GPa)		
	Présent travail	Autre calculé
BP		
$B_3 \rightarrow B_1$	130.66	118 ^a , 110 ^b , 160 ^c , 111 ^d
$B_3 \rightarrow B_2$	183.94	
$B_3 \rightarrow B_8$	199.74	
$B_1 \rightarrow B_4$	137.96	
Bas		
$B_3 \rightarrow B_1$	97.89	98 ^a , 93 ^b , 110 ^c , 141 ^f , 105 ^g , 125 ^{h(exp)}
$B_3 \rightarrow B_2$	209.79	
$B_3 \rightarrow B_8$	142.11	
$B_4 \rightarrow B_1$	98.64	
$B_4 \rightarrow B_8$	154.72	
$B_4 \rightarrow B_2$	232.10	
BBi		
$B_3 \rightarrow B_1$	23.86	
$B_3 \rightarrow B_2$	43.98	
$B_3 \rightarrow B_8$	65.54	
BN		
$B_1 \rightarrow B_4$	0.7587	
$B_1 \rightarrow B_8$	38.1661	
$B_3 \rightarrow B_8$	51.0971	

^aRef [12], ^bRef [41], ^cRef [43], ^dRef [44], ^eRef[41], ^fRef[45], ^gRef [46], ^hRef [42].

Tableau IV.6 : Pressions de transition calculées pour les composés binaires étudiés.

IV-3.2 Propriétés structurales des alliages ternaires

Le calcul des propriétés structurales des alliages ternaires $BBi_{1-x}As_x$, $BBi_{1-x}N_x$ et $BBi_{1-x}P_x$, est le premier pas important dans cette partie pour cela, nous avons calculé les paramètres structuraux de nos alliages pour ($x= 0,25, 0,5$ et $0,75$), à savoir le paramètre cristallin a , le module de compressibilité B et sa dérivé B' . Les valeurs obtenues sont données dans le tableaux (IV.7) qui contiennent également les données expérimentales et théoriques disponibles dans les littératures [47]. Les figures (6-8) illustrent la variation du paramètre

cristallin en fonction de la composition de nos alliages ($\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$) dans les phases zinc blende et wurtzite comparés à la loi de Vegard [48]. Ce dernier donne une évolution linéaire du paramètre cristallin en fonction de la concentration. Selon cette loi, pour un alliage $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ le paramètre de réseau $a(x)$ est donné par: $a(x) = (1-x) a_{AB} + x a_{AC}$.

Des violations de cette loi ont été constatées théoriquement [47] et expérimentalement [49]. Les faibles écarts sont dus au fait que les valeurs des paramètres cristallins des composés binaires parents constituant cet alliage sont proches. De même, nous pouvons attribuer ces faibles déviations au rapport des rayons atomiques d'atomes lors de la substitution d'un atome par un autre. (En remplacement de Bi). Le rapport $(R(\text{As})/R(\text{Bi}) = 115/160 = 0,7187)$, $(R(\text{P}) / R(\text{Bi}) = 98/160 = 0.6125)$ et $(R(\text{N})/R(\text{Bi}) = 65/160 = 0,4062)$ de sorte que la différence des rayons atomiques est faible. Les variations des paramètres cristallins en fonction de la concentration montrent un écart par rapport à la linéarité ou "arcades" négatif et égal respectivement à $-0,6976$, $-1,7612$ et $-0,7552$ pour les alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ respectivement (voir figure (IV-9)). De la même manière, nous avons montré sur la figure (IV-10) l'évolution du module de compressibilité en fonction de la composition x . A titre de comparaison, nous avons représenté l'évolution du module de compressibilité en fonction de la composition x en utilisant la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD). En augmentant la concentration en Arsenic As, Phosphore P et Nitrure N respectivement le module de compressibilité augmente. Ce matériau devient moins compressible et dur. L'évolution du module de compressibilité en fonction de la composition est opposée à celle du paramètre cristallin. Lorsque le paramètre cristallin diminue, le volume diminue et par conséquent, le matériau devient moins compressible, de sorte que le module de compressibilité augmente. Des écarts significatifs dans la variation du module de compressibilité avec la composition en ce qui concerne la linéarité ont été observés pour les alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$. Les écarts à la linéarité calculés sont de $58,68268$ GPa, $80,686$ GPa et $45,0618$ GPa pour les trois alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ respectivement. Ils sont attribués à la différence des modules de compressibilité des composés binaires parents constituant ces alliages.

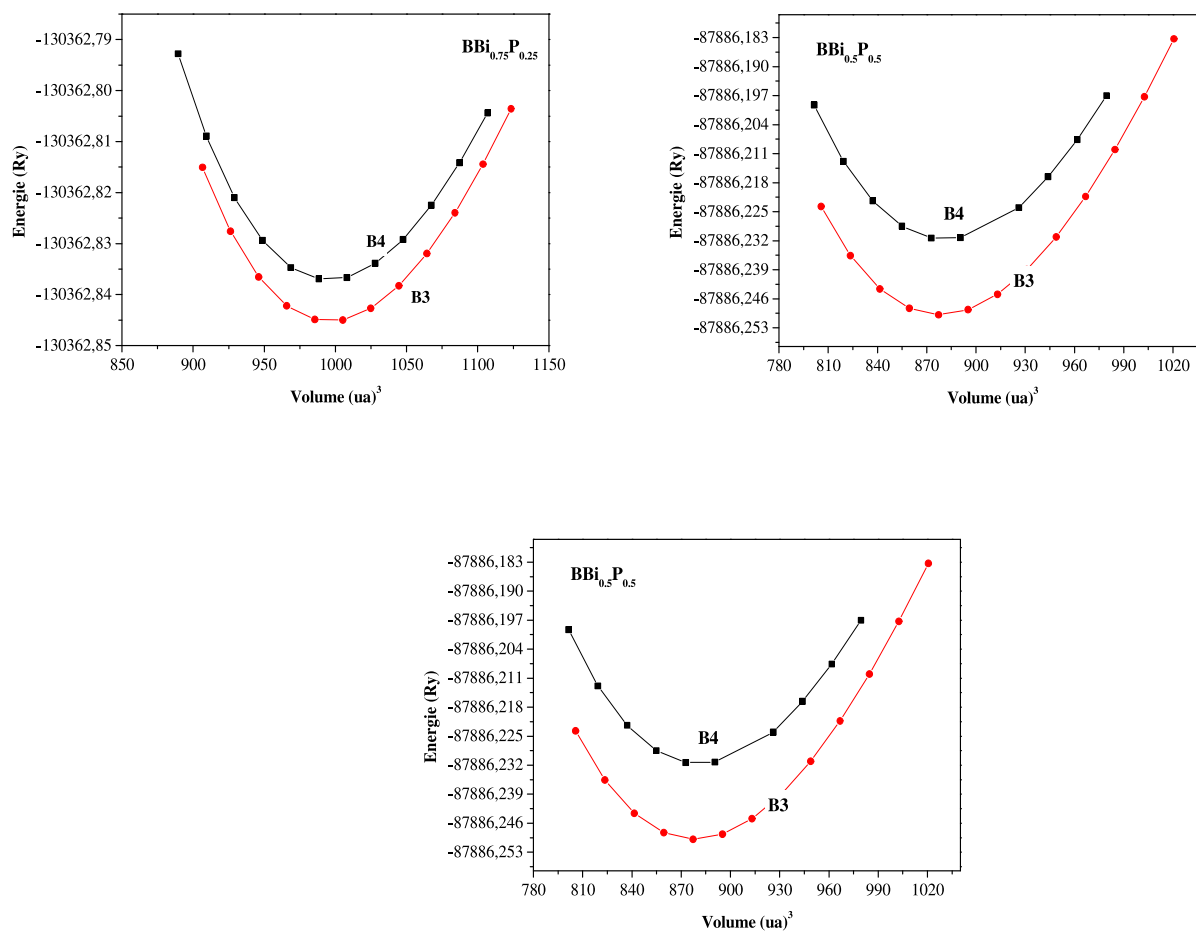


Figure IV.6 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ pour les concentrations $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 dans les structures Zinc blende (B3) et wurtzite (B4) calculé par (WC-GGA).

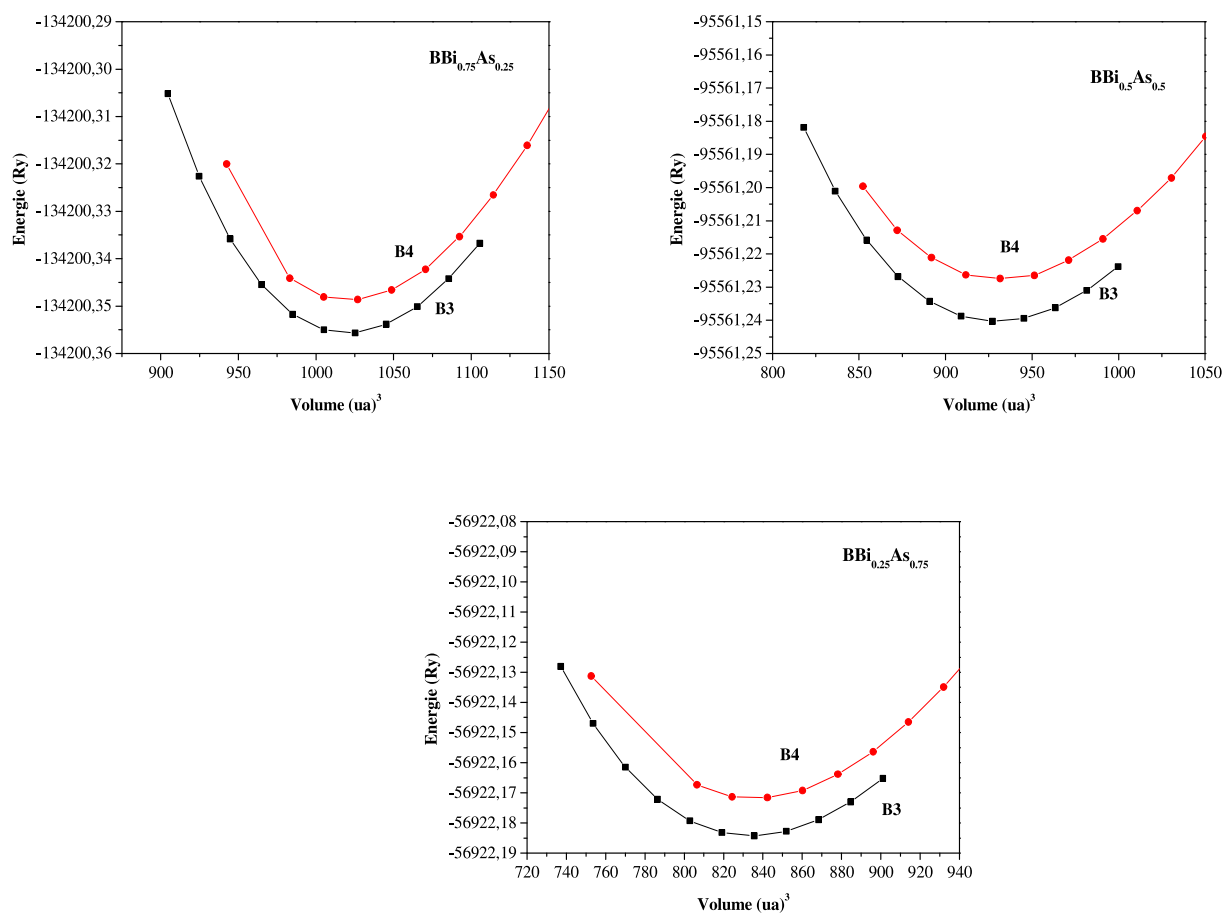


Figure IV.7 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ pour les concentrations $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 dans les structures Zinc blende (B3) et wurtzite (B4) calculé par (WC-GGA).

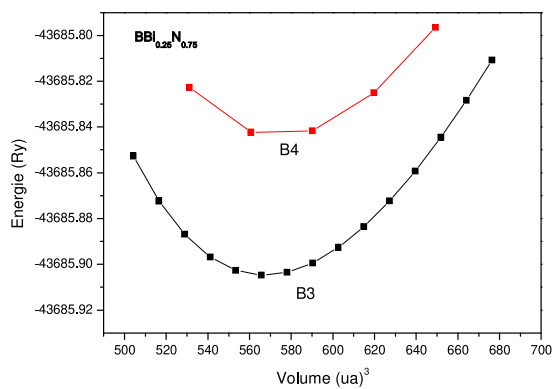
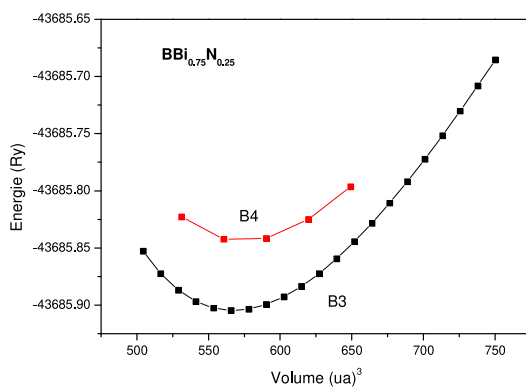
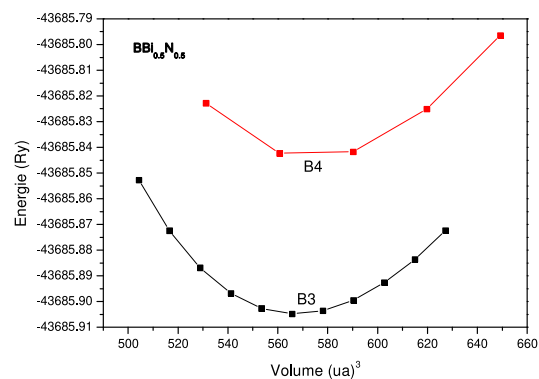


Figure IV.8 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ pour les concentrations $x=0.25, 0.5$ et 0.75 dans les structures Zinc blende (B3) et wurtzite (B4) calculé par (WC-GGA).

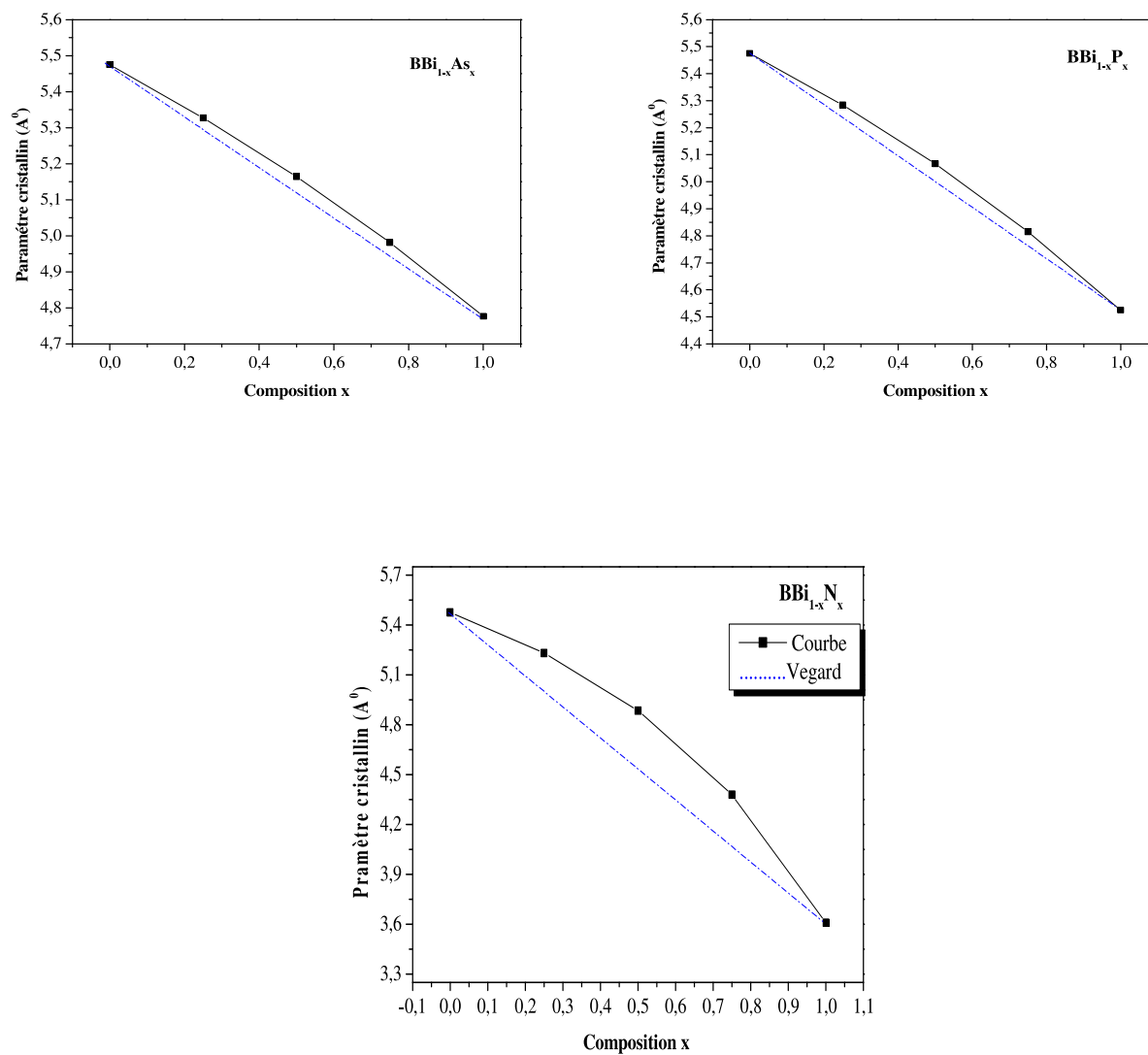


Figure IV.9: Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour $BBi_{1-x}N_x$, $BBi_{1-x}P_x$ et $BBi_{1-x}As_x$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard (ligne pointillée).

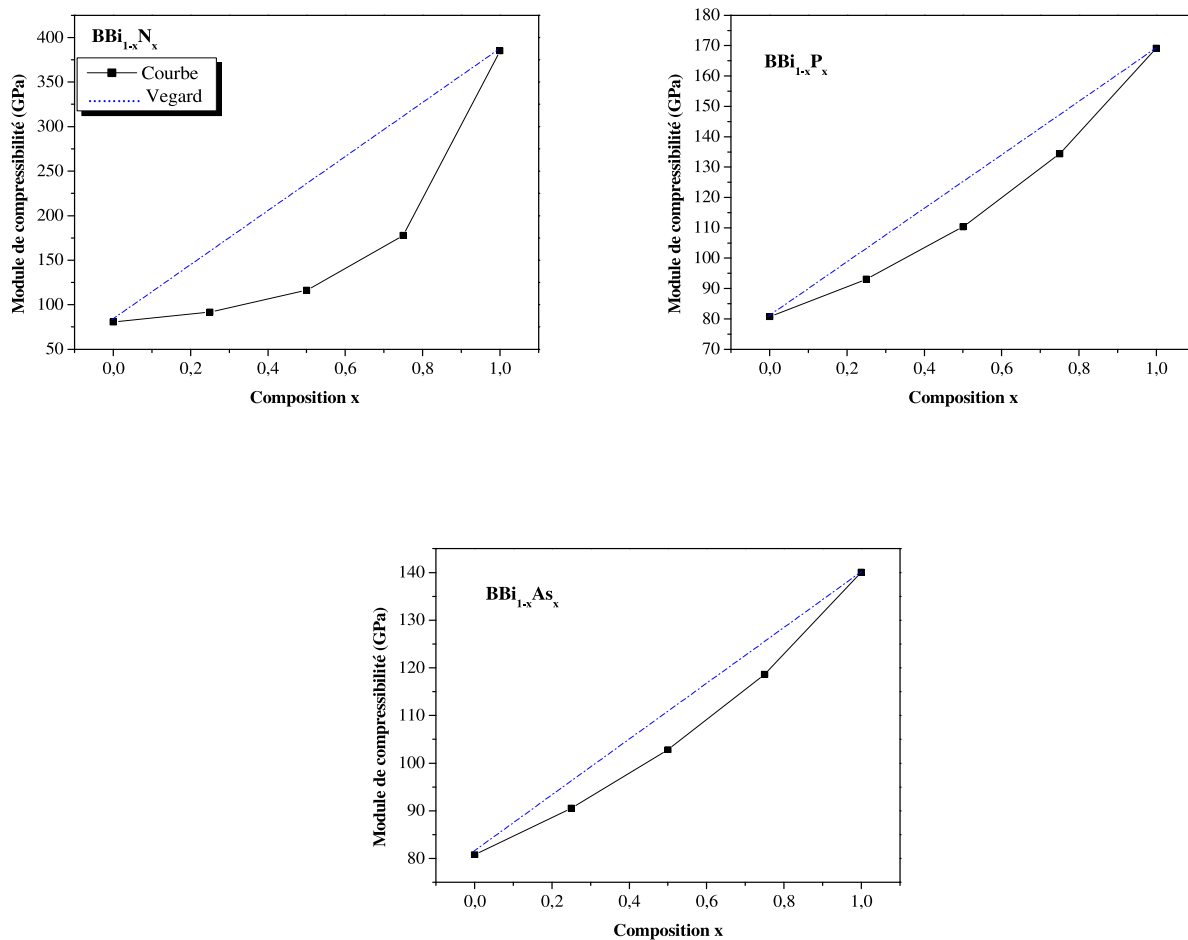


Figure IV.10: Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (ligne pointillée).

