

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

FACULTE: Sciences  
DEPARTEMENT: Physique  
N° :...../2018.....



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

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

**Par: Attoui Meriem**

**Intitulé**

Etude de premiers principes des propriétés dynamiques et  
thermodynamique de l'InX(avec X=P et Sb)

**Soutenu le 26 /06 /2018 devant le jury composé de:**

Charifi Zoulikha  
Sabrina. Bounab  
Baaziz Hakim

Univ. De M'sila  
Univ. De M'sila  
Univ. De M'sila

Président  
Rapporteur  
Examineur

**Année universitaire : 2017/2018**

## **REMERCIEMENTS**

*Je remercie Allah tout puissant de nous avoir donné la force et le courage*

*D'établir ce modeste travail. Je tiens à remercier particulièrement mon encadreur*

*«Madame BOUNAB Sabrina », qui je a accepté de superviser mon humble travail, qui a fourni des conseils judicieux et ainsi de son exigence de rigueur .ses Compétences et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master.*

*Remercie également les membres du jury, Je remercie très sincèrement Madame Charifi Zoulikha professeur à l'université de M'sila et Baaziz Hakim professeur à l'université de M'sila d'avoir accepté d'évaluer ce travail*

*Mes remerciements vont également à tous les enseignants du département de Physique*

*Je ne saurais aussi oublier mes amis et mes collègues pour les beaux moments.*

*Ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près et qui mon aidé pour l'élaboration de ce mémoire.*

## **DÉDICACE**

*Je dédie ce modeste travail :*

*À celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère...*

*À mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

*À mon frère mes sœurs et mes amis A toute ma famille*

*À tous ceux qui me sont chères*

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## **Chapitre I**

### ***Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et Méthode de pseudo - potentiels***

I .Introduction .....	3
I.1.L'équation de Schrödinger .....	3
I.1.1. L'approximations de Born Oppenheimer .....	4
I.1.2.L'approximation de Hartree .....	5
I.1.3.L'approximation de Hartree -Fock .....	5
I.2.THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE .....	6
I.2.1.L'approche de Thomas-Fermi .....	7
I.2.2.Théorèmes de Hohenberg -Kohn .....	7
I.2.3.Approche de Kohn-Sham .....	8
I.2.4.Fonctionnelles d'échange et corrélation .....	9
I.2.4.1. Approximation de la densité locale LDA .....	9
I.2.4.2.L'approximation du gradient généralisé(GGA).....	10
I.2.5 .La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	10
I.3. Méthode de pseudo potentiel .....	12
I.3.1.Méthode de pseudo potentiel .....	12
I.3.1.1.Théorème de Block.....	12
I.3.1.2 La base d'onde plane .....	13
I.3.2.Les pseudo potentiels .....	13
I.3.2.1.Construction du pseudo-potentiel .....	14
I.3.2.2. Le pseudo-potentiel à norme conservée .....	14
I.3.2.3.pseudo-potentiel de Hartwigzen-Geodcker Hutter.....	14
Référence Bibliographies.....	16

## **Chapitre II**

### ***Les propriétés Vibrationnelles et la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT)***

II. Introduction .....	17
II.1. Propriétés vibrationnelles.....	17
II.1.1 Cas d'un cristal à une dimension .....	17
II.1.2 Généralisation à un cristal tridimensionnel .....	19
II.2 Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) .....	20
II.2.1.L'approximation harmonique .....	20
II.2.2.Dynamique des réseaux .....	21
Références Bibliographies.....	24

**Chapitre III**  
**Résultats et discussions**

III. Introduction.....	25
III. 1. Détails et techniques de travail.....	25
III.3. Propriétés structurales .....	25
III.4. Propriétés Dynamiques .....	29
III.4.1 Courbes de dispersions .....	29
III.5. Les propriétés thermodynamiques.....	32
III.5.1. variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température.....	33
III.5.2. L'entropie du système S.....	35
III.5.3. La capacité calorifique à volume constante.....	35
Référence Bibliographies.....	37
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>38</b>

