



N° d'ordre : .....

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et**  
**de la Recherche Scientifique**

**Université de M'sila**  
**Faculté des Sciences**  
**Département de Physique**

**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER**

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

**LASSELET Fayrouz**

THEME

---

**Titre**

**Calcul LDA et GGA des propriétés élastique de AlN, AlP et  
AlAs sous pression**

---

Soutenu le : 19/06/2014

Devant le jury composé de :

IBRIR Miloud	Prof Univ. de M'sila	Président
SAIB Salima	MCA Univ. de M'sila	Rapporteur
FERAHTIA Samia	MAA Univ. de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2014

**remerciement**

Louange à Dieu tout puissant et clément qui m'a réussi de poursuivre mes études supérieures, et qui m'a offert la santé et la volonté pour réaliser ce travail.

Je tiens tout d'abord à exprimer toutes mes reconnaissances à Madame SAIB Salim, Professeure à l'université de m'sila, d'avoir accepté de diriger et suivre ce travail.

Je remercie vivement monsieur IBRIR Miloud , professeur à l'université de m'sila , qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.

Je remercie également les Docteur FERAHTIA Samia d'avoir accepté d'examiner mon travail, et d'être membres du jury.

je voudrais remercier mes parents pour leur soutien moral et financier durant ces années d'étude. Que ce travail rende hommage à leur dévouement et à leur affection.

Mes remerciements les plus vifs à toute ma famille, particulièrement un grand merci à mon frères : Soumai, Massouda, Samira, Ahmed, Fares, Islam et Haytham pour son soutien et ses encouragements.

Mes remerciements à mes collègues et amis :Samia, Fatiha, Hanin, Malika, Asma, wasila, Fouzia et Amina pour leur soutien, leur présence, et leur encouragement.

J'exprime en outre toute ma gratitude à mon époux pour son soutien et son encouragement.

Enfin , mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

# SOMMAIRE

Introduction general.....	1
---------------------------	---

## ***Chapitre I: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

I-1. Introduction.....	7
I-2. Equation de Schrödinger .....	8
I- 3.Approximation de Born-Oppenheimer .....	9
I- 4.Approximation de Hartree-Fock.....	10
I-5. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	13
I-5.1. Modèle de Thomas – Fermi.....	13
I-5.2 Théorème de Hohenberg et Khon .....	14
I-5.3. Les équations de Kohn- Sham.....	16
I-6.Formulation d'échange-correlation.....	19
I-6.1 LDA ou approximation de la densité locale.....	20

## ***Chapitre II : La méthode de Pseudo potentiel et des ondes planes (PP-PW)***

II-1. Introduction.....	23
II-2. La méthode de Pseudo potentiel et des ondes planes (PP-PW).....	23
II-2.1 Théorème de Bloch : conséquence de la périodicité du réseau de Bravais..	24
II-.2.2 Une base d'onde plane et sa troncature .....	25
II -2.3 L 'approximation du cœur gelé.....	26

II-2.4. A propos de l'approximation du pseudo-potentiel .....	27
II-2.5. Approche du pseudo-potentiel.....	28
II-2.6. Pseudo-potentiel à norme conservée.....	30
➤ Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	32
➤ Grandeurs liées à la convergence.....	33

### ***Chapitre III: Propriétés structurales d'AlN , AlP et AlAs***

III.1- Détails de calcul.....	35
III.2-Les Propriétés Structurales .....	36
Test de convergence.....	36

### ***Chapitre IV :Propriétés élastiques du AlX (X= N , P , As)***

IV.1 Introduction.....	45
IV.2 Le tenseur de déformation.....	45
IV.3 Les contraintes.....	48
IV.4 La loi de comportement.....	49
IV.4.1 La loi de Hook.....	49
IV.4.2 Densité d'énergie élastique.....	52
IV.4.3 Module de Compressions et Compressibilité.....	53
IV.4.4 Paramètres de contrainte interne.....	53
IV.4.5 Le module de yong .....	53
IV.5 Calcules des constants élastiques $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ .....	54
<b>Résultats et discussions.....</b>	<b>55</b>
IV.6 L'effet de pression sur les propriétés structural et élastiques des composés	

( AIN, AIP et AIAs ).....	60
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b> .....	73
<b>REFERENCES</b> .....	
<b>RESUME</b> .....	

# TABLES DES ILLUSTRATIONS

**(figures et tableaux)**

## *Tables des illustrations*

### -Table des figures:

- Figure (I):** Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la DFT .....
- Figure (II.1):** Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel.....
- Figure (II.2) :** Schémas représentant : (à gauche) un potentiel (AE), les fonctions d'onde de l'état s et p correspondantes ; (à droite) les pseudo-potentiels correspondant à chaque état ainsi que les pseudo-fonctions d'onde respectives. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo-fonctions d'onde se rejoignent est désigné par  $r_c$ .
- Figure (III-1) :** la structure zinc-blende.....
- Figure (III-2):** Test de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutte énergie ) du binaire AlN , AlP et AlAs dans les deux approximations : GGA et LDA.
- Figure (III-3) :** Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux  $E = f(k \text{ points})$  , du binaire AlN , AlP et AlAs dans les deux approximations : GGA et LDA.
- Figure (III-4) :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume du binaire AlN, AlP et AlAs dans les deux approximations: LDA et GGA.....
- Figure (IV- 1) :** Axes de coordonnées pour la description d'un état déformé élastique.....
- Figure (IV- 2):** les composantes du tenseur de contraintes .....
- Figure (IV-3) :** diagramme de déformation.....
- Figure (IV-4):** la variation de l'énergie totale en fonction de  $\delta^2$  pour AlN ,AlP et AlAs à  $p=0$  (application au calcul en utilisant la LDA et GGA)[ $C_{11}, C_{12}$  et  $C_{44}$ ].....
- Figure (IV-5) :** la variation du paramètre de maille en fonction de la pression pour les trois composés ( AlN ,AlP et AlAs ),
- Figure (IV-6) :** la variation de l'énergie totale en fonction de  $\delta^2$  pour les composés à  $p=1$  GPa (application calcul en utilisant la LDA).[ $C_{11}-C_{12}, C_{44}$ ] .....

## TABLES DES ILLUSTRATIONS

**Figure (IV-7)** : la variation de l'énergie totale en fonction de  $\delta^2$  pour les composés à p=2 GPa (application calcul en utilisant la LDA).[C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>,C<sub>44</sub>] .....

**Figure (IV-8)** : la variation de l'énergie totale en fonction de  $\delta^2$  pour les composés à p=3 GPa (application calcul en utilisant la LDA).[C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>,C<sub>44</sub>] ] .....

**Figure(IV-9)** : la variation de l'énergie totale en fonction de  $\delta^2$  pour les composés à p=4 GPa (application calcul en utilisant la LDA).[C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>,C<sub>44</sub>] .....

**Figure(IV-10)** : la variation de l'énergie totale en fonction de  $\delta^2$  pour les composés à p=5 GPa (application calcul en utilisant la LDA).[C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>,C<sub>44</sub>].....

**Figure(IV-11)** : la variation de module de cisaillement  $C_s$  en fonction de pression pour les composés AlN, AlP et AlAs.....

**Figure(IV-12)** : la variation de  $C_{ij}$ ,  $C_s$ , B, E, et  $\xi$  en fonction de la pression pour les composés AlN, AlP et AlAs.....

### -Table des tableaux:

**Tableau (III-1)** : Paramètre du réseau  $a_0$  (Å), module de compression  $B_0$  (GPa), sa dérivée  $B'_0$  et l'énergie totale minimale  $E_{\min}$  (eV). .....

**Tableau (IV -1):** Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_s$ ,  $\xi$  et E (en GPa) pour AlN, AlP et AlAs par deux approximations LDA et GGA comparées avec les résultats expérimentaux.....

**Tableau (IV -2):** la variation de module de compression B en fonction de pression pour AlN, AlP et AlAs par deux approximations LDA et GGA comparées avec les résultats expérimentaux.....

**Tableau (IV-3)** : Coefficients de pression des constantes élastiques pour AlN, AlP et AlAs par approximation LDA comparées avec les résultats expérimentaux.....

# Introduction générale

### *Introduction Générale*

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques, couches minces fabriquées par plusieurs techniques de la croissance des couches cristallines. Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques...etc.

Les propriétés physiques d'un solide sont fortement liées au comportement des électrons qui le constituent. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

la connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est fortement liée à la détermination de son énergie totale .

La combinaison de deux éléments chimiques ou plus quand cela est possible donne en général une nouvelle substance dont les propriétés sont tout à fait nouvelles. Ceci donne une latitude salutaire aux chercheurs pour mettre au point de nouveaux matériaux ayant des qualités particulières recherchées. Dans les milieux des matériaux semi-conducteurs on parle ainsi des IV-IV, III-V, ...etc. Pour désigner des semi-conducteurs binaires faisant intervenir des éléments de la table périodique de la colonne IV pour le premier cas ou les colonnes III et V dans le second. La formation de solutions solides de ces mêmes matériaux donne encore selon le besoin d'autres matériaux avec de nouvelles propriétés [1].

Comparés au silicium qui est le semi-conducteur de choix de l'électronique du fait de son abondance et la très grande maîtrise de sa technologie , les II-VI et III-V présentent des avantages avérés dans des domaines tels que l'optoélectronique et l'électronique à composants rapides où les porteurs de charges doivent être très mobiles.

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V et II-VI est encore davantage renforcé par la possibilité de réaliser des couches minces par croissance épit axiale sur un substrat. Dans ce domaine la formation inévitable mais souhaitée d'une interface conduit à des propriétés nouvelles, par exemple la formation d'un gaz d'électrons bidimensionnel. La maîtrise des techniques de croissance épit axiale a également permis la réalisation de couches très minces successives de compositions alternées donnant ainsi naissance aux puits quantiques dans le cas le plus simple et aux super-réseaux pour des configurations plus complexes.

Dans ce travail nous avons choisi comme champ d'étude un matériau III-V. Les semi-conducteurs III-V tels que AlP , AlN et AlAs sont de type zinc blende et on a concentré sur les propriétés structurales et élastiques.

Les composants modernes de l'électronique font intervenir la croissance de plusieurs matériaux ensemble selon des schémas et combinaisons plus en plus ou moins complexes selon le but à atteindre.

Les propriétés physiques d'un solide sont en principe connues une fois sa structure électronique déterminée et plusieurs méthodes ont été élaborées pour la détermination de cette dernière. Parmi ces méthodes citons les deux méthodes que nous avons utilisées à savoir la méthode du pseudo-potential et celle dite des ondes planes augmentées ou FP-LAPW toutes les deux basées sur la théorie moderne de la fonctionnelle de densité (DFT) et implémentées dans les codes de calculs abinitio qui nous ont permis d'étudier les propriétés aussi bien structurales qu'élastiques de nos systèmes.

La puissance des calculs abinitio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Le présent mémoire est organisé comme suit: Dans le premier chapitre nous présentons la théorie de la fonctionnelle de densité DFT, les équations de Kohn-Sham et montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou LDA et celle du gradient généralisé ou GGA. Le chapitre II est un compte rendu de quelques méthodes du pseudo-potential. Le troisième chapitre contient nos résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales et élastiques d'AlN, AlP et AlAs leurs interprétations, et leurs comparaisons avec les résultats expérimentaux trouvés. Les grandeurs calculées sont les suivantes : paramètre de maille, énergie totale, constantes élastiques.

Finalemant, notre travail est achevé par une conclusion générale résumant nos résultats les plus saillants.

# Chapitre I

## Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

## I.1. Introduction :

Les méthodes Abinitio (i.e. du premier principe) sont un outil de plus en plus performant dans le domaine de la simulation numérique des propriétés de la matière moléculaire ou condensée. Ces méthodes utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger [2]. D'un autre côté, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est imposée comme méthode de choix pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière aussi bien dans le domaine de la physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. Les méthodes traditionnelles (explicite) dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (ou  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

Dans ce chapitre, nous allons étudier un système constitué de  $N$ -corps en utilisant la méthode de Hartree-fock, puis la méthode de la DFT puis nous conclurons le chapitre par une conclusion sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

**I-2. Équation de Schrödinger :**

un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction: Les électrons qui sont des particules légères et les noyaux qui sont beaucoup plus lourds. désignons les positions des électrons par  $r_{ij}$ , et par  $R_{kl}$  celles des noyaux.

L'état stationnaire des particules est ainsi décrit par l'équation de Schrödinger :

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

Où H est l'opérateur hamiltonien du cristal,  $\Psi$  sa fonction propre et E l'énergie propre du système.

L'hamiltonien H est donné par:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \sum_K \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq K} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_K \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 + \frac{1}{2} \sum_K \sum_l \frac{Z_K Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{I-2})$$

Où : m : est la masse de l'électron.

$r_{ij}$  : est la distance entre l'électron i et l'électron j.

$M_K$  : est la masse du noyau.

$R_{kl}$ : est la distance entre le noyau K et le noyau l.

$Z_K, Z_l$ : Les nombres atomiques des noyaux K et l.

D'une façon condensée.  $\mathbf{H}$  s'écrit.

$$H = T+V \quad (\text{I-3})$$

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (\text{I-4})$$

Où :  $\mathbf{T}$  : l'énergie cinétique des électrons et des noyaux.

$\mathbf{V}$  : l'énergie d'interaction électron-électron et électron-noyau et noyau-noyau.

La solution générale de l'équation de Schrödinger est impossible parce qu'il contient  $3(Z+1)N$  variable  $N$  étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans  $1\text{cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $5.10^{22}$  atomes, en posant  $Z = 14$ , le nombre des variables sera égal à  $2.10^{24}$  [3].

Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. La mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant à un grand nombre de particules. La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction implique l'emploi des approximations.

### I-3. L'approximation de Born- Oppenheimer :

L'approche de Born- Oppenheimer [4] est fondée sur le fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celles des noyaux déplacent plus rapidement que ces dernières. En autre terme, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux, leur comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible déplacement. Donc, nous pouvons éliminé le terme  $T_N$ , et nous considérons que  $V_{NN}$  est constante. Ce qui permet de met

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (\text{I-5})$$

$$H_e = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,k} \frac{-Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{I-6})$$

On a donc réduit la complexité du problème à celui du comportement des électrons. mais la solution de l'équation (I.4) reste toujours difficile à cause de l'interaction d'un nombre élevé d'électrons entre eux-mêmes  $V_{ee}$ . Le développement d'autres approximations s'avère indispensable pour résoudre ce problème.

#### I-4. L'approximation de Hartree – Fock:

cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I-7})$$

Avec

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{I-8})$$

Tel que

$$U_i(r_i) = -\sum_k \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|} \quad (\text{I-9})$$

L'énergie potentielle de l'électron  $i$  dans les champs de tous les noyaux  $k$ . L'énergie potentielle de l'électron  $i$  dans les champs de tous les noyaux  $k$ .

$R_k^0$  : est la position fixe des noyaux (k).

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i + r_j|} \quad (\text{I-10})$$

C'est le champ effectif de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{I-11})$$

$V_H$ : Le potentiel de Hartree.

$V_N$ : Le potentiel d'interaction électron- toutes autres noyaux.

$$\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-12})$$

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{I-13})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (\text{I-14})$$

L'équation (II-13) est bien une solution de l'équation (II-12). En 1930 Fock [5] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. L'approximation

de Hartree-Fock [5-6] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation. L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{I-15})$$

Hartree, Fock et Slater [5] ont montré que la fonction d'onde antisymétrique de Hartree  $\psi$  s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater et vérifie le principe de Pauli.

$$\begin{aligned} \psi &= \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_n) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_n) \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (\text{I-16})$$

Cette méthode donne de bons résultats numériques, cependant, la différence entre l'énergie exacte et l'énergie fondamentale de Hartree Fock peut devenir très grande si l'on augmente la distance entre les noyaux.

**I -5. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :**

Le concept fondamental de la fonctionnelle de densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. c'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [7] et de Fermi [8]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [9].

**I-5.1. L'approche de Thomas-Fermi :**

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité  $\rho(\vec{r})$  de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un le champ de coulomb  $V_e(\vec{r})$  créé par l'ensemble des noyaux fixes.

L'énergie totale du système se constitue par:

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec noyaux.
- 4- L'énergie d'échange et corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité  $\rho$  des électrons donnée comme suit :

$$E_c = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}} / 10m \quad (\text{I-17})$$

### I-5.2. Les théorèmes de Hohenberg et 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 [9] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit :

➤ L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des Particules  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

En conséquence, 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,  $\rho_0$ , comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) dr \quad (\text{I-18})$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{I-19})$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

on fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr dr' + G[\rho] \quad (\text{I-20})$$

$G[\rho]$  Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique  $F[\rho]$  et  $G[\rho]$  sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

➤ 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 :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{I-21})$$

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 s'ont 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.

**I-5.3. Les équations de Kohn- Sham :**

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques  $\psi_i$  qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente.