Alliages	x	Paramètre du réseau a (Å)			Module de compressibilité B(GPa)		
		Nos calculs WC-GGA	Exp	Autre calculs	Nos calculs WC-GGA	Exp	Autre calculs
BBi _{1-x} P _x	0.25	5.2210	-	5.21623 ^a	98.8012	-	99.0604 ^a
	0.5	5.0241	-	4.97723 ^a	115.7320	-	119.5588 ^a
	0.75	4.8434	-	4.7491 ^a	139.1442	-	142.5006 ^a
BBi _{1-x} As _x	0.25	5.3285	-	-	90.5431	-	-
	0.5	5.1648	-	-	100.9934	-	-
	0.75	4.9821	-	-	118.5816	-	-
BBi _{1-x} N _x	0.25	5.1521	-	-	93.9015	-	-
	0.5	4.8430	-	-	105.3422	-	-
	0.75	4.2715	-	-	116.4324	-	-

^a Ref [49]

Tableaux IV.7 : Le paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les alliages ternaires a différentes concentrations x comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

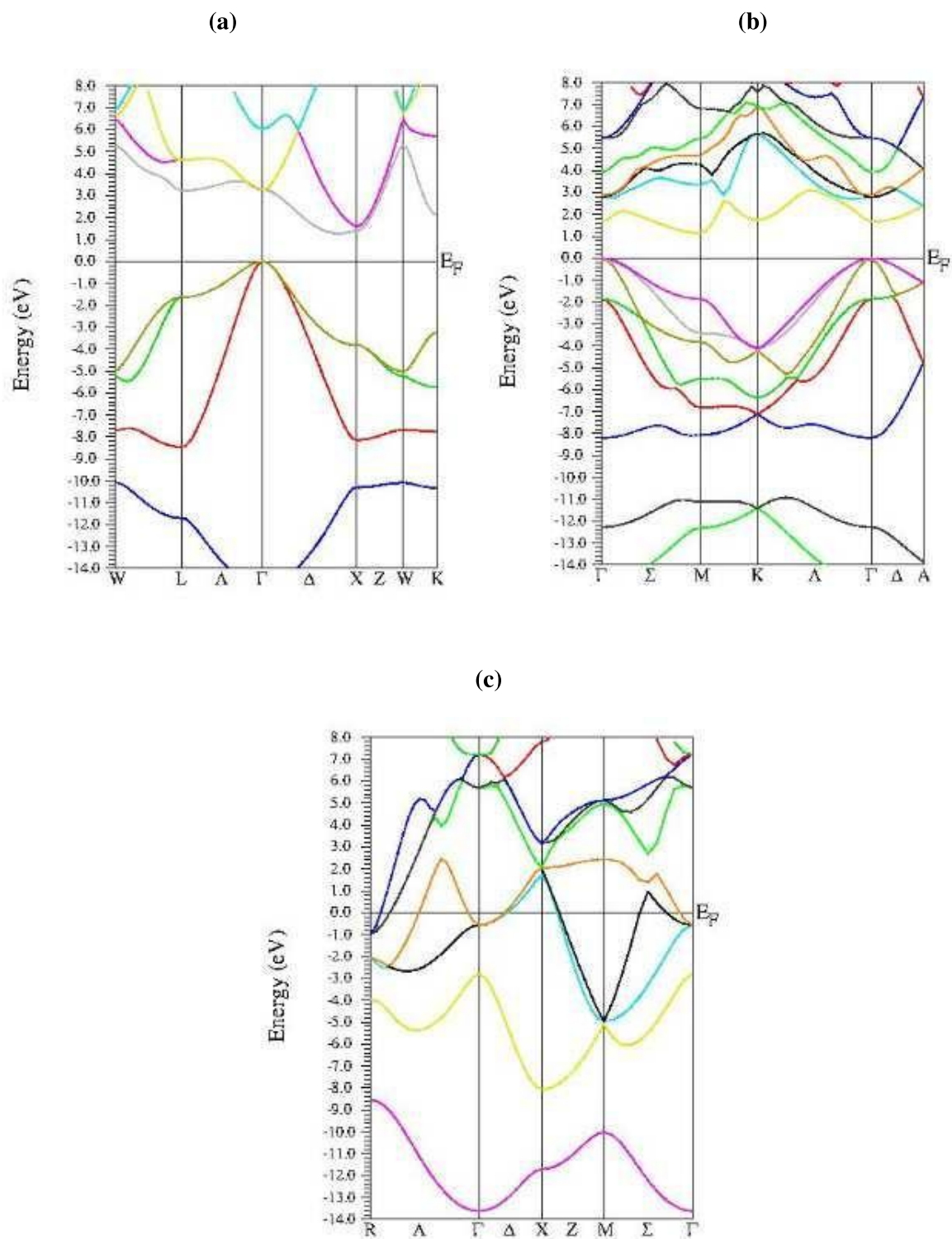
IV-4 Propriétés électronique

En physique des solides, la théorie des bandes est un modèle quantique donnant les énergies possibles des électrons dans un solide. Elle permet d'expliquer le comportement électrique des différents matériaux entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur. Depuis, ces composés identifiés en tant que semi-conducteurs sont importants pour leur utilisation efficace dans les diodes électroluminescentes (LED) et le développement photovoltaïque [50-52]. Leurs bandes énergétiques sont calculées suivant des directions de symétrie importantes dans la zone de Brillouin pour les phases étudiées en utilisant à la fois les approximations WC-GGA et mBJ. Motivé par cette raison, nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques des composés binaires BBi, BA, BN et BP ainsi que les alliages ternaires BBi_{1-x}P_x, BBi_{1-x}As_x et BBi_{1-x}N_x.

IV-4.1 Propriétés électronique des composés binaires

Tous d'abord, nous avons déterminé les énergies de gap des composés binaires BBi, BP, BN et BA. Les structures de bandes ont été calculées selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin d'une maille cubique et l'autre hexagonale (zinc blende, NaCl, CsCl, NiAs et wurtzite) ; ils sont illustrés dans la figure (IV-11). Ces composés sont des semi-conducteurs à bandes interdites ($\Gamma - \Delta_{min}$) et ($\Gamma - M$) dans des structures de zinc blende et

wurtzite, respectivement. Δ_{min} est un point situé le long de la direction de haute symétrie Δ . Dans les autres structures étudiées, les composés ont un comportement métallique qui est liées au mécanisme de liaison dans ces structures. Les structures à bandes interdites directes possèdent d'excellentes propriétés optiques et peuvent être utilisées comme détecteurs de lumière ou comme émetteurs de lumière. (LED, lasers) [50-52]. Les structures à gap indirect ne peuvent pas interagir avec lumière sans chaleur. Cela perturbera grandement leurs propriétés électroniques et conduira à des interactions électrons / phonons de type interactions très pauvres émetteurs de lumière. Les nombreuses valeurs de bande interdite sont illustrées dans le tableau (IV-8). A partir de ce tableau, on peut remarquer que pour les composé en phase zinc, la bande interdite calculée en mBJ est en concordance avec les valeurs théoriques utilisant la même approximation et assez proche des valeurs expérimentales [53,54]. Dans le composé BAs, la bande interdite obtenue à l'aide de WC-GGA est plus proche de la valeur théorique de la référence [18, 14, 55]. En utilisant mBJ, la bande interdite est légèrement supérieure à celle de l'expérimentale et correspond à celle obtenue par Benchehima et al. [55]. Il est bien connu que l'approche (mBJ) donne des bandes interdites d'énergie en bon accord avec les expériences [56].



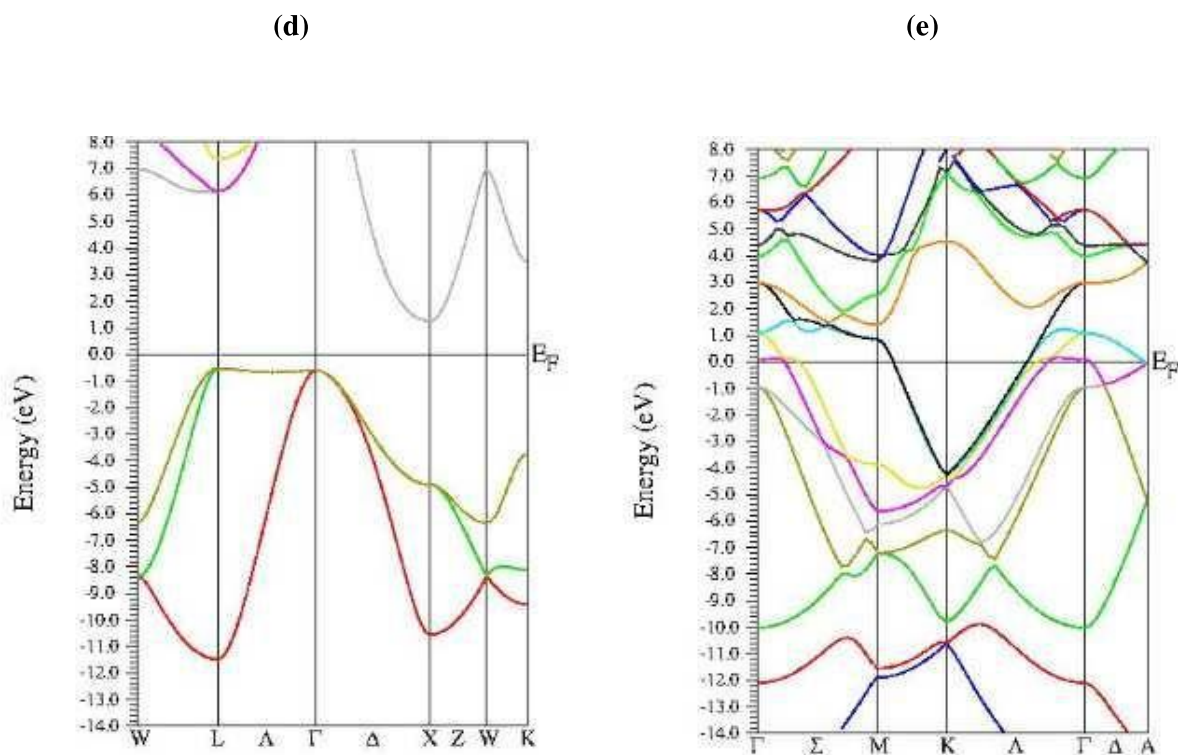


Figure IV.11 : Structure de bande (a) BP (zinc blende / WC-GGA), (b) BAs (wurtzite / WC-GGA), (c) BBi (CsCl / WC-GGA), (d) BN (NaCl / mBj) et (e) BP (NiAs / mBj).

	E_g			
	Nos calculs		Exp	Autre calculs
	WC-GGA	mBj		
BP				
Zinc blende $\Gamma \rightarrow \Delta_{min}$	1.103	1.8190	-	1.24 ^{b,d(GGA)} , 1.91 ^{b(mBj)} , 1.831 ^g , 1.87 ^h , 1.85 ^{k(mBJ)} , 1.147 ^{k(WC-GGA)} , 1.863 ^{l(mBj)}
Wurtzite $\Gamma \rightarrow M$	1.542	2.3162		
NaCl	Métallique	Métallique		
CsCl	Métallique	Métallique		
NiAs	Métallique	Métallique		
BA				
Zinc blende $\Gamma \rightarrow \Delta_{min}$	1.163	1.690	1.60 ^e	1.21 ^{d(GGA)} , 1.25 ^f , 1.821 ^{g(mBj)} , 1.93 ^e , 1.674 ⁱ 1.686 ^{m(mBJ)} , 1.092 ^m
Wurtzite $\Gamma \rightarrow M$	1.321	2.033		
NaCl	Métallique	Métallique		
CsCl	Métallique	Métallique		
NiAs	Métallique	Métallique		
BBi				
Zinc blende	Métallique	Métallique		0.35 ^a , 0.949 ^b and Mettalic ^c
Wurtzite	Métallique	Métallique		
NaCl	Métallique	Métallique		
CsCl	Métallique	Métallique		
NiAs	Métallique	Métallique		
BN				
Zinc blende $\Gamma \rightarrow \Delta_{min}$	4.479	5.6131		6.3 ^j 6.31 ^k , 4.19 ^l , 4.40 ^m , 4.38 ⁿ
Wurtzite $\Gamma \rightarrow K$	5.844	6.0432		5.81 ^p
NaCl $\Gamma \rightarrow K$	5.986	6.679		
CsCl	Métallique	Métallique		
NiAs	Métallique	Métallique		

^aRef [57], ^bRef [58], ^cRef [53], ^dRef [14], ^eRef[59], ^fRef[18], ^gRef [21], ^hRef [60], ⁱRef [61],
^jRef [54], ^kRef [62], ^lRef[63], ^mRef[64], ⁿRef [65], ^pRef [66].

Tableau IV.8 : Energie de bande interdite E_g (eV) pour les composées binaires BBi, BA, BP et BN en utilisant l'approximation WC-GGA, mBj.

IV-4.2 Propriétés électronique des alliages ternaires

L'étude des propriétés électroniques des alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ se limite à l'analyse de la structure de bande pour différentes concentrations x dans la phase la plus stable (zinc blende) (Tableau (IV-9)). Ces structures de bande ont été calculées le long des directions de symétrie élevée dans la zone de Brillouin d'une structure cubique. Les calculs

ont été effectués à l'aide de paramètres optimisés lors du calcul des propriétés structurales. En plus du WC-GGA et pour corriger les gaps sous-estimés, l'approximation de mBJ a été utilisée. Notre objectif est donc de déterminer les gaps énergétiques relatifs à chaque concentration. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau (IV-10). Les gaps obtenus par l'approximation de mBJ, on voit qu'ils concordent bien avec les gaps calculés expérimentalement pour les composés binaires BBi, BAs, BN et BP ce qui constitue un renforcement pour les gaps calculés pour les alliages à différentes concentrations. Le gap énergétique d'un alliage $AB_{1-x}C_x$, E_{gABC} n'est pas donné par une forme linéaire lorsqu'il varie en fonction de la concentration, mais il a une forme quadratique.

$$E_{gABC} = xE_{gAC} + (1-x)E_{gAB} - bx(1-x) \quad (IV-4)$$

Où b est le paramètre d'écart à la linéarité ou le bowing.

La variation des gaps des alliages $BBi_{1-x}P_x$, $BBi_{1-x}As_x$ et $BBi_{1-x}N_x$ en fonction de la concentration est donnée sur les figure 13-15. Nous trouvons que l'espace énergétique des alliages étudiés ne varie pas de manière linéaire, aussi bien pour le WC-GGA que pour le mBJ. C'est un comportement que l'on retrouve presque dans la majorité des alliages. Le paramètre de désordre ou bowing qui représente l'écart de linéarité (courbure) est calculé en ajustant ces courbes obtenues à une fonction quadratique. Les résultats obéissent à la relation suivante:

$BBi_{1-x}As_x$:

$$\begin{cases} E_g^{WC-GGA} = -0.05715 + 2.04354X - 0.76383X^2 \\ E_g^{mBj} = -0.04898 + 4.16033X - 2.27416X^2 \end{cases}$$

$BBi_{1-x}P_x$:

$$\begin{cases} E_g^{WC-GGA} = 0.087 + 3.0952X - 2.144X^2 \\ E_g^{mBj} = 0.11846 + 4.56754X - 2.95314X^2 \end{cases}$$

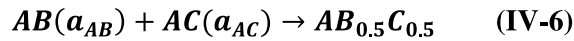
$BBi_{1-x}N_x$:

$$\begin{cases} E_g^{WC-GGA} = 0.37329 - 3.38709X + 7.28229X^2 \\ E_g^{mBj} = 0.14258 - 3.24272X + 8.4288X^2 \end{cases}$$

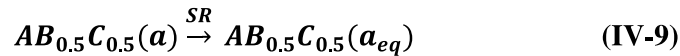
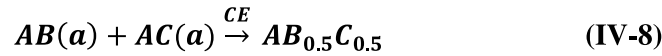
Les termes quadratiques dans ces équations sont les paramètres de désordres" obtenus, ils sont illustrés dans le tableau (IV-10). La différence entre les valeurs des paramètres de réseau des composés binaires parents et la différence des électronégativités des atomes constituant l'alliage est le paramètre principal influençant la nature et la valeur du déficit énergétique [67,68]. Pour cette raison, et afin de déterminer les origines physiques du paramètre désordre précédemment calculé par l'ajustement de la fonction quadratique, nous avons adopté l'approche de Zunger [69]. Dans cette approche, le paramètre de désordre b est décomposé en trois contributions différentes: déformation volumique (b_{VD}), transfert de charge (b_{CE}) et relaxation structurale (b_{SR}).

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_{VD} + \mathbf{b}_{CE} + \mathbf{b}_{SR} \quad (\text{IV-5})$$

Partant du fait que la dépendance de ce paramètre à la composition est marginale, les auteurs ont limité leurs calculs pour la concentration $x = 0,5$. Le coefficient global du paramètre de désordre à $x = 0,5$ mesure le changement de l'écart en fonction de la réaction:



Où a_{AB} et a_{AC} sont les paramètres de réseau des composés binaires AB et AC, respectivement, et a_{eq} est le paramètre du réseau d'équilibre de l'alliage $AB_{0.5}C_{0.5}$. Les auteurs décomposent maintenant la réaction précédente en trois étapes:



L'effet de la déformation volumique est la cause du premier terme b_{VD} du paramètre désordre de l'équation 4. Le paramètre b_{VD} représente la réponse relative de la structure de bande des composés binaires AB et AC à une pression hydrostatique, qui résulte ici du changement des paramètres de réseau de ces composés à celui de l'alliage $a = a(x)$

$$b_{VD} = 2[E_{gAB}(a_{AB}) - E_{gAB}(a) + E_{gAC}(a_{AC}) - E_{gAC}(a)] \quad (\text{IV-10})$$

La contribution en b_{CE} reflète le transfert de charge entre atomes à la valeur du paramètre de réseau $a(x)$:

$$b_{CE} = 2[E_{gAB}(a) + E_{gAC}(a) - 2E_{gABC}(a)] \quad (\text{IV-11})$$

La dernière contribution b_{SR} mesure le changement dû à la relaxation structurale (RS), c'est-à-dire au passage de non relaxé à relaxé.

$$b_{SR} = 4 \left[E_{g_{ABC}}(a) - E_{g_{ABC}}(a_{eq}) \right] \quad (\text{IV-12})$$

Les gaps d'énergie dans les équations. (10 -12) sont déterminés séparément par un calcul de structure de bande utilisant les deux approximations WC-GGA et mBJ. Les résultats obtenus pour les différentes contributions au paramètre de désordre total sont rassemblés dans le tableau (IV-10), ainsi que les paramètres de désordre déterminés à partir de l'ajustement quadratique.

Eg (eV)					
		Nos calculs		Exp	Autre calculs
Alliage	x	WC-GGA	Mbj		
BB _{1-x} P _x	0.25	0.923	1.345	-	1.08 ^a
	0.5	1.032	1.567	-	0.90 ^a
	0.75	1.094	1.743	-	1.23 ^a
BBi _{1-x} As _x	0.25	0.275	0.7263	-	
	0.5	0.822	1.5366	-	
	0.75	1.113	1.8160	-	
BBi _{1-x} N _x	0.25	0.891	0.002	-	
	0.5	0.012	1.931	-	
	0.75	1.671	1.741	-	

^aRef [58]

Tableau IV.9 :Gaps énergétiques des alliages ternaires BB_{1-x}P_x, BB_{1-x}As_x et BB_{1-x}N_x.

Alloy	x	Zunger approach		Qadratic fits	
		mBj	WC-GGA	mBj	WC-GGA
BBi _{1-x} P _x	b _{VD}	-1.8157	-1.10008		
	b _{CE}	0.346	0.7174		
	b _{SR}	2.765	3.8654		
	b	1.2953	3.48272	-2.9531	-2.144
BBi _{1-x} N _x	b _{VD}	-17.4691	-13.9395		
	b _{CE}	1.659	2.346		
	b _{SR}	5.876	6.9875		
	b	-9.9341	-4.606	8.4288	7.2822
BBi _{1-x} As _x	b _{VD}	-1.20	-0.8328		
	b _{CE}	-4.18	-3.126		
	b _{SR}	3.02	4.9016		
	b	-2.35	-0.6788	-2.2741	-0.7638

Tableau IV.10 : Paramètres de désordre b des alliages BBi_{1-x}P_x, BBi_{1-x}N_x et BBi_{1-x}As_x calculés par la méthode de Zunger et par l'ajustement quadratique

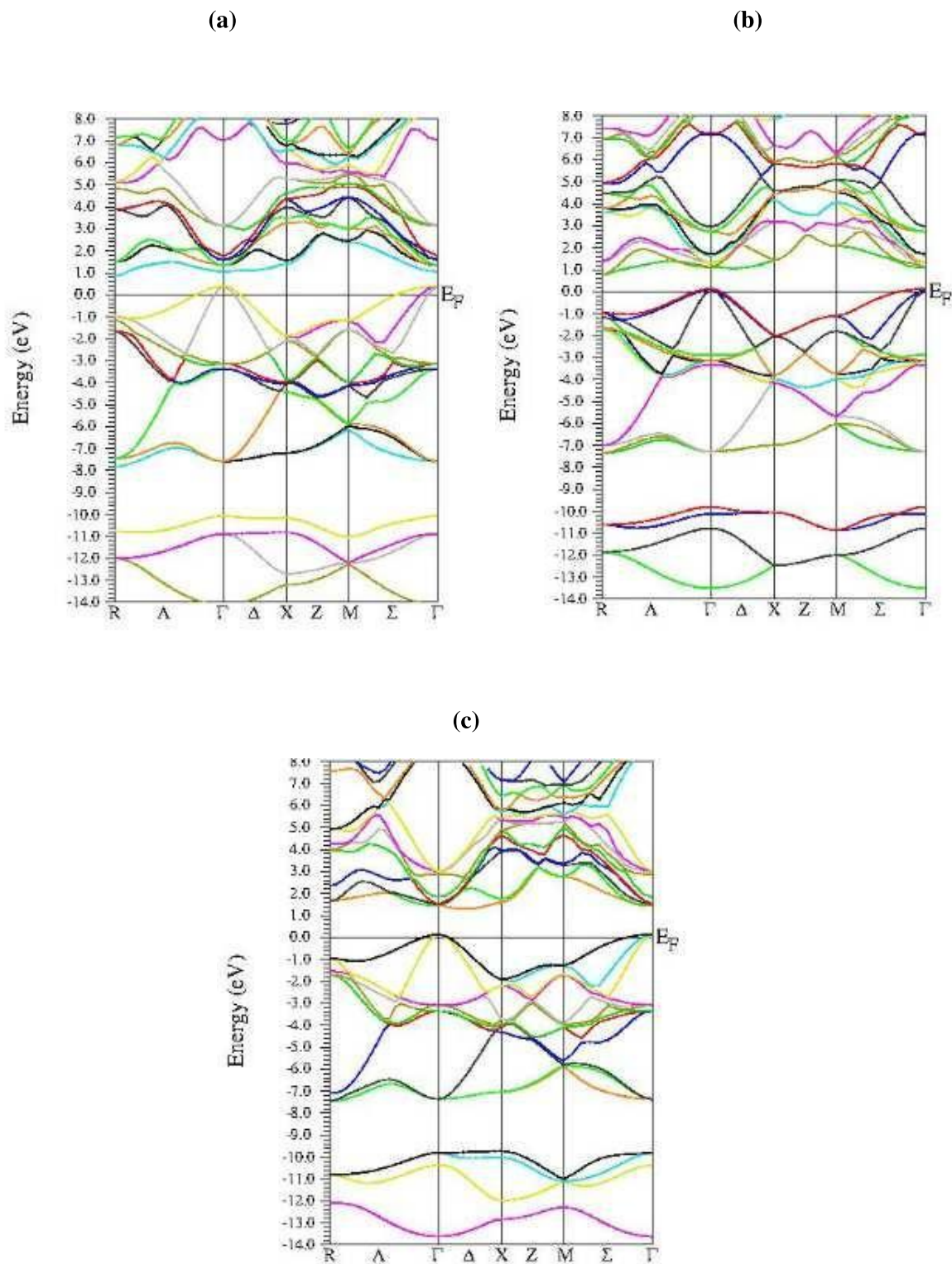


Figure IV.12: Structures de bandes (a) $\text{BBi}_{0.75}\text{P}_{0.25}$, (b) $\text{BBi}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$ dans la phase zinc blende par approximation WC-GGA.