## **Liste des Figures**

<b>Figure I.1 :</b> Diagramme décrivant le cycle itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham.....	<b>11</b>
<b>Figure.2 :</b> Illustrations schématisée potentiel de tout- électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.....	<b>14</b>
<b>Figure II .1 :</b> Schéma d'un cristal à une dimension.....	<b>17</b>
<b>Figure II.2 :</b> Courbes de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de 2 atomes par maille primitive.....	<b>18</b>
<b>Figure II.3 :</b> Vibrations à une dimension transverses selon les branches acoustiques et optiques.	<b>19</b>
Figure II.4 : Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un Réseau trois dimensions.....	<b>19</b>
<b>Figure II.5 :</b> Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction [100].....	<b>20</b>
<b>Figure .III.1 :</b> la structure cristalline zinc blende.....	<b>26</b>
<b>Figure III.2 :</b> Première zone de Brillouin d'un réseau réciproque d'un (CFC) avec les points à haute symétrie.....	<b>26</b>
<b>Figure III.3 :</b> La convergence de l'énergie totale pour InP en fonction de l'énergie de coupure calculée par :(a) LDA (b) GGA.....	<b>28</b>
<b>Figure III.4 :</b> La convergence de l'énergie totale pour InSb en fonction de l'énergie de coupure calculée par :(a) LDA (b) GGA.....	<b>28</b>
<b>Figure III.5 :</b> Courbes de dispersion des phonons pour le InP calculées par :	
(a) LDA et (b) GGA.....	<b>30</b>
<b>Figure III.6 :</b> Courbes de dispersion des phonons pour le InSb calculées par :	
(a) LDA et (b) GGA.....	<b>31</b>
<b>Figure .III.7 :</b> Variations de l'énergie interne en fonction à la température pour les composées InP et InSb.....	<b>34</b>
<b>Figure .III.8 :</b> Variations de l'énergie libre en fonction de la température pour les composées InP et InSb.....	<b>34</b>
<b>Figure III.9 :</b> Variation de l'entropie S en fonction de la température pour les composées InP et InSb.....	<b>35</b>
<b>Figure III.10 :</b> Variation de la capacité calorifique à volume constante ( $C_v$ ) en fonction de la température de l'InP et l'InSb.....	<b>36</b>

### ***Liste des tableaux***

***Tableau III.1*** : Les valeurs de convergence de par les approximations LDA et GGA.....27

***Tableau III.2*** : Fréquences des modes transversaux  $\omega_T$  et Longitudinaux  $\omega_L$  aux points de haute symétrie  $\Gamma$ ,  $X$  et  $L$  de la zone de Brillouin pour le Inp et le Insb (en  $\text{cm}^{-1}$ ).....32

# *Introduction générale*

## ***Introduction générale***

Les semi-conducteurs III-V à base d'indium font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches ces dernières années, que ce soit à des fins technologiques, pour leurs éventuelles applications dans les domaines de l'optoélectronique tels que les lasers, les lecteurs DVD, les télécommandes, les téléphones portables et autres dispositifs, ainsi que les télécommunications.

Parmi ces matériaux, on trouve l'InP et l'InSb qui sont employés comme des plateformes pour une variété de composants de communications à fibre et compris les lasers, les diodes électroluminescentes (LED), les amplificateurs à semi-conducteurs, les modulateurs et les détecteurs photoélectriques optiques. Or la fabrication de ces composés n'est pas facile. Cependant la bonne connaissance des propriétés de ces matériaux est cruciale, d'une part pour le contrôle de la fabrication des dispositifs électroniques et d'autre part pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes.

De nos jours, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines de la physique, grâce à leur succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux. Les avancées technologiques dans le domaine de la micro-informatique ont permis aux calculs de structures électroniques, dits *ab initio*, de connaître un grand essor ces dernières années.

Parmi les nombreuses méthodes dites *ab initio* qui ont grandement fait avancer la physique de solide, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui a valu le prix de Nobel à W. Kohn en 1998. Cette méthode fut développée par Hohenberg, Kohn et Sham entre les années 1964 et 1965. Elle présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être prédictive sur l'ensemble des matériaux et enfin d'être utilisable sur des systèmes de très grandes tailles. Elle s'impose aujourd'hui au niveau de la recherche comme un outil très puissant, utilisé dans presque tous les domaines de la physique (physique de la matière condensée, des liquides, des plasmas, l'étude des surfaces et des nanostructures, etc.), dans la biologie, la chimie, etc. Cette utilisation intensive de la DFT est allée de pair ces dernières années avec la construction de machines massivement parallèles. Pour se fixer les idées, on est aujourd'hui capable de traiter, avec des stations de calcul, des milliers d'atomes, en utilisant des codes performants sur ces machines. Différentes approximations sont mises en œuvre en DFT dans son application numérique. Parmi elles, la méthode du pseudo potentiel couplé avec la méthode des ondes planes, qui est caractérisée par sa grande précision et la fiabilité de ses algorithmes.