L'équation est donnée par [10] :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-22})$$

$\psi_i(\vec{r})$  : la fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$ : représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$ : représente le terme de HARTREE donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \quad (\text{I-23})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}$  par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-24})$$

Donc les équations de KOHN – SHAM peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-25})$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{I-26})$$

Les orbitales des K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \varepsilon_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{I-27})$$

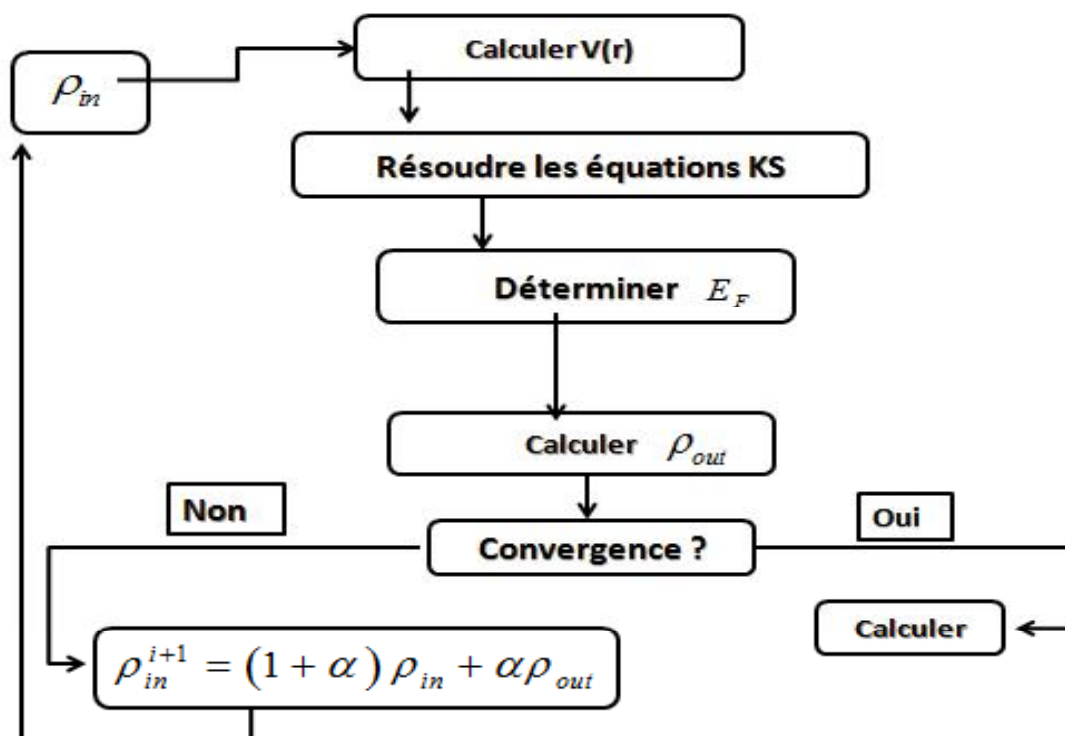
$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ : sont les fonctions de base.

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

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne  $\mathbf{H}$  et de chevauchement  $\mathbf{S}$  sont construites, L'équation séculaire est défini comme suit :

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) C_i = 0 \quad (\text{I-28})$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.



**Figure (I-1) Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham**

#### I-6. Formulation d'échange-corrélation :

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (**KS**) est le terme d'échange-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 :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{I-29})$$

$\varepsilon_{xc}$  : est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point, elle dépend de  $\rho(\mathbf{r})$  dans le Voisinage. 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. Donc Le problème majeur pour les calculs **DFT**, selon le schéma de Kohn et Sham, est la trouver une bonne approximation pour l'énergie échange- corrélation.

### I-6.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation la plus réponde et la plus simple pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  est celle de la densité locale (**LDA**) ou de la densité de spin locale (**LSDA**). L'idée de la **LDA** est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En autre terme, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz inhomogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène. D'autre part, cette approximation fait l'hypothèse d'une fluctuation assez lente de la densité électronique.

Donc elle remplace le potentiel d'échange et de corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz d'électron interagit. Cette représentation locale du potentiel d'échange et de corrélation est considérée comme une des descriptions disponibles les plus précises [11]. Le gaz d'électrons est pris avec la même densité que la densité au point calculé pour permettre à ce gaz d'électron d'en donner une expression exacte [12-13].

$$\varepsilon_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I-30})$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  : est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.

L'efficacité de LDA s'étend même dans le cas où la densité électronique fluctue de manière non négligeable. Le changement lent de la densité de charge sur l'échelle atomique

dans le cas d'un gaz homogène d'électron constitue la base de la LDA, c à d. chaque région de molécule ressemble réellement à un gaz homogène d'électron [13]. Il est à noter que dans le cas de l'existence des spins polarisés l'énergie d'échange-corrélation de particule magnétique d'un gaz d'électrons homogène sera comme suit :

$$\varepsilon_{xc} = \int \varepsilon_{xc} [\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-31})$$

Où  $\int \varepsilon_{xc} [\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})]$ : est l'intégral l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho(\vec{r})$ . En d'autre terme, il est à postuler qu'autour de chaque point r le système réel est remplacé par un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow(\vec{r}) + \rho \downarrow(\vec{r})$ . Ceperley et Alder [13] ont basé sur des techniques Monte Carlo afin de déterminer le terme d'échange et de corrélation d'un tel gaz.

**LDA** est souvent une approximation très efficace, cependant, elle a certains inconvénients, comme la sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [14-15]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %), mais peut devenir importante quand les liaisons de types Van der wals sont misais en jeu.

### I-6.2.L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plupart des corrections de **LDA** utilisées prennent naissance de l'idée dont consiste à tenir compte des variations locales de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  à travers son gradient  $\nabla \rho(\vec{r})$  fournisse une augmentation considérable de l'exactitude des énergies et des structures prévues. D'autres approches ont été proposées pour apporter de l'amélioration la **LDA** (approximation de la densité locale), elles visent soit à améliorer la description d'échange et de corrélation ou donner une meilleure description du quasi particule. En bref,

dans l'approximation du gradient généralisé (**GGA**), l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est une fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]d^3\vec{r} \quad (\text{I-32})$$

$\nabla\rho(\vec{r})$ : exprimé le gradient de la densité électronique.

Les travaux de Perdew et ses collaborateurs [16] qui sont appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs. Par exemple pour le Fer la **LDA** a montrée que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du **bcc-Fe** ferromagnétique expérimentalement, ils ont observé que le **bcc-Fe** possède l'état fondamental la plus basse et qui a été confirmé par les calculs abinitio avec l'utilisation de **GGA**. Ces travaux montrent que l'approximation **GGA** fait des améliorations importantes sur les résultats obtenus par rapport à ceux des **LDA**.

# Chapitre II

## *La méthode de Pseudo potentiel et des ondes planes (PP-PW)*

## **Chapitre II : La méthode de Pseudo potentiel et des ondes planes (PP-PW)**

### **II-1. Introduction :**

La théorie des pseudo potentiels a été introduite par Fermi en 1934 lors de ses études d'états des couches minces, des années plus tard, Hellman proposa une approche pseudo potentiel pour le calcul des niveaux d'énergies des métaux alcalins. Et c'est en 1950 que cette théorie s'étend dans un rapport très rapide pour le calcul des énergies et les autres propriétés des semi-conducteurs.

En effet, le concept de base d'un pseudo potentiel (PP) repose sur le remplacement du potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons des cœurs) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [15] l'approche (PP) est basé au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudo-potentiel [16].

Les essais qui ont été effectués sur divers types de matériaux prouvent que cette méthode est extrêmement précise, efficace et raisonnablement rapide pour la simulation [17]. Cependant, l'augmentation de la taille des atomes d'une part et la localisation des Orbitales (caractère induit chez les orbitaux d par exemple) rend les calculs plus en plus coûteux [18].

### **II.2. Méthode de pseudo-potentiel:**

Dans le formalisme de la DFT, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentées par des observables dans le problème à une particule, mais il est énorme la tâche de manipuler un nombre infini d'électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel

statique d'un nombre infini de noyaux ou d'ions. A ce stade, une fonction d'onde doit être calculée pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système. Ce problème peut être surmonté en appliquant le théorème de Bloch à la fonction d'onde électronique. Ce qui va naturellement conduire à utiliser une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux dans l'espace réciproque.

### I-2.1. Théorème de Bloch: conséquence de la périodicité du réseau de Bravais:

En 1928, Félix Bloch [19] a discuté des conséquences de la symétrie du solide sur les calculs de fonctions d'onde. Le problème de l'équation d'un système à une seule particule sans interaction, nécessite un calcul d'une fonction d'onde de chaque électron parmi un nombre infinis dans le système, et peut être surmonté en appliquant ce théorème qui implique que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique peut être exprimé dans ensemble de base d'onde plane. Bloch a eu l'idée d'écrire la fonction d'onde électronique

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

$$\text{avec} \quad u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II-1})$$

Où  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde,  $i$  est l'indice de bande,  $\vec{R}$  est le vecteur du réseau direct La fonction  $u_i(\vec{r})$  est écrite sous forme

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (\text{II-2})$$

Où  $\vec{G}$  est le vecteur du réseau réciproque définie par  $\vec{G}\vec{R} = 2\pi m$  ( $m$  est un entier).

Par suit, la fonction d'onde peut être mise sous forme :

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}) \quad (\text{II-3})$$

Dans la pratique on ne peut pas travailler avec un ensemble de base infinie (II.3), il faut limiter cette dernière, cela est simple pour les ondes planes par la limitation de l'ensemble de vecteur  $\vec{k}$  avec la condition  $\vec{k} < \vec{k}_{max}$ . Cette dernière, correspond à une sphère de rayon  $\overrightarrow{k_{max}}$  centrée à l'origine de l'espace réciproque et signifie que tout les vecteurs à l'intérieur de cette sphère est inclus dans l'ensemble de base. Où l'énergie associée au vecteur  $\overrightarrow{k_{max}}$  est une énergie spécifique nommée l'énergie de coupure (cutoff énergie) tiennent l'expression suivante :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 k_{max}^2}{2m_e} \quad (\text{II-4})$$

### II-2.2 Une base d'onde plane et sa troncature :

Suite au théorème de *Bloch*, la fonction d'onde en chaque point  $\mathbf{k}$  peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients  $C_{i,\vec{k},\vec{G}}$  pour les ondes planes de petite énergie cinétique  $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$  sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [20]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "*cutoff énergie*"  $E_{cut}$ . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de  $E_{cut}$  détermine le degré d'exactitude du calcul. La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente.

Deuxièmement, le fait que les orbitales de *Kohn-Sham* doivent être orthogonales entre elle, induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement importants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode du Pseudo-potentiel.

### **II-2.3 L'approximation du cœur gelé :**

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : **c'est l'approximation du cœur gelé [21]**.

Avec cette approximation, le traitement des électrons de cœur est considéré comme résolu, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

#### II-2.4. A propos de l'approximation du pseudo-potentiel :

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide a celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides. Cette approximation est dite "Frozen coré approximation" ou l'approximation du cœur gelé [21].

Il est donc juger utile de remplacer le vrai potentiel ionique du cœur par un potentiel ionique effectif "pseudo-potentiel" auquel est associé une fonction d'onde adoucie (sans nœuds). Pratiquement, on cherche un opérateur qui reproduit les résultats (forme et énergie des orbitales) d'un calcul précis dans lequel tous les électrons sont traités explicitement.

L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence, permettant un gain important dans les ressources informatiques du calcul [20].

Il existe trois types de pseudo potentiel qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduit par Humman et al [22-23].
- Les pseudo-potentiels "Dual-space Gaussien" introduit par Goedecker et al [24].
- Les pseudo-potentiels Ultra -doux introduit par Vanderbilt [25].

L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit c.à.d. seuls les électrons de valence sont pris en compte [20-21-26]. Beaucoup plus, Avec cette approximation, le problème de traiter les électrons de cœur est Considéré comme résolue, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur.

Ainsi tous les systèmes peuvent être traités sur un pied d'égalité, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

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

### II-2.5. Approche du pseudo-potentiel :

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

Dans cette approche les fonctions d'onde  $\psi(\vec{r})$  représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde  $\psi^{ps}(\vec{r})$ . l'égalité  $\psi^{ps}(\vec{r}) = \psi(\vec{r})$  est imposé à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de  $\psi^{ps}(\vec{r})$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [20].

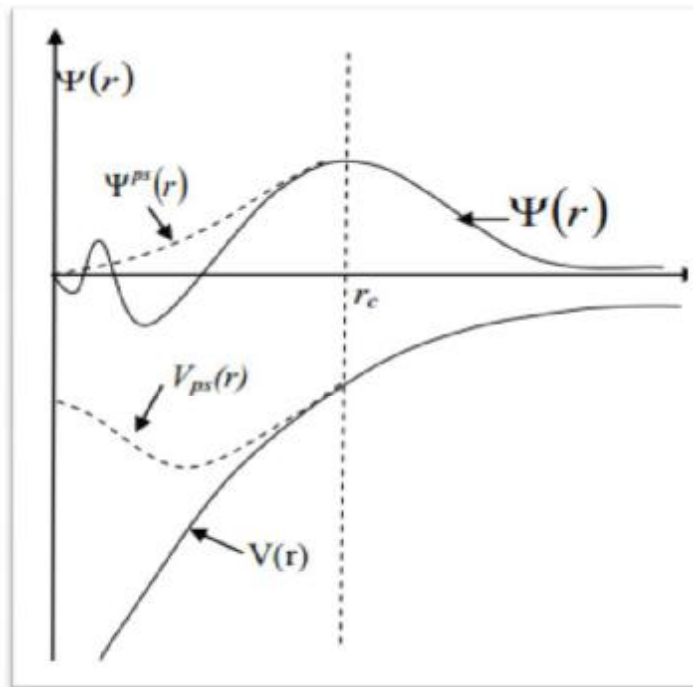
Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait

considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo-potential est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [26].

L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo-potential [20].

Le rayon  $r_c$  est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potential seront lisses [26]. La «pseudisation» des fonctions d'onde et du potential est illustrée sur la figure (I-1).

**Figure (II-1)** : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potential réf. [20]



**II-2.6. Pseudo-potential à norme conservée :**

Pendant très longtemps, la construction de Philips Kleinman [27] basée sur le concept d'ondes planes orthogonales (OPW) a servi de fondement théorique pour l'application de la technique des pseudo-potentiels à l'étude des structures électroniques.

L'efficacité de pseudo-potential a évolué considérablement depuis cette construction.

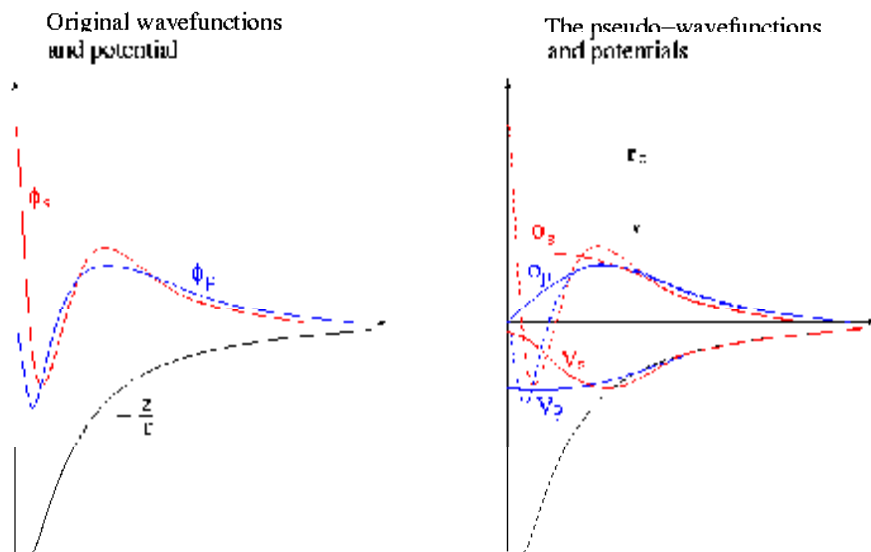
Cette évolution a été motivée par les buts suivants:

- Le pseudo-potential doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudo-fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.
- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudo-potential généré Pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres Configurations , ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potentiel Cristallin est nécessairement différent de celui d'un atome, vont être acceptables.
- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

En 1979 Hamann , Schlüter et Chiang (H-S-C) [22] ont proposé une méthode d'extraction des pseudo potentiels à partir des principes de base de calcul pour les atomes. La méthode de H-S-C qui conduit à une révolution dans ce champ, exige à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du pseudo potentiel soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous les électrons, non seulement pour les valeurs propres de valence, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence au delà de la région de cœur.

D'autre part, la charge contenue dans la région de cœur doit converger identiquement vers la charge réelle dans cette région ; pour cette raison ce type de pseudo potentiel est dit à norme conservée. Cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudo potentiel de haute qualité.

Le concept de conservation de la norme permet le pseudo fonction d'onde et le pseudo potentiel d'être construit de telle sorte qu'il soit égal au potentiel à l'extérieur du rayon  $r_c$  autour de l'atome. A l'intérieur de  $r_c$  la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées d'être les mêmes.



**Figure I.2 : Schémas** représentant : (à gauche) un potentiel (AE), les fonctions d'onde de l'état s et p correspondantes ; (à droite) les pseudo-potentiels correspondant à chaque état ainsi que les pseudo-fonctions d'onde respectives. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo-fonctions d'onde se rejoignent est désigné par  $r_c$ .

## ❖ Echantillonnage de la zone de Brillouin :

Tenant compte du théorème de Bloch, l'équation de Kohn-Sham se réécrit sous cette forme :

$$H_{eff}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i(\vec{k}) \cdot \psi_i(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II-5})$$

Où,  $\psi_i(\vec{r})$  représente la fonction d'onde pour l'électron indexé par  $i$  et  $\varepsilon_i(\vec{k})$  les valeurs propres d'énergie correspondantes. Le vecteur  $\vec{k}$  est un vecteur du réseau réciproque, il est confiné dans la première zone de Brillouin, permettant de reproduire totalement le système par symétrie. Par suite, le problème du cristal infini est réduit à l'étude d'une maille élémentaire. Cependant, l'équation de Kohn-Sham (I-8) mérite d'être résolue pour chaque vecteur d'onde  $\vec{k}$  dans la première zone de Brillouin. La description du système se fera en terme de bande d'énergie  $\varepsilon_i(\vec{k})$ . Chaque bande d'énergie décrite par son vecteur  $\vec{k}$  est correspondante à un état atomique bien déterminé, par conséquent, la densité de charge est exprimée par l'expression suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{\text{Bz}} d\vec{k} \sum_i f_{ik} |\rho_i(k)|^2 \quad (\text{II-6})$$

Il est à indiquer que plus le nombre de points  $\vec{k}$  choisis est grand c.à.d. l'équation de Kohn-Sham est échantillonné par un grand nombre de point  $\vec{k}$ , plus les bandes d'énergie calculées de façon auto cohérente deviennent plus précises.

