

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA**

**FACULTE DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT PHYSIQUE**  
**N° : Ph/MAT/03/2023**



**DOMAINE : Sciences de la matière**  
**FILIERE : Physique**  
**OPTION : Physique des Matériaux**

**Mémoire présenté pour l'obtention**  
**Du diplôme de Master Académique**

**Par : CHEBLI BARKAHOM**

**Intitulé**

**Simulation ab initio des matériaux semiconducteurs**

**Soutenu le 25 / 05 /2023 devant le jury composé de :**

<b>CHARIFI ZOULIKHA</b>	<b>Université M'sila</b>	<b>Président</b>
<b>BOUNAB SABRINA</b>	<b>Université M'sila</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>BAAZIZ HAKIM</b>	<b>Université M'sila</b>	<b>Examineur</b>
<b>SALMI MOHAMED</b>	<b>Université M'sila</b>	<b>Examineur</b>

**Année universitaire : 2022/2023**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
سُبْحَانَ اللَّهِ عَمَّا يُشْرِكُونَ  
اللَّهُ أَحَدٌ  
لَمْ يَلِدْ وَلَمْ يُولَدْ  
لَهُ كُنُوزٌ غَيْرُ مَعْدُودٍ  
سُبْحَانَ اللَّهِ عَمَّا يُشْرِكُونَ  
اللَّهُ عَلَى كُلِّ شَيْءٍ قَدِيرٌ

# Remerciement

Un grand merci au bon Dieu qui est toujours présent avec nous de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

Je remercie **ALLAH** le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail. Je remercie très sincèrement mon encadreur madame le Dr. « **BOUNAB Sabrina** » d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires. Je suis très reconnaissant envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa bonne humeur et sa haute modestie.

Je tiens aussi à remercier les membres de mon jury de mémoire, pour avoir eu le courage et la patience de lire et juger mon manuscrit de thèse. Merci aux professeurs **Salmi Mohamed, Baaziz Hakim, Charifi Zoulikha**

Mes remerciements à ma famille, mes collègues et mes amis pour leur soutien, et leur encouragement.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

*À tous encore  
Merci*



# Dédicace

Du profond de mon cœur, Je dédie cette thèse en signe de reconnaissance à tous celui qui a sacrifié pour que ce travail soit possible :

À mes chers parents.

À mes frères et mes sœurs.

À toute la famille chebli sans exception.

À toutes mes amies et spécialement mon amie la plus chère.

À tous ceux que j'aime.



## Table des matières

Remerciement

Liste des Figures

Liste des tableaux

Introduction..... 1

### **Chapitre 1 : Généralités des semi-conducteurs**

1.1 Introduction .....	3
I. 2. Différents groupes des semi-conducteurs.....	3
I. 3. Propriétés Physiques des matériaux.....	5
I. 3.1 Propriétés structurales.....	6
I. 3.1.1. Constante de maille.....	6
I. 3.2 Propriétés électroniques.....	7
I. 3.2.1. Bande d'énergie.....	7
I. 3.2.2 Structure de bandes électronique.....	7
I.3.2.3. Gap direct – Gap indirect.....	8
I.4. Propriétés élastiques.....	8
I.4.1. Energie et tenseur des constantes élastiques .....	9
I.4.2. Tenseur de contrainte et de déformation.....	9
I.5. Quelques définitions.....	10
I.5.1. Module de compressibilité(B).....	10
I.5.2. Module de cisaillement(G).....	11
I.5.3. Module de Young (E).....	11
I.5.4. Coefficient de poisson.....	11

I.5.5. Température de Debye.....	12
----------------------------------	----

## Chapitre 2 : Formalisme de méthodes De calcul

2.1. Introduction.....	13
2.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	13
2.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	15
2.2.2 L'approximation de Hartree.....	15
2.2.3 L'approximation de Hartree –Fock.....	17
2.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	18
2.3.1 L'approche de Thomas-Fermi Dirac.....	18
2.3.2 Théorème de Hohenberg-Kohn.....	19
2.3.3.1 Théorème 01.....	19
2.3.3.2 Théorème 01.....	20
2.3.3 Equations de Kohn- Sham.....	20
2.3.3.3 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	23
2.4 Fonctionnelles d'échange-corrélation.....	24
2.4.1. L'approximation de la densité Locale (LDA).....	25
2.4.2 L'approximation du Gradient généralisé (GGA).....	26
2.5. Méthodes des Pseudo potentiels et ondes plans.....	27
2.5.1. Introduction.....	27
2.5.2. Théorème de Bloch et ondes planes.....	27
2.5.3. Intégration de la zone de Brillouin et points k.....	28
2.5.4. Approximations des Pseudo potentiels.....	29
2.5.4.1 Méthode de Philips et Kleinman.....	30

2.5.4.2. Pseudo potentiel à norme conserve.....	30
2.5.4.3. Pseudo potentiel de Hartwigsen Goedecker Hutter.....	30

### **Chapitre 3 : Résultats et Discussions**

3.1. Introduction.....	33
3.2 Détails de calcul.....	33
3.3. Propriétés structurales de LiCdP et GaSb.....	34
3.4 Propriétés électroniques GaSb et LiCdP.....	36
3.4.1 Bandes d'énergies.....	36
3.5. Propriété élastiques.....	40
Conclusion générale.....	41
Références.....	43

## Liste des Figures

<b>Figures</b>	<b>Tires</b>	<b>Pages</b>
Figure1.1	Représentation d'un gap direct	5
Figure1.2	Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel	6
Figure1.3	La relation entre la structure cristalline et la structure de bandes des matériaux semi-conducteurs	8
Figure1.4	Les composantes du tenseur des contraintes.	10
Figure2.1	Interdépendance des équations de Cohen-Sham	22
Figure2.2	L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	24
Figure2.3	Tracé d'un pseudo potentiel et d'un pseudo fonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.	30
Figure3.1	Energie totale en fonction du volume pour l'alliage LiCdP et GaSb	35
Figure3.2	Energie totale en fonction du volume pour l'alliage LiCdP (les symboles montrent les valeurs calculées et les lignes pleines sont les ajustements à l'équation d'état de Murnaghan).	35
Figure3.3	Structure de bande électronique calculée en utilisant GGA-PBE pour l'alliage LiCdP	37
Figure3.4	Structure de bande électronique calculée en utilisant GGA-PBE pour l'alliage GaSb	38
Figure3.5	Structure de bande électronique calculée en utilisant HSE03 pour l'alliage GaSb	38
Figure3.6	Structure de bande électronique calculée en utilisant HSE03 pour l'alliage LiCdP	39

## Liste des tableaux

<b>Tableaux</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
Tableau 1.1	Exemples de quelques semi-conducteurs	4
Tableau 3.1	Les Paramètres structuraux : paramètre du réseau ( $\alpha$ , en unité Angstrom), le module de compressibilité ( $\beta$ , en unité GPa) et sa dérivé $\beta'$ pour l'alliage LiCdP et Ga Sb.	36
Tableau 3.2	Quelques Énergies de bande interdite directes et indirectes calculées en utilisant la GGA et le HSE03, pour l'alliage semi-Heusler LiCdP, comparées aux données expérimentales et théoriques disponibles.	39
Tableau 3.3	Les constants élastiques ( $C_{ij}$ , en GPA), et le paramètre d'anisotropie (sans dimension) pour l'alliage semi-Heusler LiCdP et GaSb.	40
Tableau 3.4	Module de cisaillement G (en GPa), module de Young E (en GPa), Coefficient de poisson $\nu$ et le rapport B/G pour l'alliage semi-Heusler LiCdP et GaSb.	41

---

# *Introduction générale*

---

# Introduction

---

## Introduction

Les matériaux semi-conducteurs présentent un grand intérêt dans le domaine de l'électronique, de l'optoélectronique et de la photonique, en raison de leurs propriétés électroniques uniques qui peuvent être contrôlées en faisant varier leur composition et leur structure cristalline. Les semi-conducteurs III-V ont suscité beaucoup d'intérêt dans la recherche fondamentale dans divers domaines [1,2]. La limitation de certains semi-conducteurs III-V et II-VI dans divers domaines fait de la recherche de nouveaux semi-conducteurs un défi majeur pour la science des matériaux. Une autre classe de matériaux particulièrement intéressante est celle des composés Half-Heusler ou "Nowotny-Juza," [3] avec une composition chimique XYZ. Ainsi, les composés Half-Heusler, qui ont huit électrons de valence, y compris un grand nombre de semi-conducteurs avec des gaps d'énergie varient dans une large gamme [4]. En général, les matériaux Half-Heusler avec huit électrons de valence peuvent être de type II-VI, I-II-V, I-III-IV, II-II-IV et III-II-III.

La simulation de ces matériaux peut aider les chercheurs à comprendre leurs propriétés et à prédire leurs comportements dans différentes conditions, ce qui peut aider au développement de nouvelles technologies telles que les cellules solaires, les transistors et les LED. La simulation *ab initio* est une méthode de calcul utilisée pour prédire les propriétés des matériaux à l'aide de calculs de premiers principes, sans s'appuyer sur des paramètres empiriques. La méthode est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour les électrons dans le matériau, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5,6] comme approche la plus largement utilisée. Ces calculs peuvent être effectués à l'aide de divers logiciels, tels que VASP, Quantum ESPRESSO, ABINIT et CASTEP, qui sont basés sur différentes implémentations de DFT.

Dans ce travail, nous nous intéressons particulièrement aux semi-conducteurs III-V à savoir le GaSb, ainsi que les alliages Half-Heusler de type I-II-V à savoir le LiCdP. Notre objectif principal réside dans la contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des matériaux GaSb et le LiCdP, et faire une comparaison entre leurs propriétés.

Ce travail que nous présentons est composé de trois chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suit :

- ✓ Dans le premier chapitre, nous allons rappeler quelques propriétés physiques des matériaux à savoir les propriétés structurales, électroniques et élastiques.
- ✓ Dans le deuxième chapitre, tout d'abord, nous présentons un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est à la base des méthodes modernes de calcul de

# Introduction

---

structures électroniques. Puis, nous décrivons les équations de Kohn-Sham qui donnent une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger. Ainsi, nous présentons les différentes approximations associées à cette théorie seront exposées à savoir : L'approximation de la densité Local (LDA) avec L'approximation du gradient généralisé (GGA).