L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence par simulation numérique les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques des semi-conducteurs III-V tel que l'InP et l'InSb. Nous avons réalisé les calculs dans cette thèse en nous basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT), en utilisant le formalisme des pseudo potentiels et ondes planes, comme elles sont implémentées dans le code de calcul ABINIT.

Cette thèse est organisée de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous présenterons le cadre théorique dans lequel sera effectué ce travail. Il s'agit de mettre en évidence les principes qui sous-tendent un calcul ab initio, fondé sur la DFT, ainsi que d'introduire les méthodes de résolution qui ont été proposées, en particulier les équations de Kohn et Sham et les approximations utilisées pour traiter la partie d'échange et corrélation. et consacré à la méthode de pseudo potentiels couplés avec les ondes planes.

Le deuxième chapitre est consacré à La théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT) pour l'étude des propriétés dynamiques sera rappelée.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de nos calculs des différentes propriétés pour les composés binaires ( InP et InSb).

Finalement, notre travail sera achevé par une conclusion générale.

# *Chapitre I*

*Théorie de la fonctionnelle  
de la densité (DFT) et Méthode  
de pseudo potentiels*

## **chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de la densité et Méthode des pseudos potentiel**

### **I. Introduction**

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. La résolution de l'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, par conséquent nous l'utiliserons dans cette étude.

#### **I.1.L'équation de Schrödinger**

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux).

L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1]

$$H\Psi = E\Psi \tag{I.1}$$

Avec :

$H$  : l'hamiltonien contient l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des particules.

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

$E$  : L'énergie totale du cristal.

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \tag{I.2}$$

$T_e$  : L'énergie cinétique des électrons.

$T_n$  : L'énergie cinétique des noyaux.

$V_{ee}$  : L'énergie d'interaction coulombienne entre électron- électron.

$V_{nn}$  : L'énergie d'interaction coulombienne entre noyau-noyau.

$V_{en}$  : L'énergie d'interaction des noyaux-électron.

Les formules utilisées sont exprimées en unités atomiques (u.a) pour simplifier l'écriture des équations ( $\hbar^2 = e^2 = m = 4\pi\epsilon_0 = 1$ ) on écrit ce Hamiltonien pour un système ayant N noyau et n électron.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (I.3)$$

Où :

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

$M_A$  : est la masse du noyau.

$R_{AB}$  : est la distance entre le noyau A et le noyau B.

$Z_A Z_B$  : Les nombres atomiques des noyaux A et B.

Les énergies propres et les fonctions d'ondes propres sont données par la résolution de l'équation de Schrödinger (I.1). La solution générale de l'équation (I.1) est impossible est cela revient aux difficultés de calcul d'ordre technique l'équation (I.1) contient  $3(Z+1)N$  variable ; avec  $N$  étant le nombre d'atomes du cristal, puisque on trouve dans  $1\text{cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $5 \cdot 10^{22}$  atomes, par exemple si on prend  $Z=14$ , le nombre des variables sera égale  $2 \cdot 10^{24}$ .

La solution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à  $N$  corps. Dans ce cas il faut envisager différents niveaux d'approximations pour contourner ce problème

### **I.1.1. L'approximations de Born Oppenheimer**

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [2] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental et quel que soit la position des noyaux atomiques. Ce problème passe donc d'un système de  $N_e + N_n$  particules en interaction à un système de  $N_e$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur génère par les noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ces seules composantes électroniques, et il s'écrit donc [2] :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (I.4)$$

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I.5)$$

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à  $N$  électrons elle dépend de  $3N$  coordonnées d'espace. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