Vu le grand nombre d'électrons bonde la surface de Fermi dans un métal, un grand nombre de point  $\vec{k}$  est nécessaire pour d'en décrire précisément. Au contraire, pour les isolants et les semi-conducteurs notre cas, avec un petit nombre de point  $\vec{k}$  se qu'on l'appelle "échantillonnage pauvre" on obtient de bonne valeurs de l'énergie total [20].

Diverse méthodes d'échantillonnage ont été mise en évidence pour calculer le potentiel

électronique dans la première zone de Brillouin tel que la méthode de Shadi et Cohn [28], Evarestove et Smirnov [29], Joannopoulos et Cohn [30] et celle de Monkhorst et Pack [31] qu'on a abordée dans nos calculs.

❖ *Grandeurs liées à la convergence :*

La méthode de calcul de l'Abinit est auto consistante, c'est à dire que la résolution des équations s'effectue de manière itératives jusqu'à ce que les résultats atteignent un résultat qui n'évoluera plus, qui sera considéré comme le résultat final. Les valeurs choisies de certaine grandeur influente fortement sur la convergence du calcul, on peut citer [32] l'énergie de cutoff qui est l'énergie maximale des ondes planes à prendre en compte pour modéliser la fonction d'onde ; un nombre trop petit d'ondes planes peut se révéler insuffisant à modéliser celle-ci, et un nombre trop grand augmentera considérablement les temps de calcul.

La division en point  $k$  de l'espace réciproque, les calculs seront effectués en chacun de ces points  $k$ , et un échantillonnage insuffisant de la zone de Brillouin mènera à des résultats mal convergés, à l'inverse un trop grand nombre de points  $k$  conduirait à des temps de calculs démesurés.

Dans le cadre de la LDA, le type de paramétrisation utilisée pour modéliser la fonctionnelle d'échange – corrélation [LDA ou GGA] jouera également un rôle. dans le cadre des méthodes pseudo potentiel, le choix du pseudo potentiel joue également un grand rôle.

La vérification de la convergence des calculs est une étape cruciale en modélisation numérique. Selon la complexité et la taille du système, la convergence peut être plus ou moins longue à atteindre.

# Chapitre III

**Propriété structurales des composés AlN**

AlP et AlAs

### Chapitre III: Propriété structurales des composés AlN, AlP et AlAs

Dans ce chapitre nous allons utiliser la méthode du premier principe : pseudo-potentiel et ondes planes, pour explorer les propriétés de ces semi-conducteurs. La disponibilité de données expérimentales pour ces derniers permettant alors de juger de la précision de nos calculs.

#### III.1- Détails de calcul :

Les composés AlX (X=N, P, As) cristallisent dans la structure zinc-blende [33] qui est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées. Ces deux réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale le long de la direction [111].

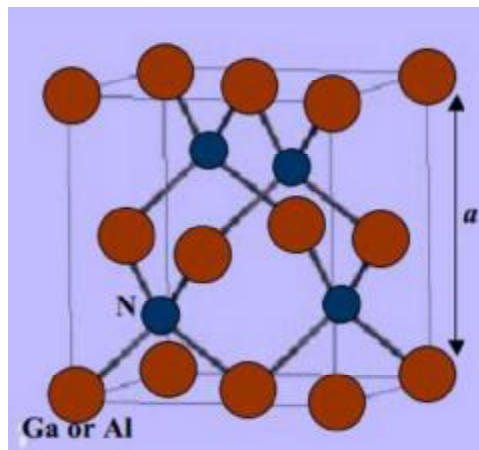


Figure (III-1) : la structure zinc-blende

Dans cette structure, la maille conventionnelle est cubique et contient huit atomes occupant les positions suivantes :  $(0\ 0\ 0)$  ;  $(0\ 1/2\ 1/2)$  ;  $(1/2\ 0\ 1/2)$  ;  $(1/2\ 1/2\ 0)$  ;  $(1/4\ 1/4\ 1/4)$  ;  $(1/4\ 3/4\ 3/4)$  ;  $(3/4\ 1/4\ 3/4)$  ;  $(3/4\ 3/4\ 1/4)$ , l'unité de longueur étant le paramètre de maille  $a$ .

Dans la première partie de ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul abinit [34]. Nous avons utilisé la méthode du pseudo potentiel ondes planes qui est fondée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans le Cadre de la densité local (LDA) et du gradient généralisée (GGA).

Les électrons de valence des atomes Al , N , P et As sont respectivement  $3s^23p^1$  ( 3 électrons de valence) ,  $2s^22p^3$  ( 5 électrons de valence) ,  $3s^23p^3$  (5 électrons de valence ) et  $4s^24p^3$  (5 électrons de valence) .

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul et de l'énergie de coupure  $E_{cut}$ .

### III.2-Les Propriétés Structurales :

La première étape importante dans un calcul abinitio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques, ...).

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique.

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisée (GGA) [35].

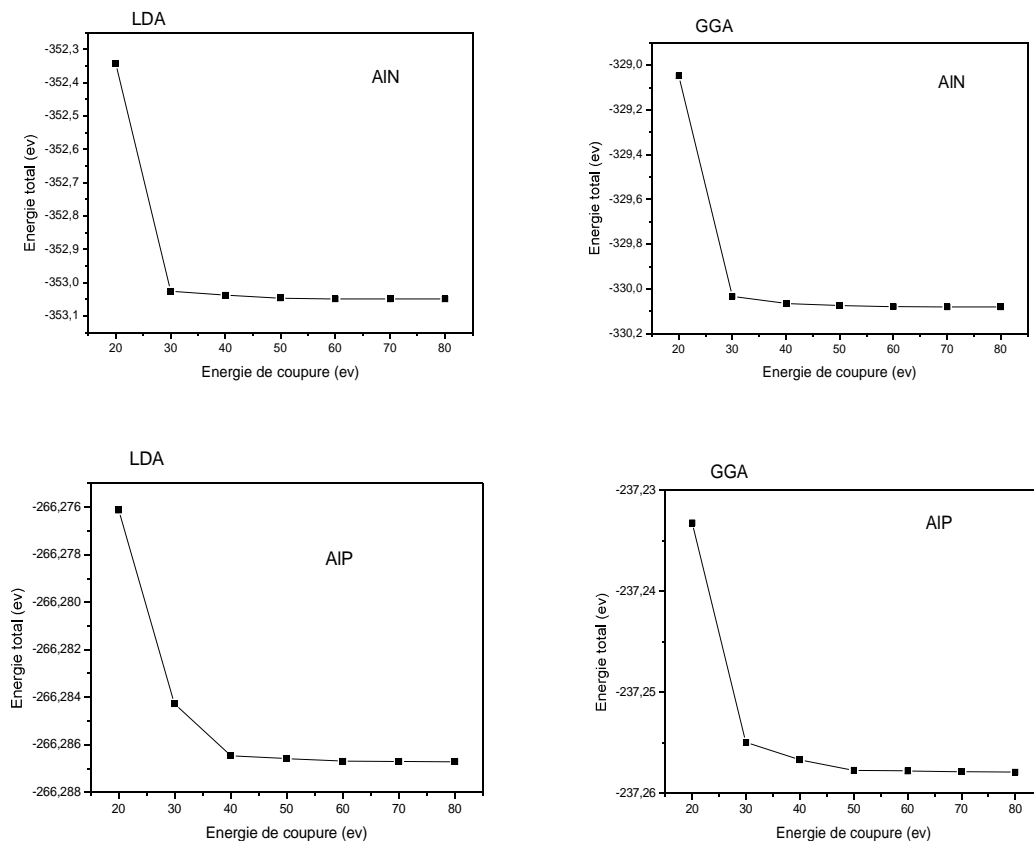
#### - Test de convergence

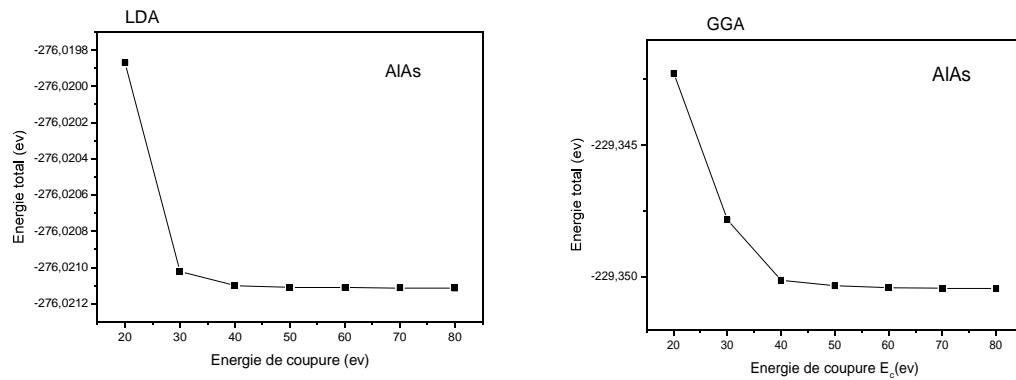
Avant d'exposer nos résultats sur la structure zinc blende de Al (N, P, As), ses propriétés structurales, élastiques nous allons, tout d'abord, faire des études sur les paramètres qui

conditionnent de manière cruciale toutes les simulations abinitio dans un formalisme DFT + potentiel total. En général, il y a deux ajustements à effectuer :

- ✓ La taille de la base d'ondes planes par le choix du cutoff  $E_c$  (énergie de coupure) qui permet une approximation correcte des fonctions propres ,
- ✓ La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par le nombre de points k).

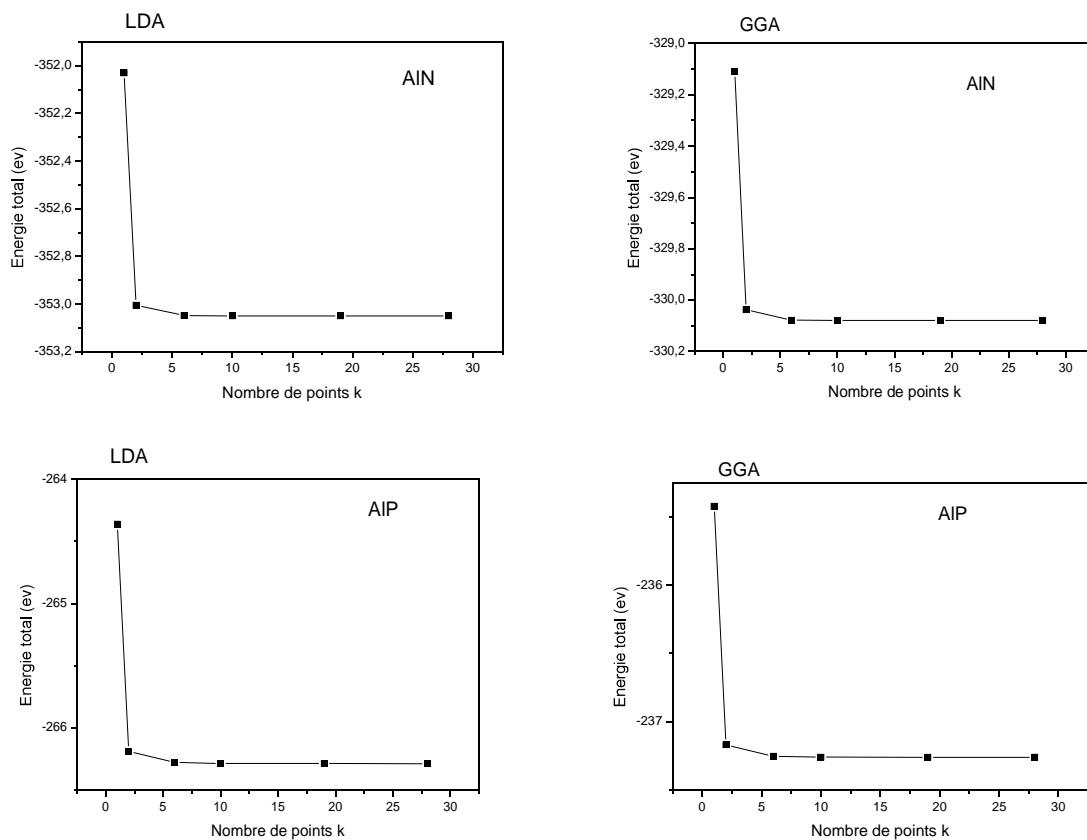
A titre d'exemple nous montrons sur **la figure (III-2)** la variation de l'énergie totale de Al (N, P, As) en fonction de l'énergie de coupure  $E_c$ . Il apparaît clairement que l'on aboutit à une convergence sur l'énergie totale du système à environ 80 Hartre (1 Ry =2 Hartre). Au-delà de cette valeur, l'énergie totale devient quasi constante.

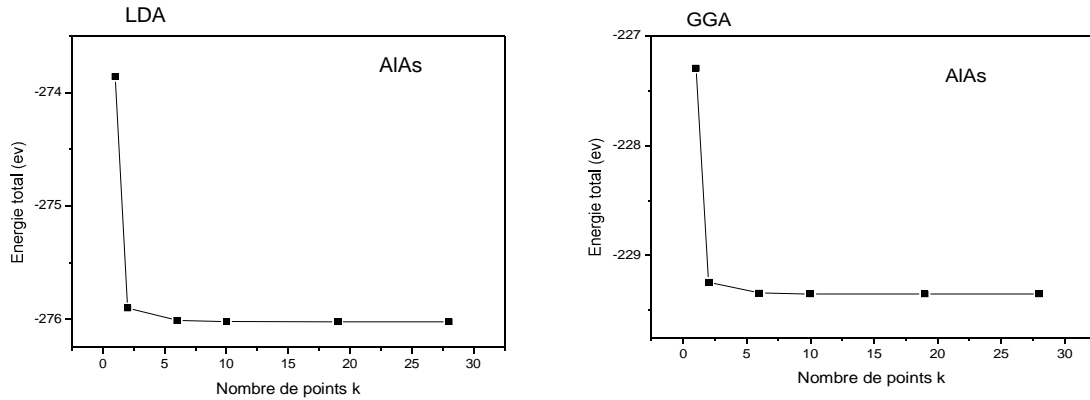




**Figure III-2** : Test de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupeure (ecutte énergie) du binaire AlN, AlP et AlAs dans les deux approximations : GGA et LDA.

Pour déterminer le nombre des points spéciaux, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction des points K. La figure (III-3) représente l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux (k points).





**Figure III-3** : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux  $E = f$  (k points), du binaire AlN, AlP et AlAs dans les deux approximations : GGA et LDA. Pour un calcul précis, pour AlN, AlP et AlAs, nous avons utilisé une grille de  $4 \times 4 \times 4$  points que sera suffisante pour le reste de nos calculs.

Nous avons effectué à l'aide du code abinitio un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau  $a$  prises au voisinage de la valeur expérimentale.

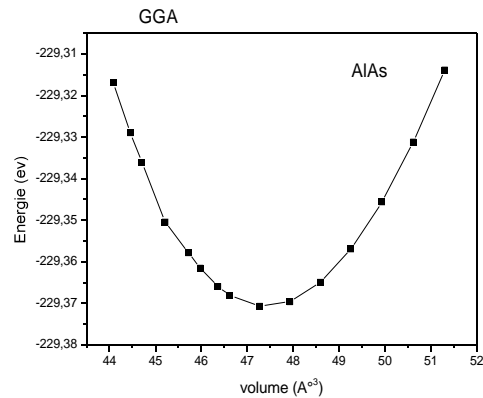
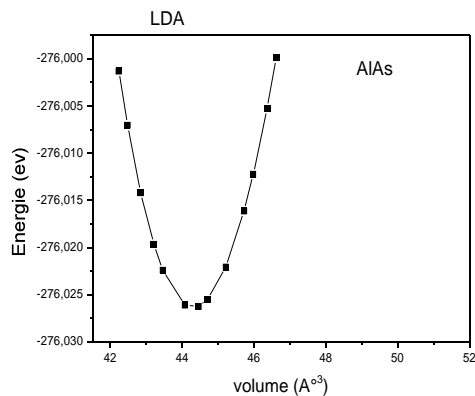
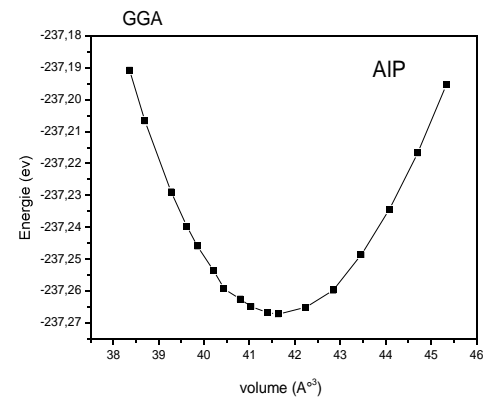
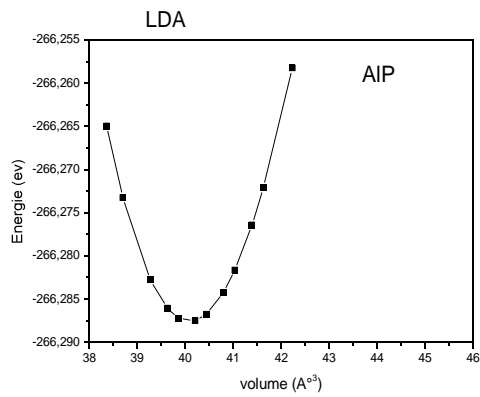
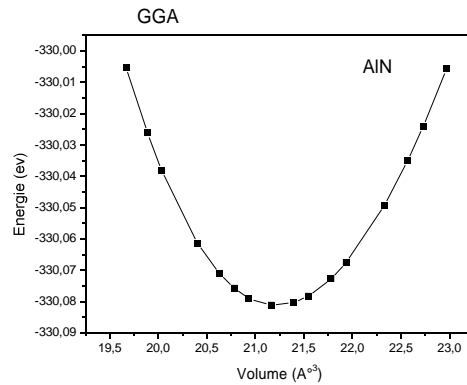
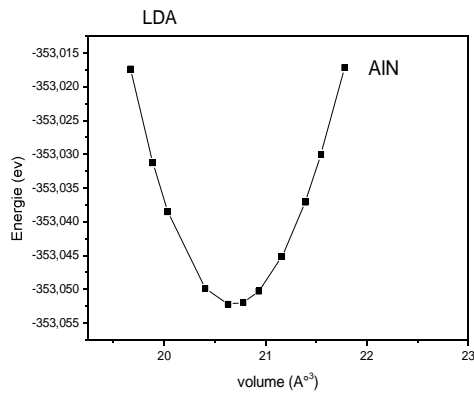
Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [36] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad \text{(III-1)}$$

Où  $B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et  $V_0$  étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante du réseau  $a$  correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(a)$  et le module de compression  $B$  est déterminé par :

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

Dans les figures ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les binaires AlN, AlP et AlAs dans sa structure zinc-blende.