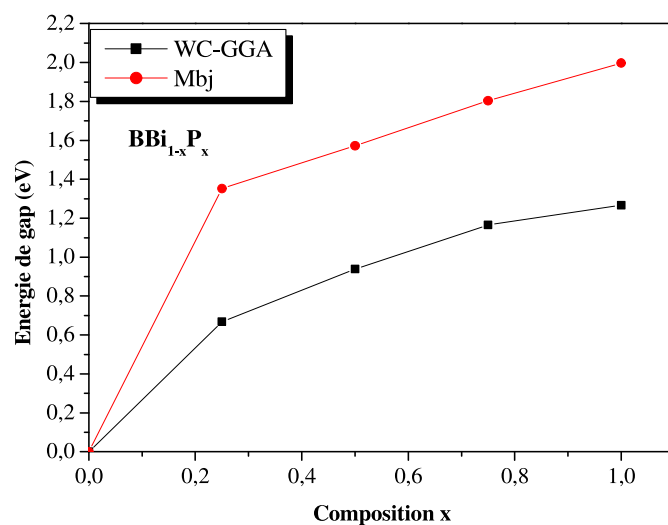


Figure IV.13: Variation du gap énergétique de l'alliage $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ en fonction de la concentration en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ.

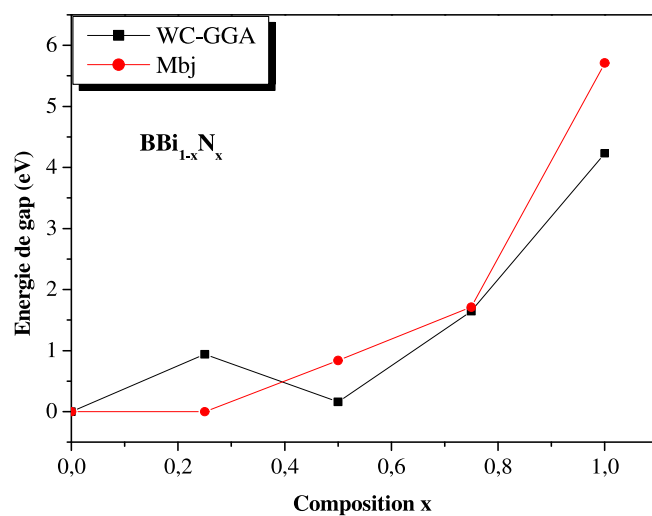


Figure IV.14: Variation du gap énergétique de l'alliage $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la concentration en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ.

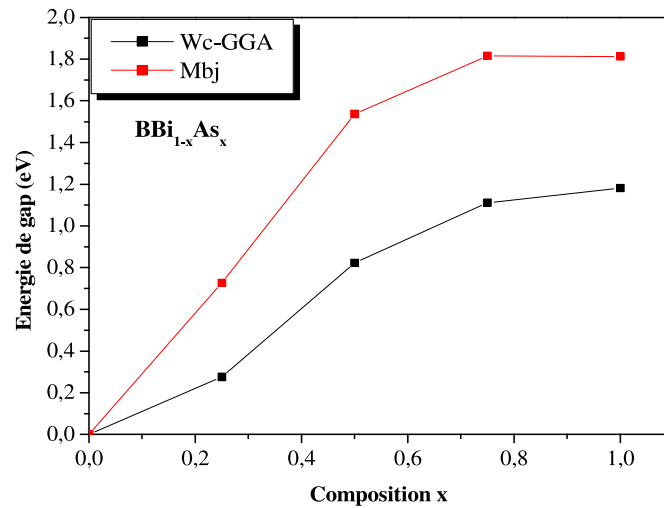


Figure IV.15: Variation du gap énergétique de l'alliage $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ en fonction de la concentration en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ.

IV-5 Propriétés optique

La physique des semi-conducteurs consiste à étudier entre autres les propriétés optiques des matériaux en vue de leurs rôles primordiaux dans la technologie des composants électroniques et optoélectroniques. Les propriétés optiques se manifestent pendant l'interaction entre l'onde électromagnétique et la matière, c'est-à-dire quand le semi-conducteur soumis à une perturbation extérieure telle que la lumière. Beaucoup de phénomènes optiques ont lieu lorsque le matériau est parcouru par une radiation lumineuse, tels que l'absorption, réflexion, réfraction, diffusion, transmission et émission... et pour mieux comprendre ces phénomènes nous allons étudier par la suite la fonction diélectrique dans le cadre de la mécanique quantique, puis nous verrons le lien existant entre la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, ainsi que l'indice complexe à travers les équations de Kramers – Kronig.

IV-5. 1 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique s'écrit sous la forme $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, elle permet de décrire les propriétés optiques des milieux pour toutes photons d'énergie $E = \hbar\omega$ où la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de cette fonction diélectrique dépend de la fréquence et elle est liée directement à la

structure de bande électronique et peut être déterminée en faisant la somme de toutes les transitions possibles des états occupés vers ceux qui sont vides en utilisant l'expression suivante [70] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} |\langle i|M|j\rangle|^2 * f_i(1 - f_i(\omega) - \hbar\omega) d^3 k \quad (\text{IV-13})$$

L'intégrale s'effectue sur la première zone de Brillouin, les éléments du moment dipolaire sont donnés par $rM_{cv}(k) = \langle u_{ck}|e\nabla|u_{vk}\rangle$ d'où e est un vecteur potentiel qui exprime le champ électrique. L'élément matriciel $M_{cv}(k)$ est un produit qui représente la transition directe entre les états de la bande de valence $u_{vk}(r)$ et les états de la bande de conduction $u_{ck}(r)$. Le terme énergétique $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$ c'est l'énergie correspondante à cette transition.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ se dérive depuis la partie imaginaire de la fonction diélectrique par la transformation de Kramers – Kronig selon la relation suivante :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{IV-14})$$

Où ω est la fréquence, P est la partie principale de l'intégrale de Cauchy

IV-5. 2 L'indice de réfraction

Une autre grandeur complexe importante liée à la fonction diélectrique est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice de réfraction qui est donné par la relation :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_2^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{IV-15})$$

Quand la fréquence s'annule ($\omega = 0$), l'équation (III. 16) se simplifier par: $n(0) = \varepsilon^{1/2}(0)$.

La connaissance de la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique est importante pour qu'on puisse déterminer l'indice de réfraction. D'autres modèles théoriques et empiriques sont largement utilisés pour estimer l'indice de réfraction, parmi ces modèles nous nous intéresserons dans le cadre de cette étude aux modèles suivants :

1. L'expression proposée par Ravindra et al [71] :

$$n = \alpha + \beta E_g$$

Avec : $\alpha = 4.084$ et $\beta = 0.62$

2. La relation empirique de Herve et Vandamme [72] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2}$$

Avec $A = 13.6$ eV et $B = 3.4$ eV

2. Reddy et Nazeer ont proposé une relation empirique sous forme [43] :

$$n = -\ln 0.102 \Delta\chi^2$$

Où le terme d'électron-négative, $\Delta\chi^2$ est directement lié au gap : $\Delta\chi^2 = 0.2688\Delta E_g$

IV-5. 3 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ correspond à l'énergie absorbée par unité de temps, de volume et divisée par le flux énergétique. Il est défini par l'équation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{IV-16})$$

$\alpha(\omega)$ est relié à ε_2 par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)\omega}{n(\omega)c} \quad (\text{IV-17})$$

Dans les calculs des propriétés optiques des composés binaires BX (X=N, As, Bi, et P) par l'approximation (WC-GGA), nous avons utilisé le paramètre de maille d'équilibre et un nombre de 3000 de points k dans la zone de Brillouin (3fois la valeur de k points dans les calculs des propriétés structurales car ces calculs exigent une grande précision) parce que le calcul de ces propriétés exige un grand nombre de valeurs propres correspondant à des vecteurs propres.

IV-5.1 Propriétés optique des composé binaires

Figures (IV .16, 17), représente les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des composés binaires BP, BN, BBi et BAs. Nous constatons que la partie imaginaire possède un pic majeur qui se trouve entre deux autres petits bosses, les pics majeurs des composés binaires BP, BN, BBi et BAs se situent aux points des énergies

21.9655 eV, 28.2643 eV, 18.0313 eV et 20.7183 eV, respectivement, avec un écart remarquable dans leurs amplitudes vers les énergies élevées, ces résultats sont illustrés dans la figure (IV-17). Par la suite les premiers points critiques (à droite) se produisent aux valeurs 5.9153 eV, 11.3822 eV, 1.2241 eV et 5.3065 eV pour le BP, BN, BBi et BAs respectivement. Les premiers points critiques correspondent à la transition optique directe entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction au point Γ .

D'après la figure (IV-16), les spectres de la partie réelle de la fonction diélectrique s'augmentent avec l'augmentation de l'énergie du photon à l'extérieur des régions délimités par (4.9320, 6.1916 eV), (9.1105, 12.2885 eV), (1.4456, 4.3589 eV) et (3.2658, 5.7198 eV) pour les composés BP, BN, BBi et BAs, respectivement. Par contre et à l'intérieur des mêmes régions précédentes, les parties réelles se décroissent avec l'évolution de l'énergie du photon. La première région correspondant à la dispersion normale, tandis que la seconde région est dite de dispersion anormale. Nous remarquons également que les spectres de la fonction diélectrique ont la même topologie.

Figure (IV-18), illustre l'évolution du spectre de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les quatre composés binaires BP, BN, BBi et BAs. Les valeurs de l'indice de réfraction obtenues à la fréquence nulle $n(\omega = 0)$ sont regroupées dans le tableau (IV-11). Les indices de réfractons 3.0546, 2.1678, 4.6898 et 3.2198 des composés BP, BN, BBi et BAs, respectivement, sont déterminées par la méthode (FP – LAPW) et par différents modèles théoriques et empiriques que nous avons discuté avant. Les résultats sont également en concordance avec d'autres études théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature [58].

La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie est représentée sur la figure (IV-20) pour les quatre composés binaires. Nous pouvons noter que les seuils d'absorption fondamentaux commencent à environ 2.6098, 7.1754, 0.2709 et 2.3199 eV pour BP, BN, BBi et BAs, respectivement. Les courbes présentent un maximum aux énergies 5.4709, 11.1033, 3.9288 et 5.1544 eV pour les composés BP, BN, BBi et BAs respectivement.

L'évolution de la réflectivité des composés étudiés est représentée sur la figure (IV-19). D'après les spectres, on remarque que la réflectivité n'est appréciable que dans un très faible domaine de l'ultra violet. En effet, la valeur de la réflectivité dans l'intervalle d'énergie [0-40 eV] eV est suffisante pour une bonne exploration. Les courbes indiquent un maximum de

9.0336, 24.1265, 6.5398 et 8.2897 eV. Ces résultats montrent que nos composés binaires sont à priori de bons candidats pour une utilisation dans le domaine de l'ultra violet.

	Nos calculs WC-GGA $\epsilon_1(0)$	Autre calculs	Nos Calculs Wc-GGA $n(0)$	Autre calculs
BP	9.5961	8.1 ^a	3.0546	3.34 ^a
BN	4.6798		2.1678	
BBi	22.097		4.6898	
BA s	10.216		3.2198	

^aRef [58]

Tableau IV.11 : La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés BP, BN, BBi et BA.s.

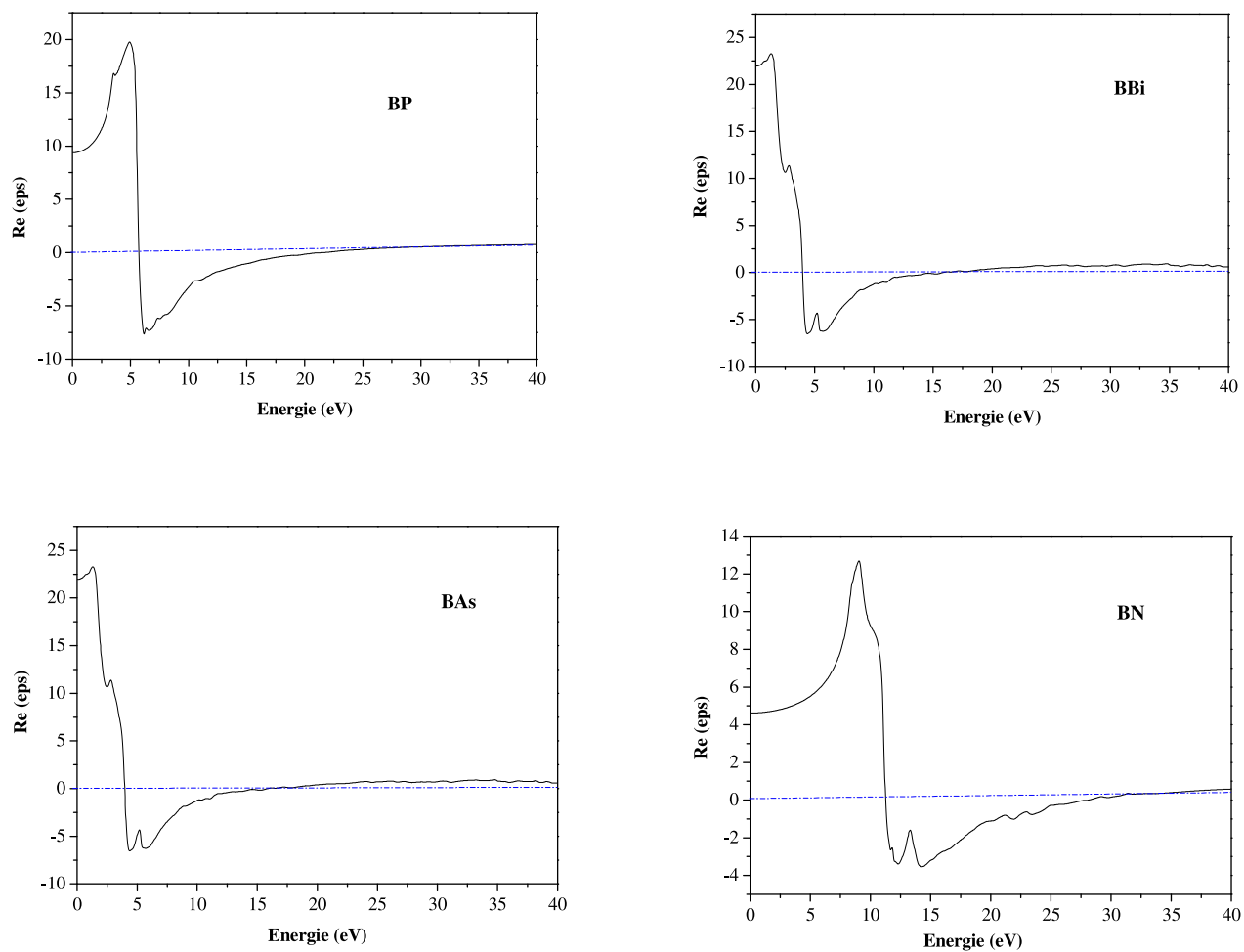


Figure IV.16 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BP, BN, BAs et BBi

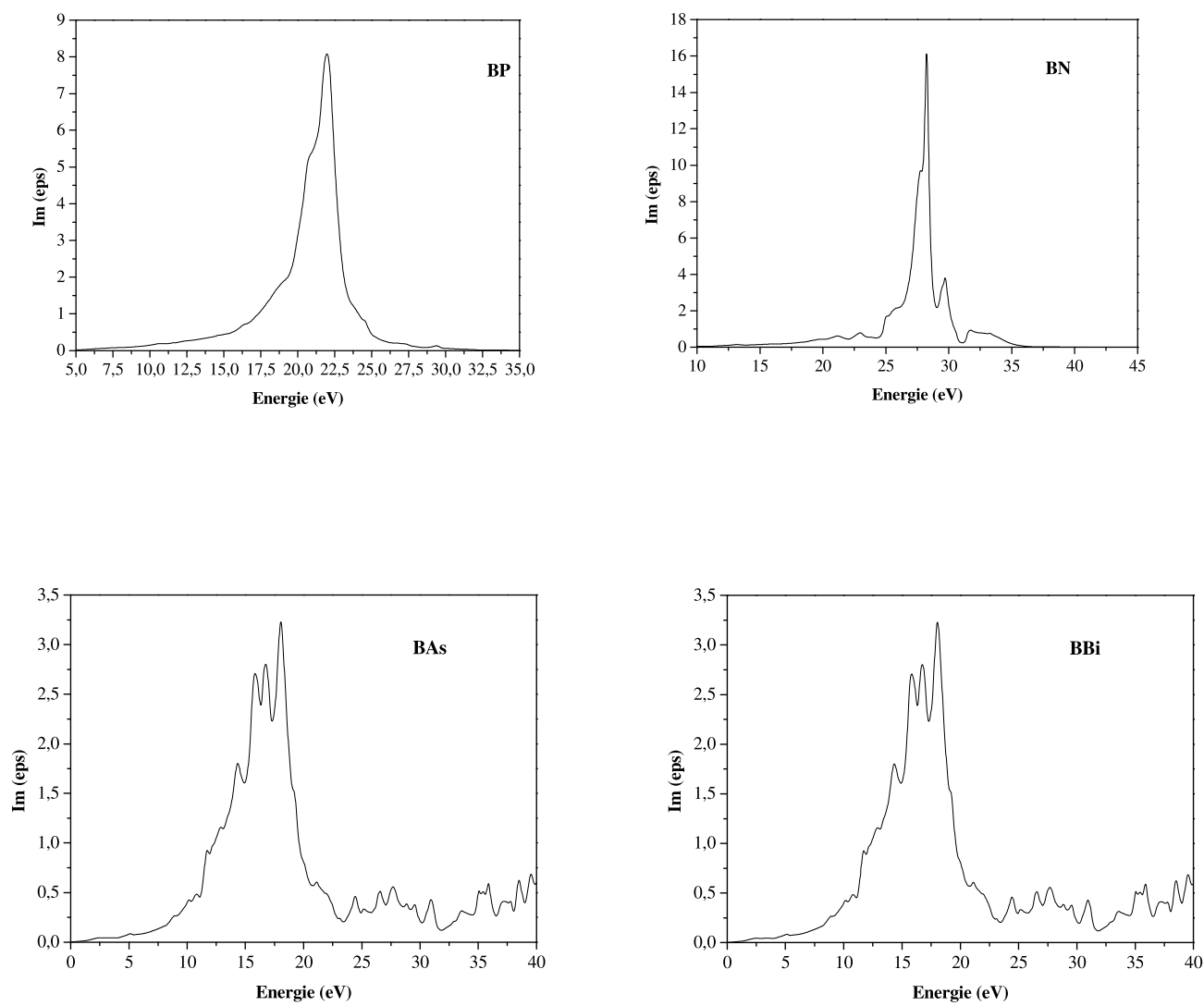


Figure IV.17 : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BP, BN, BAs et BBi.

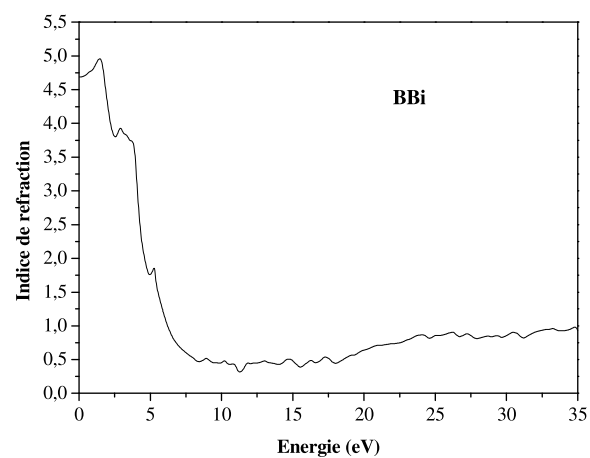
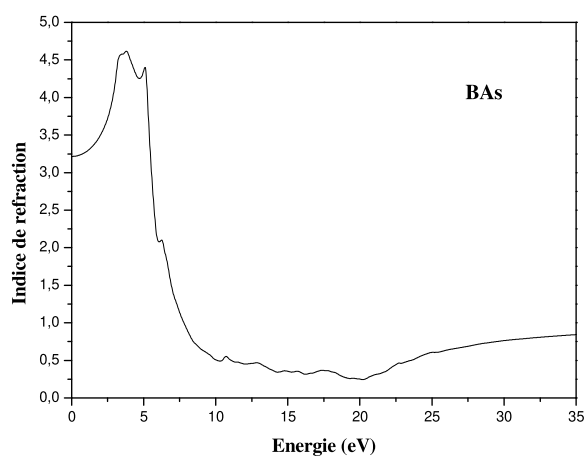
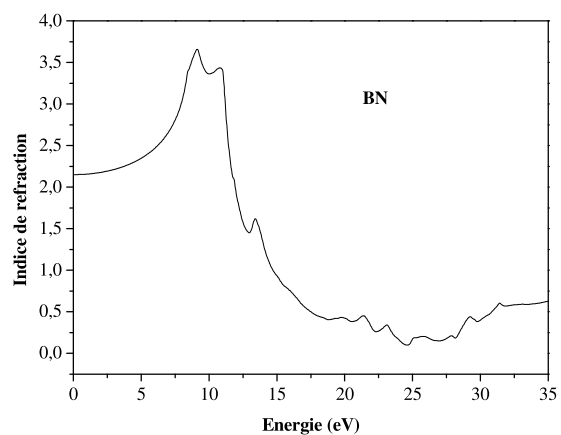
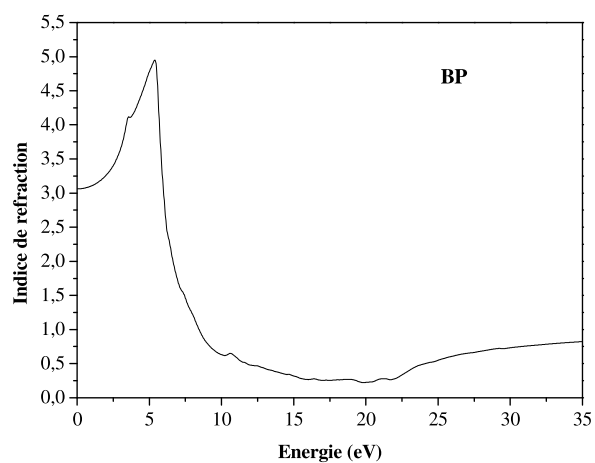


Figure IV.18 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés BP, BN, BAs et BBi.