### **I.1.2.L'approximation de Hartree**

En 1928, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono électroniques Hartree considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons [3], qui permet de décrire la fonction d'onde du système électronique  $\Psi_e(r)$  comme le produit direct des fonctions d'ondes mono-électronique  $\Psi_i(r_i)$ [4] telle que :

$$\Psi_e(r) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(r_i) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \dots \dots \Psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (I.6)$$

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

L'hamiltonien peut être écrit comme :

$$H = \sum_i H_i \quad (I.7)$$

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

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (I.8)$$

Avec

$$H_i = \frac{-1}{2} \Delta_i + V_{ext}(r) + V_i(r) \quad (I.9)$$

Où  $V_{ext}(r)$  représente le potentiel dû aux interactions entre les noyaux et les interactions entre les électrons du système. Le potentiel  $V_i(r)$  est le potentiel de Hartree pour l' $i^{\text{ème}}$  électron qui remplace l'interaction « électron- électron » de tous les électrons du système, et il est donné par la relation suivante :

$$V_i(r) = \int |\psi_i(r')|^2 \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (I.10)$$

En substituant les équations (I.9) et (I.10) dans (I.8) on obtient les équations dites de Hartree comme suite :

$$\left[ \frac{-1}{2} \Delta_i + V_{ext}(r) \right] \psi_i(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \psi_i(r) d^3r' = E_i \psi_i(r) \quad (I.11)$$

### **I.1.3.L'approximation de Hartree-Fock**

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [5]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6].

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_n) & \Psi_2(\vec{r}_n) & & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.12})$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$  : est un facteur de normalisation et  $\sigma_i$  représente le spin de l'électron.

Déterminant nous conduit à une nouvelle équation dites de Hartree-Fock d'un système à une particule qui s'écrit :

$$\left[ \left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 r' \frac{|\Psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \right) \Psi_i(r) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d^3 r' \frac{\Psi_j^*(r') \Psi(r')}{|r-r'|} \Psi_j(r) \right] = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.13})$$

On voit alors apparaître un terme purement quantique appelé terme d'échange de Fock (dernier terme à gauche de l'équation (I.13) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position.

Dans Cette approche le calcul devient fastidieux, d'autant plus, qu'il n'est pas exact. En effet, l'approximation de Hartree-Fock néglige une interaction quantique importante qui est l'énergie de corrélations entre électrons de spins opposés : la probabilité de présence d'un électron en  $r$  dépend de celle des autres électrons en  $r'$ . En conséquence, l'énergie obtenue  $E_{HF}$  est toujours surestimée. Une alternative très efficace et prometteuse, survient afin de pallier à ces difficultés, c'est la méthode de la Fonctionnelle de la densité DFT [11].

## I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [8], et Fermi [9] en 1927 puis améliorée par Dirac en 1930 [10], fut d'approcher l'équation de Schrödinger en remplaçant la fonction d'onde du système (fonction à N variables, N étant le nombre de particules) par sa densité (fonction à une seule variable). Cette approche est plus facile à calculer mais s'est révélée moins précise que la méthode d'Hartree-Fock. Cependant en 1964 Hohenberg et Kohn [7] ont tout d'abord démontré (par le théorème qui porte leurs noms) que la densité est suffisante pour décrire l'état fondamental d'un système électronique. Puis en 1965 Kohn et Sham [11] ont mis en place une méthode pour calculer cette densité, la théorie de la fonctionnelle de la densité est alors établie sur le plan théorique et sur le plan pratique. Cette méthode est devenue l'une des méthodes les plus populaires du traitement de l'interaction atomes-électrons dans la matière condensée, notamment grâce aux efforts effectués dans les années 80 pour l'amélioration de la fonctionnelle de la densité.

### **I.2.1.L'approche de Thomas-Fermi**

En 1927 Thomas-Fermi considèrent l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel est dépendante de la distribution de densité de ces électrons  $\rho(r)$ . Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi [8,9], ils utilisent l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène considéré comme un Ensemble de fermions indépendants à la température  $T=0^{\circ}\text{k}$  [12] pour construire la même quantité pour le système inhomogène sous cette façon

$$E = \mathcal{E}_i \int [\rho(r)] dr \quad (\text{I.14})$$

La densité du gaz homogène :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I.15})$$

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

L'énergie cinétique du gaz homogène :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (\text{I.16})$$

De (I.15) et (I.16) on obtient la densité d'énergie cinétique comme suit :