- ✓ Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques et élastiques de composé Half-Heusler le *LiCdP* et *GaSb*.
- ✓ Finalement, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

---

# *Chapitre I*

## **Généralités des semi-conducteurs**

---

## I. 1. Introduction

À température ambiante, les matériaux semi-conducteurs sont des isolants d'électricité à conductivité limitée et à zéro absolu. Ils peuvent être dopés avec des impuretés pour modifier leurs propriétés électriques, ce qui est l'une de leurs principales qualités. Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes qui sont les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. On considère comme isolants les matériaux de conductivité  $\sigma < 10^{-8} S/cm$  (diamant  $10^{-14} S/cm$ ), comme semi-conducteurs les matériaux tels que:  $10^{-8} S/cm < \sigma < 10^{-5} S/cm$  (silicium  $10^{-5} S/cm$  à  $10^3 S/cm$ ) et comme conducteurs les matériaux tels que  $\sigma > 10^3 S/cm$  (argent  $10^6 S/cm$ ) [7]

## I. 2. Les différents groupes des semi-conducteurs

La composition chimique est utilisée pour catégoriser les semi-conducteurs. Le groupe 14 du tableau périodique contient des semi-conducteurs de base comme le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'étain gris (-Sn) (anciennement connu sous le nom de groupe IV-B et appelé ici groupe IV). De plus, il existe des semi-conducteurs composés de deux, trois, quatre, voire cinq espèces chimiques différentes, appelés semi-conducteurs composites, binaires, ternaires, quaternaires ou encore quinaires. Ces éléments peuvent être membres du groupe IV, comme dans le cas du carbure de silicium, mais ils sont plus fréquemment membres d'autres groupes, le groupe III-V étant le plus répandu [7]. L'aluminium, le gallium, l'indium et d'autres éléments du groupe III (groupe 13) et du groupe V (groupe 15) sont utilisés pour fabriquer des semi-conducteurs (azote, phosphore, arsenic, antimoine, etc.). Le tableau 1.1 regroupe quelques exemples des semi-conducteurs de différents groupes.

Colonne		Semi-conducteur
IV		Ge, Si
III-V	binaire	GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb
	ternaire	$Al_x Ga_{1-x} As, GaAs_y P_{1-y}$
	quaternaire	$Al_x Ga_{1-x} As_y P_{1-y}$
II-VI	binaire	CdS, HgTe, CdTe, ZnTe, ZnS
	ternaire	$Cd_x Hg_{1-x} Te$

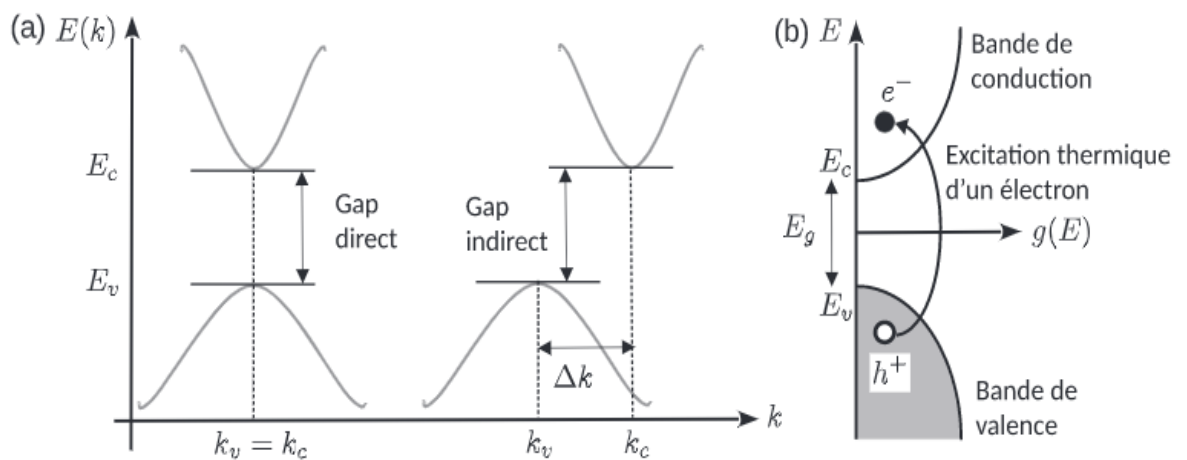
**Tableau 1.1** : Exemples de quelques semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau qui présente un gap d'énergie dans sa structure de bande, noté  $E_g$ , entre ses bandes d'énergie pleines (dénommées bandes de valence) et ses bandes d'énergie vides (dénommées bandes de conduction). Ce gap d'énergie est défini comme la différence entre l'énergie minimale des bandes de conduction et l'énergie maximale  $E_v$  des bandes de valence :

$$E_g = E_c - E_v \quad (1.1)$$

Comme représenté sur la figure 1.1(a), le gap peut être soit direct : ( $\Delta k = 0$ ), soit indirect :  $\Delta k \neq 0$ , avec  $\Delta k = k_c - k_v$ , où  $k_c$  et  $k_v$  sont tels que  $E(K_v) = E_v$ , et  $E(K_c) = E_c$ . Par exemple : Si, Ge et le GaAs sont des semi-conducteurs à gap indirect dans la structure de bande

À température nulle le matériau est isolant, tandis qu'à température non nulle les excitations thermiques induisent une conductivité non nulle grâce au passage d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, et conduisent [7] (figure 1.1(b))



**Figure 1.1**-Représentation d'un gap direct

Représentation schématique de la densité d'états  $g(E)$  axe horizontal en fonction de l'énergie (vertical) et du passage par excitation thermique d'un électron  $e^-$  de charge -e de la bande de valence (en grisé) vers la bande de conduction avec apparition d'un trou  $h^+$  de charge +e.

À l'apparition de trous (de charge +e, noté  $h^+$ ) dans la bande de valence. Autrement dit, à température non nulle, l'agitation thermique est suffisante pour que les électrons franchissent la barrière de potentiel égale à  $E_g$ , la largeur du gap.

## I. 3. Propriétés Physiques des matériaux

Souvent, les limites de performance des systèmes prévus sont déterminées par des attributs matériels. Bien qu'il puisse sembler nécessaire d'être conscient de ces caractéristiques, il est crucial de rappeler que ces propriétés macroscopiques sont intimement liées aux structures atomiques de ces matériaux [8].

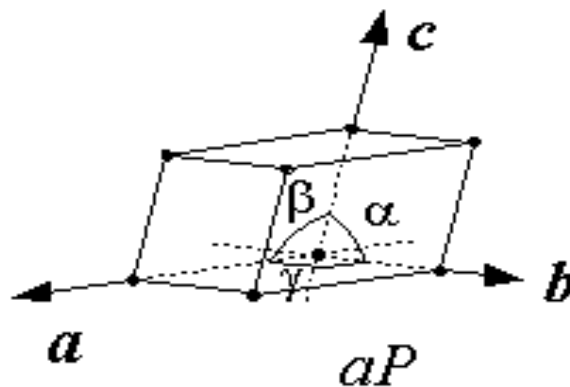
Dans ce chapitre, nous identifions quelques caractéristiques physiques des matériaux, notamment leurs caractéristiques électriques, élastiques et structurelles.

### I. 3.1 Les Propriétés structurales

L'état cristallin se distingue des autres états solides par la disposition des atomes. En déplaçant cette condition, qui est formée par la répétition périodique d'atomes ou de groupes d'atomes (de même nature ou de nature différente) le long des trois directions de l'espace, on peut produire la structure cristalline. En conséquence, les forces de Coulomb sont principalement chargées de maintenir ensemble une collection organisée de noyaux et d'électrons.

#### I. 3.1.1. La constante de maille

La maille cristalline est définie par trois paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et par trois angles qu'ils font entre eux comme c'est présenté sur la figure 1.2, suivant les valeurs relatives de six grandeurs on définit les différentes structures cristallines.



**Figure 1.2:** Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel

La constante de maille est définie comme étant la distance séparant deux mailles consécutives [9]. Sa détermination est la première étape à faire pour déterminer la structure d'un cristal. La

connaissance de cette constante de maille permet de calculer la densité des atomes et donc également la densité électronique, il peut varier en fonction de la température et de la pression [10].

### I. 3.2 Les propriétés électroniques

#### I. 3.2.1. Bande d'énergie

Il existe des niveaux d'énergie distincts pour les électrons dans un atome isolé. Les électrons d'un réseau cristallin périodique provoquent une interaction entre les niveaux acceptables. Des bandes d'énergie - des états très proches, quasi continus - sont créées par cette interaction. Les domaines d'énergie appelés bandes interdites ou trous d'énergie entourent et séparent les électrons ondulatoires orbitaux dans les électrons d'un matériau. Ces domaines d'énergie sont également appelés bandes d'énergie autour des électrons. La bande de valence est la bande autorisée la plus haute qui est remplie et occupée, et la bande de conduction est la bande autorisée la plus basse qui est vide [11].

En raison de sa bande interdite rectiligne, qui fournit une efficacité radiative élevée, et de l'énergie de sa bande interdite élevée, qui se traduit par l'émission de photons dans le spectre visible, les semi-conducteurs II-VI ont longtemps été considérés comme le modèle des matériaux radiatifs [12].

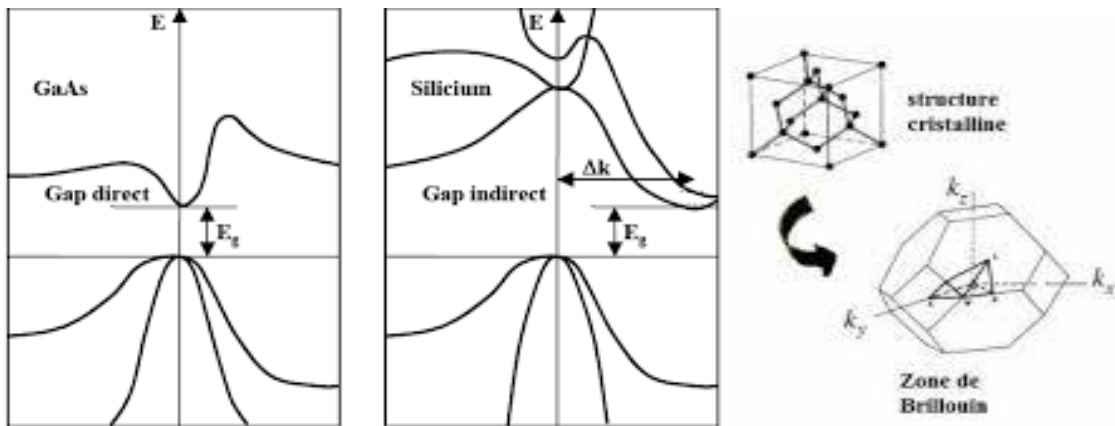
En étant soumis à un potentiel périodique créé par des ions situés aux nœuds du réseau cristallin, les électrons sont capables de contrôler les caractéristiques électroniques des matériaux. Les porteurs de charge sont libres dans leur mouvement dans les trois directions spatiales dans un cristal infini, et le vecteur potentiel électrique dans la zone de Brillouin initiale peut avoir n'importe quelle valeur [8].

#### I. 3.2.2 Structure de bandes électronique

Il est possible de déterminer le type d'écart, sa valeur et toutes les transitions optiques potentielles à partir de la structure de bande d'un matériau. Le diagramme d'énergie est modélisé en examinant l'énergie  $E$  en fonction du vecteur d'onde  $\vec{K}$  dans la direction cristallographique du réseau réciproque. Les nombreux points de symétrie de la première zone de Brillouin sont représentés dans ce diagramme, ainsi que les extrema des bandes de conduction et de valence.

### I.3.2.3. Gap direct – Gap indirect

Pour un matériau semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie  $E$  et un vecteur d'onde  $\vec{K}$ . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de  $\vec{K}$  : on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de  $\vec{K}$  différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect ; c'est le cas du silicium et du germanium. Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. La figure 1.3 représente La relation entre la structure cristalline et la structure de bandes des matériaux semi-conducteurs.