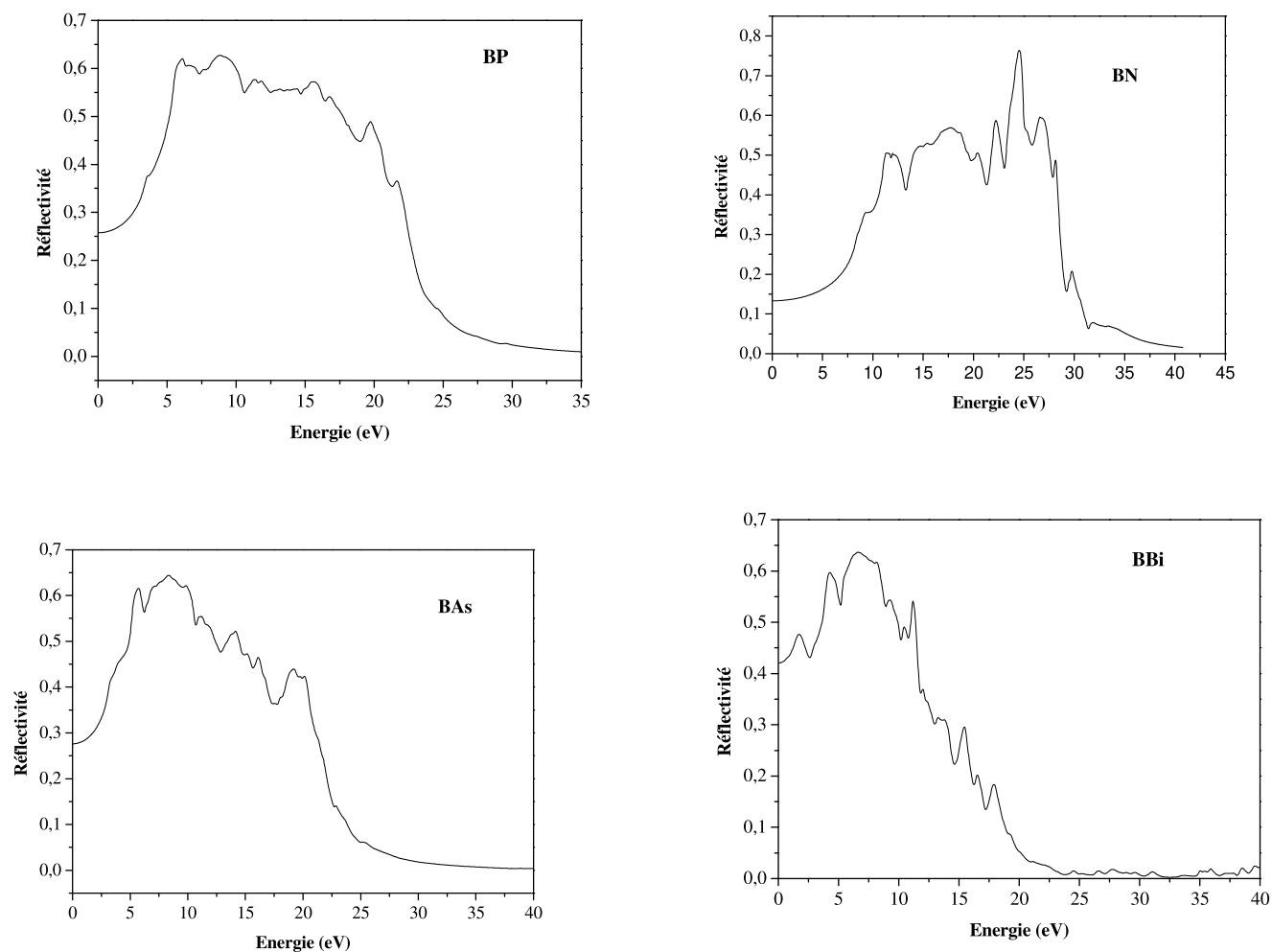


Figure IV.19 : Variation de réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés BP, BN, BAs et BBi.

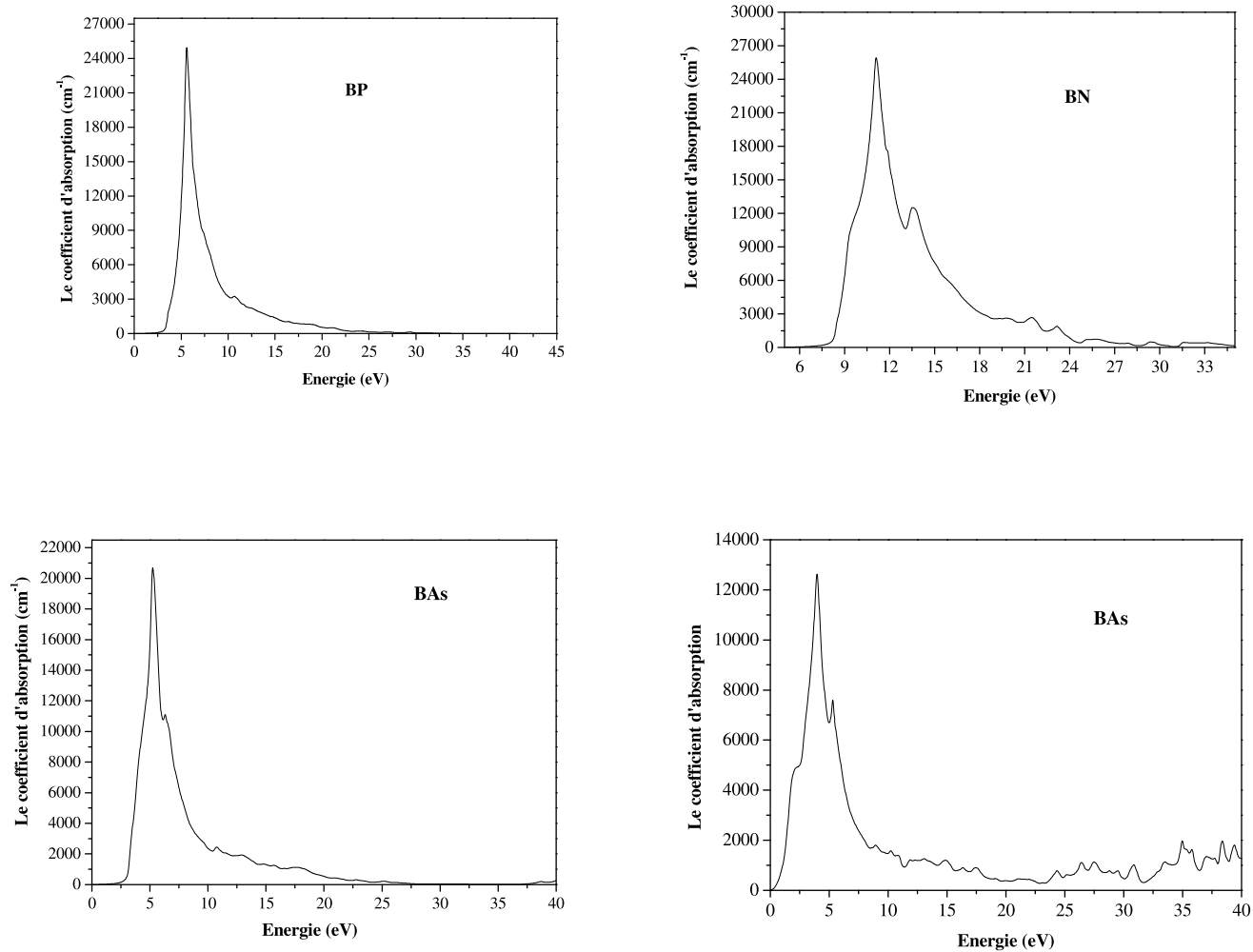


Figure IV.20 : La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés BP, BN, BAs et BBi.

IV-5.1 Propriétés optique des alliages ternaires

Dans cette partie, on a étudié les propriétés optiques des alliages ternaires $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ en commençant par la discussion des parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie photonique illustrées dans la Figures (IV.21, 22), dans la gamme d'énergie (0,0–34 eV) pour les alliages ternaires $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$. Les résultats extraits depuis les spectres de la fonction diélectrique et de l'indice de réfraction sont donnés par le tableau (IV-12). D'après les figures (IV-22), les spectres des parties imaginaires présentes des points critiques aux énergies 5.0768, 5.2698 et 5.3687eV pour les alliages ternaires $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{P}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{P}_{0.75}$) respectivement, 7.1476 eV, 7.2189 eV et 7.3467 eV pour $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{As}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{As}_{0.75}$) respectivement et 8.0588 eV, 8.1208 eV et 8.2355 eV pour $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{N}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$) respectivement, ces points correspondent à la transition optique directe du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction selon le point Γ . Le principal pic est observé aux points énergétiques 17.1798 eV, 17.3198 eV et 19.4011 eV pour l'alliage $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{P}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{P}_{0.75}$) respectivement, 17.3897 eV, 18.2498 eV et 19.2691 eV pour l'alliage pour $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{As}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{As}_{0.75}$) respectivement et 16.9754 eV, 20.4218 eV et 23.6198 eV pour l'alliage $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{N}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$) respectivement. Dans les figures (IV.21), les spectres de la partie réelle se croissent avec l'augmentation de l'énergie du photon à l'extérieur de la région délimité par (1.4942, 4.9947 eV), (2.0846, 5.2664 eV) et (3.3124, 5.7680 eV) pour l'alliage $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{P}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{P}_{0.75}$) respectivement, (1.6300, 5.6321 eV), (2.2675, 5.4963 eV) et (2.9049, 5,8568 eV) pour l'alliage pour $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{As}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{As}_{0.75}$) respectivement et (2.5862, 4.9947 eV) , (1.8129, 6. 5412 eV) et (4. 2685, 7.2257 eV) pour l'alliage $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{N}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$) respectivement. En revanche et à l'intérieur de ces régions les parties réelles se décroissent avec l'augmentation de l'énergie.

Les indices de réfraction sont également calculés pour les alliages ternaires $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$, les résultats sont illustrés dans les figures (IV.24), les deux majeurs pic ont été localisé aux énergies (2.3215, 3,0315 et 4.5132 eV) pour l'alliage $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{P}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{P}_{0.75}$) respectivement, (1.5132, 2.137 et 2.6187 eV) pour l'alliage pour $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{As}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{As}_{0.75}$) respectivement et (4.231, 4.8713 et 2.6187 eV)) pour l'alliage $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{N}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$) respectivement. Les valeurs statiques de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction

statique $n(0)$ sont reportés dans le tableau (IV.12) qui contient également les données expérimentales et théoriques disponibles. On peut voir que les valeurs calculées de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ correspondent bien aux données théoriques si l'énergie d'échange et de corrélation utilisée dans les différentes approximations est prise en compte. Nos résultats obtenus pour les constantes optiques sont considérés comme les premiers publiés [25, 26] pour les alliages ternaire $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, par contre, aucune étude théorique ou expérimental n'a été trouvé pour les deux alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$.

La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie est représentée sur la figure (IV.23) pour les alliages ternaires $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$. On peut noter que les seuils d'absorption ont un maximum d'énergies à environ (4.2203, 4.6760 et 4.8119 eV) pour l'alliage ternaire $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{P}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{P}_{0.75}$) respectivement, (4.2864, 4.2507 et 4.7230 eV) pour l'alliage pour $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{As}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{As}_{0.75}$) respectivement et (4.5872, 4.1327 et 6.63009 eV) l'alliage $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ ($\text{BBi}_{0.75}\text{N}_{0.25}$, $\text{BBi}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ et $\text{BBi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$) respectivement.

Alloy	Nos calculs WC-GGA		Autre calcul	
	ϵ_1	$n(0)$	ϵ_1	$n(0)$
$\text{BBi}_{0.75}\text{P}_{0.25}$	17.0451	4.2315	12.4 ^a	2.23 ^a
$\text{BBi}_{0.5}\text{P}_{0.5}$	12.5533	3.6719	10.7 ^a	3.44 ^a
$\text{BBi}_{0.25}\text{P}_{0.75}$	10.3972	3.4313	9.3 ^a	4.51 ^a
$\text{BBi}_{0.75}\text{As}_{0.25}$	15.6751	3.9703		
$\text{BBi}_{0.5}\text{As}_{0.5}$	12.9463	3.6731		
$\text{BBi}_{0.25}\text{As}_{0.75}$	11.3742	3.3312		
$\text{BBi}_{0.75}\text{N}_{0.25}$	17.6144	4.4131		
$\text{BBi}_{0.5}\text{N}_{0.5}$	11.1924	3.3715		
$\text{BBi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$	7.5287	2.6651		

^aRef [58]

Tableau IV.12 : La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les alliages ternaires $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$.

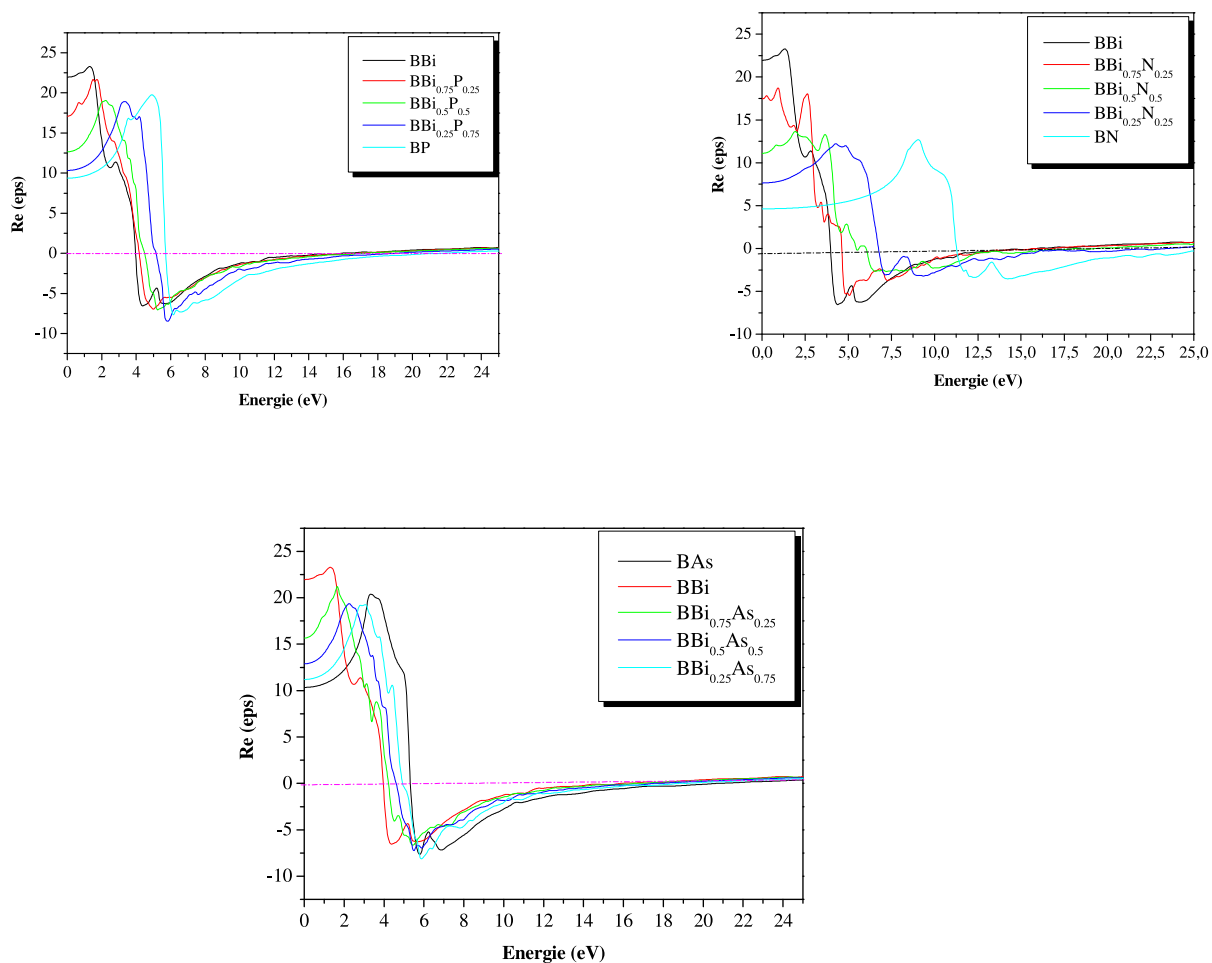


Figure IV.21: Parties réelles calculées de la constante diélectrique complexe pour l'alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ à différentes compositions.

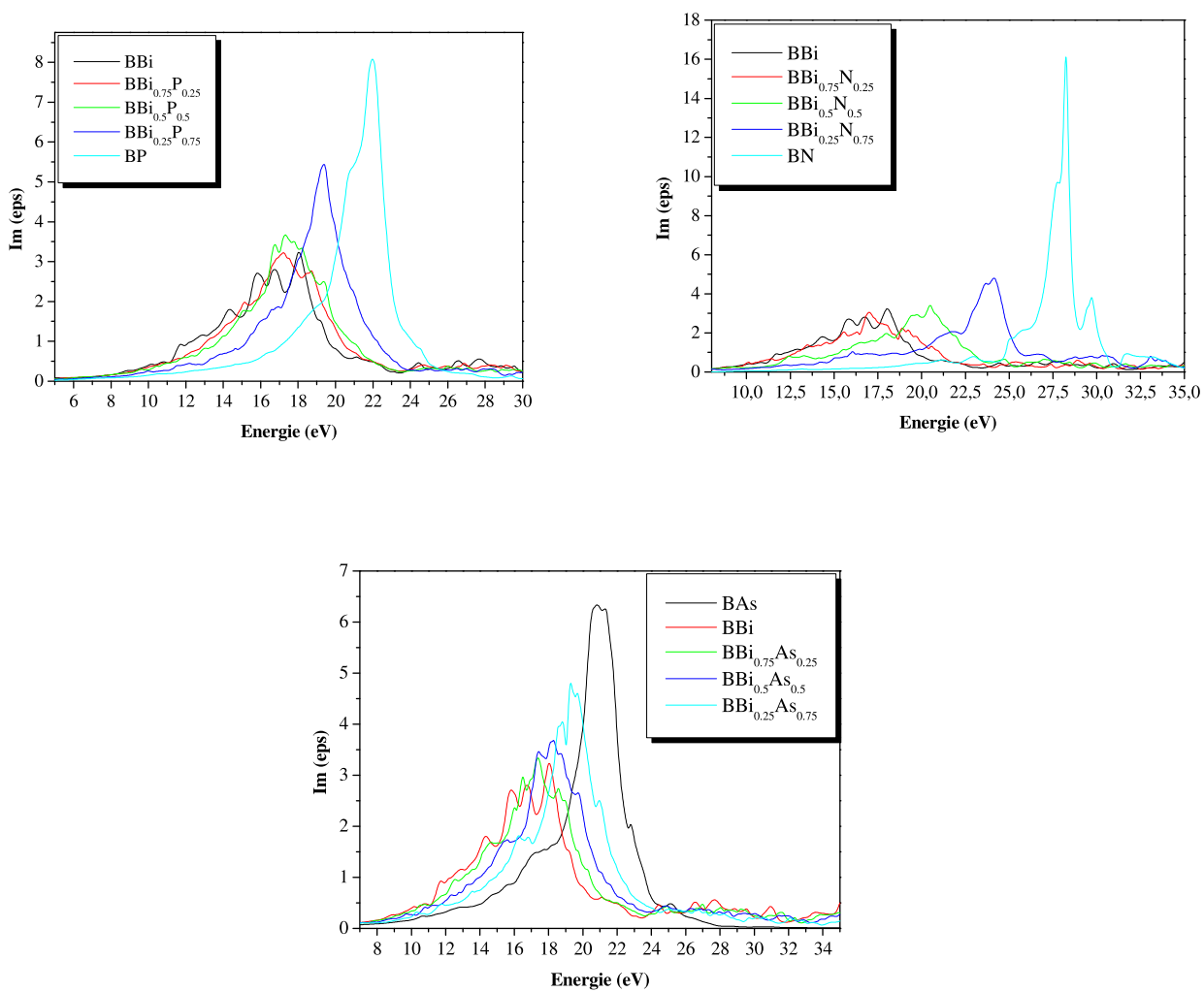


Figure IV.22: Parties imaginaire calculées de la constante diélectrique complexe pour les alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ à différentes compositions

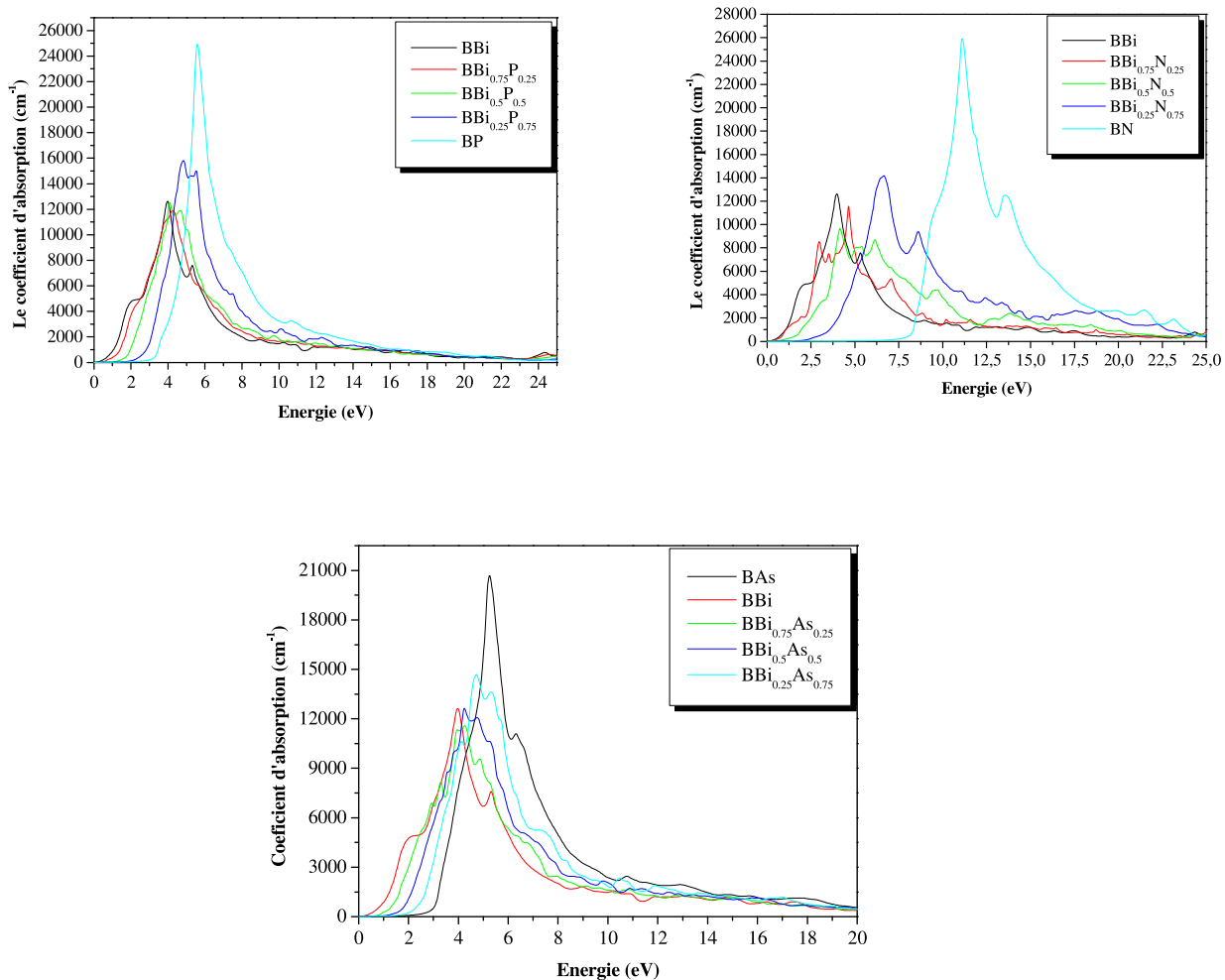


Figure IV.23 : La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des alliages $BBi_{1-x}P_x$, $BBi_{1-x}N_x$ et $BBi_{1-x}As_x$ en fonction de la composition