**Figure. (III-4).** La variation de l'énergie totale en fonction du volume du binaire AlN, AlP et AlAs dans les deux approximations : GGA et LDA.

Dans le tableau (I-1), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, le module de compression et l'énergie totale minimale calculées en utilisant la LDA et la GGA. Nous avons aussi inclus dans la table les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison. nous remarquons, nos résultats du paramètre de maille  $a_0$  sont en excellent accord avec l'expérience. Dans la comparaison avec les données expérimentales. Nous avons trouvés que pour tous les composés, le paramètre de maille ( $a_0$ ) est légèrement sous-estimé dans l'approximation GGA (de 0.086% pour AlN, 0.0065% pour AlP, de 0.014 pour AlAs), tandis qu'il est légèrement surestimé dans l'approximation LDA (de 0.084% pour AlN à 0.0062% pour AlP à 0.007 pour AlAs). Cela dû au fait que la GGA donne une valeur d'énergie légèrement supérieure à celui calculé en utilisant la LDA. Le module de compression  $B_0$  calculé en utilisant la GGA est légèrement inférieur ( de 0.354% pour AlN, 0.747% pour AlP, de 0.1197 pour AlAs), à celui calculé en utilisant la LDA (de 0.2918% pour AlN, 0.042% pour AlP, 0.033% pour AlAs), notre valeurs calculées de  $B'_0$  pour les composés AlN et AlAs sont légèrement sous-estimées par rapport à celles de l'expérience de 0.1144% et 0.1423%, respectivement, en utilisant la LDA, et elles sont légèrement surestimées de 0.089% et 0.1055%, respectivement, par rapport à celles de l'expérience, en utilisant la GGA. L'approximation LDA, à l'inverse de la GGA, surestime les paramètres de maille et le module de compression mais sous-estime la dérivée  $B'_0$ .

Et nous pouvons conclure que, dans notre cas la LDA est plus efficace que la GGA.

**Tableau (I-1)** : Paramètre du réseau  $a$  ( $\text{\AA}$ ), module de compression  $B_0$  (GPa), sa dérivée  $B'_0$  et l'énergie totale minimale  $E_{\min}$  (eV).

Composés	Nos calculs		Expérim entales	Autres calculs
	LDA	GGA		
AlN				
$E_{\min}$ (eV)	-353.05227	-330.08124		
$a_0$ ( $\text{\AA}$ )	4.35701954	4.394617	4.045 <sup>a</sup>	LDA: 4.014 <sup>b</sup> , 4.349 <sup>c</sup> , 4.001 <sup>d</sup> GGA: 4.074 <sup>b</sup> , 4.068 <sup>e</sup> , 4.069 <sup>f</sup>
$B_0$ (GPa)	208.894392	190.495422	295 <sup>g</sup>	LDA: 276.6 <sup>b</sup> , 211.78 <sup>c</sup> , 282.6 <sup>d</sup> GGA: 252 <sup>b</sup> , 246 <sup>e</sup> , 251 <sup>h</sup>
$B'_0$	3.90041	3.81331	3.5 <sup>g</sup>	LDA: 3.998 <sup>b</sup> , 3.90 <sup>c</sup> , 4.06 <sup>d</sup> GGA: 3.901 <sup>b</sup> , 3.98 <sup>e</sup> , 4.06 <sup>h</sup>
AlP				
$E_{\min}$ (eV)	-266.2879	-237.26733		
$a_0$ ( $\text{\AA}$ )	5.43291284	5.50300	5.4672 <sup>i</sup>	LDA: 5.4499 <sup>j</sup> GGA: 5.07 <sup>k</sup>
$B_0$ (GPa)	89.675154	79.568136	86.00 <sup>l</sup>	LDA: 89.32 <sup>j</sup> GGA: 101.5 <sup>k</sup>
$B'_0$	4.1411	4.84871		LDA: 4.11 <sup>j</sup> GGA : 4.22 <sup>k</sup>
AlAs				
$E_{\min}$ (eV)	-276.02638	-229.37081		

$a_0$ (Å)	5.61688272	5.74428	5.660 <sup>m</sup>	LDA:5.210 <sup>n</sup> 5.24 <sup>o</sup> GGA:5.31 <sup>p</sup>
$B_0$ (GPa)	76.509918	65.135718	74±4 <sup>m</sup>	LDA:91.632 <sup>n</sup> 96.60 <sup>o</sup> GGA:79.8 <sup>p</sup>
$B'_0$	4.28826	4.47201	5.0±1 <sup>m</sup>	LDA:4.197 <sup>n</sup> GGA:4.68 <sup>p</sup>

<sup>a</sup> Ref. [37], <sup>b</sup> Ref. [10], <sup>c</sup> Ref. [38], <sup>d</sup> Ref. [39], <sup>e</sup> Ref. [40], <sup>f</sup> Ref. [41], <sup>g</sup> Ref. [42], <sup>h</sup> Réf. [43],

<sup>i</sup> Réf. [44], <sup>j</sup> Réf. [45], <sup>k</sup> Réf.[46], <sup>l</sup> Réf. [47], <sup>m</sup> Réf[48]., <sup>n</sup> Réf. [49], <sup>o</sup> Réf. [50], <sup>p</sup> Réf. [51]





# Chapitre IV

## Propriétés élastiques des composés

### AlN, AlP et AlAs

## Chapitre IV: Propriétés élastiques des composés AlN, AlP et AlAs.

### IV.1 Introduction

Un milieu est dit élastique s'il ne subit que des déformations réversibles, en supprimant les forces responsables de ces déformations, le milieu retrouve sa forme initiale.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les éléments les moins classiques de la théorie élastique utilisée plus loin, en particulier il s'agira de déterminer les constantes élastiques et de présenter l'évolution de ces constantes sous l'effet d'une déformation telle qu'une pression. L'importance de ces constantes provient qu'elles décrivent complètement les propriétés élastiques du cristal.

Après avoir précisé les grandeurs caractéristiques de l'élasticité: les tenseurs de déformation et de contraintes et la loi de Hooke, on présente les méthodes utilisées dans cette thèse pour déterminer les constantes élastiques.

### IV.2 Le tenseur de déformation :

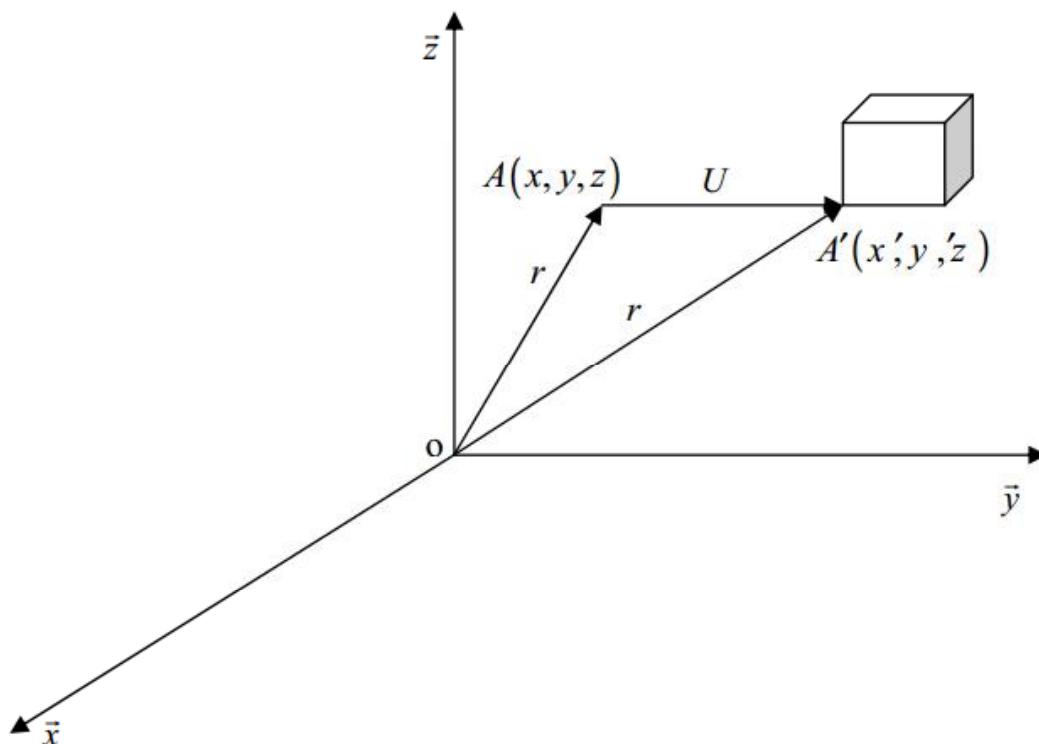
Pour étudier la déformation d'un élément de volume infinitésimal du solide sous l'effet d'une contrainte, choisissons comme axes de coordonnées les trois axes orthogonaux  $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$  à l'origine O [52]. Déterminons la position du point  $A(x, y, z)$  avant la déformation par le vecteur  $\vec{r} = x\vec{x} + y\vec{y} + z\vec{z}$  et après la déformation, le point  $A(x, y, z)$  se déplacera en position  $\hat{A}(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$  déterminé par le vecteur  $\hat{r} = \hat{x}\vec{x} + \hat{y}\vec{y} + \hat{z}\vec{z}$ .

Appelons  $\vec{AA} = \hat{r} - \vec{r} = \vec{U}(u, v, w)$  vecteur de déplacement de composantes cartésiennes  $(u, v, w)$  qui s'écrit de la forme

$$\vec{U} = (\hat{x} - x)\vec{x} + (\hat{y} - y)\vec{y} + (\hat{z} - z)\vec{z} \quad (IV.1)$$

Déterminons la déformation des segments  $\Delta x, \Delta y, \Delta z$  dans la direction  $\vec{x}$ , elle vaut  $\frac{\Delta u}{\Delta x}$  ou  $\frac{\partial u}{\partial x}$

à la limite  $\Delta x \rightarrow 0$ , de même dans la direction  $\vec{y}$  on a  $\frac{\Delta v}{\Delta y}$  et  $\frac{\partial v}{\partial y}$  à la limite  $\Delta y \rightarrow 0$  dans la direction  $\vec{z}$ , on a  $\frac{\Delta w}{\Delta z}$  et  $\frac{\partial w}{\partial z}$  à la limite  $\Delta z \rightarrow 0$ , les composantes  $u, v, w$  étant des fonctions linéaires des coordonnées, on a :



**Figure IV.1:** Axes de coordonnées pour la description d'un état déformé élastique.

$$\Delta u = \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial u}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial u}{\partial z} \Delta z = e_{11} \Delta x + e_{12} \Delta y + e_{13} \Delta z \quad (\text{IV.2})$$

$$\Delta v = \frac{\partial v}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial v}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial v}{\partial z} \Delta z = e_{21} \Delta x + e_{22} \Delta y + e_{23} \Delta z \quad (\text{IV.3})$$

$$\Delta w = \frac{\partial w}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial w}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial w}{\partial z} \Delta z = e_{31} \Delta x + e_{32} \Delta y + e_{33} \Delta z \quad (\text{IV.4})$$

Les neuf composantes de la déformation  $e_{ij}$  forment un tenseur de déformation d'ordre deux, ces composantes sont définies en fonction des dérivées partielles considérons un cas particulier

$\Delta y = \Delta z = 0$ , donc

$$\Delta u = \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x = e_{11} \Delta x, e_{11} = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (\text{IV.5})$$

$$\Delta v = \frac{\partial v}{\partial x} \Delta x = e_{21} \Delta x, e_{21} = \frac{\partial v}{\partial x} \quad (\text{IV.6})$$

$$\Delta w = \frac{\partial w}{\partial x} \Delta x = e_{31} \Delta x, e_{31} = \frac{\partial w}{\partial x} \quad (\text{IV.7})$$

De la même façon on trouve:

$$e_{22} = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\Delta v}{\Delta y}, e_{33} = \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{\Delta w}{\Delta z} \quad (\text{IV.8})$$

Les autres composantes sont définis tel que :

$$\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{1}{2} (e_{12} + e_{21}) \quad (\text{IV.9})$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = \frac{1}{2} (e_{23} + e_{32}) \quad (\text{IV.10})$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = \frac{1}{2} (e_{13} + e_{31}) \quad (\text{IV.11})$$

Le tenseur de déformation est un tenseur symétrique d'ordre deux, il comporte neuf composantes, dont six sont indépendantes, puisque les composantes symétriques par rapport à la diagonal principale sont égales entre elles ( $e_{ij} = e_{ji}$ ).

$$T_d = \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2} (e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2} (e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2} (e_{21} + e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2} (e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2} (e_{31} + e_{13}) & \frac{1}{2} (e_{32} + e_{23}) & e_{33} \end{pmatrix}$$

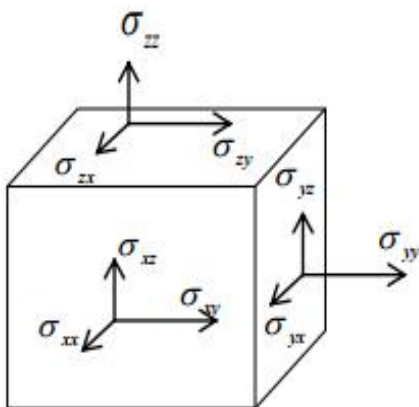
$$= \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (IV.12)$$

Les composantes  $\varepsilon_{ii}$  décrivent les allongements ou les compressions, les autres composantes  $\varepsilon_{ij}$  représentent la déformation de cisaillement.

### IV.3 Les contraintes :

La contrainte est la force exercée sur une unité de surface, si on prend comme élément de volume un parallélépipède. Les composantes de contraintes  $\sigma_{ij}$  sont représentées sur la figure (IV.2). Dans cette notation l'indice ( $i$ ) correspond à la direction de la force et ( $j$ ) 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 normal est les neuf composantes  $\sigma_{ij}$  constituent un tenseur de contraintes d'ordre deux.

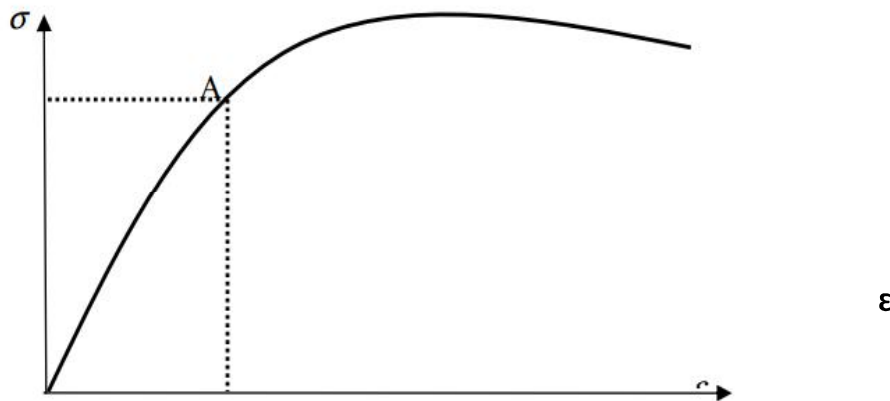
$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (IV.13)$$



**Figure (IV.2) :** les composantes du tenseur de contraintes.

#### IV.4 La loi de comportement :

Les propriétés mécaniques des matériaux sont mieux décrites par les courbes de déformations, ces courbes traduisent la relation entre les contraintes  $\sigma$  apparues sous l'action d'une force extérieure appliquée et les déformations  $\epsilon$ .



**Figure IV.3 :** *diagramme de déformation (illustration schématique tirée de la référence [52])*

La figure (IV.3) représente une courbe de déformation, cette courbe met en évidence deux comportements essentiels du matériau. Sous l'effet de faibles forces, on observe une relation linéaire entre la déformation et la contrainte (tronçon OA), aussi en supprimant ces forces, le matériau retrouve sa forme initiale, on dit que la déformation est réversible ( $\epsilon \ll 1$  %) et le matériau est élastique, la contrainte qui correspond à ce point s'appelle la limite d'élasticité, au delà de ce point le matériau passe dans le domaine plastique.