**Figure 1.3 :** La relation entre la structure cristalline et la structure de bandes des matériaux semi-conducteurs.

## I.4. Les propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des solides sont liées de près à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que l'équation d'état (EOS), la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion et ainsi de suite. A partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

### I.4.1. Energie et tenseur des constantes élastiques

Soumettre un cristal idéal (cas du calcul ab-initio) à des contraintes externes afin d'estimer sa résistance à la déformation (dureté). La déformation dans ce cas est proportionnelle au module de cisaillement élastique, alors que dans le cas d'un solide réel cette résistance est déterminée par

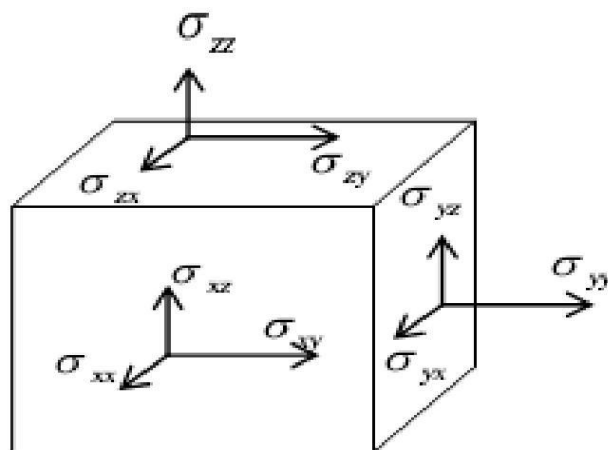
les défauts cristallins (dislocations et/ou défauts ponctuels). Le module de compressibilité et de cisaillement peuvent être exprimés comme une combinaison linéaire d'un ensemble de constantes d'élasticités  $C_{ij}$  et sont actuellement considérées comme les meilleurs prédicateurs de dureté pour les solides.

### I.4.2 Tenseur de contrainte et de déformation

Un milieu est dit élastique s'il ne subit que des déformations réversibles, si en supprimant les forces responsables de ces déformations, le milieu retrouve sa forme initial, cette déformation linéaire par rapport à une contrainte  $\sigma_{ij}$ , l'indice  $i$  correspond à la normale au plan sur lequel s'applique la force, par exemple la contrainte  $\sigma_{xy}$  est la force appliquée dans la direction  $x$  sur une surface unitaire d'un plan dont la normale est  $y$ , les neufs composantes  $\sigma_{ij}$  constituent un tenseur de contrainte d'ordre deux :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

Lorsque le solide change de configuration subit une modification de volume sans changement de masse ; c'est donc un processus dans lequel varie la distance entre certains points du corps, les formes les plus simples de la déformation sont la traction, la compression, la flexion, le cisaillement.



**Figure 1-4** : Les composantes du tenseur des contraintes.

Les composantes  $\sigma_{ii}$  sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale Ox, Oy ou Oz. Les éléments  $\sigma_{ij}$  avec  $j \neq i$  sont les contraintes tangentielles puisqu'elles agissent dans le plan de la surface. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume.[13]

### I.5. quelques définitions

Les propriétés élastiques nous permettent de déterminer la réponse du cristal à des forces extérieures. Ils se caractérisent par des constantes élastiques, le module de Young, et le coefficient de poisson. Ils jouent un rôle important dans la déformation de la résistance des matériaux.

#### I.5.1. Module de compressibilité(B)

C'est une compression sous une pression  $P$ , on peut l'appeler Module de rigidité, qui peut être s'exprimé comme suit [14] :

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (1.3)$$

Ou  $V$  le volume du matériau.

Pour un système cubique,  $B$  peut être exprimé comme une combinaison linéaire de  $C_{11}$  et  $C_{12}$

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (1.4)$$

#### I.5.2. Module de cisaillement(G)

Appelé aussi module de glissement. Est une grandeur physique propre à chaque matériau qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement. L'expression de  $G$  dans la structure cubique :

$$G = (G_V + G_R) / 2 \quad (1.5)$$

Tel que  $G_V$  : module de cisaillement de Voigt [15].

$G_R$  : module de cisaillement de Reuss [16].

Avec :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{et} \quad G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (1.6)$$

### I.5.3. Module de Young (E)

Ou le module d'élasticité longitudinale, est la constante qui relie la contrainte de traction ou de compression et la déformation pour un matériau élastique isotrope.

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \quad (1.7)$$

### I.5.4. Coefficient de poisson

Est défini comme le rapport de la déformation latérale et la déformation axiale. Il mesure la stabilité d'un cristal contre le cisaillement.

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (1.8)$$

### I.5.5. Température de Debye

La température de Debye  $\theta_D$  définit la valeur maximale des énergies des vibrations, cette grandeur physique peut être déterminé à partir de chaleur spécifique ou bien à partir des coefficients élastiques

---

## *Chapitre II*

**Formalisme de méthodes De calcul**

---

### 2.1. Introduction

Pour découvrir les propriétés physique et chimique d'un matériau, il faut étudier la structure électronique d'un cristal et les interactions entre le grand nombre des électrons et noyaux ce qui rend la résolution directe de l'équation de Schrödinger Independent de temps impossible. Nous commençons ce chapitre par un rappel sur l'équation de Schrödinger qui représente le point de départ de tous les développements des méthodes des calculs ab initio et décrire brièvement l'approximation de Born Oppenheimer, la théorie de Hartree-Fock. Et à la fin nous présentons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

### 2.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

En 1925 Erwin Schrödinger met une équation fondamentale décrivant un corps cristallin contient plusieurs électrons et noyaux, appelée l'équation de Schrödinger [17]. Les solides sont constitués des noyaux lourds de charge positive et des électrons légers de charge négative, le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules à partir de l'équation de Schrödinger :

$$H \psi = E \psi \quad (2.2)$$

Dans laquelle :

H : l'Hamiltonienne du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle).

E : l'énergie totale du cristal

$\Psi$  : la fonction d'onde du système

L'Hamiltonien H, est donné par :

$$H = T_e + T_n + V_{e.N} + V_{e.e} + V_{N.N} \quad (2.3)$$

$T_e$  : L'énergie cinétique totale des électrons, et elle est défini comme :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2 (\nabla_i^2)}{2m_i} \quad (2.4)$$

$T_N$  = L'énergie cinétique totale des noyaux, et elle est défini comme :

$$T_N = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} -\frac{\hbar^2 (\nabla_i^2)}{2m_\alpha} \quad (2.5)$$

$T_{e-e}$  = L'énergie d'interaction des électrons entre eux, et elle est défini comme :

$$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \quad (2.6)$$

$V_{N-N}$  : L'énergie d'interaction des noyaux entre eux, et elle est défini comme :

$$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{2} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (2.7)$$

$V_{e-N}$  : L'énergie d'interaction noyaux-électrons, et elle est défini comme :

$$V_{e-N} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|R_N - r_i|} \quad (2.8)$$

$Z_\alpha$  Et  $Z_\beta$  sont les nombres atomiques des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$  .

$i, j$  Sont les coordonnées des électrons.

$m_i, M_\alpha$  Sont les masses des électrons et des noyaux respectivement.

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

$$(T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N})\psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) = E\psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) \quad (2.9)$$

La résolution de cette équation est trop complexe, voir même impossible car il s'agit d'un problème de N Corps en interaction entre eux, alors et pour résoudre cette équation, il faut parvenir à utiliser un certain nombre d'approximations.

### 2.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est basée sur l'observation que tout noyau a une masse bien supérieure à celle de l'électron. De ce fait, la mobilité des noyaux par rapport aux électrons peut être ignorée et les noyaux seront considérés comme immobiles. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $T_n = 0$ ) et l'énergie coulombienne ( $V_{N-N}$ ) due à la répulsion entre noyaux

## Chapitre 2 : Formalisme de méthodes De calcul

devient une constante [18]. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons +M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux

Potentiel extérieur

$$H_e = T_e + V_{e,e} + V_{e,N} \quad (2.10)$$

L'équation Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suite :

$$\sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_j - R_\alpha|} = E_e \psi_e. \quad (2.11)$$

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

D'autres approximations, telles que les approches Hartree et Hartree-Fock, sont nécessaires car l'approximation de Born-Oppenheimer (aussi appelé l'approximation adiabatique) diminue la complexité mais la résolution du problème est toujours difficile.

### 2.2.2 L'approximation de Hartree

Cette approximation suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons [19,20]. Ce qui permet de décrire la fonction d'onde du système électronique  $\psi_e(r)$  comme le produit direct des fonctions d'ondes mono électronique  $\psi_i(r_i)$  [24] telle que :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i \psi(r_i) \quad (2.12)$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (2.13)$$

$$\text{Avec } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(r) + V_{ext}(r) \quad (2.14)$$

$V_{ext}(r)$  : représente le potentiel dû aux interactions entre les noyaux et les interactions entre les électrons et les noyaux du système.

$V_i(r)$  : Le potentiel de Hartree pour le premier électron qui remplace l'interaction « électron-électron » de tous les électrons du système, et il est donné par la relation suivante :

$$V_i(r) = \int d^3r' \frac{\rho_i(r')}{|r-r'|} \quad (2.15)$$

Où  $\rho(r')$  est la densité électronique en  $r'$  pour laquelle contribuent tous les états mono-électroniques du système, elle est exprimée par :

$$\rho(r') = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} |\psi_j(r')|^2 \quad (2.16)$$

En substituant les équations (2.14), (2.15) et (2.16) dans (2.13) on obtient les équations dites de Hartree comme suite :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ext}(r) \right] \psi_i(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} \int d^3r' \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (2.17)$$

Etant donné que le potentiel de Hartree, qui détermine les fonctions d'ondes mono-électroniques  $\psi_i(r)$  dépend de  $\psi_i(r)$ , La résolution de l'équation (2.17) doit se faire de manière auto-cohérente, Alors on donne des fonctions d'ondes mono-électroniques arbitraires et on calcule le potentiel de Hartree  $V_i(r)$  On peut résoudre l'équation de Hartree pour déterminer de nouvelles fonctions d'ondes de sortie. Ce cycle est prolongé jusqu'à ce que les grandeurs de sortie et d'entrée soient égales à une précision près, fixée préalablement. Mais cette approximation insuffisante par ce que le principe d'exclusion de Pauli n'est pas respecté dans cette approximation.

### 2.2.3 L'approximation de Hartree –Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [21] a montré que la fonction d'onde de Hartree (2.12) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplaçant la fonction d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [22] :

$$\psi = \psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_{N_e}\sigma_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1, \sigma_1)\psi_1(r_2, \sigma_2)\dots\psi_1(r_{N_e}, \sigma_{N_e}) \\ \psi_2(r_1, \sigma_1)\psi_2(r_2, \sigma_2)\dots\psi_2(r_{N_e}, \sigma_{N_e}) \\ \dots \dots \dots \dots \\ \psi_{N_e}(r_1, \sigma_1)\psi_{N_e}(r_2, \sigma_2)\dots\psi_{N_e}(r_{N_e}, \sigma_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.18)$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$  est le facteur de normalisation, et représente le spin de l'électron. Ce

Déterminant nous conduit à une nouvelle équation dites de Hartree-Fock d'un

Système à une particule qui s'écrit :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ext}(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3r' \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \right] \psi_i(r) - \sum_{j=1}^{N_e} \delta_{\sigma_i\sigma_j} \int d^3r' \frac{\psi_j^*(r)\psi_i(r)}{|r-r'|} \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (2.19)$$

Le dernier terme à gauche de l'équation (2.19) est appelé le terme d'échange de Fock, qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, affaiblit le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position.