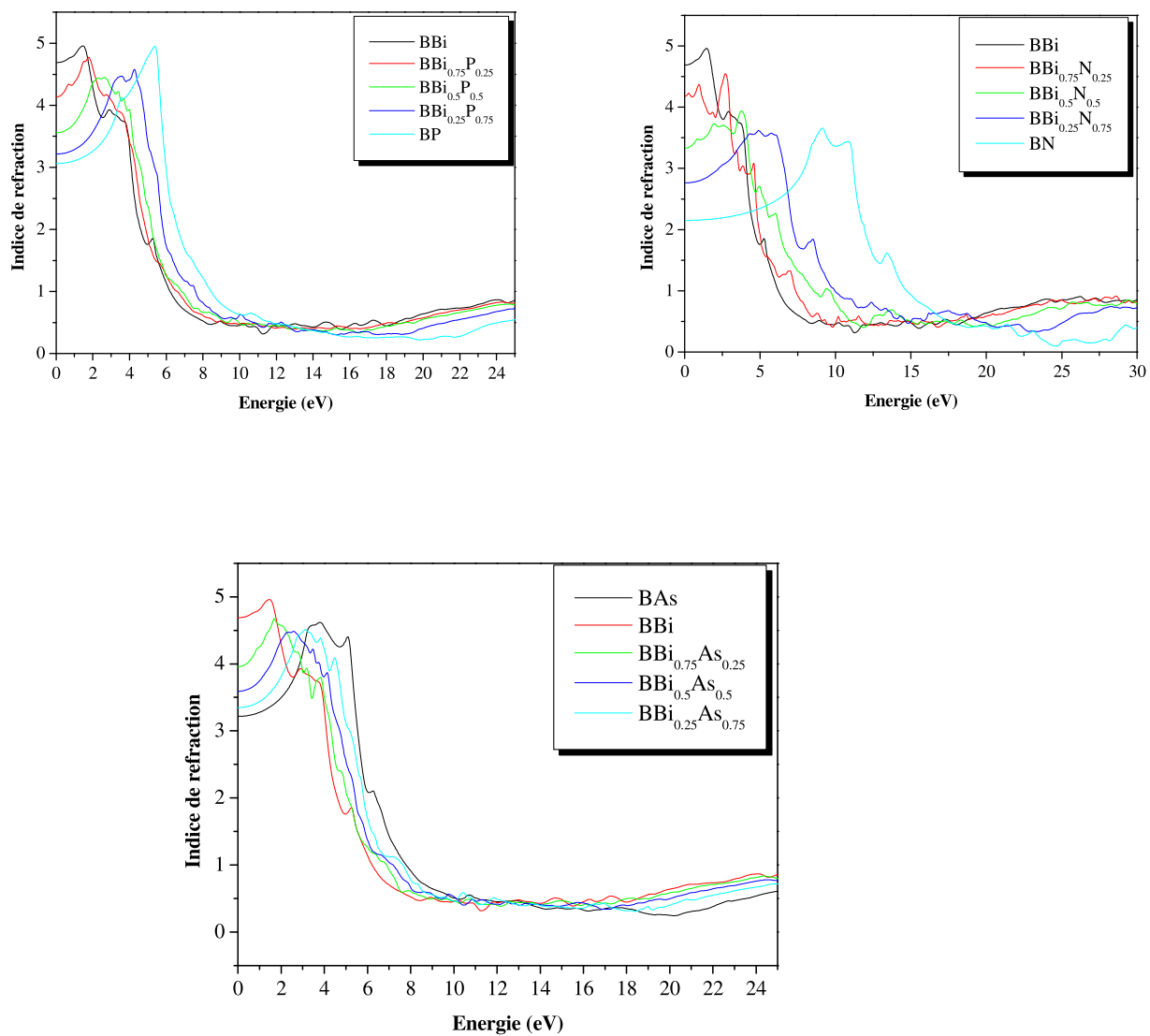


Figure IV.24 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les alliages ternaires $BBi_{1-x}P_x$, $BBi_{1-x}N_x$ et $BBi_{1-x}As_x$ en fonction de la composition

IV-6 Propriétés thermique

Dans cette partie, nous utilisons un programme de Gibbs [72] basé sur le modèle Debye quasi-harmonique pour étudier les propriétés thermiques des composées BP, BN, BAs et BBi et leurs alliages ternaires BBi_{1-x}P_x, BBi_{1-x}As_x et BBi_{1-x}N_x. La fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V, P, T)$ peut être exprimée comme la somme de l'énergie totale par cellule unitaire $E(V)$, la condition de pression hydrostatique constante PV et l'énergie libre de Helmholtz vibrationnelle A_{vib} .

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta(V), T) \quad (\text{IV-18})$$

En utilisant le modèle de Debye pour la densité de phonons des états, le terme vibratoire A_{vib} peut être écrit comme suit [73, 74] :

$$A_{vib}(\theta, T) = n k_B \left[\frac{9\theta}{8T} \right] + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) D(\theta/T) \quad (\text{IV-19})$$

où $D(\theta/T)$ et n représentent l'intégrale de Debye et le nombre d'atomes par unité de formule, respectivement. Pour un solide isotrope, θ_D est exprimé comme [73] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[6\pi^2 V^{1/3} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{IV-20})$$

où M est la masse moléculaire par unité de cellule et B_s est le module de compressibilité adiabatique, qui peut être approché comme le statique compressibilité [72]:

$$B_s \cong B_T V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (\text{IV-21})$$

$f(\sigma)$ est le coefficient de Poisson et sa valeur est prise à 0,25 [75,76]. Par conséquent, la fonction de Gibbs non équilibrée $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V comme suit:

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{IV-22})$$

On peut obtenir la courbe d'équilibre $V(P, T)$. Le module de compressibilité isotherme B_T , la capacité calorifique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par [72]:

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right) \right] \quad (\text{IV-23})$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{IV-24})$$

$$\alpha = \gamma C_V / B_T V \quad (\text{IV-25})$$

En utilisant le modèle Debye quasi-harmonique, on peut calculer les quantités thermodynamiques des composés à toutes les températures et pressions à partir des données E-V calculées à $T = 0$ et $P = 0$.

IV-6.1 Propriétés thermique des composéé binaires

Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température entre 0-2400 K où le modèle quasi-harmonique reste pleinement valide. L'effet de pression est étudié dans la gamme 0 à 18 GPa pour le composéé BAs, dans la gamme 0-24 GPa pour le composéé BP, dans la gamme 0-12 GPa pour le composéé BN et 0-14 GPa pour le composéé BBi. Les effets de la température et de la pression sur le volume sont montrés dans les figures (IV-25, 26). Il est évident que le volume diminue presque linéairement avec l'augmentation de la pression à une température donnée, tandis que le volume augmente lorsque la température augmente à une pression donnée. Cette augmentation devient modérée en augmentant la pression. La température et la pression ont des effets opposés, la température peut provoquer une expansion et une pression peut supprimer cet effet. Le changement de volume avec la pression est évident comme appliqué la pression rapproche les atomes et donc réduit le paramètre de réseau qui à son tour conduit à la diminution du volume. Sur d'autre part, lorsque la température augmente, cela entraîne la dilatation du paramètre du réseau conduisant ainsi à l'augmentation de le volume. Les valeurs de volume obtenues pour à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa sont égaux à 159,17 (bohr)³ pour BP, 186,61 (bohr)³ pour BAs, 80,83 (bohr)³ pour BN et 281,95 (bohr)³ pour BBi .

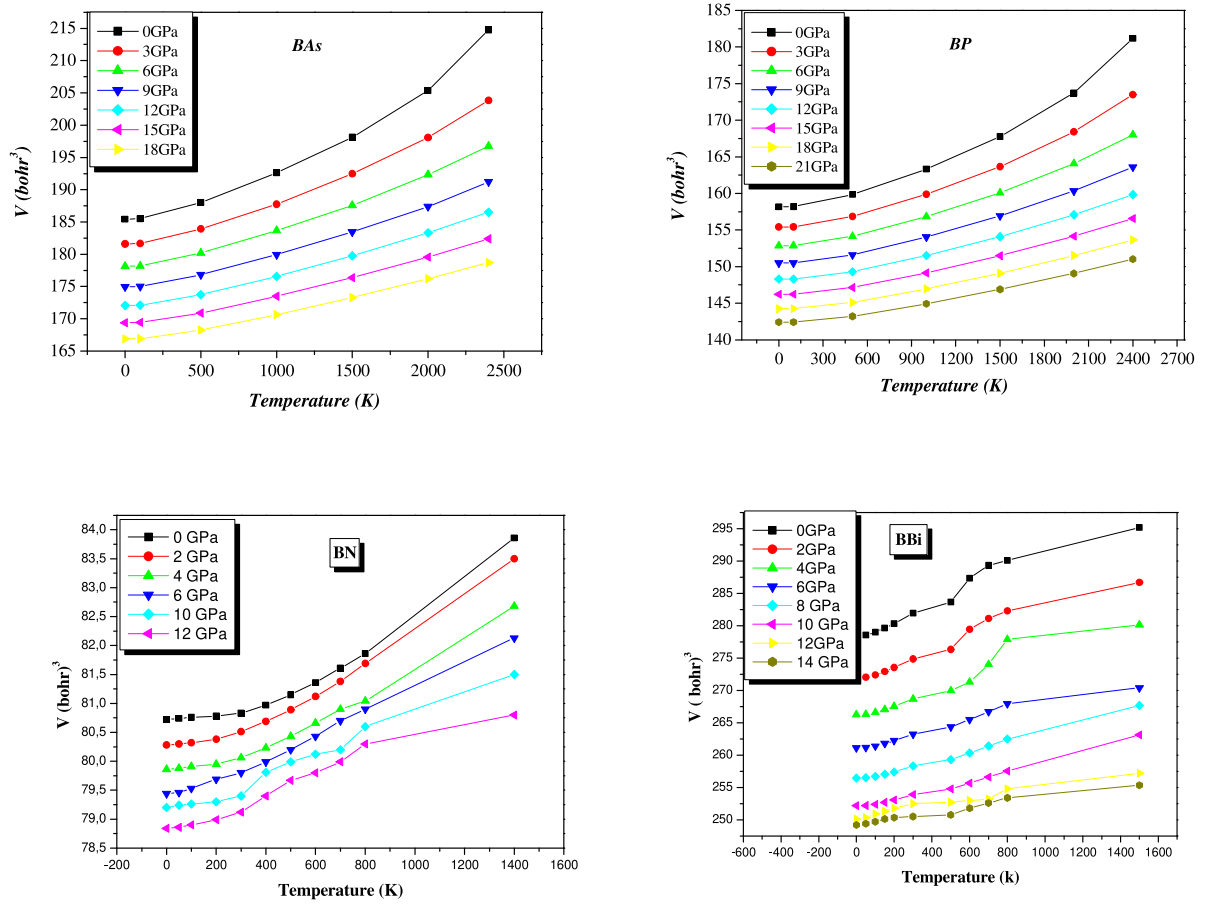


Figure IV.25 : Variation du volume de BP, BBi, BN et BAs en fonction de la température à plusieurs pressions dans la phase zinc blende.

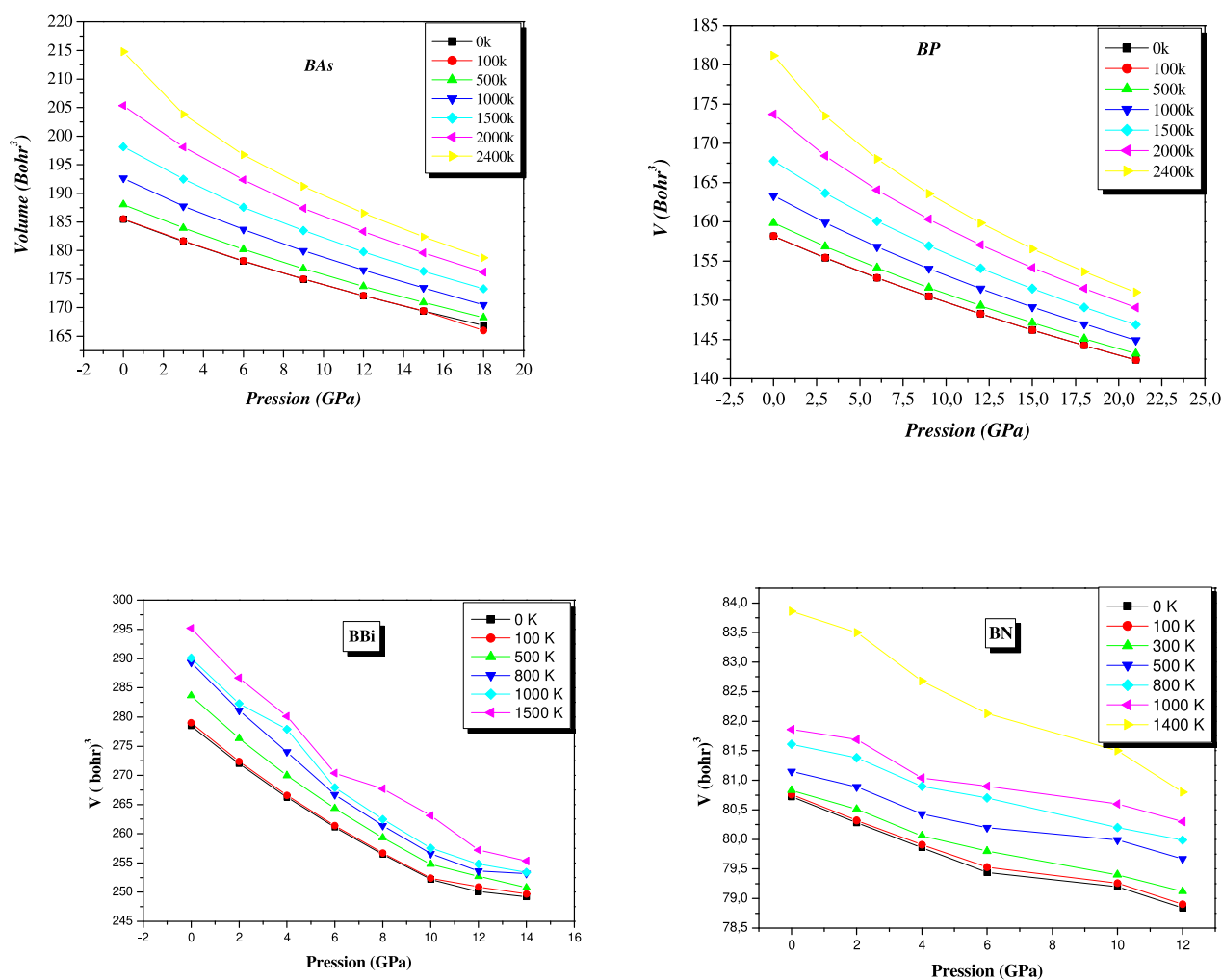


Figure IV.26 : Variation du volume de BP, BBi, BN et BAs en fonction de la pression à plusieurs température dans la phase zinc blende.

Le module de compressibilité mesure la capacité d'un matériau à résister à une compression. Cela dépend de la pression ainsi que de la température qui est affichée sur les Figures (IV-27, 28). Pour les composéé binaires BP, BAs, BBi et BN , le module de compressibilité est insensible à la température jusqu'à 100 K, puis il diminue avec l'augmentation de la température. Si la pression augmente, le module de compressibilité augmente presque linéairement avec la pression dans toutes les températures considérées, dépendant davantage de la pression à la température. On peut donc conclure que les éléments d'étude deviennent plus fort avec l'augmentation de la pression ou la diminution du température.

Les résultats obtenus pour les modules de compressibilités à $T=300$ K et $P = 0$ GPa sont égaux à 131,04 GPa pour BP, 158,31 GPa pour BAS, 358,11 GPa pour BN et 74,21 GPa pour BBi.

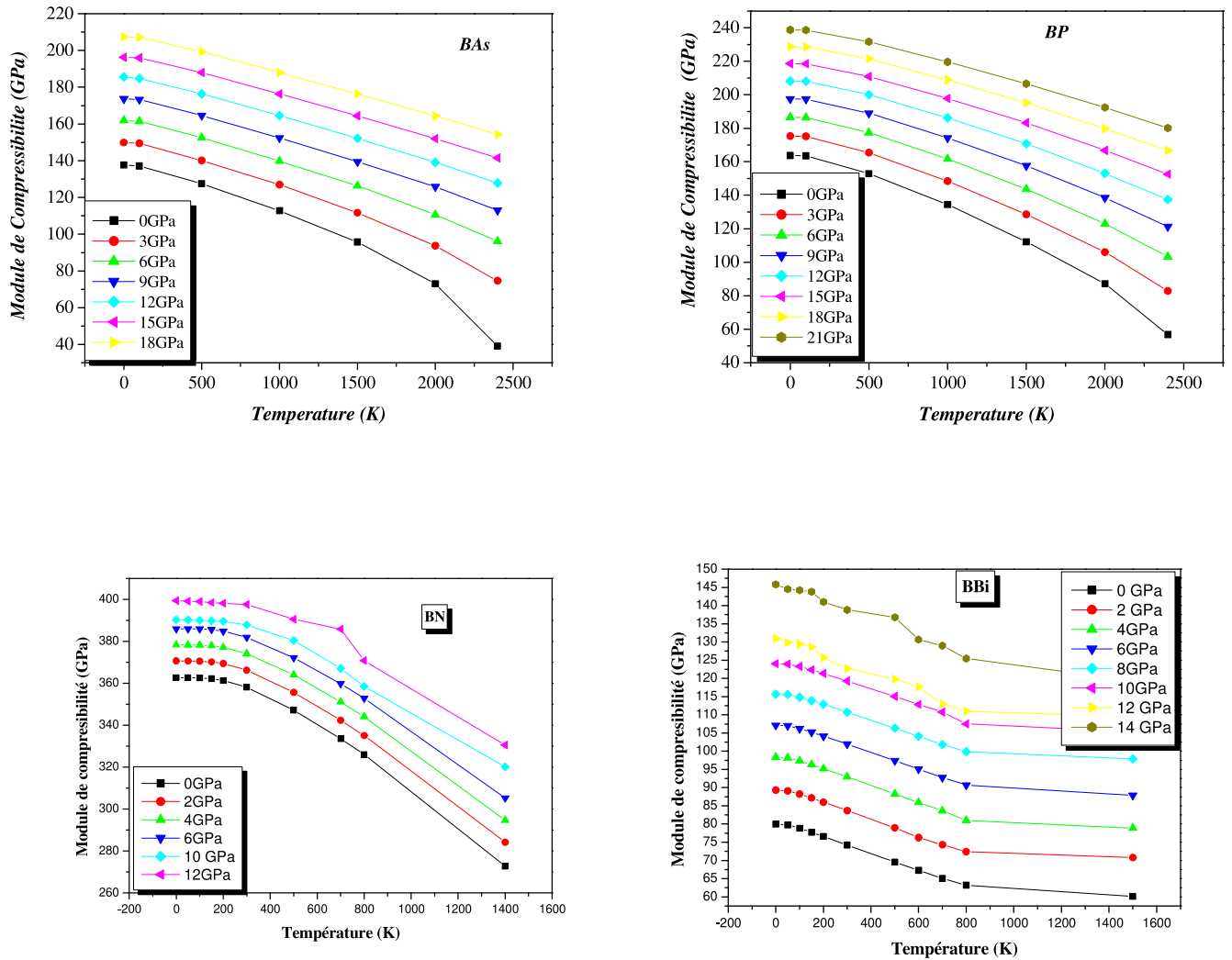


Figure IV .27 : Variation du module de compressibilité des BP, BAS, BBi et BN en fonction de la température à plusieurs pressions dans la structure zinc blende.

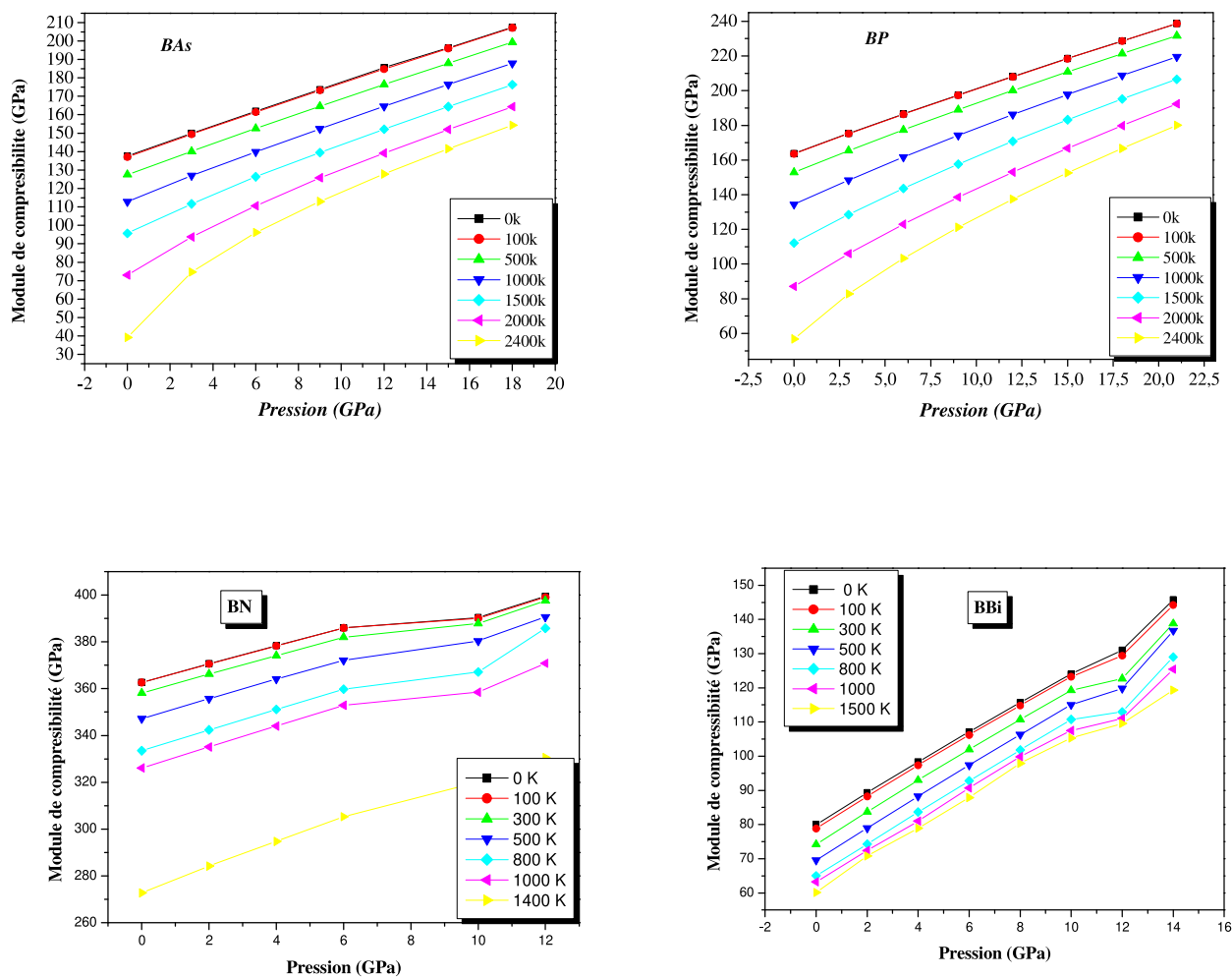


Figure IV.28 : Variation du module de compressibilité des BP, BAs, BBN et BN en fonction de la pression à plusieurs températures dans la structure zinc blende

.Le coefficient de dilatation thermique reflète la dépendance du volume à la température. La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à diverses pressions pour nos composés binaires sont représentés sur la figure (IV-29). Dans cette figure, il est montré que le coefficient de dilatation thermique augmente brusquement avec la augmentation de la température jusqu'à la température de 500 K. Lorsque $T > 500$ K, il augmente lentement avec l'augmentation de la température et devient presque linéaire à des températures élevées. Quand la pression augmente, le coefficient de dilatation thermique diminue à une température donnée. Ce comportement peut être expliqué que l'effet anharmonique devient moins important à des pressions élevées. Avec l'augmentation de

pression, le volume du solide diminue et les atomes viennent plus proches les uns des autres, augmentant la profondeur de l'énergie potentielle bien et en réduisant la nature anharmonique de l'énergie potentielle à hautes températures.