##### IV.4.1 La loi de Hook :

R. Hook a été le premier à étudier expérimentalement les lois principales du comportement des matériaux dans le domaine élastique, il a établi qu'en traction d'un corps

isotrope (pour un corps isotrope toute les directions sont identiques) lorsque les déformations et les contraintes sont assez faibles, la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée, cela implique que le tenseur des déformations peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire (loi de Hooke) qui s'écrit de la forme [52]: $\epsilon_{ij}$

$$\sum_{k,l} S_{ijkl} \sigma_{kl} \tag{IV.14}$$

Où  $i, j, k, l = 1 \text{ à } 3$

Les symétries des tenseurs de contrainte et de déformation font qu'on se ramène généralement à une matrice  $6 \times 6$  (notation de Voigt [53]),  $S_{ijkl}$  devient  $S_{ij}$  par la transformation des indices :

Tenseur	11	22	33	23	32	13	31	12	21
matrice	1	2	3	4	4	5	5	6	6

Les indices  $i j k l$  sont contractés en  $(i j)$ ,  $(k l)$  par la transformation  
 $1 \rightarrow (xx), 2 \rightarrow (yy), 3 \rightarrow (zz), 4 \rightarrow (yz), 5 \rightarrow (zx), 6 \rightarrow (xy)$

Le tenseur des contraintes devient alors :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \tag{IV.15}$$

De même pour le tenseur des déformations il s'écrit comme suit

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \frac{1}{2} \epsilon_6 & \frac{1}{2} \epsilon_5 \\ \frac{1}{2} \epsilon_6 & \epsilon_2 & \frac{1}{2} \epsilon_4 \\ \frac{1}{2} \epsilon_5 & \frac{1}{2} \epsilon_4 & \epsilon_3 \end{pmatrix} \tag{IV.16}$$

En notation contractée de Voigt, la relation entre déformation et contrainte s'écrit :

$$\varepsilon_j = \sum_j s_{ij} \sigma_j \quad \text{où } i, j = 1 \text{ à } 6 \quad (\text{IV.17})$$

Les constantes  $s_{ij}$  [ $i, j = 1 \text{ à } 6$ ] sont appelées constantes d'élasticité, et inversement, chaque composante des contraintes est liée linéairement à toutes les composantes du tenseur de déformation par la relation :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{Où } i, j, k, l = 1 \text{ à } 3 \quad (\text{IV.18})$$

En notation contractée de Voigt la relation entre la contrainte et déformation s'écrit

$$\sigma_j = \sum_j C_{ij} \varepsilon_j \quad \text{où } i, j = 1 \text{ à } 6 \quad (\text{IV.19})$$

Les  $C_{ij}$  [ $i, j = 1 \text{ à } 6$ ] sont les modules élastiques (souvent appelés constantes élastiques)

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.20})$$

Le nombre totale de constante élastiques est 36, ce nombre se réduit selon la symétrie du cristal, si le cristal possède une symétrie triclinique, par exemple, le nombre total de constante élastiques est égal à 21, pour un cristal cubique le nombre de constantes élastique est égal à 3,  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  les autres composantes sont nulles, la matrice des constantes élastiques s'écrit dans ce cas :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.21})$$

#### IV.4.2 Densité d'énergie élastique :

La densité d'énergie élastique  $U$  est une fonction quadratique des déformations dans les cas où la loi de Hooke s'applique, nous pouvons donc écrire [54] :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} \quad (\text{IV.22})$$

Et en notation de Voigt

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{C}_{ij} e_i e_j \quad (\text{IV.23})$$

Où le  $\hat{C}_{ij}$  sont des combinaisons linéaires des  $C_{ij}$ .

On obtient les composantes de la contrainte en dérivant  $U$  par rapport à la composante de déformation correspondante, ce résultat découle de la définition de l'énergie potentielle. Soit la contrainte  $\sigma_x$  appliquée à une face du cube unité, la face opposée étant maintenue fixe, on a :

$$\sigma_x = \frac{\delta U}{\delta e_{xx}} = \frac{\delta U}{\delta e_1} = \hat{C}_{11} e_1 + \frac{1}{2} \sum_{\beta=2}^6 C_{\beta 1} e_\beta = 2(\hat{C}_{1\beta} + \hat{C}_{\beta 1}) e_\beta \quad (\text{IV.24})$$

Dans le cas des cristaux cubiques, la densité d'énergie élastique s'écrit :

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{zy}^2) + \frac{1}{2} C_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{xx} e_{yy} + e_{zz} e_{xx}) \quad (\text{IV.25})$$

**IV.4.3 Module de Compressions et Compressibilité :**

Soit une dilatation uniforme  $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \frac{1}{3}\delta$  , pour cette déformation, la densité d'énergie donnée par l'expression (4.23) d'un cristal cubique est  $U = \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2$  On définit le module de compression B par  $U = \frac{1}{2}B\delta^2$  , soit pour un cristal cubique

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (IV.26)$$

La compressibilité  $K$  est définie par  $K = 1/B$  , plus  $K$  augmente plus le matériau est peu compressible.

On définit le module de cisaillement  $C_s$  pour un cristal cubique par :

$$C_s = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (IV.27)$$

**IV.4.4 Paramètres de contrainte interne  $\xi$  :**

Le paramètre bien connu  $\xi$  de Kleinman pour le zinc-blende décrit les positions relatives des sublattices de cation et d'anion sous le volume en conservant des déformations de tension dans ce que les positions ne sont pas fixées par symétrie.

Le paramètre de déformation est calculé à partir de la relation suivante :

$$\xi = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (IV.28)$$

**IV.4.5 Le module de Yong (E) :**

Le module de Young mesure la résistance du solide au changement de sa longueur. il est donné par la relation suivante :

$$E = \frac{9BC_S}{C_S + 3B} \quad (IV.29)$$

#### IV-5 Calcul des constantes élastiques :

Les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations. Elles permettent donc d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques. Les résultats obtenus ne sont valables que lorsque la longueur d'onde des ébranlements est grande devant la distance qui sépare les atomes. Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Le calcul des constantes élastiques à partir de l'énergie totale repose sur le modèle de Mehl, qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression. Le calcul de la différence des modules d'élasticité,  $C_{11} - C_{12}$ ,

$$\begin{aligned} e_1 &= [(1+x)/(1-x)]^{1/2} - 1 \\ e_2 &= [(1-x)/(1+x)]^{1/2} - 1 \\ e_{3,4,5,6} &= 0 \end{aligned} \quad (IV.30)$$

Où  $x$  est la déformation

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(x) = E_0 + V (C_{11} - C_{12})x^2 + O[x^4] \quad (IV.31)$$

où,  $V$  est le volume de la cellule unitaire et  $E_0$  l'énergie du réseau sans contrainte.

Par ailleurs, le module de compressibilité est lié aux constantes  $C_{ij}$  [57] suivant l'équation:

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (IV.32)$$

Le calcul du module d'élasticité  $C_{44}$  utilise, quant à lui, le tenseur

$$e_6 = x$$

$$e_{1,2} = [1 + \frac{1}{4} x^2]^{1/2} - 1 \quad (IV.33)$$

$$e_{3,4,5} = 0$$

L'énergie totale devient :

$$E(x) = E_0 + \frac{1}{2} V C_{44} x^2 + O[x^4] \quad (IV.34)$$

➤ **Résultats et discussions :**

En combinant les équations (IV -31) et (IV -32), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , alors que la troisième constante élastique  $C_{44}$  est déduite directement de l'équation (IV -34)

Le Tableau (IV -1) montre les modules d'élasticité calculées pour AlN par la méthode de Mehl [56,57] comparée avec les données expérimentales.

Composés	LDA	GGA	EXP	Autres calculs
<b>AlN</b>				
$C_{11}$	273.2746768	255.3199575		313.2 <sup>a</sup> , 304 <sup>b</sup> , 313 <sup>c</sup> , 294 <sup>d</sup> , 302 <sup>e</sup> , 288 <sup>e</sup>
$C_{12}$	176.7042496	158.0831543		156.5 <sup>a</sup> , 152 <sup>b</sup> , 160 <sup>c</sup> , 168 <sup>d</sup> , 161 <sup>e</sup> , 153 <sup>e</sup>
$C_{44}$	236.5481	215.4031		202 <sup>a</sup> , 199 <sup>b</sup> , 192 <sup>c</sup> , 198 <sup>d</sup> , 193 <sup>f</sup> , 187 <sup>g</sup>
$C_S$ (GPa)	13,037638	17,251921		78,39 <sup>a</sup> , 76 <sup>b</sup> , 76,5 <sup>c</sup> , 63 <sup>d</sup>
$\xi$	0,8026819	0,7141501		0,62 <sup>a</sup> , 0,6 <sup>b</sup> , 0,56 <sup>c</sup> , 0,67 <sup>d</sup>
<b>E (GPa)</b>	37,01065	47,55709		209,34 <sup>a</sup>

<b>AIP</b>	$C_{11}$	120.0279942	110.050268		134.5 <sup>h</sup> , 132.2 <sup>i</sup> , 133 <sup>j</sup> , 132.5 <sup>k</sup> , 134 <sup>l</sup> , 139 <sup>m</sup>
	$C_{12}$	74.4987339	64.32707002		68.3 <sup>h</sup> , 67.5 <sup>i</sup> , 63 <sup>j</sup> , 66.7 <sup>k</sup> , 68 <sup>l</sup> , 61.2 <sup>m</sup>
	$C_{44}$	91.05884	83.82492		84.2 <sup>h</sup> , 76.5 <sup>i</sup> , 61.5 <sup>j</sup> , 62.7 <sup>k</sup> , 70 <sup>l</sup> , 67.7 <sup>m</sup>
	$C_S(\text{GPa})$	22,76463	20,95623		
	$\xi$	0,72384	0,71545		
	$E (\text{GPa})$	62,9658	57,7948		
<b>AlAs</b>	$C_{11}$	93.89343529	90.85473462	119.9 <sup>o</sup> ± 0.12	113.1 <sup>l</sup> , 135 <sup>l</sup> , 116 <sup>n</sup>
	$C_{12}$	67.81815936	52.27620969	57.5 <sup>o</sup> ± 0.13	55.5 <sup>l</sup> , 50.8 <sup>l</sup> , 55 <sup>n</sup>
	$C_{44}$	79.579	69.00768	56.6 <sup>o</sup> ± 0.07	54.7 <sup>l</sup> , 34.2 <sup>l</sup> , 57 <sup>n</sup>
	$C_S(\text{GPa})$	13,037638	17,251921		
	$\xi$	0,8026819	0,7141501		
	$E (\text{GPa})$	37,01065	47,55709		

<sup>a</sup> Réf. [12], <sup>b</sup> Réf. [58], <sup>c</sup> Réf. [59], <sup>d</sup> Réf. [60], <sup>e</sup> Réf. [61], <sup>f</sup> Réf. [62], <sup>g</sup> Réf. [63], <sup>h</sup> Réf. [45] <sup>i</sup> Réf. [64], <sup>j</sup> Réf. [44], <sup>k</sup> Réf. [65], <sup>l</sup> Réf. [66], <sup>m</sup> Réf. [67], <sup>n</sup> Réf. [68], <sup>o</sup> Réf. [69].

**Tableau (IV -1):** Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_S$ ,  $\xi$  et  $E$  (en GPa) pour AlN, AIP et AlAs par deux approximations LDA et GGA comparées avec les résultats expérimentaux.

Dans la figure (IV -1): on représente la variation de l'énergie totale en fonction de la déformation AlN, AIP et AlAs (à  $p=0$ )

Les valeurs des constantes élastiques de AlN, AIP et AlAs calculés par l'utilisation de la LDA et GGA sont énumérées dans le tableau (IV -1). Il faut noter que les constantes élastiques de ces deux composés n'ont pas été mesurés expérimentalement. Nos résultats

obtenus sont en accord avec ceux que nous avons effectués un calcul Pseudo potentiel en utilisant pour le terme d'échange et de corrélation la LDA et la GGA. [70].

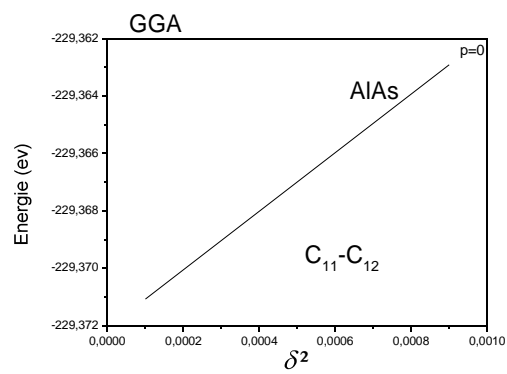
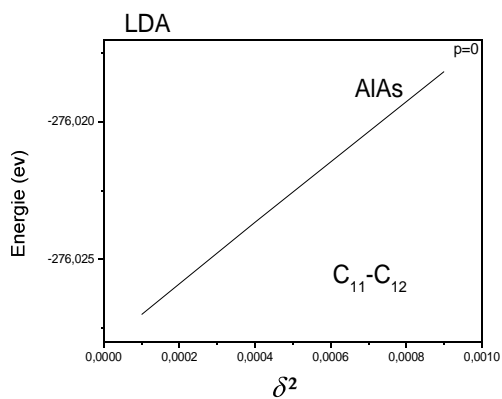
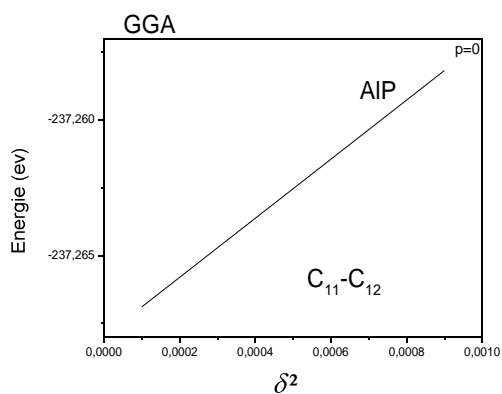
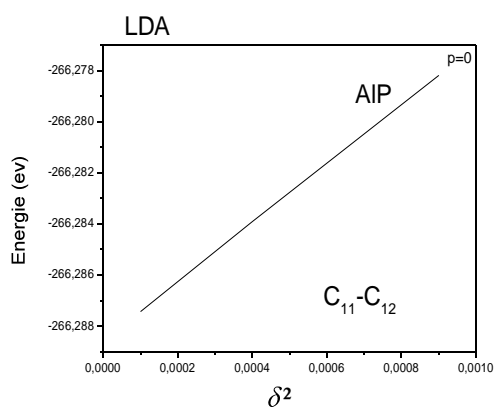
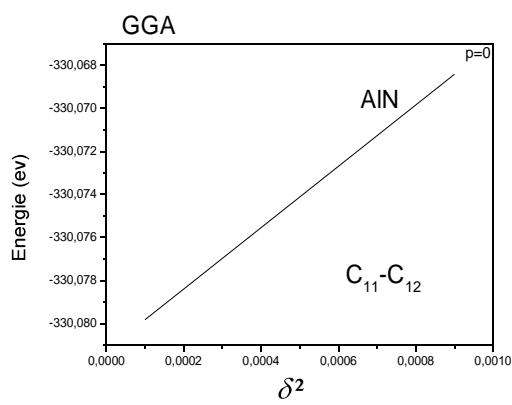
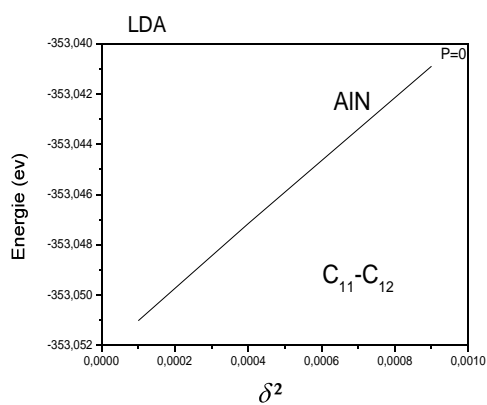
Les données expérimentales pour les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , pour le composé AlAs sont disponible [84]. Ces données sont en bon accord avec nos résultats pour  $C_{11}$  calculés en utilisant la LDA ( de 0.216%, 0.17 % et 0.405% pour  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , respectivement )et autre calculés  $C_{12}$ , et  $C_{44}$  calculés en utilisant la GGA(de 0.242%, 0.090 % et 0.219% pour  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , respectivement). Les valeurs obtenues des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  sont en bon accord avec celles d'autres calculs théoriques disponibles. Du tableau (IV-1), on peut remarquer que les valeurs calculées en utilisant la LDA sont légèrement supérieures à celles calculées en utilisant la GGA pour  $C_{11}$  tandis dans le  $C_{12}$  et  $C_{44}$  les valeurs calculées en utilisant la GGA sont légèrement supérieures à celles calculées en utilisant la LDA, Ceci peut être expliqué par le fait que le paramètre de maille calculé en utilisant la LDA est légèrement supérieur à celui calculé en utilisant la GGA.