Cette approximation de Hartree-Fock néglige une interaction quantique importante qui est l'énergie de corrélation entre les électrons de spins opposés.

### 2.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Cette théorie permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger (2.2). D'où, les  $N_e$  électrons ( $3N_e$  coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est donnée pour objectif de reformuler le problème quantique à N corps par un problème monocorps, en remplaçant la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique qui ne dépend que de 3 variables spatiales.

La DFT trouve ses origines dans le modelé développé par Thomas [25] et Fermi [23] à la fin des années 1920. Pendant lequel, Thomas et Fermi ont considéré le système comme gaz homogène son énergie cinétique comme fonction de densités. Ou ils ont écarté les interactions et néglige les effets d'échange-corrélation qui apparaît entre les électrons. En 1930 Dirac [26] a amélioré cette

théorie en ajoutant l'énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique, sauf que dans cette approche le terme de corrélation électronique reste absent.

Néanmoins, au milieu des années 1960 ou les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [27, 4] établissaient le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

### 2.3.1 L'approche de Thomas-Fermi Dirac

Dans ce modèle de Thomas-Fermi, dont ils ont considéré l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendant de la distribution de densité  $\rho(r)$  de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi (1927) [5,28], ils ont utilisé l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène sous cette façon :

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)] dr \quad (2.20)$$

La densité du gaz homogène :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (2.21)$$

Avec :  $E_f$  est l'énergie de Fermi.

L'énergie cinétique du gaz homogène :

$$T = \frac{5}{3} \rho E_f \quad (2.22)$$

De (2.20) et (2.21), on obtient la densité d'énergie cinétique comme suit :

$$T = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}}$$

L'énergie cinétique de Thomas-Fermi par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité  $\rho$  des électrons donnés comme suit :

$$T_{TF} = \int T d_r \Rightarrow T_{TF} = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} d_r \quad (2.23)$$

Donc l'énergie totale d'un système d'électrons :

$$E = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.24)$$

### 2.3.2 Théorème de Hohenberg-Kohn

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 [29] Les deux théorèmes sont comme suit :

#### Théorème 01 :

L'énergie totale d'un système à l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  donné. L'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, comme suite :

$$E = [\rho(r)] \quad (2.25)$$

$$E_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r) \rho(r) = F[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r) \rho(r) \quad (2.26)$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.27)$$

#### Théorème 02 :

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 :

$$E(\rho_0) = \text{Min} E[\rho(r)] \quad (2.28)$$

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.

### 2.3.3 Les équations de Kohn- Sham

La Difficulté de décrire le mouvement des électrons à partir de leur densité ; et l'effet de principe de Pauli rend les choses beaucoup plus complexes à cause des différents états à considérer. En

## Chapitre 2 : Formalisme de méthodes De calcul

1965, Kohn et Sham [30] ont remplacés le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée. En regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange corrélation  $E_{XC}[\rho]$  tout en prenant en compte le principe de Pauli :

$$E_{KS} = F[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r)\rho(r) = T_S(\rho) + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r)\rho(r) \quad (2.29)$$

$T_S$  : L'énergie cinétique des électrons indépendants.

On peut l'écrire sur une base d'états électroniques à un corps ( $\psi_i$ ):

$$T_S = \sum_{i=1}^{Ne} \langle \psi_i | \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i \right] | \psi_i \rangle \quad (2.30)$$

$E_H$  : L'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique. Définie par :

$$E_H = \frac{e^2}{2} \int d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (1.31)$$

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique très important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{KC}$  définie par :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (2.32)$$

L'application du principe variationnelle [16] à l'équation (2.28) donne :

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \psi_i^*} + \left[ \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi_i^*} \quad (2.33)$$

## Chapitre 2 : Formalisme de méthodes De calcul

Sous la contrainte de conservation de l'ortho-normalisation  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$  , on obtient les équations dites de Kohn-Sham :

$$H_{KS} \psi_i (r) = (T_S + V_{eff} (r)) \psi_i (r) = E_i \psi_i (r) \quad (2.34)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i (r)|^2 \quad (2.35)$$

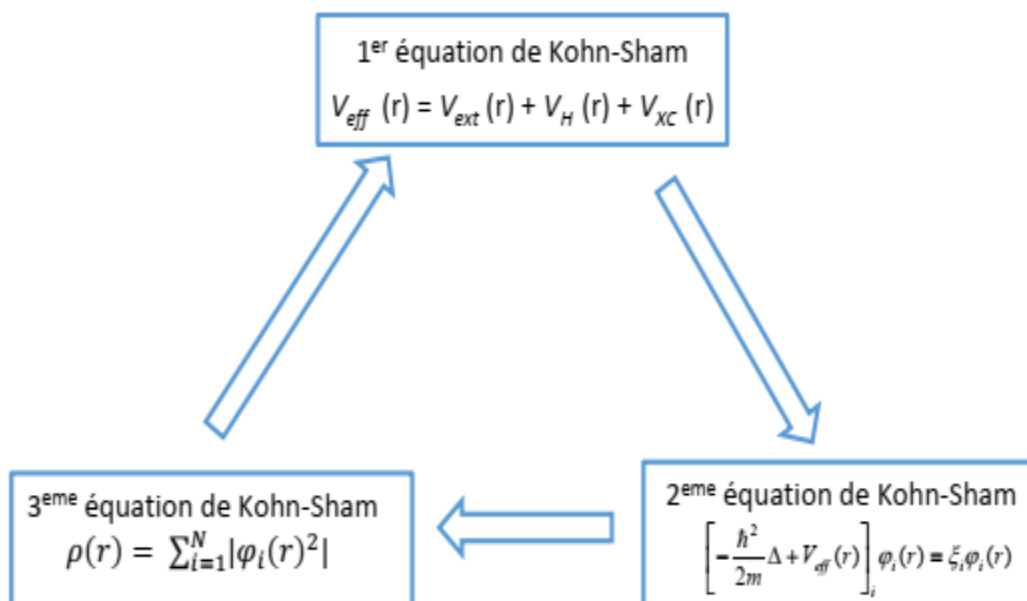
$V_{eff}$  : Le potentiel effectif constitue de la somme des trois termes

$$V_{eff} (r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (2.36)$$

$$V_{eff} (r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (2.37)$$

$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)}$  : Appelé potentiel d'échange-corrélation.

Dans l'approche de Kohn et Sham le terme d'échange-corrélation a pu résoudre la marge d'erreur qui est en réalité que de petites contributions à l'énergie totale du système, ce terme ne peut être déterminé que par l'introduction de certaines approximations qu'on va les développer par la suite.



**Figure2.1** : Interdépendance des équations de Cohen-Sham

### 2.3.3.1 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_i(r) \quad (2.38)$$

$\phi_i$  : Les fonctions de base.

$C_{ij}$  : Les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

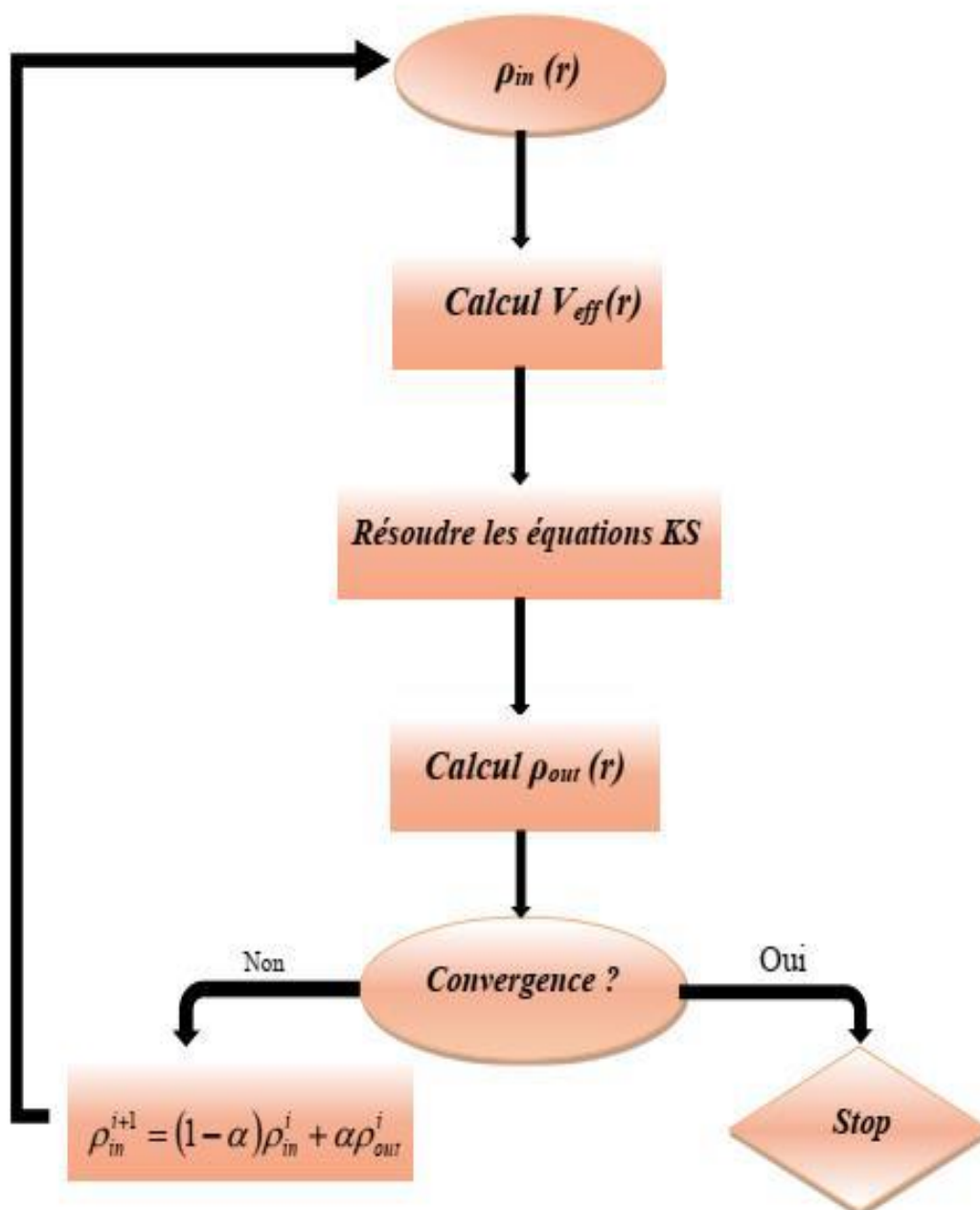
Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initial  $\rho$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \xi S)C_i = 0 \quad (2.39)$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.39). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (2.40)$$

i représente la  $1_{eme}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (voir la Figure2.2).



**Figure 2.2 :** L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## 2.4 Fonctionnelles d'échange-corrélation

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de  $E_{xc}[\rho(r)]$  et pour cela, on est obligé de passer par des approximations. Le but de la DFT est de déterminer la fonctionnelle d'échange-corrélation, pour lequel ne ce connaissons pas d'expression en fonction de densité. la recherche d'approximation précise pour l'échange-

corrélation est toujours d'actualité. Nous présentons ici des approximations standards, qui ont déjà été largement utilise.