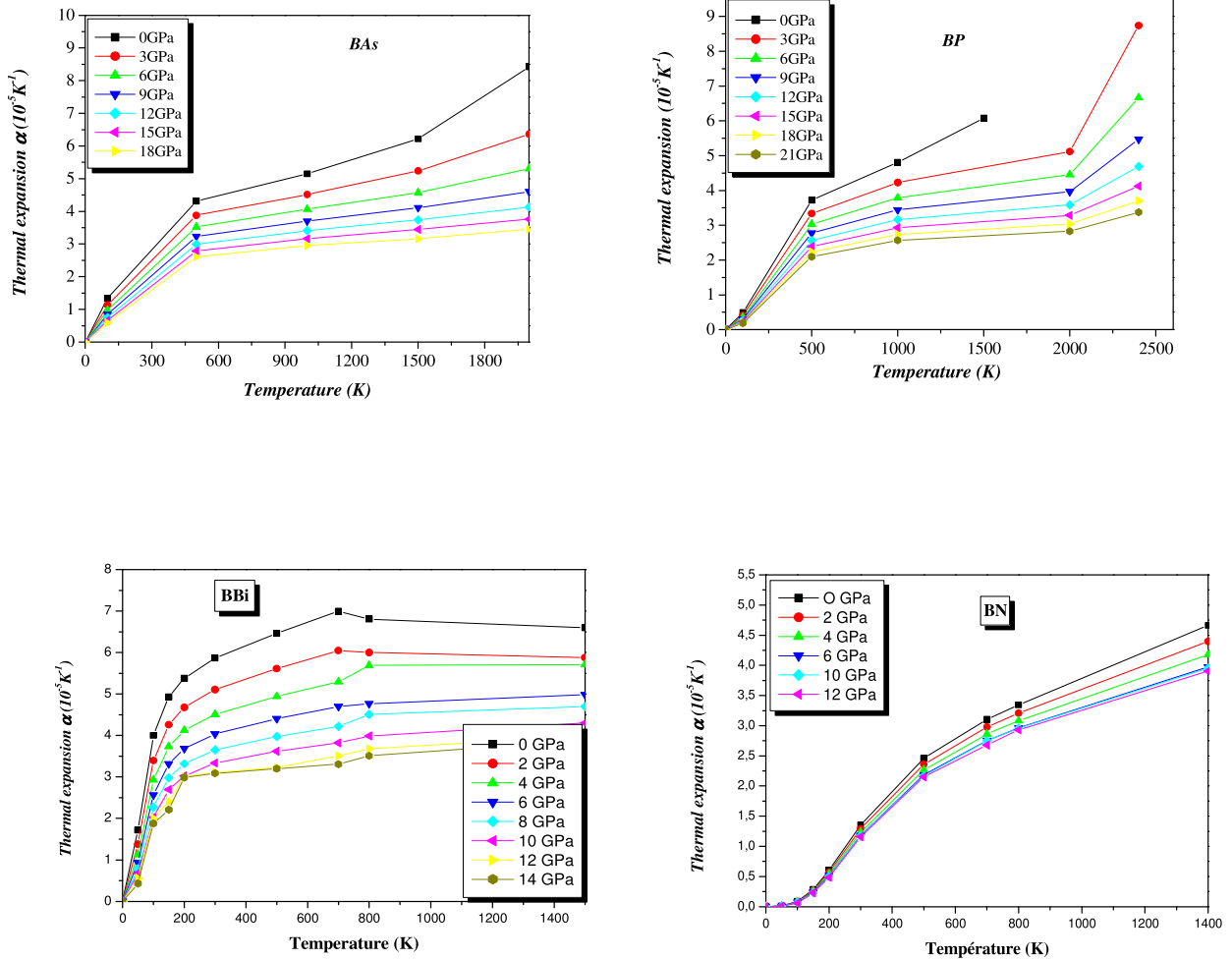


Figure IV.29 : Variation du coefficient de dilatation thermique des BP, BBi, BN et BAs en fonction de la température à diverses pressions dans la phase zinc blende.

La température de Debye caractérise le comportement thermique des solides; il représente la température à laquelle les vibrations atteignent leur maximum de modes possibles. C'est une bonne approximation de la dureté des solides. Figures 30 et 31 montrent la dépendance de la température de Debye θ_D à diverses pressions et la dépendance à la pression de θ_D à diverses températures ; pour les composés binaires, à une pression donnée, la température de Debye est presque constante jusqu'à 100 K, puis diminue progressivement et linéairement avec l'augmentation de la température. À une température donnée, la température de Debye

augmente presque linéairement avec l'augmentation de la pression. Ce comportement est valable pour les deux structures étudiées. A pression nulle et température nulle, la valeur obtenue de θ_D pour le composé BAs est égal à 547,30 K, alors que les autres valeurs sont 834,56 K pour BP, pour BN 1447,61 K et 279,26 K pour le composé BBi. La valeur obtenue pour BAs est légèrement inférieure à celle de l'expérimentale (625 K) rapporté dans Réf. [77], alors que par rapport à la théorie, cette valeur est inférieure à celle rapportée dans la réf. [78] (672 K) et légèrement supérieur à celle rapportée dans la réf. [79] (511,528 K). Pour BP, en phase de blende zinc, notre valeur obtenue est inférieure à celle rapportée par Bouhemadou et al. (1095 K) [80].

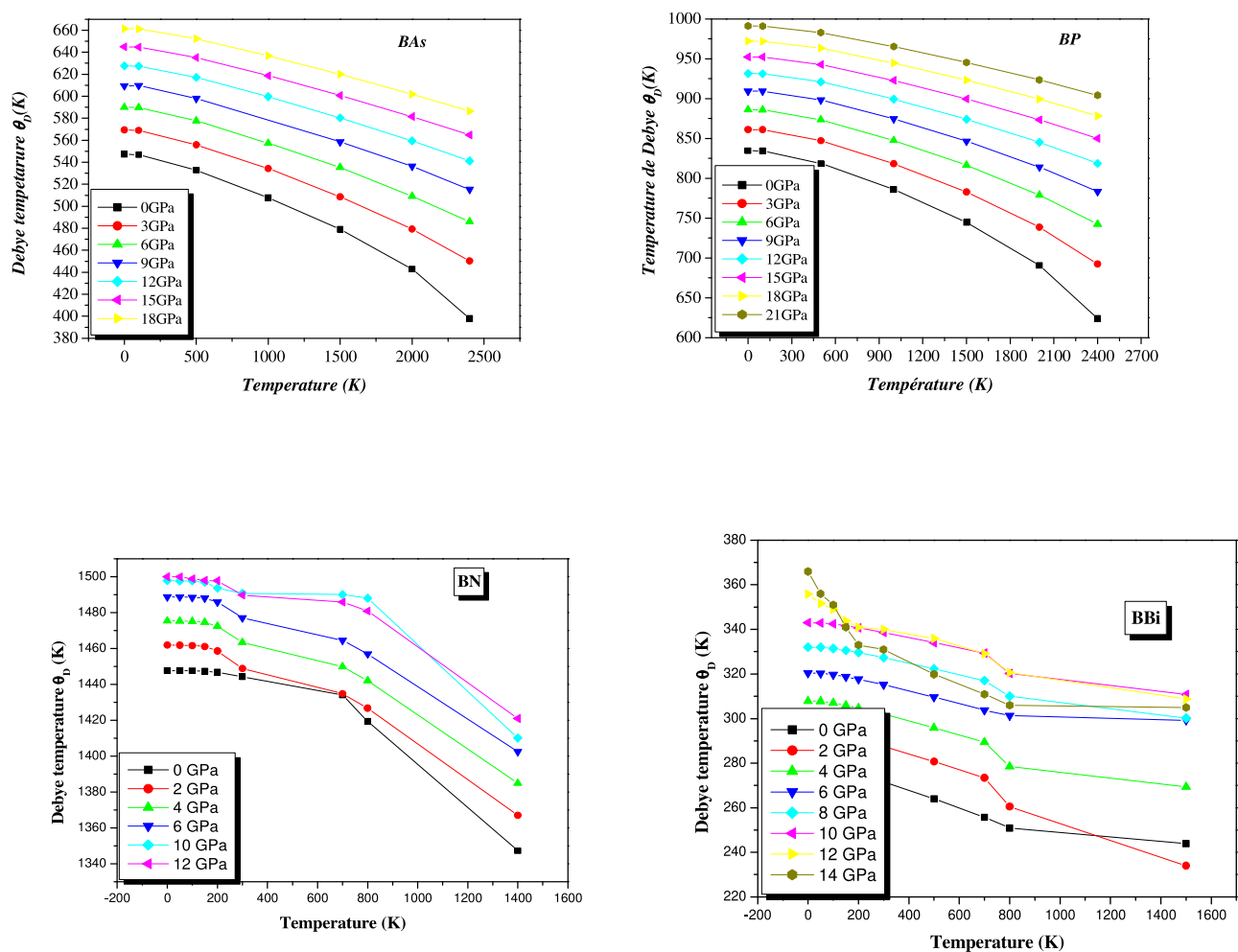


Figure IV.30 : Variation de la température de Debye de BP, BBi, BN et BAs en fonction de la température à diverses pressions dans la structures zinc blende.

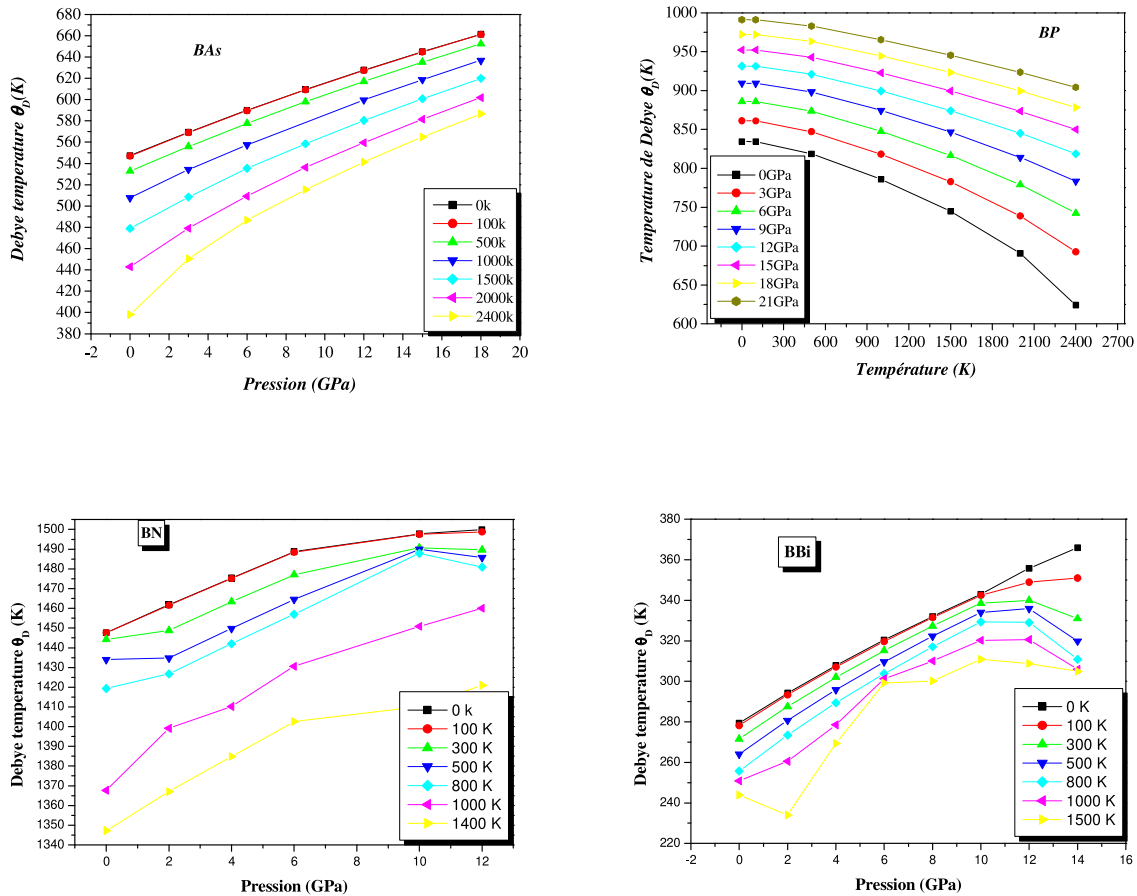


Figure IV.31 : Variation de la température de Debye de BP, BBi, BN et BAs en fonction de la pression à diverses températures dans la structures zinc blende.

La capacité thermique d'une substance donne un aperçu important de ses propriétés vibratoires. L'évolution de la capacité calorifique C_V à volume constant avec la température à différentes pressions pour les deux structures sont représentées dans la figure (IV-32). À partir de cette figure, pour les faibles températures, la proportionnalité de la capacité calorifique à T^3 [81] est clair comme indiqué dans le modèle Debye, tandis que pour des températures élevées, la capacité calorifique à un volume constant C_V tend vers la limite de Dulong-Petit [82], environ à $49,7$ ($J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$) pour tous les composés indiquant qu'à hautes températures tous les modes de phonon sont excités par l'énergie thermique [83]. À pression nulle et à 300 K, le C_V calculé des BAs est de $42,25 J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$, ce qui est en bon accord avec la théorie ($42 J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$) rapportée par Daoud et al. [77].

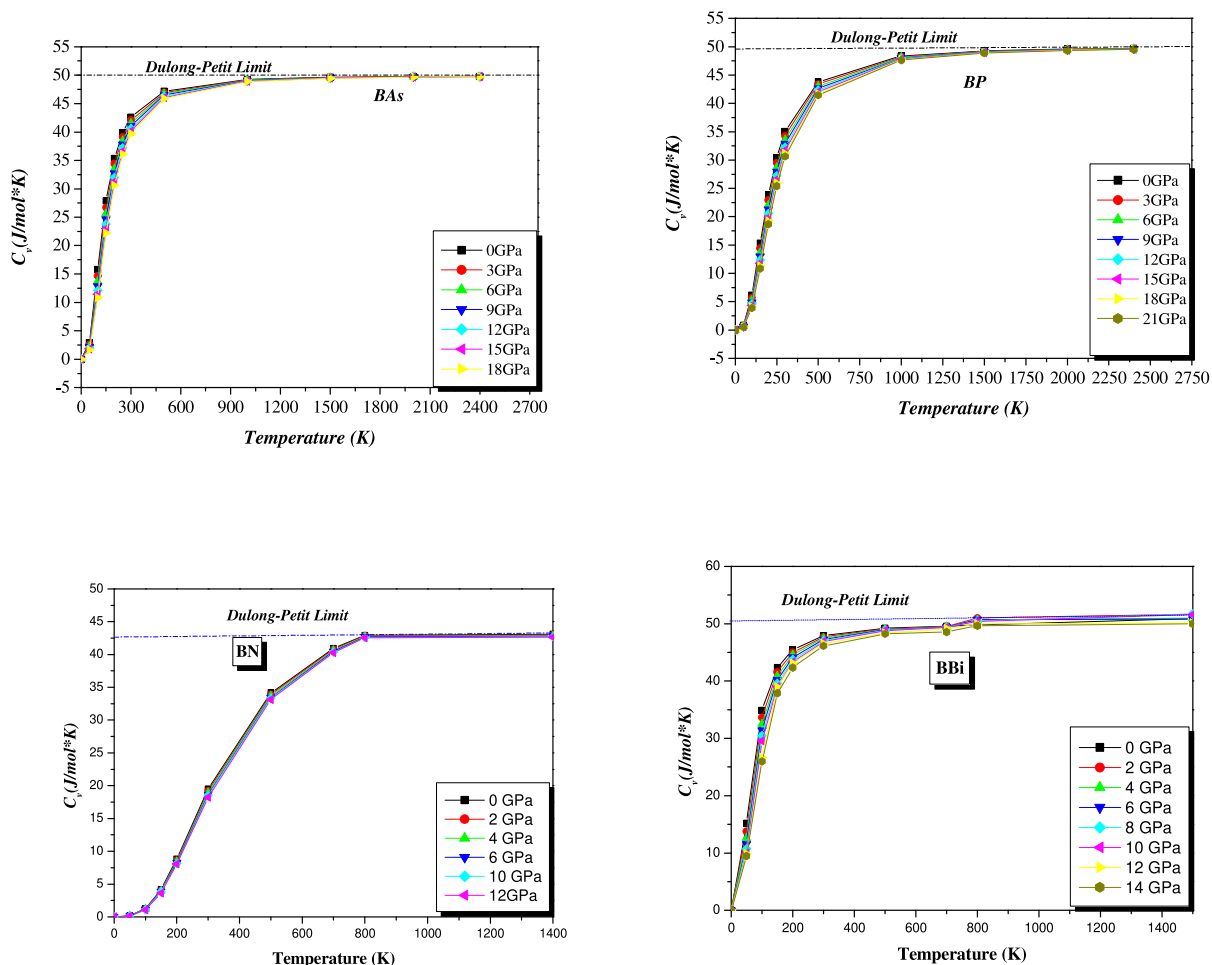


Figure IV.32 : Variation de la capacité thermique à volume constante de BP, BBi, BN et BAs en fonction de la température à différentes pressions dans la phase zinc blende.

IV-6. 1. B) Propriétés thermique des alliages ternaires

L'effet de la température et de la pression sur différentes grandeurs physiques a été étudié pour les composés ternaires où nous avons montré que ces deux paramètres ont un effet opposé. Dans ce qui suit, nous allons étudier l'effet de la composition sur certaines grandeurs thermiques relatives aux alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$.

La figure (IV.32) montre la variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la composition pour les alliages considérés. Nous notons que lorsque la composition x augmente, la valeur de C_v diminue à une température $T=300$ K et à une pression $P=0$ GPa.

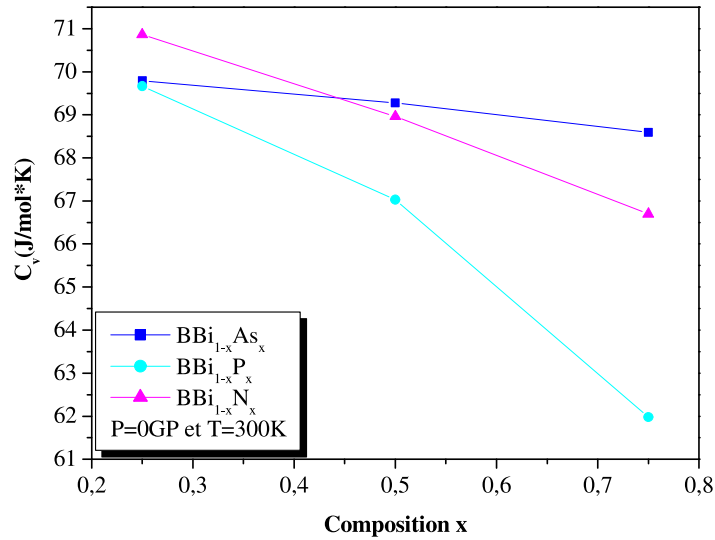


Figure IV.32 : Variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la composition pour les alliages $BBi_{1-x}P_x$, $BBi_{1-x}As_x$ et $BBi_{1-x}N_x$.

Nous présentons la variation du coefficient de dilatation α en fonction de la température et la pression pour nos trois alliages qui est illustrée sur les **Figures (IV-33)**. On voit bien que les deux paramètres P et T ont un effet important sur le coefficient de dilatation et en particulier la température ; d'ailleurs pour avoir une valeur de α bien déterminée à une température plus ou moins élevées ($>300K$) il faut utiliser des très hautes pressions.

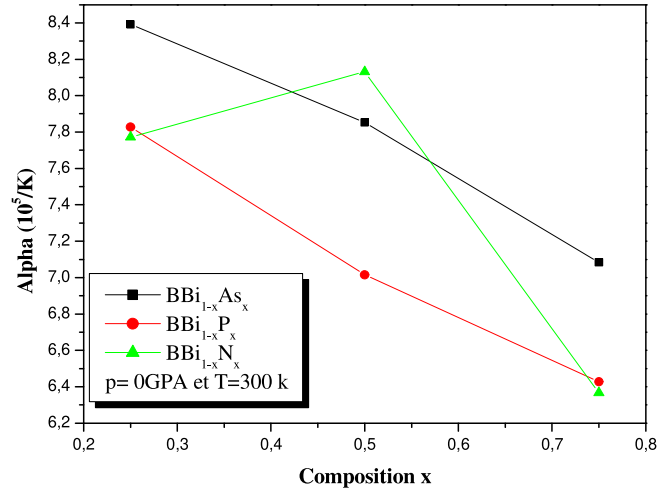


Figure IV.33: Variation du coefficient de dilatation α en fonction de la pression des alliages $BBi_{1-x}P_x$, $BBi_{1-x}As_x$ et $BBi_{1-x}N_x$ pour plusieurs concentration et à $T=300K$.

La variation de l'entropie en fonction de la composition x est montrée sur la figure (IV-34). Nous notons que l'entropie diminue avec l'augmentation de la concentration des éléments de substitution.

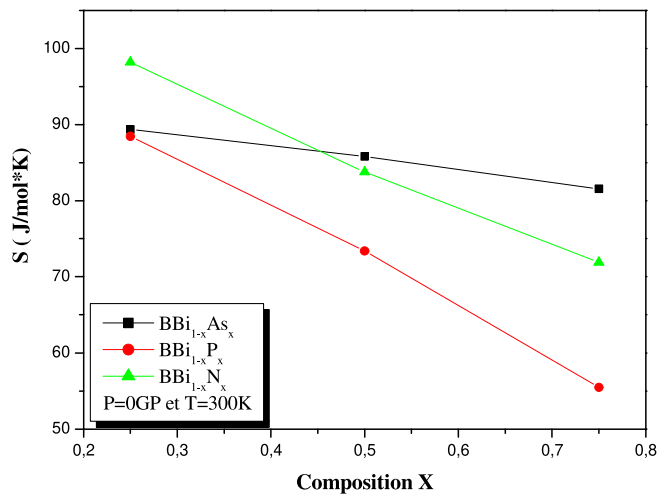


Figure IV.34 : Variation de l'entropie en fonction de la composition pour les alliages $BBi_{1-x}P_x$, $BBi_{1-x}As_x$ et $BBi_{1-x}N_x$.

L'évolution de la température de Debye θ_D en fonction de la composition est illustrée dans la figure (IV-35). Nous constatons que pour les trois alliages, θ_D croît avec la croissance de la composition x , ce résultat est prévisible étant donné que cette grandeur est en relation avec le module de compressibilité, car un matériau dur a une température de Debye élevée et par conséquent cette dernière suit l'évolution du module de compressibilité relativement à la composition.