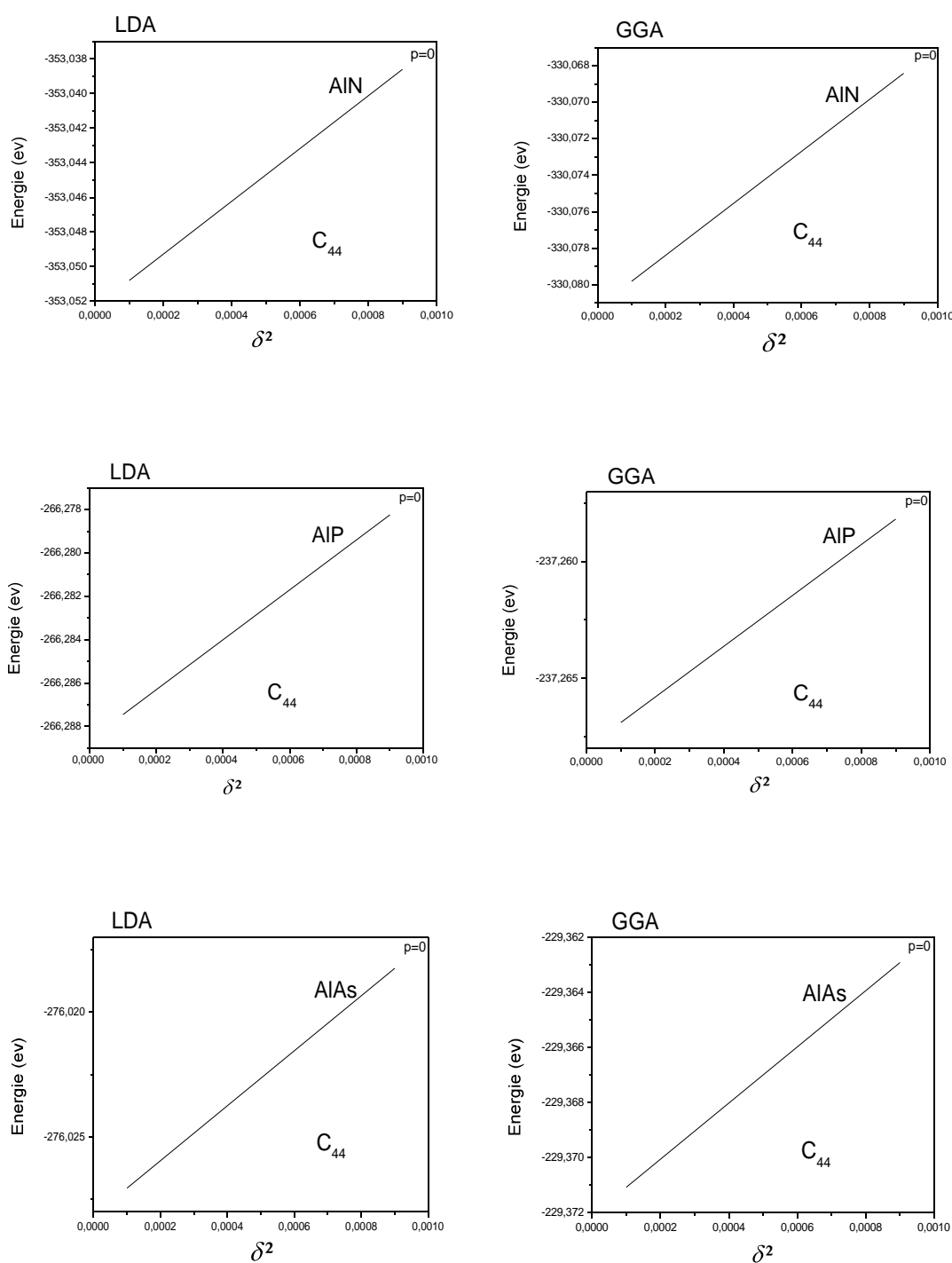
Donc, on peut dire que ces composés présentent une résistance au changement de la longueur plus importante que les résistances aux déformations pures de cisaillement. On remarque que les valeurs obtenues sur les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  et le module de compression  $B$  diminuent avec l'augmentation du nombre atomique  $Z$  de l'atome  $X$  dans les composés AIX (i.e., de AlN à AlAs). Cela signifie que le composé AlAs est le plus compressible que les deux autres composés.

D'après ces résultats, nous constatons que les critères de stabilité [71], [72] :

$C_{11} - C_{12} > 0$  ,  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$  ;  $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$  Le module de compressibilité satisfait aussi la condition  $C_{12} < B < C_{11}$ , et par conséquent nos composés sont considérés stables .

Les résultats calculés avec la LDA et la GGA sont en très bon accord avec les résultats théoriques d'autres auteurs.





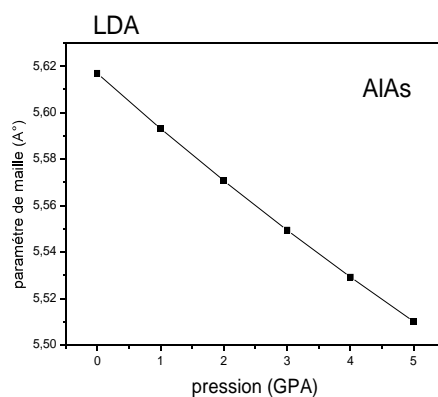
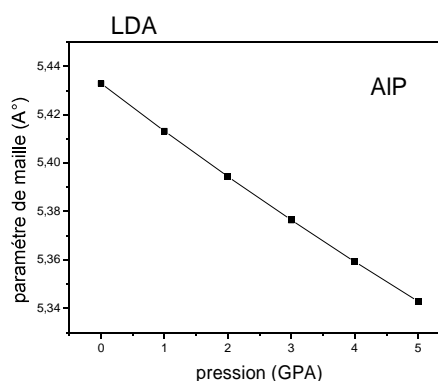
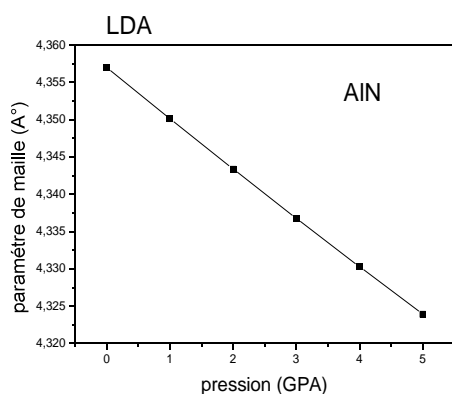
**Figure (IV-4):** la variation de l'énergie totale en fonction de  $\delta^2$  pour AIN, AIP et AIAs (application au calcul en utilisant la LDA et GGA).

- IV-6 L'effet de pression sur les propriétés structurales et élastiques des composés AIN, AIP et AIAs :
- **IV-6.1 Sur la constante de réseau (a)**

afin de montrer comment se comporte le paramètre du réseau  $a_0$  sous l'effet de la pression hydrostatique dans ces composés , nous avons calculé ce paramètre à des valeurs fixes de pression hydrostatique variant de 0 à 5 GPa .

Selon l'équation Murnaghan : la variation de la constante de la maille en fonction de pression :

$$V(P) = V_0 \left(1 + \dot{B}_0 \frac{P}{B_0}\right)^{-1/\dot{B}_0} \quad (IV.33)$$



**Figure (IV-5) :** la variation du paramètre de maille en fonction de la pression pour les trois composés (AlN, AlP et AlAs),

Il est facile de remarquer que le paramètre de la maille diminue avec l'augmentation de pression.

#### IV-6.2 Sur les constantes élastiques

On a utilisé les mêmes déformations mais avec le paramètre de la maille  $a(P)$  et le module de compression  $B(P)$  de tel sorte que :

$$B_0(P) = B_0(0) + \dot{B}P \quad (IV.34)$$

Alors, on a obtenu les résultats suivants:

Pression (GPa)	module de compression B(GPa)		Autres calculs
	LDA	GGA	
AlN			
0	208,8944	190,4954	211.8 <sup>a</sup> , 193.3 <sup>a</sup> , 203 <sup>b</sup> , 213 <sup>c</sup> , 191 <sup>d</sup> , 207 <sup>e</sup>
1	212,7948	194,3087	
2	216,6952	198,122	
3	220,5956	201,9354	
4	224,496	205,7487	
5	228,3964	209,562	
AlP			
0	89,67515	79,56814	89.32 <sup>f</sup> , 82.46 <sup>f</sup> , 89.1 <sup>g</sup>
1	93,81625	84,41685	
2	97,95735	89,26556	
3	102,0985	94,11427	
4	106,2396	98,96298	
5	110,3807	103,8117	

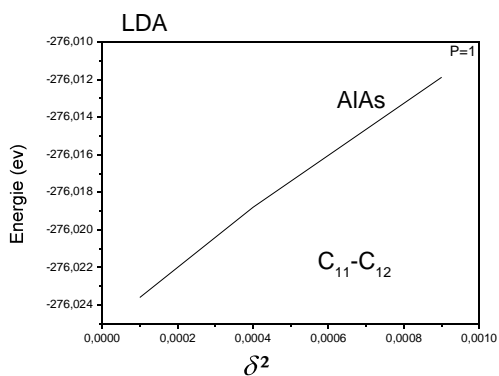
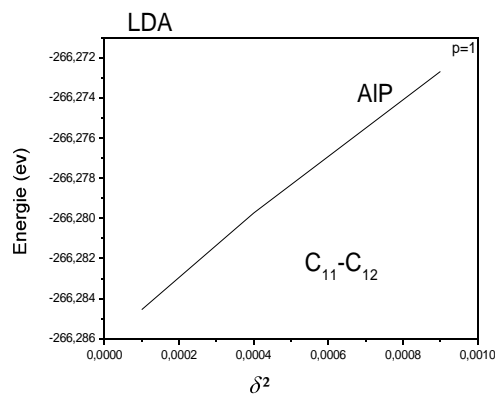
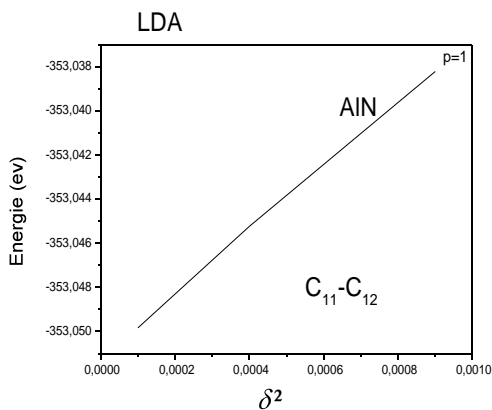
AlAs			
0	76,509918	65,135718	77 <sup>h</sup> , 75 <sup>i</sup> , 71 <sup>j</sup> , 77.9 <sup>k</sup>
1	80,798178	69,607728	
2	85,086438	74,079738	
3	89,374698	78,551748	
4	93,662958	83,023758	
5	97,951218	87,495768	

<sup>a</sup> Ref. [12], <sup>b</sup> Ref. [58], <sup>c</sup> Ref. [36], <sup>d</sup> Ref. [73], <sup>e</sup> Ref. [74], <sup>f</sup> Ref. [45], <sup>g</sup> Ref. [64], <sup>h</sup> Ref. [75],  
<sup>i</sup> Ref. [76], <sup>j</sup> Ref. [77], <sup>k</sup> Ref. [78]

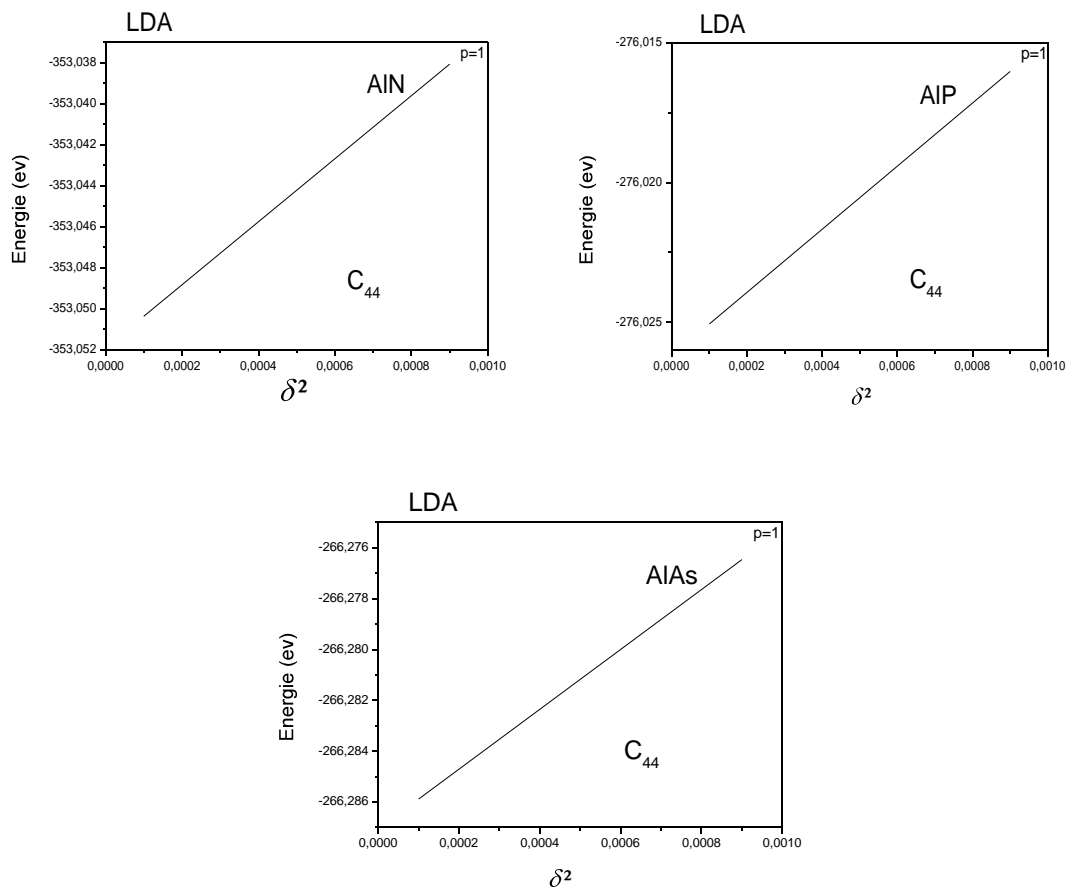
**Tableau (IV -2):** la variation de module de compression B en fonction de pression pour AlN AIP et AlAs par deux approximations LDA et GGA comparées avec les résultats expérimentaux

**à p=1GPa**

**C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>:**



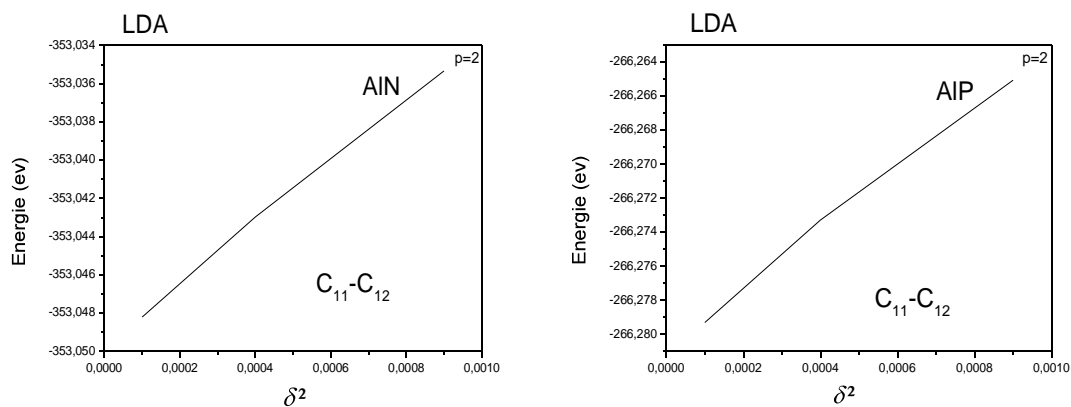
**C<sub>44</sub> :**

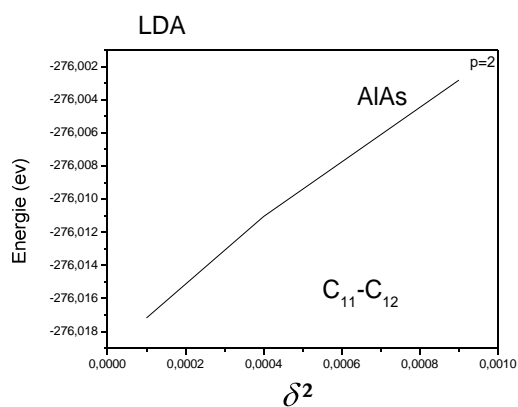


**Figure (IV -6):** la variation de l'énergie totale en fonction de  $\delta^2$  pour les trois composés à  $p=1$  GPa (application au calcul en utilisant la LDA).