### 2.4.1. L'approximation de la densité Locale (LDA)

Kohn et Sham en 1965 proposaient l'approximation de la densité locale (Local Densité Approximation, LDA), L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. Avec interaction et échange locaux. On peut choisir pour l'énergie d'échange corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(r)$  :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int [\rho] \varepsilon_{XC}^{LDA}([\rho], r) d^3 \quad (2.41)$$

Avec :

$\varepsilon_{XC}^{LDA}$  : Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

La fonctionnelle d'échange-corrélation peut être divisée en une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}([\rho], r) = \varepsilon_x([\rho], r) + \varepsilon_c([\rho], r) \quad (2.42)$$

La contribution d'échange est donnée par la formule de Dirac [31] pour le gaz homogène :

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{4} \right)^{\frac{1}{2}} \rho(r)^{\frac{1}{2}} \quad (2.43)$$

Étant donné que les contributions de corrélation sont difficiles à évaluer, est généralement déterminée à partir des simulations quantiques de Monte-Carlo par Ceperley et Alder (CA) [28] et ensuite paramétrée en différentes formes, nous citons par exemple celle de Vosko et Wilk [29], de Teter et Pade [32] et de Perdew et Zunger [33] que nous avons utilisés dans ce travail.

### 2.4.2 L'approximation du Gradient généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné un résultat fiable dans plusieurs cas par ce que se fondait sur le modèle du gaz d'électrons homogène et supposait que densité électronique est uniforme mais les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène. L'approximation de gradient généralisé (GGA) [34] consiste à considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique

possède une variation spatiale, d'une telle manière que la fonctionnelle  $E_{XC}[\rho]$  dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $\Delta_\rho$  (c'est-à-dire sa dérivée première). Grâce à cette modification la fonctionnelle  $E_{XC}[\rho]$  s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA} = \int [\rho] \varepsilon_{xc}([\rho], |\nabla_\rho|) d^3r \quad (2.44)$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}([\rho], |\nabla_\rho|)$  les plus fréquemment utilisées sont celles de Becke [36], de Perdew et Wang [35] et la Plus populaire, de Perdew, Burke et Enzerhoft [37]

### 2.4.3 Fonctionnelle hybrides

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnels hybrides. Bien que les GGA les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tous types de liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métalliques), la LDA et la GGA ne tiennent compte que des effets de corrélations à courte portée. Une fonctionnelle hybride est un élément d'une classe d'approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation, introduite en 1993 par Axel Becke [38]. La caractéristique de ces fonctionnelles est d'avoir une partie d'échange basée sur la méthode de Hartree-Fock (HF) dépendante des orbitales alors que la partie de corrélation est basée sur une autre approche (soit issue de méthodes ab-initio, soit (semi-)empirique). Se basant sur un schéma simple d'amélioration, elles sont considérées comme « les fonctionnelles les plus précises disponibles tant que l'énergie est à prendre en compte et la méthode de prédilection ».

## 2.5. Méthodes des Pseudo potentiels et ondes plans

### 2.5.1. Introduction

L'idée du pseudo potentiel a été développée par Phillips et Klein man à la des années 1950 [64], et par Heine et Cohen 1970 [39] et Yin et Cohen 1982 [40]. L'approche du pseudo potentiel (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, Elle est basée sur un couplage d'ondes planes et de PP via une technique de transformée de Fourier. Cette méthode est extrêmement précise, et raisonnablement rapide (faisant abstraction des électrons de cœur) pour la modélisation des matériaux. Dans les méthodes PP, une fois la description des interactions électroniques terminée, la force agissant sur les atomes de réseaux peut être calculée. L'état

fondamental du système est alors déterminé. Plusieurs codes ont été créés dans ce cadre, tels que CASTEP [41], SIESTA [42], ABINIT [43], et le code VASP [44] ...etc.

### 2.5.2. Théorème de Bloch et ondes planes

Le théorème de Bloch [45] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'onde électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal. Cette périodicité est aussi caractéristique du potentiel cristallin.

De sorte qu'en point  $r$  quelconque on peut écrire :

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.45)$$

Avec  $\mathbf{R}$  un vecteur des réseaux directs

La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane  $(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}})$  et d'une fonction  $U_{i\mathbf{k}}$  de même périodicité que le cristal :

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.46)$$

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

$$U_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (2.47)$$

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{K}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} \quad (2.48)$$

Où  $\mathbf{K}$  est un vecteur de réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin (BZ).

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes. Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée  $E_{out}$  « Cutoff énergie ». Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur  $\mathbf{K} + \mathbf{G}$  vérifie :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{out} \quad (2.49)$$

Où  $m$  est la masse de l'électron. Plus  $E_{out}$  est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

### 2.5.3. Intégration de la zone de Brillouin et points $k$

Le théorème de Bloch change le problème du système infini des équations à un système fini des équations mais avec un nombre infini de points  $k$ . Il faut intégrer dans la Zone de Brillouin.

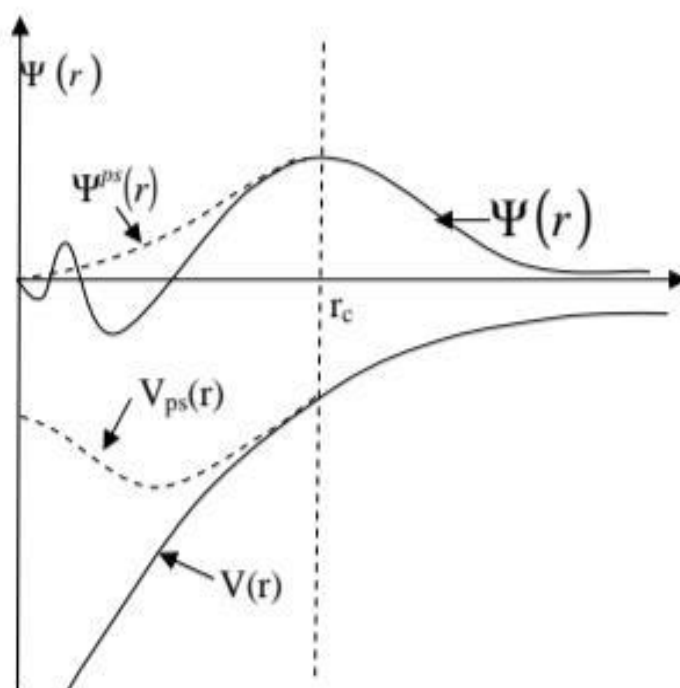
Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense. Ce qui allonge considérablement le temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. Monkhorst et Pack [34] proposent une méthode d'échantillonnage la plus répandue qui permet d'obtenir une grille uniforme de points  $k$  de dimension choisie.

En pratique, de chaque calcul le choix du maillage en points  $k$  est un point crucial. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Alors, chaque fois que le réseau direct est de grande dimension le réciproque sera petite, le nombre de points  $k$  nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Pour intégrer la ZB correctement doit être le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points  $k$  devra donc être plus important et dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions.

### 2.5.4. Approximations des Pseudo potentiels

Dans la plupart des systèmes, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont proches du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé ; c'est l'approximation du cœur gelé.

On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {Noyau et électrons de cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le Potentiel créé par le noyau avec tous les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un Pseudo potentiel, voir la figure 2.3.



**Figure 2.3 :** Tracé d'un pseudo potentiel et d'un pseudo fonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.

Il existe trois grands types de pseudo potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients.

- Le pseudo potentiel à norme conservée introduits par Haman et al. [47]
- Les pseudos potentiels ultra- doux (US-PP) introduits par Vanderbilt et al. [48]
- Les pseudos potentiels « dual –spaceb Gaussion » introduit par Goedecker et al. [49,50]

### 2.5.4.1 Méthode de Philips et Kleinman

Le développement de la méthode ondes planes orthogonalités O.P.W [51] a donné naissance à la méthode des pseudo potentiels développée par Philips et Kleinman [52] et qui est considéré comme une extension de cette dernière, dans cette méthode, comme dans la méthode O.P.W, on utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et de conduction avec les états du cœur, la fonction d'onde de valence est donnée par la somme d'ondes planes et des états atomiques occupés du cœur  $\phi_{ci}$  :

$$\psi_v = \phi_v - \sum_i \langle \phi_{ci} | \phi_v \rangle \phi_{ci} \quad (2.50)$$

La fonction de valence exacte  $\psi_v$  est une solution de l'équation de Schrödinger pour la valeur propre  $\varepsilon_v$  donc :

$$H\psi_v = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \psi_v = \varepsilon_v \psi_v \quad (2.51)$$

En substituant l'expression (2.49) dans l'équation (2.50), on obtient :

$$H\phi_v - \sum_i \langle \phi_{ci} | \phi_v \rangle H\phi_{ci} = \varepsilon_v \left( \phi_v - \sum_i \langle \phi_{ci} | \phi_v \rangle \phi_{ci} \right) \quad (2.52)$$

On sait que :

$$H\phi_c = \varepsilon_c \phi_c \quad (2.53)$$

Où  $\varepsilon_c$  représente les valeurs propres des fonctions de cœur, donc l'équation (2.51) devient :

$$H\phi_v + \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_{ci}) \langle \phi_{ci} | \phi_v \rangle \phi_{ci} = \varepsilon_v \phi_v \quad (2.54)$$

L'équation (2.54) peut être écrite d'une façon condensée :

$$(H + V_R) \phi_v = \varepsilon_v \phi_v \quad (2.55)$$

$$\text{Avec : } V_R = \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_{ci}) |\phi_{ci}\rangle \langle \phi_{ci}| \quad (2.56)$$

D'où on définit le pseudo potentiel  $V_{ps}$  comme la somme du potentiel cristallin périodique  $V_{eff}$  et  $V_R$  comme suite :

$$V_{ps} = V_{eff} + V_R = V_{eff} + \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_{ci}) |\phi_{ci}\rangle \langle \phi_{ci}| \quad (2.57)$$

Les énergies des états de valence étant supérieures à celles des états de cœur  $(\varepsilon_v - \varepsilon_{ci}) > 0$ ,  $V_R$  représentent alors un potentiel de répulsion, rendant le pseudo potentiel beaucoup plus faible que le vrai potentiel à proximité du cœur. Tout cela implique que les pseudo-fonctions d'onde seront

## Chapitre 2 : Formalisme de méthodes De calcul

---

lisses et n'oscilleront pas dans la région du cœur, comme désiré. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{PS} \right) \phi_v = \varepsilon_v \phi_v \quad (2.58)$$

L'expression (2.56) montre bien que par suite ne dépendent pas uniquement de la position mais aussi de l'énergie des états considérés. Ces potentiels sont dits non-locaux. La résolution de l'équation mono-électronique (2.51) est donc remplacée par la résolution de l'équation (2.58).

---

## *Chapitre III*

Résultats et discussion

---

### 3.1. Introduction

Les matériaux Half-Heusler ont toujours fait l'objet de recherche et de développement approfondis, ils sont considérés comme des nouveaux matériaux pour la technologie énergétique. Leurs bandes interdites peuvent facilement être réglées de 0 à 4 eV en modifiant leur composition chimique. Ainsi, ils attiré une attention remarquable en tant que candidats potentiels pour des applications dans les cellules solaires et les matériaux thermoélectriques [53]. A cet effet nous s'intéressons dans ce mémoire à étudier et comparer les propriétés structurales, électroniques et élastiques d'un alliage Half-Heusler et un semi-conducteur III-V. En se basant sur les valeurs expérimentales, nous avons choisi les deux matériaux le LiCdP et le GaSb, dont ils ont des propriétés structurales et électroniques très proches.