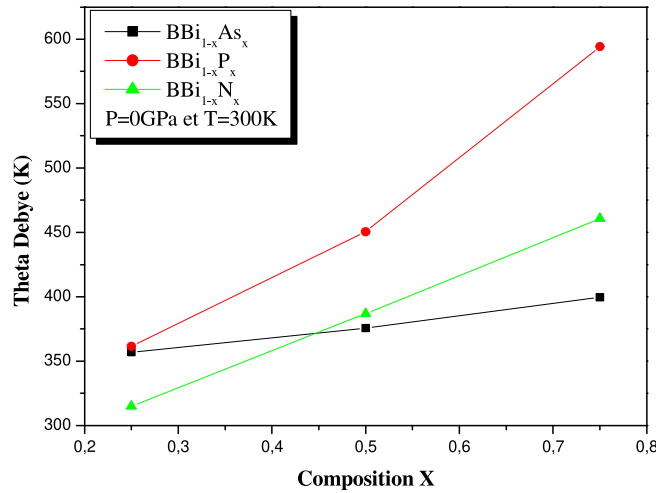


Figure IV.35 : Variation de la température de Debye en fonction de la composition pour les alliages BBi_{1-x}P_x, BBi_{1-x}As_x et BBi_{1-x}N_x.

IV-7. Propriétés thermodynamique des alliages ternaires

Nous étudions dans cette partie la stabilité de phase du système de solution solide ternaire basée sur le modèle de solution régulière [84-86]. L'énergie libre de mélange de Gibbs pour les alliages est exprimée :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{IV-26})$$

$$\Delta H_m = \Omega x(1 - x) \quad (\text{IV-27})$$

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] \quad (\text{IV-28})$$

ΔH_m et ΔS_m sont l'enthalpie et l'entropie du mélange respectivement, Ω est le paramètre d'interaction qui dépend du matériau, R est la constante du gaz et T est la température absolue.

L'enthalpie de mélange des alliages peut être obtenue comme la différence d'énergie entre l'alliage et la somme pondérée des constituants:

$$\Delta H_m = E_{AB_{1-x}C_x} - xE_{AB}(1-x)E_{AC} \quad (\text{IV-29})$$

Les enthalpies de formation moyennes résultantes d'alliages ΔH_m ont été calculées. En réécrivant l'expression (IV-27) comme $\Omega = \Delta H_m/x(1-x)$, on peut calculer pour chaque x , une valeur de Ω à partir des valeurs DFT ci-dessus de H_m . Le seul défaut que nous pouvons remarquer pour le modèle de solution régulière pour une statistique de description de l'entropie est que le modèle pourrait être affecté par le nombre de valeurs d'enthalpie DFT extraites des calculs DFT et par conséquent, par la nature de l'ajustement nécessaire. Le paramètre d'interaction dépendant de x est alors obtenu à partir d'un ajustement linéaire aux valeurs.

Le paramètre dépendant de x est asymétrique conduisant à une légère déviation vers la gauche ou la droite. L'effet de cette asymétrie sera prononcé dans le diagramme de phase présenté plus loin. Les énergies de formation sont toutes positives, cela implique que le système a une forte tendance à la ségrégation dans ses constituants à basse température. À T élevé, les configurations désordonnées devraient devenir favorisés en raison de l'importante augmentation du terme entropique. Notre objectif ici est de déterminer le comportement de l'alliage entre de telles limites.

Maintenant, nous calculons d'abord ΔG_m en utilisant des équations (26-28). Ensuite, nous utilisons l'énergie libre de Gibbs à différents concentrations pour calculer le diagramme de phase $T-x$ qui montre les régions de mélange stables, métastables et instables de l'alliage. A une température inférieure à la température critique T_c , les deux points binodaux sont déterminés comme ces points auxquels la tangente commune touche la courbe ΔG_m . Les deux points spinodaux sont déterminés comme ceux auxquels la dérivée seconde de ΔG_m est nulle.

$\frac{\partial^2(\Delta G_m)}{\partial x^2} = 0$. La région de composition entre deux points bimodaux est l'écart de miscibilité. Les phases thermodynamiquement instables peuvent exister de façon métastable dans les cas où la cinétique de la décomposition est lente, combinée à une trempe rapide. Dans l'écart de miscibilité, il existe également deux points d'inflexion spinodaux. En utilisant le paramètre d'interaction dépendant de x , nous déterminons quantitativement la température critique T_c et les lignes limites stables ou métastables. Dans la figure (IV- 36), nous montrons le diagramme de phase résultant pour les alliages d'intérêt. La température critique de formation d'alliage se

produit en un point où les dérivées première et seconde de l'énergie libre sont nulles, c'est-à-dire que le tracé n'a pas de courbure. L'écart de miscibilité disparaît à T_C . Nous avons observé une température critique 2579 K pour l'alliage $BBi_{1-x}As_x$. La courbe spinodale dans le diagramme de phases marque la limite de solubilité à l'équilibre, c'est-à-dire l'écart de miscibilité. Pour températures et compositions au-dessus de cette courbe, un alliage homogène est prévu. Une large plage entre les courbes spinodales et binodales indique que l'alliage peut exister sous forme de phase métastable.

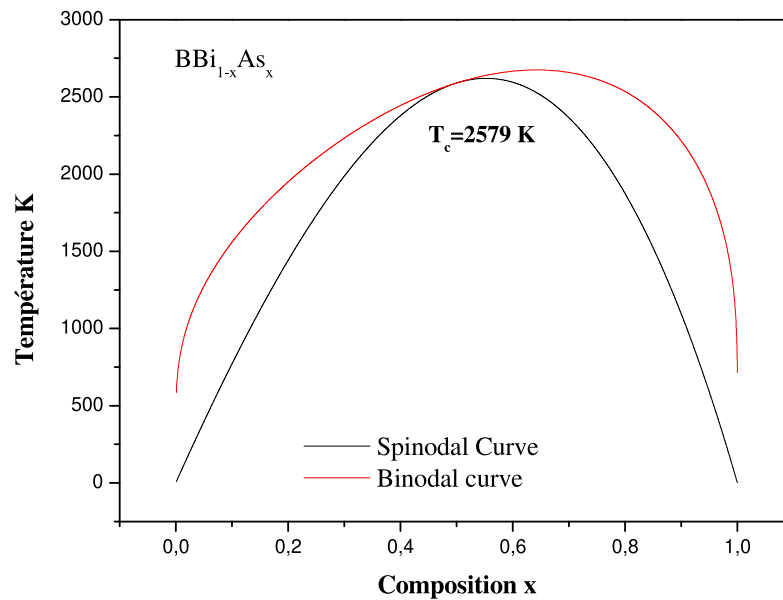


Figure IV .36 : Diagramme de phase T-x des alliages $BBi_{1-x}As_x$ (En pointillés : courbe binodale, trait plein : courbe spinodale

IV-8. Conclusion

Au cours de ces travaux, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermiques et thermodynamiques de l'alliage ternaire $BBi_{1-x}P_x$, $BBi_{1-x}As_x$ et $BBi_{1-x}N_x$ pour une composition allant de 0 à 1 par pas de 0.25. Les calculs ont été effectués par la méthode ab-initio appelée ondes planes augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

- Les résultats structuraux tels que le paramètre de réseau et le module de compressibilité sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.
- L'étude des structures des bandes électroniques nous a permis de conclure que le gap est indirect pour les composés BBi, BAs, BN et BP tandis que pour leurs alliages $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BBi}_{1-x}\text{As}_x$ et $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ le gap est direct (pseudo gap). Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant (WC-GGA) et (mBj) correspondent bien aux données théoriques.
- Le plus intéressant pour un semi-conducteur est les propriétés optiques. Nous avons déterminé la fonction diélectrique complexe et l'indice de réfraction. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux d'autres calculs théoriques.
- Nous avons déterminé les propriétés thermiques et thermodynamiques des composés binaires et leurs alliages en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye où nous avons montré les effets de la température et de la pression sur certaines propriétés macroscopiques comme le paramètre cristallin, le module de compressibilité, les capacités calorifiques C_V , la coefficient de dilatation thermique α et la température de Debye θ_D . Les résultats obtenus sont prédictifs en raison de l'absence de données expérimentales et théoriques relatives à ces propriétés dans la littérature. Nos résultats peuvent servir de références à de futures investigations sur ces matériaux.

Références

- [1] Xiuguang Jin, Shingo Fuchi, Yoshikazu Takeda, *J. Crystal Growth* 370 ,204–207. (2013)
- [2] C. Robert, T. Nguyen Thanh, A. Létoublon, M. Perrin, C. Cornet, C. Levallois, J. M. Jancu, J. Even, P. Turban, A. Balocchi, X. Marie, O. Durand, A. Le Corre, *Thin Solid Films* 541 87,(2013).
- [3] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, 1133 (1965).
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Austria, (2008).
- [7] Z. Wu, R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [8] F. Tran, P. Blaha, *Phys Rev Lett.* 102, 226401 (2009).
- [9] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944)
- [10] M. Ustundag, M. Aslan, Battal G. Yalcin, *Comput. Mater. Sci.* 81 471., (2014)
- [11] A. Zaoui, F. El Haj Hassan, *J. Phys. Condens. Matter* 13; 253. (2001)
- [12] B.Y. Thakore, M.J. Joshi, N.K. Bhatt, A.R. Jani, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 11; 461, (2009)
- [13] R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, P.K. Lam, *Phys. Rev. B* 36- 6058 (1987).
- [14] H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhafs, A. Tadjer, *Phys. Status Solidi* 241-2881, (2004)
- [15] Landolt-Bornstein, in: O. Madelung (Ed.), *New Series, Group III*, vol. 17a, € Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [16] W. Wettlein, J. Windscheif, *Solid State Commun.* 50-33. (1983)

- [17] Knittle, R.M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, M.L. Cohen, Nature 337-349. (1989)
- [18] R.M. Wentzcovitch, K.J. Chang, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 34 -1071(1986)
- [19] I. Hattabi, A. Abdiche, F. Semari, R. Khenata, F. Soyalp, Chin. J. Phys. 56 -2332(2018).
- [20] M. Ustundag, M. Aslan, Battal G. Yalcin, Comput. Mater. Sci. 81-471(2014)
- [21] D. Touat, M. Ferhat, A. Zaoui, J. Phys. Condens. Matter 18-3647(2006)
- [22] I. Gorczyca and N. E. Christensen, Physica B 185,410 (1993).
- [23] P. Rodriguez-Hernandez, M. Gonzalez-Diaz, and A. Munoz, Phys. Rev. B 51, 14705 (1995).
- [24] S. Krishnamurthy, A. Sher and A.B. Chen, Phys. Rev. Lett. 55,320 (1985).
- [25] W. Sekkal, H. Aourag and M. Certier, J. Phys. Chem Solids, 59, 8, 1293(1998)
- [26] G. Kern, G. Kresse,* and J. Hafner*, Physical Review B 59(13), April (1999).
- [27] J. Donohue, n e Structure of Elements », New York : Wiley, (1974)
- [28] V. A. Pesin, Sverktverd, Mater. 6, 5 (1980).
- [29] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Rev. 140, A1 133 (1965).
- [30] S.Hule and D. A. Keen, Phys. Rev. B 50, 5868 (1994)
- [31] j.c. Wooley, Compound Semiconductors » edited by R.K. Willardson and H.L. Goenng p.3, (Reinhold, New York, 1962),
- [32] Yong-Nian Xu and W. Y. Ching, Phys. Rev. B **44**, 7787, Published 15 October (1991).
- [33] Engin Deligoz *, Kemal Colakoglu, Yasemin Oztekin Ciftci, Haci Ozisik, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 68, Issue 4, , Pages 482–489, April 2007.
- [34] Salah Daoud¹ *, Noudjoud Lebga^{2,3}, International Journal of Physical Research, 4(1) , 1-5, 2016.

- [35] S.Cui, W. Feng, H.Hu, Z.Feng & Y.Wang, ‘ First principles studies of phase stability, electronic and elastic properties in BBi compound ‘, computational Materials Science, Vol, No. 4pp.968-972 , (2010).
- [36] K. BOUAMAMA*†, P. DJEMIA‡, N. LEBGA§ and K. KASSALI†, High Pressure Research, Vol. 27, No. 2, 269–277, June 2007
- [37] M. Ferhat and A. Zaoui, Phys. Rev. B 73 115107 (2006).
- [38] S.Q. Wang and H.Q. Ye, Phys. Rev. B 66 235111 (2002).
- [39] D. Madouri, M. Ferhat, Phys. Status Solidi B 242-285(2005)
- [40] M. Sarwan, P. Bhardwaj, S. Singh, Chem. Phys. 426-1(2013).
- [41] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, Phys. Rev. B. 41-10311. (1990)
- [42] R.G. Greene, H. Luo, A.L. Ruoff, S.S. Trail, F.J. DiSalvo Jr., Phys. Rev. Lett. 73-2476. (1994)
- [43] R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, P.K. Lam, Phys. Rev. B 36-6058. (1987)
- [44] M. Sarwan, P. Bhardwaj, S. Singh, Chem. Phys. 426 -1. (2013)
- [45] A. Boudjemline, MazharulM. Islam, L. Louail, B. Diawara, Physica B 406 (2011)
- [46] M. Talati, P.K. Jha, Int. J. Mod. Phys. B 24 -1235. (2010)
- [47] Sadik Bagci and Battal G Yalcin, J. Phys. D: Appl. Phys. 48 475304 (11pp),(2015)
- [48] L. Vegard, Z. Phys. 5, 17 (1921).
- [49] Xia H, Xia Q and Ruoff A L J. Appl. Phys. 74 1660, (1993).
- [50] Perri J A, Laplaca S and Post B Acta Crystallography. 11 310, (1958).
- [51] Ku S M J. Electrochem. Soc. 113 813–6, (1966)
- [52] Geisz, J. F; Friedman, D. J; Olson, J. M; Kurtz, Sarah R; Reedy, R. C; Swartzlander, A. B; Keyes, B. M; Norman, A. G. Applied Physics Letters. 76 (11): 1443(2000).

- [53] R.J. Archer, R.Y. Koyama, E.E. Loebner, R.C. Lucas, Phys. Rev. Lett. 12- 538 (1964).
- [54] V.A. Fomichev, I.I. Zhukova, I.K. Polushina, J. Phys. Chem. Solids 29-1025(1968).
- [55] M. Benchehima, H. Abid, K. Benchikh, Mater. Chem. Phys. 198-214. (2017)
- [56] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102- 226401. (2009)
- [57] E. Calabresse, W.B. Fowler, Phys. Status Solidi B 56-621. (1973)
- [58] S. Bagci, B.G. Yalcin, J. Phys. D Appl. Phys. 48-475304. (2015)
- [59] M.P. Surh, S.G. Louie, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 43-9126. (1991)
- [60] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh, Mater. Sci. Eng. 121 -170(2005)
- [61] J. Buckeridge, D.O. Scanlon, Phys. Rev. Mater. 3 05-1601(R). (2019),
- [62] M. Benchehima, H. Abid, Comput. Mater. Sci. 14 -114. (2018)
- [63] A. Gazhulina, M. Marychev, J. Alloy. Comp. 623 (2015) 413
- [64] M. Benchehima, H. Abid, K. Benchikh, Mater. Chem. Phys. 198- 214. (2017)
- [65] P. Rodriguez-Hernandez, M. Gonzalez-Diaz, and A. Munoz, Phys. Rev. B 51, 14705 (1995).
- [66] Yong-Nian Xu and W. Y. Ching, third series, volume 44, number 1s 15 october 1991-i
- [67] Z. Charifi ,H. Baaziz et N. Bouarissa, Int. J. Mod. Phys. B 18, 137 (2004).
- [68] J. Van Vechten et T.K. Bergstresser, Phys. Rev. Lett.31, 3354 (1970).
- [69] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. Lett 34,5992 (1986).
- [70] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175, 1 (2006).
- [71] N. M. Ravindra, S. Auluck, V. K. Srivastava, Phys. Status Solidi B 93 K155. (1979)
- [72] R. R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, K. Rama Gopal, D.V. Raghuram, Opt. Mater.10, 98. (1998)
- [73] M.A. Blanco, A.M. Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct.

Theochem. 368-245. (1996)

[74] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A.M. Pendas, Phys. Rev. B 66-144112. (2002)

[75] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendas, J. Phys. Chem. 102-1595. (1998)

[76] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63-094107, (2001),

[77] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, eightieth ed., CRC Publication, OCLC World Cat, 1999e2000.

[78] S. Daoud, N. Bioud, N. Lebga, Chin. J. Phys. 57 -165. (2019)

[79] M. Sarwan, P. Bhardwaj, S. Singh, Chem. Phys. 426- 1(2013)

[80] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, Comput. Mater. Sci. 45 -474(2009)

[81] P. Debye, Ann. Phys. 344 -789. (1912)

[82] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chem. Phys. 10-395. (1819)

[83] N. Bioud, K. Kassali, N. Bouarissa, J. Electron. Mater. 46- 2521. (2017)

[84] R.A. Swalin, Thermodynamics of Solids (New York: Wiley). (1961).

[85] L.G. Ferreira, S.H. Wei, J. Bernard and A. Zunger Phys. Rev. B 40.3197 (1999).

[86] L.K. Teles, J. Furthmuller, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite and F. Bechstedt, Phys. Rev. B 62. 2475 (2000).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était l'étude des propriétés structurales, électroniques, optique, thermique ainsi que Les propriétés thermodynamique des composé binaires BBi, BP, BN et BAs et leurs alliages ternaires $BBi_{1-x}P_x$, $BBi_{1-x}As_x$ et $BBi_{1-x}N_x$ en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Après avoir commencé par la présentation des matériaux étudiés, leurs phases les plus stables, leurs paramètres de mailles et leurs groupes d'espace, nous avons montré au premier lieu l'évolution de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dès l'équation de Schrödinger, jusqu'à l'équation de Kohn-Sham qui est devenue un outil de base pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière. En deuxième lieu dans cette partie méthodologique, nous avons détaillé la méthode des orbitales muffin-tin sous forme d'ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT et implémentée dans le code Wien2k. Dans la partie résultats de ce travail, les conclusions les plus importantes sont résumées comme suit :

1. Propriétés structurales

La première étape principale de ce travail est consacrée à la détermination des propriétés structurales à l'équilibre où le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression ont été obtenus à partir de l'équation d'état de Murnaghan. Les résultats obtenus montrent que le paramètre cristallin des alliages ternaires $BBi_{1-x}N_x$, $BBi_{1-x}As_x$ et $BBi_{1-x}P_x$ varie d'une façon linéaire en fonction de la composition x , par conséquent un accord avec la loi de Végard. Tandis que le module de compressibilité de ces alliages montre une faible déviation par rapport à la linéarité. Nous avons confronté ces résultats par la comparaison avec d'autres études théoriques et expérimentales disponible dans la littérature ou l'accord est plausible.

2. Propriétés électroniques

Cette partie de ce travail est réservée aux calculs des propriétés électroniques des différents alliages avec leurs constituants binaires ; effectivement nous avons déterminé la structure de band des matériaux considérés. Le résultat important que nous obtenu dans ce cas là est celui de l'énergie de gap qui a été calculée en employant l'approximation mBJ dont les valeurs du gap de chaque matériaux semi conducteurs sont clairement améliorées et sont en concordance avec les résultats expérimentaux. Exception les binaires possèdent un gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$).

Conclusion Générale

Tous les alliages ternaires formés à partir de ces composés binaires montrent un gap indirecte ($\Gamma \rightarrow X$). Le paramètre de bowing correspond aux énergie de gap est important et négative dans les alliages ternaires

3. Propriétés optiques

Dans la troisième étape, nous avons calculé les propriétés optiques des semiconducteurs obtenus. La fonction diélectrique et l'indice de réfraction sont déterminés en utilisant la méthode (FP-LAPW) comparée avec d'autres modèles théoriques largement utilisés dans le calcul des propriétés optiques. Les résultats trouvés sont en très bon accord avec d'autres travaux expérimentaux rencontrés dans la littérature.

4. Propriétés thermiques et thermodynamiques

Dans cette étude nous avons déterminé les propriétés thermiques et thermodynamiques des composés binaires et des alliages en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye où nous avons montré les effets de température et de pression sur certaines propriétés macroscopiques comme le paramètre cristallin, le module de compressibilité, les capacités calorifiques C_V , le coefficient de dilatation thermique α et la température de Debye θ_D . La température critique T_c a été également déterminée pour les trois alliages. Les résultats obtenus sont prédictifs en raison de l'absence de données expérimentales et théoriques relatives à ces propriétés dans la littérature. Nos résultats peuvent servir comme références à de futures investigations de ces matériaux.

Annexe

Généralités sur les éléments de base

1- Le bore

Le bore est l'élément chimique de numéro atomique 5, de symbole B [1]. C'est la tête de file du groupe 13 du tableau périodique. Le corps simple bore est un métalloïde trivalent. Il est plutôt rare dans l'écorce terrestre (figure A-1) et le système solaire, mais plus abondant à la surface de la Terre, notamment sous forme de borates principalement de borax, mais aussi d'acide borique. Il constitue environ 0,001 % de la croûte terrestre, soit 10 ppm en moyenne (en particulier 5 mg/kg dans les basaltes [2]). Les composés du bore (tableau A-1) (arabe بورق - burraq, persan burah « brillant »), sont connus depuis des milliers d'années. Dans l'Égypte antique, le procédé de momification dépendait du natron, un minerai contenant en impuretés des borates ainsi que d'autres sels plus communs. Il est connu par les métallurgistes et céramistes depuis la plus haute Antiquité. Les Chinois se servaient d'une glaise à haute teneur en borax au moins depuis – 300 et les Romains, lointains héritiers des Phéniciens, utilisaient des composés de bore pour la fabrication du verre. Cet élément ne fut isolé qu'en 1808 par Sir Humphry Davy, Gay-Lussac et le baron Louis Jacques Thénard [3] qui obtinrent une pureté de 50 %. Ils n'identifièrent toutefois pas la substance comme un élément; ce fut fait par Jöns Jacob Berzélius en 1824. Henri Moissan livra les premiers échantillons purifiés et le premier échantillon de bore pur fut obtenu, à partir de sesquioxyde de bore, par le chimiste américain Ezekiel Weintraub en 1909.



Figure A-1 : L'élément de bore dans la nature.

Position dans le tableau Périodique	
Symbole	B
Nom	Bore
Numéro atomique	5
Groupe	13
Période	2^{eme} periode
Bloc	Bloc p
Famille d'éléments	Métalloïde
Configuration électronique	[He]2s²2p¹
Electron par niveau d'énergie	2,3
Propriétés atomique de bore	
Masse atomique	10,811 u
Rayon atomique	85pm (87pm)
Rayon de covalence	84 pm²
Rayon de van der Waals	208 pm
Etats d'oxydation	3
Electronégativité	2,04
Oxyde	Faiblement acide
Propriétés physique du bore	
Etat ordinaire	Solide
Système cristallin	Rhomboédrique
Durté	9,3
Couleur	noire
Point de fusion	2075 °C
Point d'ébullition	4000 °C
Energie de fusion	50,2KJ/mol⁻¹
Conductivité électronique	1,0*10⁻⁴
Conductivité thermique	27,4 Wm⁻¹K⁻¹

Tableau A-1 : Propriétés physiques de bore.