**à  $p=2$  GPa**

**C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>**





C<sub>44</sub> :

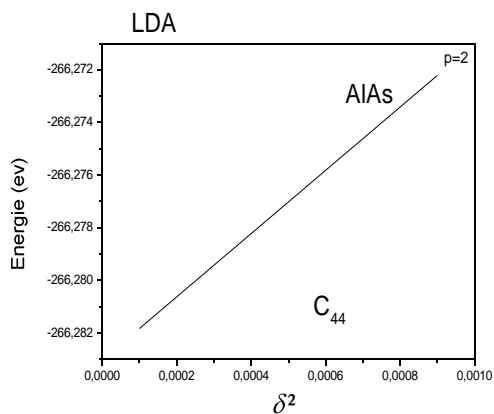
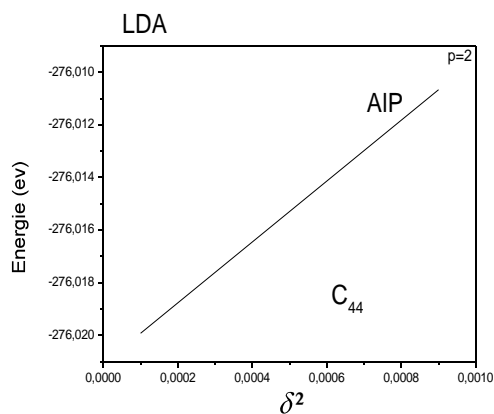
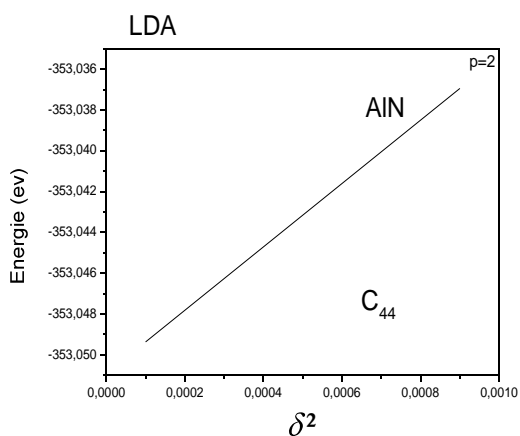
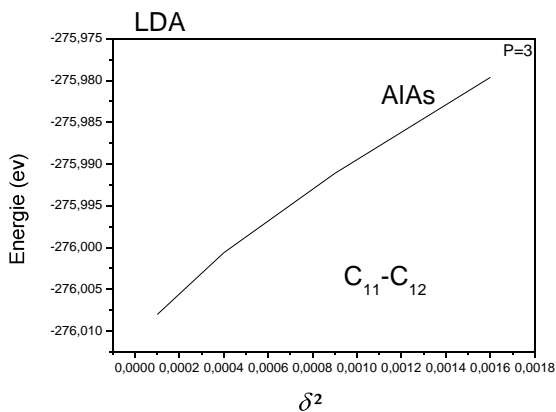
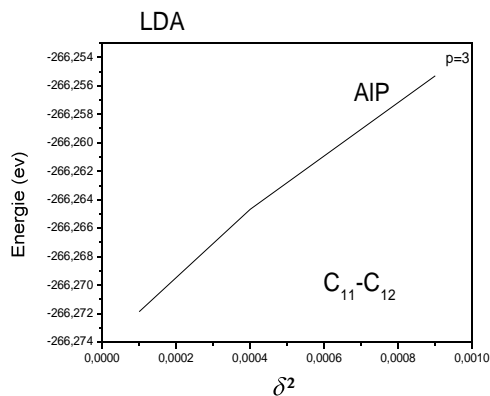
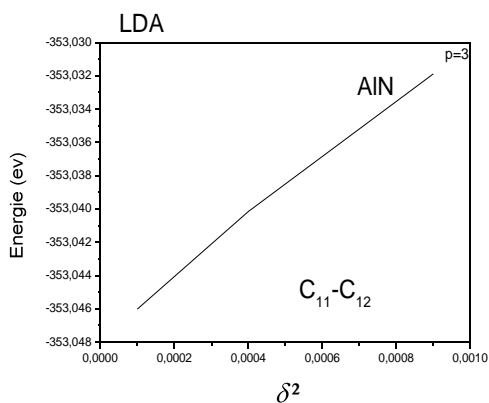


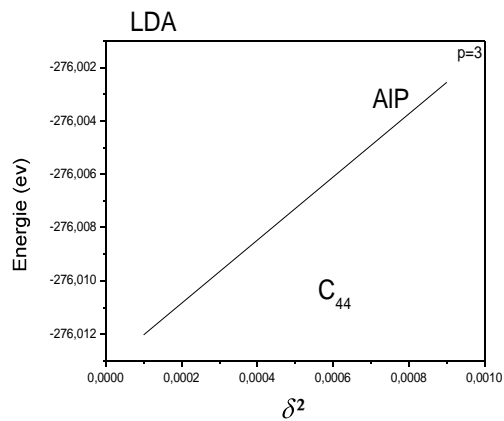
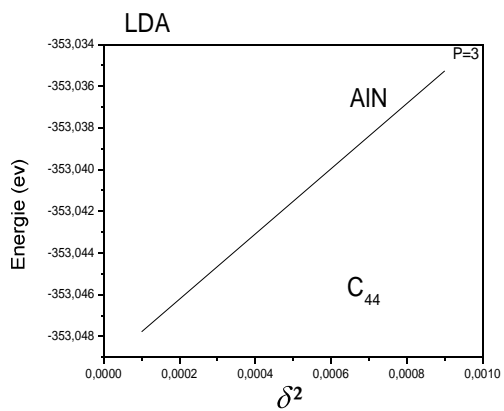
Figure (IV -7) : la variation de l'énergie totale en fonction de  $\delta^2$  pour AlN, AlP et AlAs à p=2 GPa (application au calcul en utilisant la LDA).

à  $p=3$  GPa

$C_{11}, C_{12}$  :



$C_{44}$  :



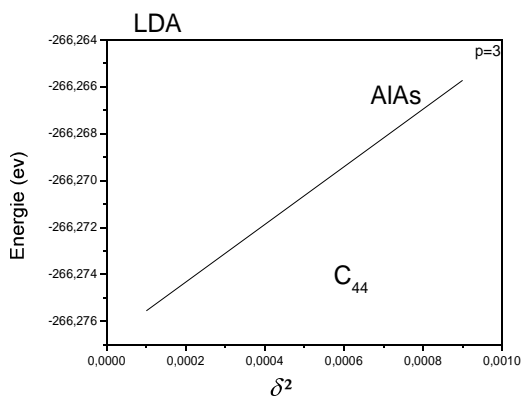
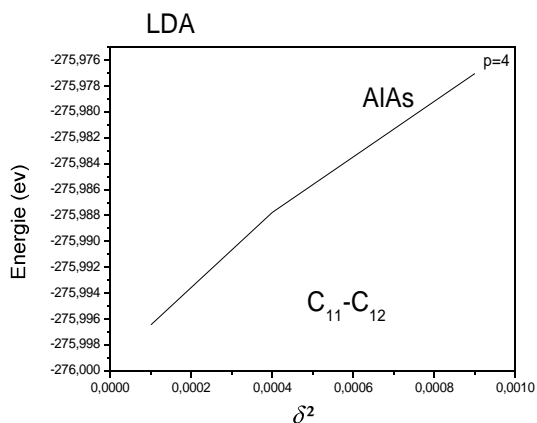
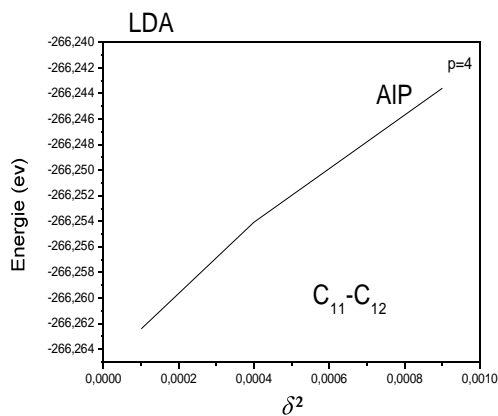
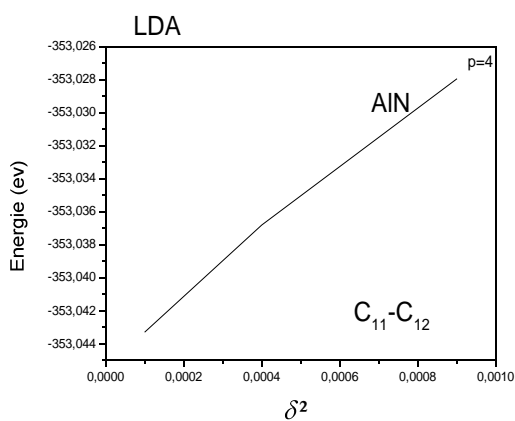


Figure (IV – 8) : la variation de l'énergie totale en fonction de  $\delta^2$  pour AlN, AlP et AlAs à  $p=3$  GPa (application au calcul en utilisant la LDA).

à  $p=4$  GPa



C<sub>44</sub> :

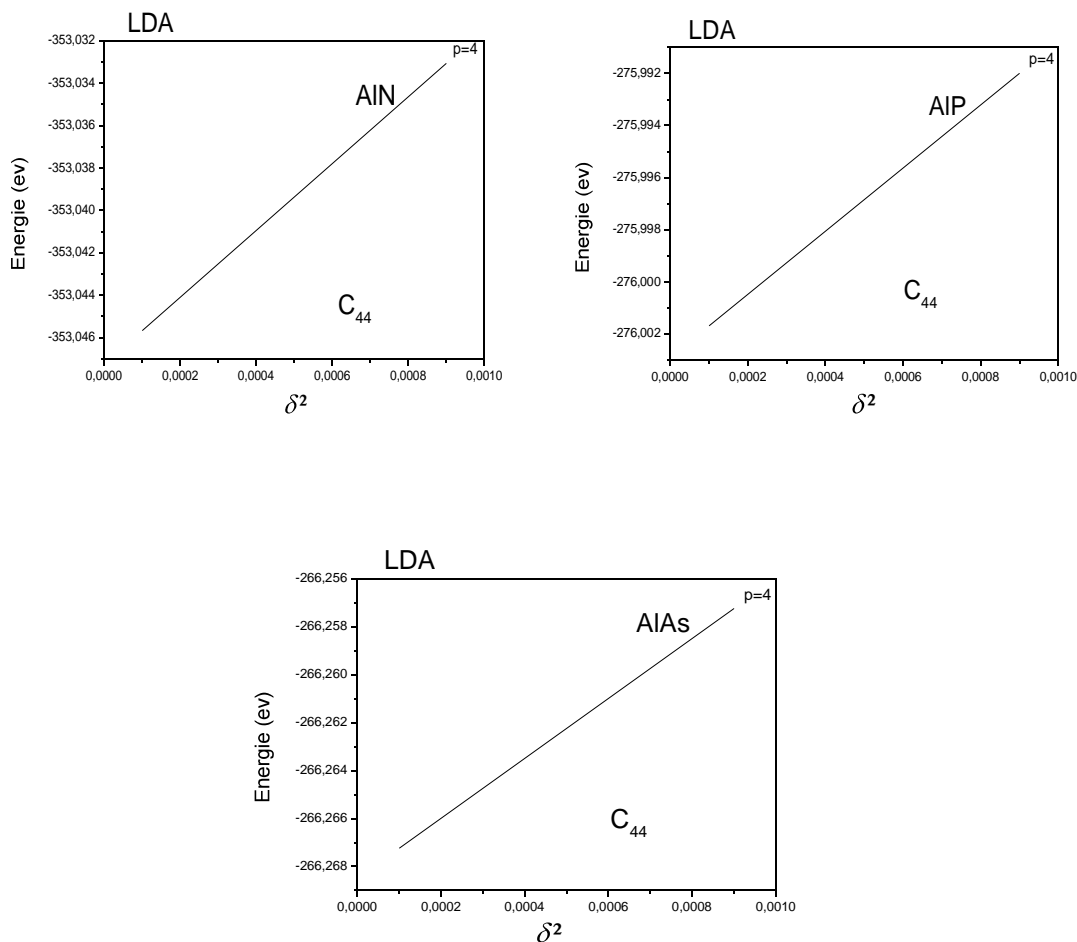
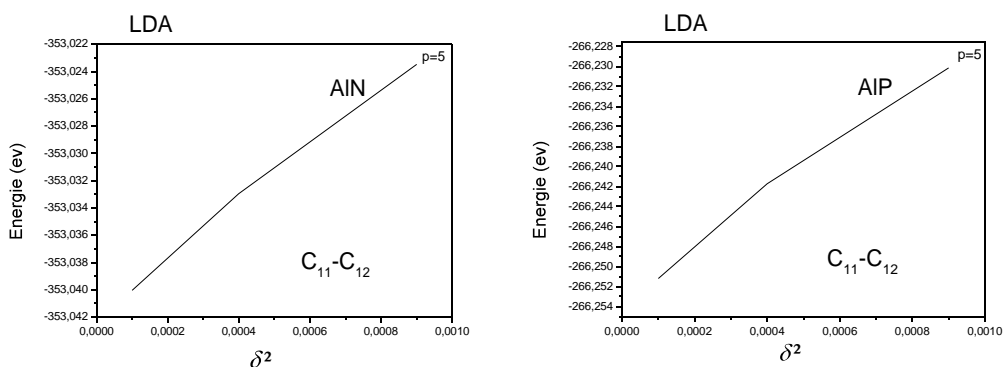


Figure (IV -9) : la variation de l'énergie totale en fonction de  $\delta^2$  pour AIN, AIP et AIAs à  $p=4$  GPa (application au calcul en utilisant la LDA).

à  $p=5$  GPa

C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> :



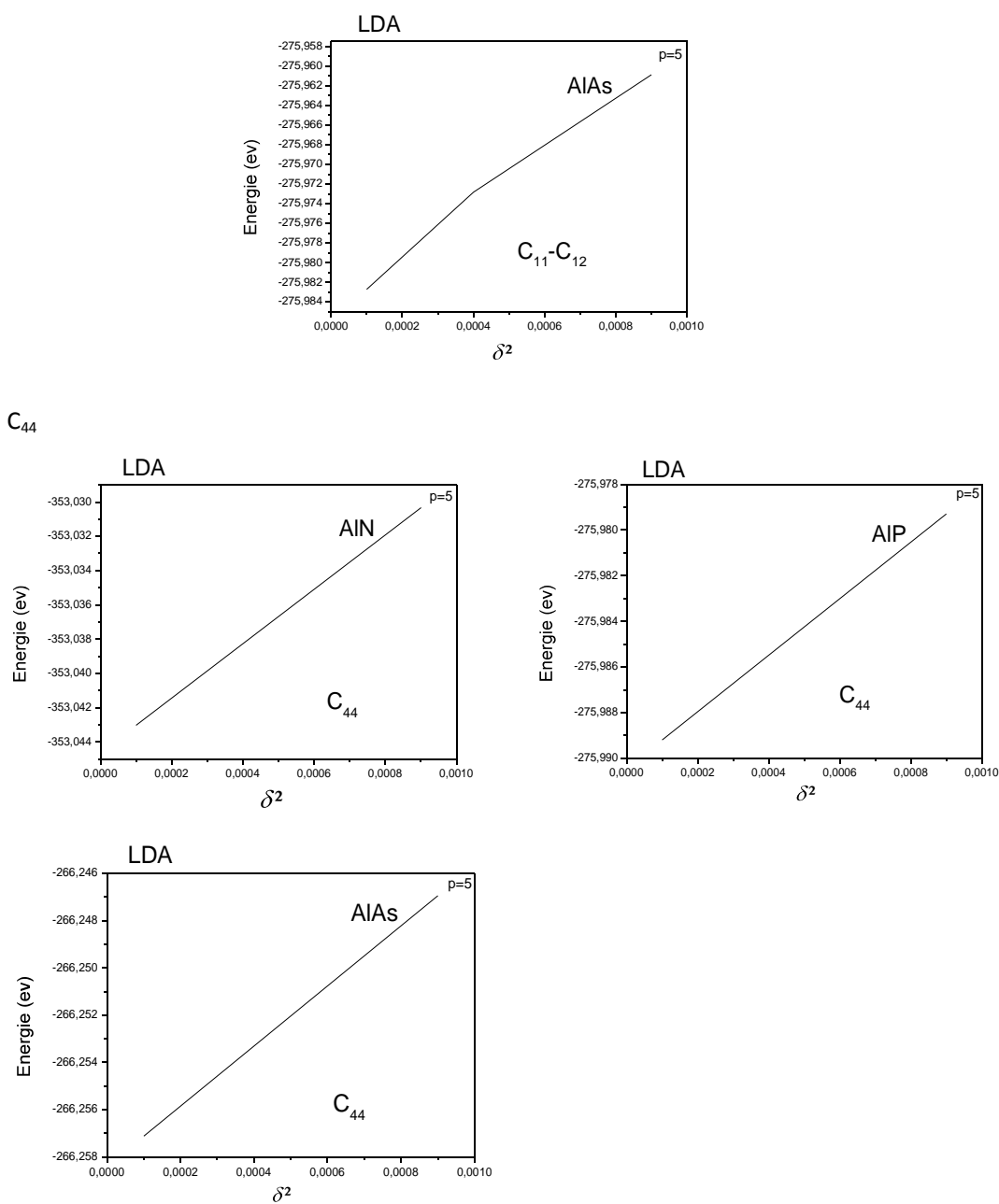
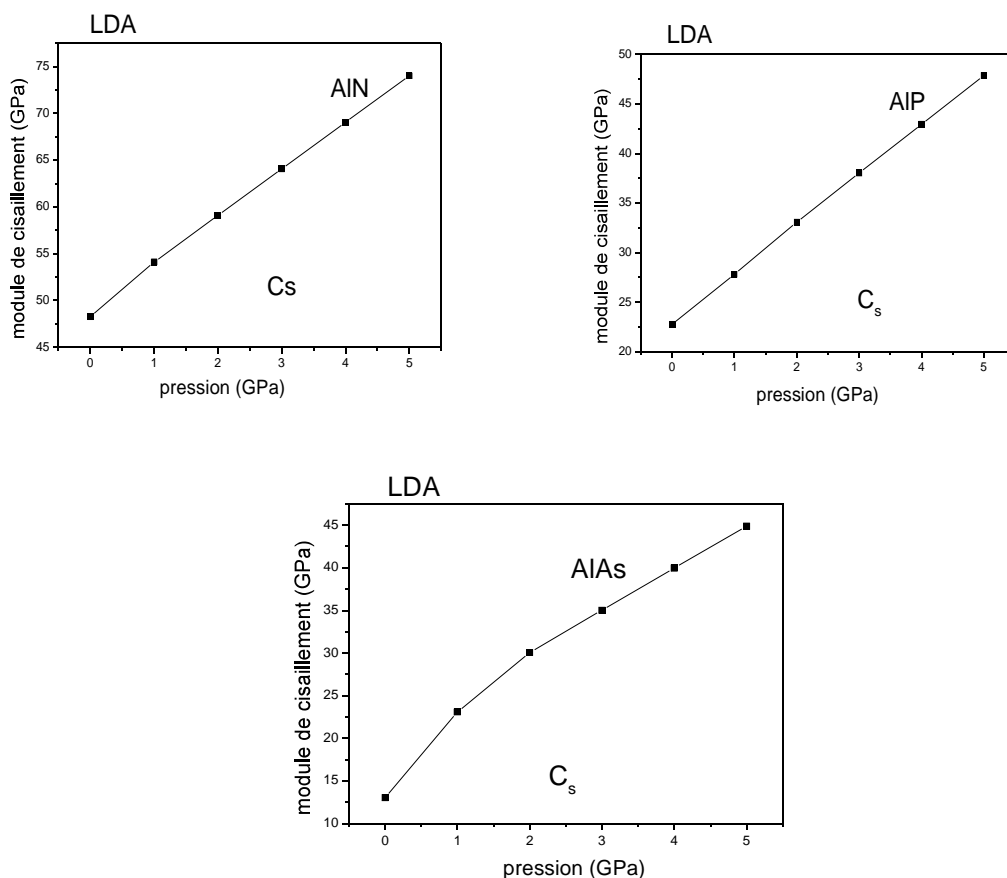


Figure (IV – 10) : la variation de l'énergie totale en fonction de  $\delta^2$  pour AlN, AlP et AlAs à p=5 GPa (application au calcul en utilisant la LDA).