### 3.2 Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code CASTEP (the Cambridge Serial Total Energie) [54], qui est une implémentation de la méthode du pseudo potentiel combiné avec les ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la DFT [55]. On a étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques de l'alliage Half-Heusler LiCdP et le semiconducteur III-V le GaSb. Dans la méthode (PP-PW), il y a deux paramètres de base, d'abord : l'énergie de coupure (cutoff) qui détermine le nombre d'ondes planes utilisées pour décrire les fonctions d'ondes électroniques, et le deuxième paramètre est le nombre de points d'intégration spécifiques à k dans la région de Brillouin, en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack [56]. Pour assurer la convergence, L'énergie de coupure de l'onde plane a été choisie de 500 eV. Le maillage de la zone de Brillouin a été employé avec 8x8x8 points de Monkhorst-Pack. L'approximation du gradient généralisé GGA-PBE développée par Perdew-Burke –Ernzerhof [57] pour toutes les propriétés étudiées. En plus, Il est bien connu que la GGA sous-estime les gaps d'énergie. Pour cela nous avons utilisé une fonctionnel hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof noté HSE03 [58] pour étudier les propriétés électroniques, où les gaps énergiques sont mieux prédits.

### 3.3. Propriétés structurales

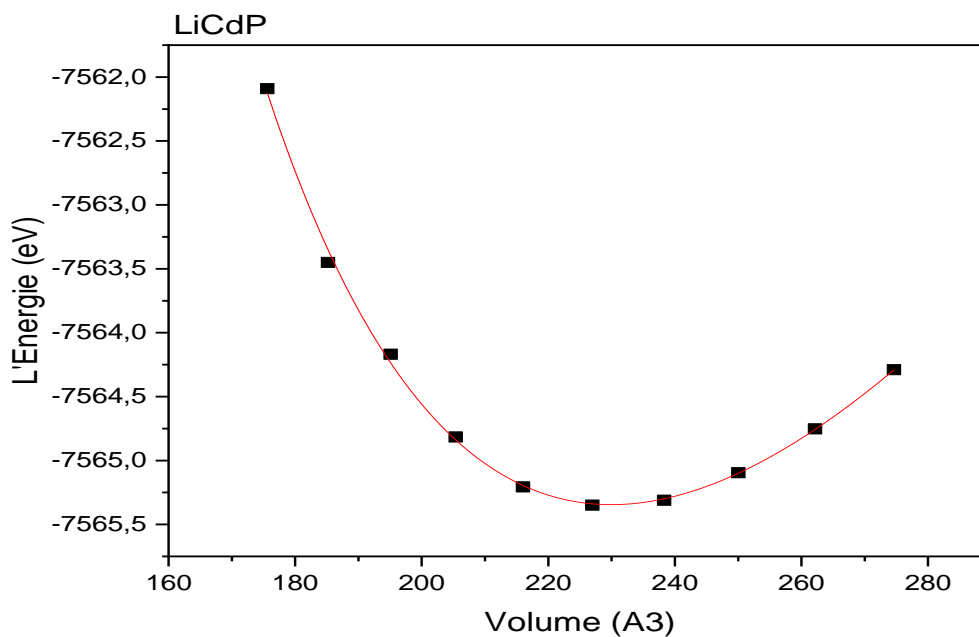
L'étape la plus importante dans un calcul est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. Connaître ces informations nous permet Pour accéder ultérieurement à d'autres propriétés physiques (élastiques, électroniques, etc.,). Les alliages Half- Heusler ont une formule de XYZ. Dans notre cas X est Li, Y est Cd et Z est le P. Généralement Les matériaux Half-

Heusler sont souvent stable dans phases  $\alpha$  ou l'atome de X(Li) occupe le site interstitiels (1/4,1/4,1/4) et l'atome de Cd occupe (0,0,0) et P occupé (1/4,1/4,1/4),.

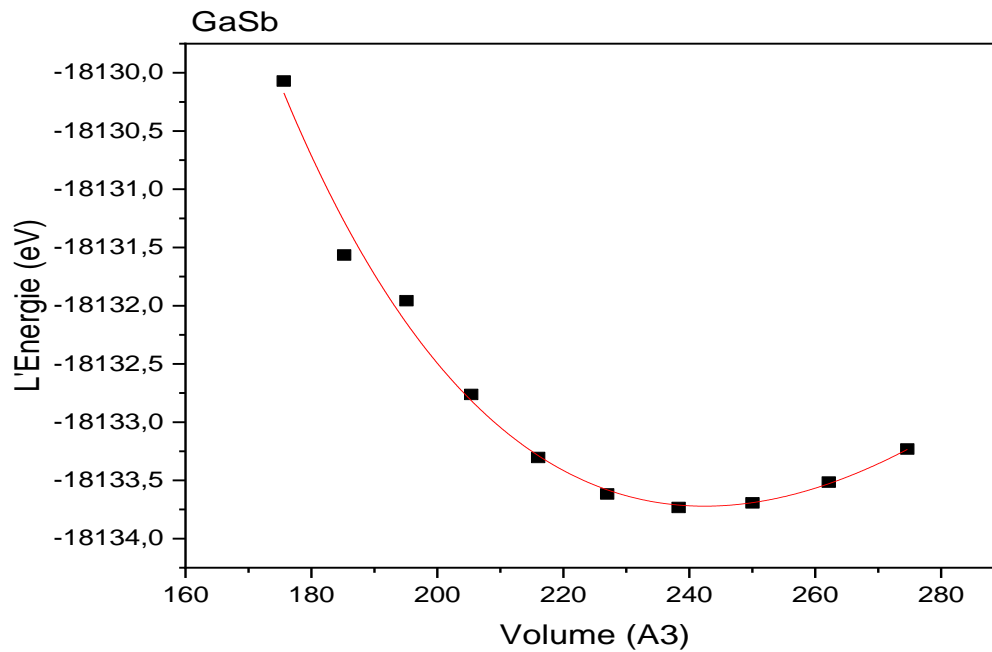
pour obtenir les valeurs optimales des paramètres structurales à savoir le paramètre de réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $\beta$ ) et sa dérivé par rapport à la pression  $\beta'$ , les énergies totales de matériaux LiCdP et le GaSb sont calculées pour plusieurs valeurs de volume puis ajustée à l'équation de Murnaghan [59] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left( V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right) + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (3.1)$$

Les Figures 3.1 et 3.2 représentent les énergies totales en fonction du volume avec les ajustements de l'équation d'état de Murnaghan pour les deux composés LiCdP et GaSb. Les symboles montrent les valeurs calculées et les lignes pleines sont les ajustements à l'équation d'état de Murnaghan. Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  des états d'équilibre des deux composés LiCdP et GaSb sont regroupés dans le Tableau 3.1, accompagnés avec les data disponibles dans la littérature à titre de comparaison. Nos résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux [60] et théoriques disponibles [61].



**Figure 3.1** : Energie totale en fonction du volume pour le GaSb (les symboles montrent les valeurs calculées et les lignes pleines sont les ajustements à l'équation d'état de Murnaghan).



**Figure 3.2** : Energie totale en fonction du volume pour l’alliage LiCdP (les symboles montrent les valeurs calculées et les lignes pleines sont les ajustements à l’équation d’état de Murnaghan).

**Tableau 3.1:** Les Paramètres structuraux : paramètre du réseau ( $a$ , en unité Angstrom), le module de compressibilité ( $\beta$ , en unité GPa) et sa dérivé  $\beta'$  pour les matériaux LiCdP et Ga Sb.

Matériau	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	Références
<b>GaSb</b>	6.100	42.24	2.48	Nos Calculs
	6.210	-	-	[50] <sup>Exp.</sup>
	6.228	43.44	3.1	[51] <sup>Th.</sup>
<b>LiCdP</b>	6.105	51.33	3.78	Nos Calculs
	6.103	-	-	[50] <sup>Exp.</sup>
	6.100	53.57	4.9	[51] <sup>Th.</sup>
	6.137	54.96	4.07	[67] <sup>Th.</sup>

### 3.4 Propriétés électroniques

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. A partir de l'équation de dispersion  $E(k)$ , qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, on peut déduire des grandeurs importantes telles que l'énergie du gap ( $E_g$ ), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence....

#### 3.4.1 Bandes d'énergies

En utilisant deux approximations de fonctionnels d'échange et de corrélation la GGA-PBE et le HSE03, nous avons calculé la structure de bande des deux composés LiCdP et GaSb, les résultats sont présentés dans les figures (3.3 - 3.6). Les structures de bandes obtenues pour le LiCdP et GaSb en utilisant la GGA et le HSE03 ont des allures très similaires. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence (VBM : valence band maximum) et le minimum de la bande de conduction (CBM : conduction band minimum). Pour l'alliage LiCdP et GaSb, L'énergie maximale de la bande de valence et l'énergie minimale de la bande de conduction se trouvent sur le même point  $\Gamma$ . Par conséquent, ces deux matériaux sont des semi-conducteurs à gap direct, avec une largeur de la bande interdite de l'ordre de 1.81eV (0.504 eV) et 1.46eV(0eV) en utilisant le HSE03 la (GGA) pour le LiCdP et le GaSb respectivement.

Tous les résultats des principaux gaps d'énergies direct et indirect en utilisant les valeurs optimisées des paramètres de réseau obtenues par les deux approximations, la GGA et la HSE03 pour LiCdP et GaSb sont rassemblés dans le Tableau 3.2, accompagnés avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature à titre de comparaison.