2- Le bismuth

Le bismuth est l'élément chimique de numéro atomique 83, de symbole Bi (Figure A-2). C'est le cinquième et dernier élément du groupedes pnictogènes (groupe n° 15) [4]. Le bismuth peut être théoriquement rapproché de l'antimoine Sb et de l'arsenic As, appartenant au groupe 15, mais aussi de l'étain Sn et du plomb Pb appartenant au groupe 14. Les éléments successifs du groupe 15 (azote N, phosphore P, arsenic As, antimoine Sb et bismuth) montrent une tendance croissante à former des sulfures stables plutôt que des oxydes : le bismuth est nettement chalcophile [5]. Cet élément rare, dont le corps pur dit natif et les principaux composés étaient relativement bien reconnus, surtout dans les principaux centres miniers européens au moins depuis la fin du Moyen Âge, a été décrit avec précision et identifié en 1753 par le chimiste Claude Geoffroy le Jeune qui l'a séparé du plomb[6]. Le symbole

chimique Bi a été proposé par le chimiste suédois Berzelius (Tableau A-2) au cours de l'année 1814. Il a été longtemps considéré par les physiciens comme le dernier élément stable de la classification.



Figure A-2 : Echantillon de bismuth Bi.

Position dans le tableau Périodique	
Symbole	Bi
Nom	Bismuth
Numéro atomique	83
Groupe	15
Période	6 ^{eme} periode
Bloc	Bloc p
Famille d'éléments	Métal pure
Configuration électronique	[Xe]6s2f ¹⁴ d ¹⁰ 6p ³ 4p ³
Electron par niveau d'énergie	2,8, 18, 32, 18, 5.
Propriétés atomique de bismuth	
Masse atomique	208,98040 u
Rayon atomique	160 pm (143pm)
Rayon de covalence	148 pm ²
Rayon de van der Waals	152 pm
Etats d'oxydation	3,5
Electronégativité	2,02
Oxyde	Acide
Propriétés physique du bismuth	
Etat ordinaire	Solide
Système cristallin	Rhomboédrique
Durté	2,5 g.cm ⁻³
Couleur	Argenté
Point de fusion	271,4 °C
Point d'ébullition	1564 °C
Energie de fusion	51, 816 KJ/mol ⁻¹
Conductivité électronique	0,867×10 ⁶
Conductivité thermique	7,87 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

Tableau A-2 : Propriétés physiques de bismuth Bi.

3- Le phosphore

Le phosphore est l'élément chimique de numéro atomique 15, de symbole P (figure A-3). C'est un membre du groupe des pnictogènes [7]. Le corps simple phosphore se présente sous plusieurs formes de couleurs différentes : blanc-jaune, rouge et violet-noir. Très pur, le phosphore « blanc » est transparent ; plus généralement il est blanc ambré, légèrement malléable avec une faible odeur d'ail. Les formes rouge et noire peuvent se présenter en poudre ou cristallisées. Le nom dérive du mot grec φώσφορος (phosphoros), qui signifie « porteur de lumière » et évoque la planète Vénus, l'étoile du berger. Cette origine a été attribuée au fait que le phosphore (Tableau A-3) [8] blanc émet de la lumière visible dans l'obscurité quand il est exposé à l'air, par chimiluminescence.

En raison du fait qu'il est indispensable à la vie et d'une consommation mondiale qui pourrait dépasser les ressources disponibles avant une centaine d'années, l'ONU et divers scientifiques le classent comme matière première minérale critique [9], qu'il faudrait apprendre à économiser et mieux recycler.



Figure A-3 : L'élément de phosphore dans la nature.

Position dans le tableau Périodique	
Symbole	P
Nom	Phosphore
Numéro atomique	15
Groupe	15
Période	3 ^{eme} periode
Bloc	Bloc p
Famille d'éléments	Non-métal.
Configuration électronique	[Ne]3s3p ³
Electron par niveau d'énergie	2,8, 18, 5.
Propriétés atomique de phosphore	
Masse atomique	30,9737 u
Rayon atomique	100 pm
Rayon de covalence	107 pm ²
Rayon de van der Waals	180 pm
Etats d'oxydation	3,5
Electronégativité	2,19
Oxyde	Acide faible
Propriétés physique du phosphore	
Etat ordinaire	Solide
Système cristallin	Cubique centrée
Couleur	Blanchatre/rouge/noir
Point de fusion	44,15 ⁰ C
Point d'ébullition	280,5 ⁰ C
Conductivité électronique	1,0x10 ⁻⁹ KJ/mol ⁻¹
Conductivité thermique	0,235 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

Tableau A-3 : Propriétés physiques de phosphore P.

4- Azote

L'azote est l'élément chimique de numéro atomique 7, de symbole N [10] (du latin *nitrogenium*). C'est la tête de file du groupe despnictogènes (figure A-4) Dans le langage courant, l'azote désigne le corps simple N₂ (diazote), constituant majoritaire de l'atmosphère terrestre, représentant presque les 4/5^e de l'air (78,06 %, en volume^a). L'azote est le 34^e élément constituant la croûte terrestrepar ordre d'importance.

Les minéraux contenant de l'azote sont essentiellement les nitrates, notamment le nitrate de potassium KNO₃ (constituant dusalpêtre) [11] ou nitre, qui servait autrefois à faire des poudres explosives, et le nitrate de sodium NaNO₃ (constituant du salpêtre du Chili).

L'azote a de nombreux usage (Tableau A-4) industriels. Il est notamment massivement employé comme engrais en agriculture industrielle (sous forme de composés d'ammonium) [12], au point que c'est aujourd'hui son principal usage dans le monde, un usage responsable d'une pollution généralisée de l'environnement.

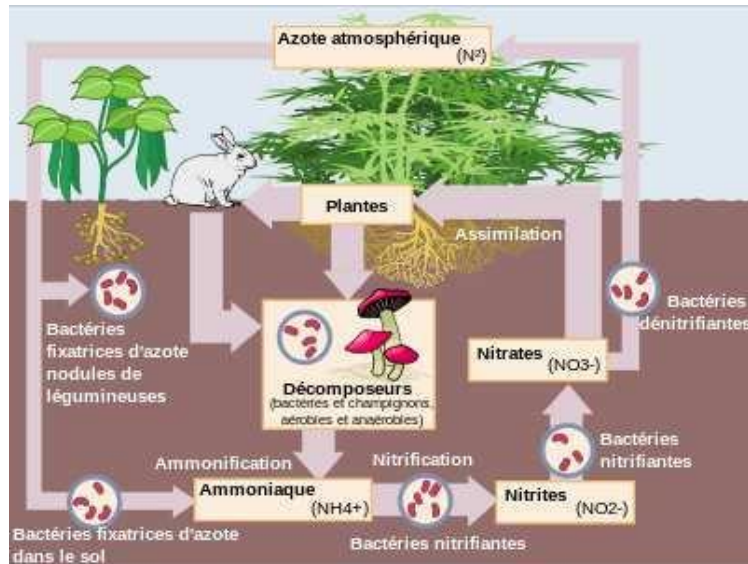


Figure A-4 : Le cycle de l'azote.

Position dans le tableau Périodique	
Symbole	N
Nom	Azote
Numéro atomique	7
Groupe	15
Période	2 ^{ème} période
Bloc	Bloc p
Famille d'éléments	Non-métal.
Configuration électronique	[He]2s2p ³
Electron par niveau d'énergie	2, 5.
Propriétés atomique de azote	
Masse atomique	14,0067 u
Rayon atomique	65 pm (56pm)
Rayon de covalence	71 pm ²
Rayon de van der Waals	150 pm
Etats d'oxydation	3,5
Electronégativité	3,04
Oxyde	Acide fort
Propriétés physique du azote	
Etat ordinaire	Gaz
Système cristallin	Hexagonal
Couleur	Incolore
Point de fusion	-210,004°C
Point d'ébullition	-195,798°C
Conductivité thermique	0,02598 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

Tableau A-4 : Propriétés physiques de azote N.

5- L'arsenic

L'arsenic est l'élément chimique de numéro atomique 33 [13](figure A-5), noté par le symbole As. Pur, il se présente comme un solide cristallin argenté. C'est un membre du groupe des pnictogènes. De propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux, le corps simple arsenic doté d'un caractère semi-métallique en chimie, très proche du corps simple antimoine, est généralement considéré comme un métalloïde. L'arsenic fait partie du groupe V (Tableau A-5) (N, P, As, Sb, Bi et Mc). Ce groupe montre une tendance croissante à former des sulfures stables plutôt que des oxydes. De même les ions à base d'As, Sb et Bi sont précipités par le sulfure d'hydrogène en solution. L'arsenic est chimiquement très semblable au phosphore, élément non métal qui le précède dans le même groupe. On dit qu'il est son « analogue chimique ». Il présente aussi une grande analogie avec l'antimoine semi-métallique plus lourd qui le suit dans le groupe. Son nom vient du syriaque ܐܪܨܢܝܩܐ (al) zarniqa, issu du persan زرنیک زارنيخ zarnikh signifiant « jaune » puis « orpiment » (sulfure naturel d'arsenic servant à peindre la peau des hommes sur les fresques de la Grèce antique). Le terme est adopté dans la langue grecque sous la forme arsenikon (ἀρσενικόν) [14], qui correspond en étymologie populaire à la forme neutre du grec arsenikos (ἀρσενικός signifiant « qui dompte le mâle » en raison de sa forte toxicité). Le terme grec est lui-même adopté en latin sous la forme arsenicum, qui donne en français arsenic [15]. Le prénom Arsène est tiré de la même racine grecque arsen (« mâle »). Cette matière connue de haute Antiquité est aussi un perturbateur endocrinien.

L'adjectif arsenical au singulier, arsenicale au féminin, arsenicaux au pluriel qualifie un corps ou une matière qui contient de l'arsenic.

**Figure A-5** : L' échantillon de l'arsenic..

Position dans le tableau Périodique	
Symbole	As
Nom	Arsenic
Numéro atomique	33
Groupe	15
Période	4 ^{eme} periode
Bloc	Bloc p
Famille d'éléments	Métalloïde.
Configuration électronique	[Ar]4s3d ¹⁰ 4p ³
Electron par niveau d'énergie	2, 8, 18, 5
Propriétés atomique de arsenic	
Masse atomique	74 ;921595u
Rayon atomique	115 pm (144pm)
Rayon de covalence	119 pm ²
Rayon de van der Waals	185 pm
Etats d'oxydation	3,5
Electronégativité	2,18
Oxyde	Acide faible
Propriétés physique du arsenic	
Etat ordinaire	Solide
Système cristallin	Rhomboedrique
Couleur	gris
Point de fusion	817 ⁰ C
Point d'ébullition	613,85 ⁰ C
Conductivité thermique	50 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

Tableau A-5 : Propriétés physiques de arsenic Ar.

Références

- [1] Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, „p. 2832 – 2838, (2008).
- [2] Base de données Chemical Abstracts interrogée via SciFinder Web le 15 décembre 2009
- [3] Fiche Sigma-Aldrich du composé *Boron crystalline, 1 cm, 99.7% trace metals basis*, consultée le 27 août 2018.
- [4] Alain Foucault, Jean-François Raoult, Fabrizio Cecca, Bernard Platevoet, *Dictionnaire de Géologie - 8^e édition, Français/Anglais, édition Dunod, 416 pages. Avec la simple entrée « bismuth » page 43, (2014).*
- [5] Bruce Herbert Mahan (en), Chimie, InterEdition, Paris, 1977, 832 p, (1977).
- [6] Paul Pascal, P. Bothorel, Adolphe Pacault, Guy Pannetier (dir.), P. Bothorel, Volume 11, 1958.
- [7] Castillon P. (2005), Le phosphore : sources, flux et rôles pour la production végétale et l'eutrophisation, Productions animales Paris-INRA , 18(3), 153.
- [8] Dupas, Rémi (2015), Identification et modélisation des processus à l'origine des transferts de phosphore dissous dans un bassin versant agricole, thèse de doctorat, université européenne de Bretagne, 407 p.
- [9] Gangbazo, G., Cluis, D. et Buon, E. (2002), Transport des sédiments en suspension et du phosphore dans un bassin versant agricole (Suspended sediments and phosphorus transport in an agricultural watershed), Vecteur environnement, 35(1), 44.
- [10] Paul Depovere, La classification périodique des éléments. La merveille fondamentale de l'Univers, De Boeck Supérieur, p. 99, (2002).
- [11] DULONG (Pierre–Louis) France. Dictionnaire encyclopédique, p.770, (2001).
- [12] Dulong, Pierre Louis Encyclopedia.com (Charles Scribner's Sons, 2008)
- [13] Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán et Santiago Alvarez, « Covalent radii revisited », *Dalton Transactions*, 2008,p. 2832 – 2838, (2008).

Annexe A

[14] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 90^e éd., 2804 p., Relié (2009).

[15] Entrée « Arsenic » dans la base de données de produits chimiques *GESTIS* de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) (allemand, anglais), accès le (22 août 2018).

Les physiciens de la mécanique quantique

1- Erwin Schrödinger

Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (en allemand, 12 août 1887 à Vienne - 4 janvier 1961) un physicien, philosophe et théoricien scientifique autrichien. En imaginant l'équation d'évolution de la fonction d'onde associée à l'état d'une particule, il a permis le développement du formalisme théorique de la mécanique quantique. Cette équation d'onde, qui tient compte à la fois de la quantification et de l'énergie non relativiste, a été appelée par la suite équation de Schrödinger (pour laquelle il a reçu, en commun avec Paul Dirac, le prix Nobel de physique de 1933 [1]). Il est également connu pour avoir soumis l'étonnante expérience de pensée, nommée plus tard expérience du Chat de Schrödinger, à la suite d'une importante correspondance avec Albert Einstein en 1935. En 1887 à Erdberg, un quartier de Vienne, Erwin est le fils de Rudolf Schrödinger [2], un botaniste et fabricant de suaires, et de Georgine Emilia Brenda, la fille d'Alexander Bauer, un professeur de chimie. Son père était catholique et sa mère luthérienne. Il entre à l'Akademisches Gymnasium en 1898, puis étudie à Vienne de 1906 à 1910 sous la tutelle de Franz-Serafin Exner (1849 - 1926) et de Friedrich Hasenöhr (1874 - 1915). Il obtient son doctorat en physique théorique à l'université de Vienne en 1910. En 1914, Erwin Schrödinger obtient une habilitation puis participe à la guerre comme officier d'artillerie. Le 6 avril 1920, il épouse Annemarie Bertel et, la même année, devient l'assistant de Max Wien. En septembre, il est nommé *Ausserordentlicher Professor*, puis est entièrement titularisé (*Ordentlicher Professor*) en 1921, à Breslau. En 1922, il fréquente l'université de Zurich. En 1926, Schrödinger publie un article dans les *Annales de Physique* sur la quantisation du problème des vecteurs propres, ce qui devient l'équation de Schrödinger.



En 1927, il rejoint Max Planck à la Friedrich-Wilhelms-Universität à Berlin [3]. En 1933, Schrödinger décide de quitter l'Allemagne, réprouvant le nazisme et l'antisémitisme. Il entre alors à l'université d'Oxford et reçoit le prix Nobel (en commun avec Paul Dirac)⁴. Il n'y reste pas longtemps : sa vie privée, peu conventionnelle, est critiquée — Schrödinger vit alors avec deux femmes : sa femme officielle, Annemarie, et Hilde March, la femme de son collègue Arthur March (il aura un enfant de chacune). En 1934, Schrödinger donne alors des

conférences à l'université de Princeton où on lui propose un poste permanent qu'il décline, sa volonté de fonder un foyer avec deux femmes posant sans doute problème. Il espère intégrer l'université d'Édimbourg mais son visa expire ; il retourne en Autriche, à l'université de Graz, en 1936.

En 1935, Schrödinger imagine le paradoxe du chat, qui met en évidence la fracture existant entre le monde quantique où un objet peut se trouver dans plusieurs états à la fois et le monde macroscopique déterministe.

2- Robert Oppenheimer

Julius Robert Oppenheimer (22 avril 1904 à New York – 18 février 1967 à Princeton, New Jersey, États-Unis) [4] est un physicien américain qui s'est distingué en physique théorique puis comme directeur scientifique du Projet Manhattan. À cause de son rôle éminent, il est régulièrement surnommé le « père de la bombe atomique ». Élevé dans une famille fortunée, intellectuelle et libérale, il maîtrise l'allemand, l'anglais et le français au point qu'il peut lire les ouvrages des plus grands chimistes, mathématiciens et physiciens de l'époque dans leur langue maternelle. Profitant des enseignements des meilleurs physiciens européens, il publie des articles importants en mécanique quantique, en physique des particules et en physique nucléaire.



Il est également reconnu par la communauté scientifique pour la publication d'une thèse concernant la naissance des trous noirs dans l'Univers. Pendant les années 1930, ses travaux théoriques et son prestige font de l'université de Californie à Berkeley l'un des plus importants centres de recherche en physique.

En février 1943, malgré l'opposition des services de sécurité de l'armée américaine [5] due au passé gauchiste d'Oppenheimer, le général Leslie Richard Groves le nomme directeur scientifique du Projet Manhattan. Sous sa direction efficace, le Laboratoire national de Los Alamos met au point les trois premières bombes atomiques de l'Histoire. Même s'il juge que les États-Unis auraient dû transmettre plus d'avertissements au Japon avant de bombarder Hiroshima et Nagasaki, il reste partisan de l'usage des bombes atomiques. Après la Seconde Guerre mondiale, il est nommé président du General Advisory Committee qui conseille la Commission de l'énergie atomique des États-Unis.

En 1953, pendant le maccarthysme, Oppenheimer voit son habilitation de sécurité révoquée en raison de son opposition au développement des armes thermonucléaires. En 1963, il est réhabilité politiquement lorsque le gouvernement des États-Unis lui décerne le prix Enrico-Fermi. Il termine sa carrière à l'Institute for Advanced Study qui devient, sous sa direction, un centre de recherche fondamentale de premier plan.

3- Douglas Rayner Hartree

Douglas Rayner Hartree (27 mars 1897-12 février 1958) est un mathématicien et physicien anglais. Il est connu pour son développement de l'analyse numérique et son application à la physique atomique [6].



Douglas Hartree est né à Cambridge, Royaume-Uni. Son père William était maître de conférence en ingénierie à l'université, et sa mère Eva Rayner était présidente du conseil international des femmes et maire de sa ville. Un de ses grands-pères était Samuel Smiles¹. Il était l'aîné de trois fils, bien que ses deux plus jeunes frères n'aient pas atteint l'âge adulte. Il est allé à St John's College (Cambridge) mais la Première Guerre mondiale a interrompu ses études. Il a rejoint un groupe travaillant sur la balistique anti-aérienne sous la direction de A. V. Hill, où il a acquis un savoir-faire considérable et un intérêt demeurant pour le calcul pratique et les méthodes numériques, exécutant la majeure partie de son travail avec un crayon et du papier.

À la fin de la Première Guerre mondiale, Hartree retourna à Cambridge. En 1921, une visite de Niels Bohr à Cambridge inspira Douglas d'appliquer ses connaissances sur l'analyse numérique à la solution des équations différentielles pour le calcul des fonctions d'onde atomique. Plus tard dans l'année, il a reçu un diplôme en sciences naturelles avec mention. Il obtint plus tard son Ph. D en 1926. Même à ce stade, il appliquait ses compétences numériques aux problèmes de mécanique quantique et développait ce qui est connu comme la méthode de Hartree-Fock [7], rendant possibles des calculs considérés précédemment comme insurmontables.

4- Vladimir Aleksandrovitch Fock

Vladimir Aleksandrovitch Fock (ou Fok, en russe : Владимир Александрович Фок), né le 22 décembre 1898 [8] (3 janvier 1899 dans le calendrier grégorien) à Saint-Petersbourg (Empire russe) et décédé le 27 décembre 1974 à Léninegrad (Union soviétique), est un physicien



théoricien russo-soviétique. Membre de l'Académie des sciences d'URSS et docteur honoris causa de l'Université de Leipzig, il est l'auteur de contributions fondamentales en mécanique quantique et en théorie quantique des champs.

Fock est né à Saint-Pétersbourg, fils du géomètre et ingénieur des eaux et forêts Alexander A. Fock. Au terme de ses études secondaires, en 1916, il s'inscrivit à la Faculté de physique théorique de l'Université de Petrograd, puis au début de 1917 se porta volontaire dans l'artillerie. Après une préparation sommaire, on l'envoya sur le front de Roumanie, où il fut blessé. Après sa démobilisation en 1918 il retourna à Petrograd pour y reprendre ses études. Il eut parmi ses maîtres A. A. Friedmann.

Fock passa ses examens en 1922 avec une première thèse sur la théorie des quanta et une seconde thèse sur les équations intégrales. Il fut recruté par l'Université de Petrograd, où il fut élevé au rang de Professeur en 1932, puis directeur du Département de Physique théorique. De 1924 à 1936 il travaillait également à l'Institut Physico-technique de Leningrad et de 1928 à 1941 à l'Institut d'État d'optique Vavilov (en) comme directeur du département d'optique théorique, de 1934 à 1941 puis de 1944 à 1953 à l'Institut de Physique et enfin, de 1954 à 1964, à l'Institut des Problèmes de physique de l'Académie des sciences de l'URSS.

Il fut deux fois arrêté pendant les purges staliniennes (mars 1935 et février 1937 dans l'affaire de Poulkovo [9]), mais fut chaque fois remis en liberté par l'intercession de Piotr Kapitsa auprès de Staline.

Fock mourut en 1974 et a été enterré dans le cimetière du faubourg pétersbourgeois de Komarovo. Sa tombe a été classé aux monuments historiques. L'institut de physique de l'Université d'État de Saint-Pétersbourg porte désormais son nom.

Référence

- [1] « Erwin Schrödinger », sur le site du Mathematics Genealogy Project
- [2] « Erwin Schrodinger Biography, Discoveries, & Facts », sur Encyclopedia Britannica (consulté le 12 août 2019)
- [3] « Rudolf Schrödinger », sur geni.com (consulté le 14 août 2016)
- [4] Michel Rival, Robert/Oppenheimer, Flammarion, coll. « Grandes/Biographies », juin 1995, 294 p, 1995.
- [5] Dominic Roy, Joceline Chabot et Paule Mauffette, Histoire du XX^e siècle. Perspectives internationales, Modulo, 2003
- [6] Hartree, D.R. & Ingham, J. (1938-1939) "Note on the application of the differential analyser to the calculation of train running times", Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society, vol. 83, p. 1-15.
- [7] Hartree, D.R. (1947) Calculating Machines: Recent and Prospective Developments and their Impact on Mathematical Physics
- [8] Артем Кречетников, « "Большое советское затмение": за что НКВД ополчился на астрономов? », sur bbc.com, 26 mai 2017 (consulté le 22 mai 2018)
- [9] Cf. L. Graham, G. Holton et Y. Elkana, Albert Einstein: Historical and cultural perspectives, Princeton, Princeton University Pr., 1982, « The reception of Einstein's ideas: Two examples from contrasting political cultures. », p. 107–136, (1982).