➤ Par conséquence, sur le module de cisaillement  $C_s$  :



**Figure (IV – 11) :** la variation de module de cisaillement  $C_s$  en fonction de pression pour AIX(X : N, P et As).

Nous sommes intéressés par l'étude de l'effet de la pression sur les propriétés élastiques.

Nous montrons dans la figure (IV -12) la variation des constantes élastiques, module de Yong, module de cisaillement et le paramètre de déformation d'AlN, AlP et AlAs par rapport à la variation de la pression.

Dans toutes les courbes, nous observons une variation linéaire de la pression dans le tableau (IV-3), nous avons listé nos Coefficients de pression des constantes

élastiques  $dC_{11}/dp$ ,  $dC_{12}/dp$ ,  $dC_{44}/dp$ ,  $dC_s/dp$ ,  $d\xi/dp$  et  $dB/dp$  de composés considéré (AIN, AIP et AIAAs).

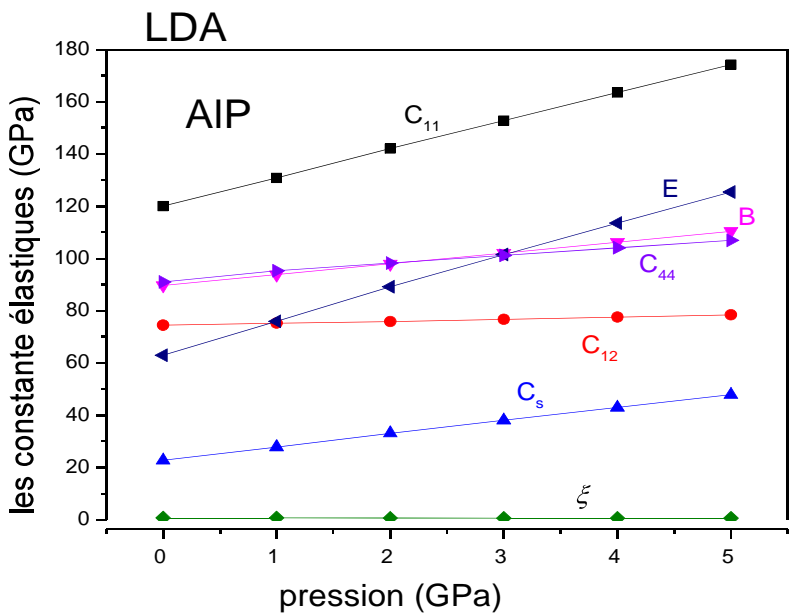
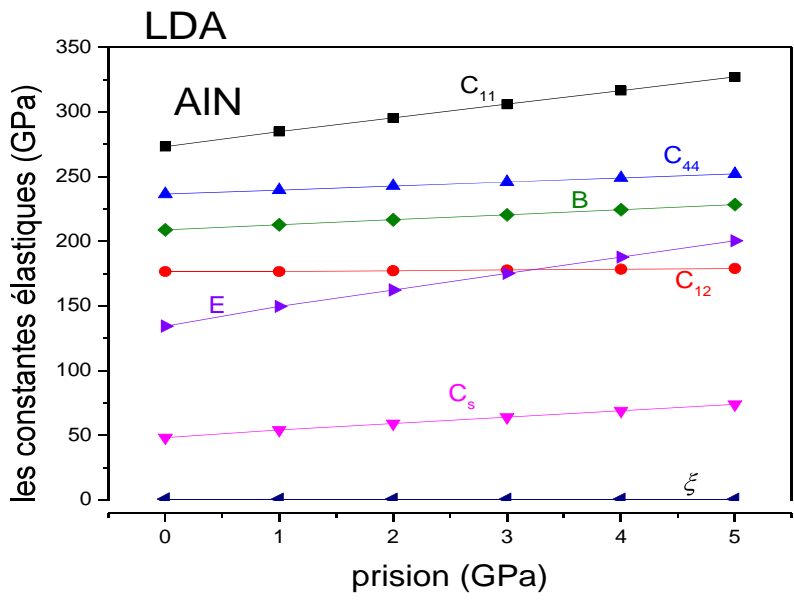
Les composés	$dC_{11}/dp$	$dC_{12}/dp$	$dC_{44}/dp$	$dC_s/dp$	$d\xi/dp$	$dB/dp$	$dE/dp$
AIN <b>LDA</b>	10.69577	0.50273	3.10422	5.09652	-0.01573	3.90041	13.05187
AIP <b>LDA</b>	10.61371	0.9048	3.10077	4.85446	-0.02661	4.1411	12.08245
AIAAs <b>LDA</b>	12.24362	0.31058	3.04803	5.96652	-0.04221	4.28826	14.90118

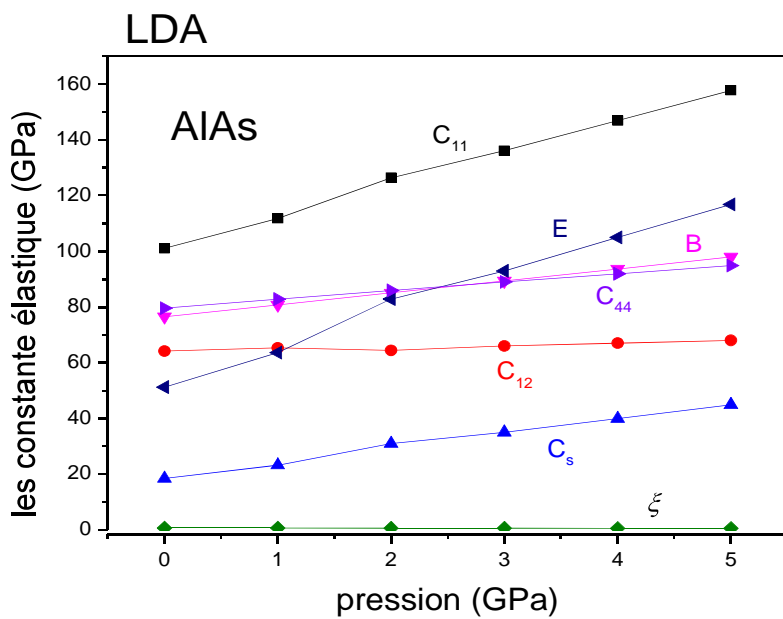
Tableau ( IV-3) : Coefficients de pression des constantes élastiques.

Il est facile de constater que les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  augmentent lorsque la Pression est appliqué L'augmentation de  $C_{11}$  en fonction de pression est plus rapide que  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , on voit bien que les  $C_{12}$  et  $C_{44}$  augmentent monotonement avec l'augmentation de la pression et la variation de ces constantes est linéaire. Notons que dans l'intervalle de pression choisie les conditions de stabilité suivantes restent valides.

$C_{11}(p) - C_{12}(p) > 0$ ,  $C_{11}(p) > 0$ ,  $C_{44}(p) > 0$ ;  $(C_{11}(p) + 2C_{12}(p)) > 0$  Le module de compressibilité satisfait aussi la condition  $C_{12}(p) < B(p) < C_{11}(p)$ , et par conséquent nos composés sont considérés toujours stables.

Les résultats calculés avec la LDA et la GGA sont en très bon accord avec les résultats théoriques d'autres auteurs.







# *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

Dans ce modeste travail, nous avons étudié les propriétés structurales et élastiques des trois composés de la famille III-V à base d'aluminium (AlN, AlP et AlAs) dans la structure zinc -blende dans les conditions normales et sous l'application d'une pression hydrostatique, dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT). Nous avons mené notre travail en utilisant la méthode à savoir la méthode de pseudo-potentiel et ondes planes (pp-pw). Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre de les approximations largement utilisées : L'approximation de la densité locale (LDA) et L'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les résultats obtenus sur les paramètres structuraux de l'état fondamentale ( $a_0, B_0$  et  $B_0'$ ) pour les trois composés sont en bon accord avec ceux de l'expérience et d'autres calculs théoriques disponibles. Nous avons constaté que la GGA surestime légèrement le paramètre de maille  $a_0$ , tandis que la LDA le sous-estime.

Les valeurs calculées des constantes élastiques en utilisant la LDA sont légèrement supérieurs à ceux calculés en utilisant la GGA pour  $C_{11}$  tandis que les constantes élastiques  $C_{12}$  et  $C_{44}$  montrent un comportement inverse à celui de  $C_{11}$ .

Les résultats de la LDA sont plus proches aux autres calculs précédents que ceux de la GGA. Ces quantités diminuent en allant de l'AlN à AlAs, donc le composé AlN est plus dur que les deux autres composés.

La constante élastique unidirectionnelle  $C_{11}$  est plus grande que  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , donc, ces composés présentent une résistance au changement de longueur plus importante que les résistances aux déformations pures de cisaillement.

## *Conclusion générale*

---

En utilisant la LDA, nous avons étudié la variation des constantes élastiques en fonction de la pression hydrostatique, Nos résultats montrent que les constantes élastiques  $C_{ij}$  et les modules d'élasticité isotropes, croissent linéairement avec l'augmentation de la pression.

Les constantes élastiques vérifient bien les critères de stabilité mécanique, donc nos composés sont mécaniquement stables dans chaque gamme de pression proposé.

## Référence :

- [1] Dj. Mesri. Thèse de magister, Université Djilali Liabes, Sidi-Bel-Abbès (2000).
- [2] M. Parras, J. Alonso, and J. M. González-Calbet et M. Vallet-Regí, *Solid State Ionics*, 63-65 (1993) 614.
- [3] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, (1976).
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126; 62 (1930) 795.
- [6] D.R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [7] L.H.Thomas, *Pro. Combridge Philos. Soc.* 23,542 (1927).
- [8] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928).
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136,864 (1964).
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133, 140 (1965).
- [11] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980)1200-1211.
- [12] M. B. Kanoun. Thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, Thesis of doctorate, Abou-Baker Belkaid Universities de Tlemcen. (2004)
- [13] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys Rev. Lett.* 45 (1980) 566-569.
- [14] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Reviews of Modern Physics* 61 (1989) 689.
- [15] J. Kupler and V. Eyert, *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1992)
- [16] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [17] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, *Mineral. Mag.*, 62 (1998) 585-598.

- [18] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter.* 14 (2002) 2717-2743.
- [19] M. Mattesini, proposition et modélisation Ab-initio de nouveaux matériaux ultras-durs, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (2001).
- [20] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, M. C. Payne, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16317-16320.
- [21] P. Kireev, la physique des semi conducteurs, 2ème édition Moscou, (1975).
- [22] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, **64**, (1992) 1045-1097.
- [23] U. Von Barth, C.D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, **21**, (1980) 2222
- [24] D. R. Humman, M. Schluter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1981) 1494
- [25] G. B. Bachelet, Hamann, and M. L. Sluter, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4199.
- [26] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. *Phys. Rev. B*. 54. 1703. (1996)
- [27] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895.
- [28] J. C. Phillips and L. Kleinman. *Phys. Rev.* 116 (1959) 287.
- [29] Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, (1998) 3641
- [30] D. J. Shadi and M. L. Cohn. *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5747.
- [31] R. A. Evarestove and V. P. Smirnov, *Phys. Status Solid*, 9 (1983) 119.
- [32] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 13 (1976) 5188.
- [33] Pierre HIREL Stage de DEA - Master 2e année Université de Rennes 1. 2004-2005
- [34] The ABINIT computer code is a common project of the University Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. Available online at: <http://www.abinit.org>
- [35] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 7ed (1996, by Wiley and sons, Inc.)
- [36] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 46, 10 086 (1992)
- [37] Zerarga Fares .Mémoire Magister physique. (Université de m'sila). (2008).
- [38] F. D. Murnaghan, *Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 5390 (1994).
- [39] H. Vollstadt, E. Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, O. Fukunaga, *Proc. Jpn. Acad. B* 66, 7 (1990).

- [40] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Munoz and A. Mujica , Phys. Rev. B 62, 16612 (2000).
- [41] W. Feng , S. Cui, H. Hu , W. Zhao, Z. Gong, Physica. B 405, 555 (2010).
- [42] F. Peng, D. Chen, H. Fu, X. Cheng, Physica. B 403, 4259 (2008).
- [43] Z.Y. Jiao, S.H. Ma, J.F. Yang, Solid State Sciences. 13, 331 (2011).
- [44] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001).
- [45] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, A.H. Reshak, Y. Al-Douri, Comput. Mater. Sci. 45, 474 (2009).
- [46] Q. Xia, H. Xia, and A.L. Ruoff, J. Appl. Phys. 73, 8198 (1993).
- [47] M.L. Cohen, Phys. Rev. B 32, 7988 (1985).
- [48] R.G. Greene, H. Luo, T. Li, A. Ruoff, Phys. Rev. Lett. 72, 2045 (1994).
- [49] O. Arbouche, B. Belgoumène, B. Soudini, Y. Azzaz, H. Bendaoud, K. Amara, Comput. Mater. Sci. 47, 685 (2010).
- [50] D. Varshney , G. Joshi, N. Kaurav , R.K. Singh, J. Phys. Chem. Solids 70, 451 (2009).
- [51] B. Amrani, Superlatt. Microstruct 40, 65 (2006).
- [52] Daniel Royer, Ondes élastiques dans les solides. Masson (1996).
- [53] J. F. Nye, Physical property of Cristal, Oxford University Press, Oxford, (1957)
- [54] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. Dunod (1972)
- [55] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga, << Elastic Constants and their Measurement>>.
- [56] M.J. Mehl, Phys. Rev .B 47, 2493(1993).
- [57] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A.Papaconstantopoulusand B.M.Klein, Phys. Rev. B 41, 10311(19erratum ibid. 42, 5362(1991).
- [58] K. Kim, W.R.L. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B 53, 16 310 (1996).
- [59] K. Shimada, T. Sota, and K. Suzuki, J Appl. Phys. 84, 4951 (1998).
- [60] K. Karch, J.-M. Wagner, and F. Bechstedt Phys. Rev. B 57, 7043 (1998).
- [61] S. Saib, N. Bouar issa, J. Phys. Chem. Solids. 67, 1888 (2006).

- [62] A.F. Wright, *J. Appl. Phys.* 82, 2833 (1997).
- [63] M.V. Schilfgaarde, A. Sheer, A.-B. Chen, *J. Cryst. Growth* 178, 8 (1997).
- [64] M.J.H. Cabrera, P.R. Hernandez, A. Munoz, *Phys. Stat. Sol. (b)* 223, 411 (2001).
- [65] S.Q. Wang, H.Q. Yee, *Phys. Stat. Sol. (b)* 240, 45 (2003).
- [66] P.R. Hernández, A. Munoz, *Semicond. Sci. Technol.* 7, 1437 (1992).
- [67] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, *J. Phys. Condens. Matter* 8, 3111 (1996).
- [68] N. Chetty, A. Munoz, R.M. Martin, *Phys. Rev. B* 40, 11934 (1989).
- [69] M. Krieger, H. Sigg, N. Herres, K. Bachem, K. Kohler, *Appl. Phys. Lett.* 66, 682 (1995).
- [70] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36, 160 (1940)
- [71] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*.
- [72] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, *computational Materials Science* 39 (2007)
- [73] V.I. Gavrilenko and R.Q. Wu, *Phys. Rev. B* 61, 2632 (2000).
- [74] A.F. Wright and J.S. Nelson, *Phys. Rev. B* 51, 12 50 (1995).
- [75] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience, New York, 1963.
- [76] A. Mujica, P.R. Hernandez, S. Radescu, R.J. Needs, A. Muñoz<sup>1</sup>, *Phys. Status Solidi (b)* 211, 39 (1999).
- [77] S.B. Zhang, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 35, 7604 (1987).
- [78] S. Adachi, *Properties of Group-IV, II-V and II-VI Semiconductors*, Wiley, UK, 2005.

### **Résumé:**

Dans ce mémoire nous avons utilisé un calcul Ab initio basé sur la théorie de DFT combinée avec la méthode de pseudo potentiel en utilisant le code appelé Abinit , ainsi que l'approximation de la densité local LDA et L'approximation du gradient généralisé (GGA), dans le but de calculer les propriétés structurales et élastiques du Nitrure d'aluminium (AlN) , Phosphure d'aluminium (AlP) et Arséniure d'aluminium (AlAs) cristallisant dans la phase zinc blende .l'effet de pression sur ces propriétés est étudié. nos résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs calculées par les autres chercheurs.

**Mots clés:** PP-PW, LDA, GGA, DFT, pression, constants élastiques.

### **Abstract:**

In this work, we have used ab initio calculations based on the density functional theory (DFT) combined with the pseudo potential , also the local density approximation (LDA) et (GGA), in the role to calculate the structural and elastics proprieties of aluminum nitride AlN witch crystallize in the zinc blend phase .the effect of pressure on these properties is also reported. The obtained results are in very good agreement with the values calculated by the other searches.

**Key words:** PP-PW, LDA, GGA, DFT, pressure, elastic constants.

### **ملخص:**

في عملنا هذا قدمنا دراسة عامة حول الخواص البنيوية و المرنة للمركبات AlN , AlP , و AlAs التي تتبلور على الشكل البلوري. وفي هذه الدراسة قمنا باستخدام حساب من المبدأ الأول الذي استخدمنا فيه نظرية دالية الكثافة DFT مركبة مع طريقة شبه الكمون بالإضافة لتقريب كثافة الموضع LDA وتقريب التدرج المعمم GGA. فتحصلنا على نتائج متفقة مع النتائج التجريبية و النتائج النظرية الأخرى إلى حد كبير.

كلمات مفاتيح: PP-PW, GGA, LDA, DFT, الضغط, ثوابت المرونة .