D'après ce Tableau, il est évident que la valeur du gap fondamental calculée en utilisant le HSE03 est plus proche de la valeur expérimentale par comparaison avec celle obtenue en utilisant la GGA. Le HSE03 apporte alors une amélioration considérable à la valeur du gap comparativement à celle obtenue en utilisant la GGA pour les deux matériaux le LiCdP et le GaSb

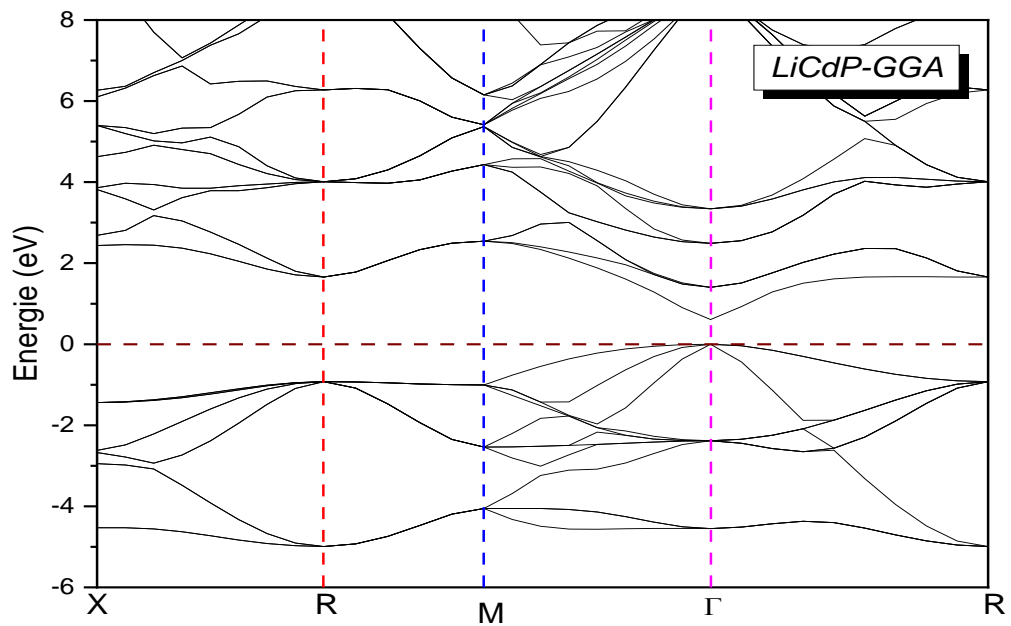


Figure 3.3 : Structure de bande électronique calculée en utilisant GGA-PBE pour l'alliage LiCdP

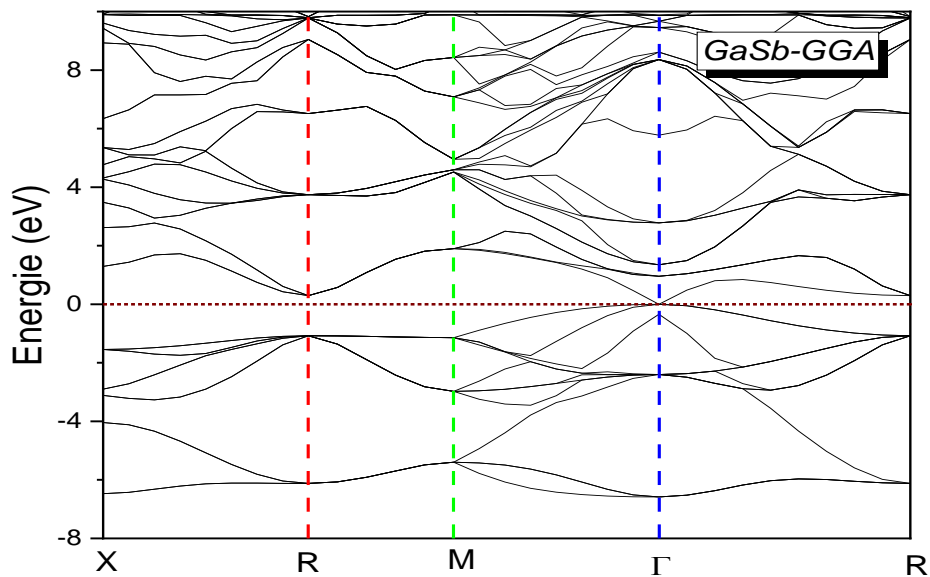


Figure 3.4 : Structure de bande électronique calculée en utilisant GGA-PBE pour l'alliage GaSb

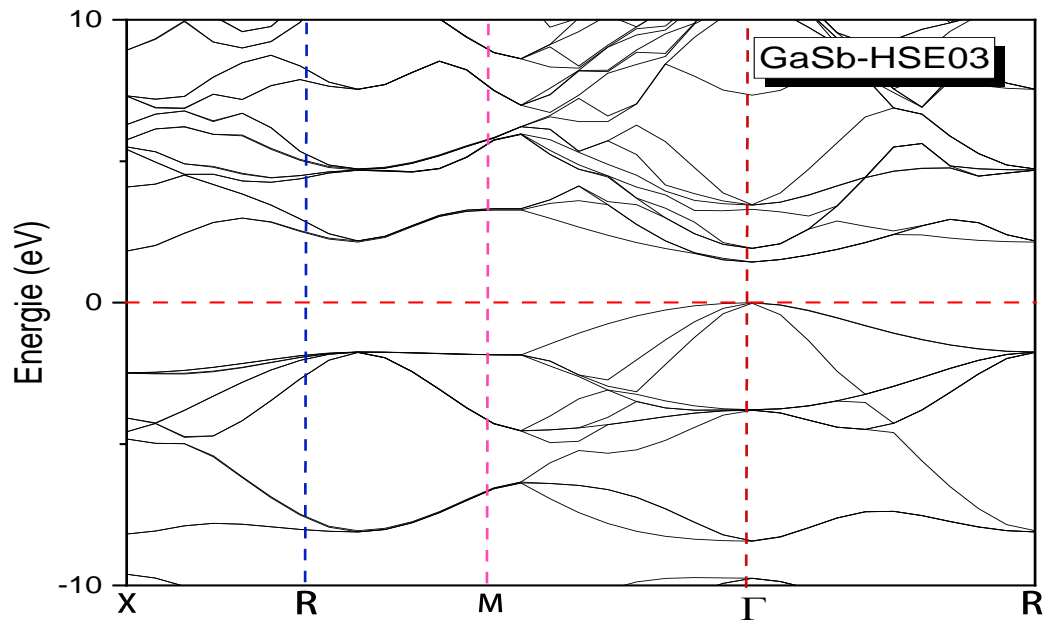


Figure 3.5 : Structure de bande électronique calculée en utilisant HSE03 pour l'alliage GaSb

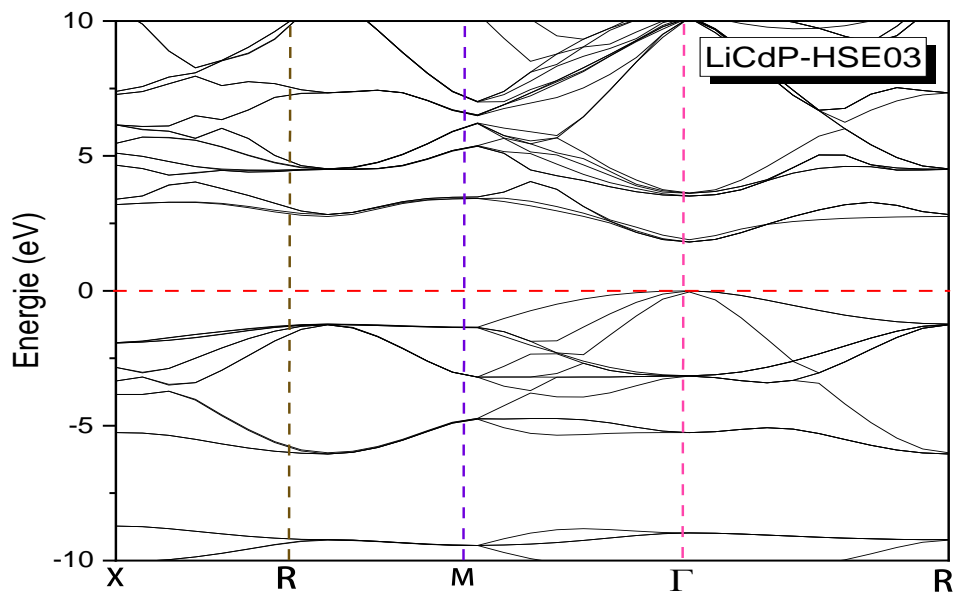


Figure 3.6 : Structure de bande électronique calculée en utilisant HSE03 pour l'alliage LiCdP

**Tableau 3.2:** Quelques Énergies de bande interdite directes et indirectes calculées en utilisant la GGA et le HSE03, pour l'alliage semi-Heusler LiCdP, comparées aux données expérimentales et théoriques disponibles.

	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$	$E_g^{\Gamma-X}$	$E_g^{\Gamma-R}$	Nature/gap	Références
<b>GaSb</b>	0	1.24	0.36	Direct	GGA
	1.44	1.82	2.18	Direct	HSE03
	0.82			Direct	[50] <sup>Exp.</sup>
	0, 0.50			Direct	[51] <sup>Th.</sup>
<b>Li CDP</b>	0.63	2.41	1.65	Direct	GGA
	1.81	3.19	2.75	Direct	HSE03
	0.85			Direct	[50] <sup>Exp.</sup>
	0.55, 1.50			Direct	[51] <sup>Th.</sup>

### 3.5. Propriété élastique

Le tenseur élastique des cristaux cubiques à seulement trois constantes indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Les valeurs des constants élastiques calculées sont donnés dans le tableau 3.3, ainsi que le paramètre d'anisotropie  $A$  de l'alliage LiCdP et GaSb. D'après ce tableau ; on remarque Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de  $C_{11}$  par rapport à  $C_{12}$  et  $C_{44}$  pour chaque matériau, signifiant qu'ils sont plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

A partir des constants élastiques nous obtenons le paramètre d'anisotropie  $A$  [62]. Pour un cristal isotopique  $A$  est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. L'importance de la déviation de 1 est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. D'après la valeur de  $A$  listée dans le Tableau (3.3), nous pouvons observer que cette valeur n'approche pas à 1, ce qui signifie que le LiCdP et le GaSb sont des matériaux anisotropes.

## Chapitre 3 : Résultats et discussion

---

**Tableau 3.3:** Les constants élastiques ( $C_{ij}$ , en GPA), et le paramètre d'anisotropie (sans dimension) pour le LiCdP et le GaSb.

Matériau	$C_{11}$	$C_{44}$	$C_{12}$	$A$
<b>LiCdP</b>	100.12	37.17	30.30	0.005
<b>GaSb</b>	71.01	40.50	28.13	0.503

La stabilité mécanique d'un système de structure cubique nécessite que les trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  obéissent les conditions de Born et Huang [63,64] suivantes :

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} > 0, C_{44} > 0 ; (C_{11} + 2C_{12}) > 0$$

D'après nos résultats, nous constatons que les critères de stabilité sont satisfaits pour les deux composés étudiés ; par conséquent le LiCdP et le GaSb sont élastiquement stables. On peut obtenir d'autres propriétés élastiques importantes pour les différentes applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau.

$\nu$  : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

$E$  : Le module de Young qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

$G$  : Le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.

$B$  : le module de compressibilité qui mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique.

Nos résultats concernant le module de Young ( $E$ ), le module de cisaillement ( $G$ ) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) des composés étudiés en utilisant la GGA sont énumérés dans le Tableau 3.4.

## Chapitre 3 : Résultats et discussion

---

**Tableau 3.4:** Module de cisaillement  $G$  (en GPa), module de Young  $E$  (en GPa), Coefficient de poisson  $\nu$  et le rapport  $B/G$  pour l'alliage semi-Heusler LiCdP et GaSb.

Matériau	B	G	E	$\nu$	B/G
LiCdP	53.57	29.39	88.77	0.22	1.82
GaSb	42.42	20.50	78.38	0.19	2.06

D'après ce tableau, on peut tirer les résultats suivants :

- En comparant les valeurs de module de compressibilité calculées par l'ajustement de l'équation d'état  $E(V)$  (Tableau 3.1) avec celles déterminées à partir des constantes élastiques  $C_{ij}$ , on trouve qu'elles s'accordent parfaitement pour les deux composés étudiés.
- La valeur du module de cisaillement  $G$  est inférieure à celle de module de compressibilité  $B$  pour les deux composés étudiés, par conséquent on déduit que le LiCdP et le GaSb sont plus résistif à la compression volumique qu'au cisaillement.
- Le module de Young  $E$  est relativement élevé pour le LiCdP par rapport à celle du GaSb, donc l'alliage LiCdP est plus rigide que le GaSb.
- Pour déterminer si un matériau est fragile où ductile, Pugh [65], a proposé la relation empirique  $\left(\frac{B}{G} = 1.75\right)$  reliant le module de compressibilité  $B$  au module de cisaillement. Pour  $\frac{B}{G} > 1.75$ , le matériau est ductile, autrement, pour  $\frac{B}{G} < 1.75$  le matériau est fragile. La valeur du rapport  $B/G$  pour nos composés sont énumérés dans le Tableau 3.4. Dont, on voit clairement que  $B/G$  est supérieure à 1,75 (1,82 pour LiCdP, et 2.06 pour le GaSb), ce qui classifie le LiCdP et le GaSb comme des matériaux ductiles.
- De plus, pour prédire la nature de la liaison chimique dans les cristaux solides, le coefficient de Poisson apparaît comme un outil efficace [66]. Les cristaux purement covalents ont un coefficient de Poisson de 0,10 et les composés entièrement métalliques sont caractérisés par un coefficient de Poisson de 0,33. les matériaux étudiés possèdent des coefficients de Poisson de 0.22 et 0.19 pour le LiCdP et le GaSb respectivement ; des valeurs à l'intérieur de ces deux

## Chapitre 3 : Résultats et discussion

---

valeurs caractéristiques et donc leurs liaisons chimiques devraient être un mélange de nature covalente et métallique.

---

# **Conclusion générale**

---

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes), élastiques (les constantes élastiques, les modules d'élasticité) de deux différents types de semi-conducteurs ; il s'agit d'un semi-conducteur III-V le GaSb et un alliage Half-Heusler le LiCdP ; en utilisant l'approximation des pseudo-potentiels avec la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, en traitant deux approximations pour le potentiel d'échange et corrélation : l'approximation gradient généralisée (GGA) et une fonctionnelle hybride (HSE03), implémentée dans le code CASTEP.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants :

- Tout d'abord, nous avons déterminé les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés telles que : le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. Nos résultats sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques et les données expérimentales.
- Nos calculs montrent que LiCdP et GaSb sont des matériaux semi-conducteurs à gap direct, avec des valeurs de : 1.81eV (0.504 eV) et 1.46eV(0eV) en utilisant le HSE03 et la (GGA) pour le LiCdP et le GaSb respectivement.
- Les valeurs calculées du gap des deux composés en utilisant le HSE03 (est en accord avec ceux d'autres calculs théoriques et expérimentaux. Alors le HSE03 apporte une amélioration considérable à la valeur du gap comparativement à celle obtenue en utilisant la GGA.
- Nous avons calculé les constantes élastiques  $C_{ij}$ , D'après nos résultats, nous constatons que les critères de stabilité sont satisfaits pour les deux composés étudiés ; par conséquent le LiCdP et le GaSb sont élastiquement stables.
- Les deux matériaux étudiés le LiCdP et le GaSb sont plus résistifs à la compression volumique qu'au cisaillement.
- l'alliage LiCdP est plus rigide que le GaSb.
- le LiCdP et le GaSb sont des matériaux ductiles.
- la liaison chimique des deux matériaux étudiés devrait être un mélange de nature covalente et métallique.
- Finalement, d'après notre étude sur l'utilisation du code CASTEP il s'avère que ce programme est un code très puissant qui permet la prédiction de toutes les propriétés physiques d'un matériau.

## Bibliographies

- [1] H. Kalt, Optical Properties of III–V Semiconductors, ed. H.-J. Queisser (Berlin: Springer, 1996).
- [2] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, and L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [3] H. Nowotny, K. Bachmayer, Monatsch. Chem. 81 (1950) 488.
- [4] C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri, J. Phys. D 39 (2006) 776.
- [5] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [6] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [7] S. Adachi, Propreties of Group-IV, III-V and II-VI Semi-conducteurs, (Jon Wiley & Sons, New York, (2005).
- [8] M. Labidi, Thèse de Doctorat, Univ Badji Mokhtar Annaba (2016).
- [9] bechiri. abderrachid. Effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V, thèse doctorat. Université mentouri. Umc (Algerie). (2006).
- [10] Bahi Wafa. Les semi-conducteurs binaires utilisés dans la composante optoélectroniqu.
- [11] S. Bouras, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Setif (2015).
- [12] F. Mezrag, Thèse de doctorat, Univ Mohamed Khider Biskra (2015).
- [13] T. Ouisse; D. Chaussende; L. Auvray, J. Appl. Crys., 43 (2010) 122
- [14] S. Adachi, Propreties of Group-IV, III-V and II-VI Semi-conducteurs, (Jon Wiley & Sons, New York, (2005).
- [15]W.voigt,Lehrbuch der Kristallphysik,Taubner,Leipzig,(1928).
- [16]A.Reuss, Z.Angew.Math.Mech.9 (1928) 49.
- [17] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. 74(1927) 1.
- [18] M. Born, and J. R. Oppenheimer, Ann, Phys. 87 (1927) 457.
- [19] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [20] D. R. Hartree, the Calculation of Atomic Structures, p 376 (Wiley, New York, 1957).
- [21] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126.

- [22] J. C. Slater, Phys. Rev. 35 (1930) 210.
- [23] E. Fermi, Z. Phys. 5 (1927) 2466.
- [24] P. Kiréev. La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [26] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge .Phil. Roy .Soc. 26 (1930) 376.
- [27] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136 (1964) 864.
- [28] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [29] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B. 136 (1964) 864.
- [30] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133 (1965) 140.
- [31] P. A. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26 (1930) 376.
- [32] S. Goedecker, M. Teter, and J Hutter, Phys. Rev. B 54 (1996) 1703.
- [33] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys.Rev. B 23 (1981) 5048.
- [34] J. A. White, D. M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. Pys .Rev. B. 50 (1994) 4957.
- [35] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [36] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098
- [37] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [38] Becke, Axel D. The Journal of chemical physics 98.2 (1993) 1372.
- [39] J. C. Phillips, L. Kleinman .Phys. Rev. 116 (1959) 287.
- [40] Volker Heine, Solid State. Phys. 24. New York, Academic Press (1970).
- [41] M. T. Yin, L. Marvin. Cohen, Phys. Rev. B 24 (1981) 6121.
- [42] [Http : //www.castep.org](http://www.castep.org)
- [43] [http : //www.icmab.es/siesta/](http://www.icmab.es/siesta/)
- [44] [http : //www.abinit.org](http://www.abinit.org)
- [45] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 8e edition, (Wiley, New York, 2005).
- [46] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, On Special Points for Brillouin Zone Integrations, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.

- [47] D. R. Hamman, M. Shülter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [48] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [49] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 58 (1996) 1703.
- [50] T.L. Chu and A.E. Hyslop, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 412.
- [51] T Nobata, G Nakamoto, M Kurisu, Y Makihara, T Tokuyoshi, I Nakai. *Jpn J Appl Phys* (1999) 429.
- [52] J Pierre, RV Skolozdra, J Tobola, S Kaprzyk, C Hordequin, MA Kouacou, et al. *J Alloy Compd* (1997)101.
- [53] T. Graf, C. Felser, Stuart S.P. Parkin, *Progress in Solid State Chemistry* 39 (2011)1. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>.
- [54] S J Clark, M D Segall, C J Pickard, P J Hasnip, M J Probert, K Refson and M C Payne *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 220 (2005) 567.
- [55] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [56] H. J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 7877.
- [57] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [58] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. chem.phys* 118 (2003) 8207.
- [59] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30 (1944) 244.
- [60] K. Kuriyama, T. Kato, K. Kawada, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 11452.
- [61] H. Mehnane, B. Bekkouche, S. Kacimi, A. Hallouche, M. Djermouni, A. Zaoui. *Superlattices and Microstructures*, 51 6 (2012)772.
- [62] S. Kacimi, H. Mehnane, A. Zaoui. *Journal of Alloys and Compounds* 587 (2014) 451–458.
- [63] C. Zener. *Elasticity and anelasticity of metals* . Chicago:University of Chicago Press(1948).
- [64] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36 (1940) 160.
- [65] S. F. Pugh , *Phil . Mag .* 45 (1954) 823.

- [66] A. Savin, D.C.H. Flad, J. Flad, H. Preuss, H.G. Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* 31 (1992) 185.
- [67] Bounab, S., Bentabet, A., Bouhadda, Y. et al., *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 4805.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-017-5425-9>
- [68] H. Mehnane B. Bekkouche, S. Kacimi, A. Hallouche, M. Djermouni, A. Zaoui. *Superlattices and Microstructures* 51 (2012) 772

## Abstract

The aim of this work is to study and compare the structural, electronic and elastic properties of Half-Heusler alloys (LiCdP) and III-V semiconductors (GaSb). We used the CASTEP programmer which is an implementation of the pseudo potential combined with the plane wave method (PP-PW) within the framework of the density function theory (DFT). Using two approximations for the exchange and correlation potential GGA-PBE to calculate the structural and elastic properties, although for the electronic properties (band structure) a hybrid functional HSE03 was also used. Our results of the structural properties namely the lattice constant, the bulk modulus and its derivative of the two materials were in good agreement with the available experimental and theoretical results. The results obtained for electronic properties using HSE03 show considerable improvement over other theoretical work and are closer to experimental data. We also calculated the elastic constants of two materials LiCdP and GaSb.

## Résumé

Le but de ce travail est d'étudier et de comparer les propriétés structurales, électroniques et élastiques des alliages Half-Heusler (le LiCdP) et les semi-conducteurs III-V (le GaSb). Nous avons utilisé le programmeur CASTEP qui est une implémentation du pseudo potentiel combinée à la méthode des ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonction de densité (DFT). En utilisant deux approximations pour le potentiel d'échange et de corrélation GGA-PBE pour calculer les propriétés structurales et élastiques, bien que, pour les propriétés électroniques (structure de bandes) on a aussi utilisé une fonctionnelle hybride HSE03. Nos résultats des propriétés structurales à savoir la constante du réseau cristallin, le module de compressibilité et sa dérivée des deux matériaux étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Les résultats obtenus pour les propriétés électroniques en utilisant HSE03 montrent une amélioration considérable par rapport aux autres travaux théoriques et sont plus proches aux données expérimentales. Nous avons aussi calculé les constants élastiques de deux matériaux le LiCdP et le GaSb.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة ومقارنة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمرنة لسبائك (Half-Heusler LiCdP) وأشباه النواقل (III-V GaSb). استخدمنا مبرمج CASTEP و الذي يعتمد على تقريب اشباه الكمونات مع طريقة الموجة المستوية (PP-PW) في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT). باستخدام تقريبين لتبادل والارتباط GGA-PBE لحساب الخصائص الهيكلية والمرنة ، إضافة الى تقريب الوظيفي الهجين HSE03 لدراسة الخصائص الإلكترونية (بنية الطاقة). كانت نتائج الخواص الهيكلية والتي تتمثل في ثابت الشبكة البلورية ومعامل المرونة ومشتقاته للمركبين المدروسين متوافقة جيداً مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها للخصائص الإلكترونية باستخدام HSE03 تحسناً كبيراً على الأعمال النظرية الأخرى وكانت أقرب إلى البيانات التجريبية. قمنا أيضاً بحساب الثوابت المرنة لمركبين LiCdP و GaSb.