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

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

$$\mathbf{T}_{TF} = \int T dr \Rightarrow \mathbf{T}_{TF} = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (\text{I.18})$$

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

$$E = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) - \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (\text{I.19})$$

### **I.2.2.Théorèmes de Hohenberg -Kohn**

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [7] :

#### **Théorème01 :**

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(r)$  pour un potentiel externe  $V_{ext}$  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 comme suit :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}\rho(r)dr + F(\rho) \quad (I.20)$$

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (I.21)$$

$G[\rho]$  : 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 quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

### **Théorème 02 :**

La fonctionnelle de l'énergie total de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamentale. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I.22)$$

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

### **I.2.3.Approche de Kohn-Sham**

Après des efforts, Kohn et Sham (1965) [11] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde  $\Psi_{K_S}$  décrit un système à  $n$  électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$ . L'idée de base de l'approche de Kohn-Sham est de remplacer le système réel de  $N$  électrons en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes ou avec un système équivalent isolé ( $n$ 'est pas en interaction), porté à la même densité que celle de système réel, dans le quelle, on utilise une base de  $N$  orbitales. Les auteurs ont pu donc déterminer le terme restant le plus petit de l'énergie total c'est le terme d'échange et de corrélation. Kohn et Sham ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (I.23)$$

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (I.24)$$

Avec

$V_{\text{ext}}(r)$  : Le potentiel ionique du au noyau.

$V_{\text{xc}}(r)$  : Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{\text{xc}}(r) = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I.25})$$

$$V_{\text{H}}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (\text{I.26})$$

### **I.2.4.Fonctionnelles d'échange et corrélation**

Tous les termes des énergies et leurs potentiels associés peuvent être évalués, sauf celui de l'échange et de corrélation qui présente la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à des approximations pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. On se limite à des approximations utilisées dans le cadre de cette mémoire.

#### **I.2.4.1. Approximation de la densité locale LDA**

L'approximation de la densité locale (LDA) est l'une des deux générations d'approximations mises à jour pour le traitement des systèmes poly électroniques [13] l'approximation de la LDA et l'approximation généralisée du gradient (Generalized Gradient Approximation, GGA). Cette approximation de la LDA est utilisée comme un premier niveau d'approche pour le calcul des potentiels d'échange et corrélation et des contributions énergétiques (énergies) correspondantes, pour des systèmes manifestant de très faibles variations de leurs densités.

L'idée de base d'une telle approximation est liée au traitement du système poly-électronique inhomogène comme étant localement homogène à travers sa division en volumes élémentaires de densités locales uniformes (constantes), la contribution de chacun de ces volumes à l'énergie d'échange et corrélation est égale à celle d'un même volume occupé par un gaz d'électrons homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\rho) = \int \varepsilon_{\text{xc}}(\rho(r)) d^3r \quad (\text{I.27})$$

Avec

$$\varepsilon_{\text{xc}} = \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(\rho(r)) \quad (\text{I.28})$$

Où  $\varepsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}$  :est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz D'électrons de densité uniforme  $\rho$ .

L'énergie d'échange et de corrélation peut être décomposée en contribution d'échange et contribution de corrélation  $\varepsilon_x$  telle que :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (I.29)$$

La contribution d'échange est donnée par la formule de Dirac [10] pour le gaz homogène

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (I.30)$$

Pour la contribution de corrélation qui est difficile à évaluer, est généralement déterminée à partir des simulations quantiques de Monte-Carlo par Ceperley et Alder (CA) [14] et ensuite paramétrée en différentes formes, nous citons par exemple celle de Perdew et Zunger [15] que nous avons utilisés dans ce travail.

#### **I.2.4.2.L'approximation du gradient généralisé(GGA)**

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int [\rho] \varepsilon_{xc}([\rho], |\nabla\rho|) dr^3 \quad (I.31)$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}([\rho], |\nabla\rho|)$  les plus fréquemment utilisées sont celles de Becke [16], de Perdew et Wang [17] et la plus populaire, de Perdew, Burke et Enzerhoft [18] utilisée dans cette mémoire.

#### **I.2.5. La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité**

La résolution des équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure (I.1). On commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour les coefficient d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité .Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la premier étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I.32)$$

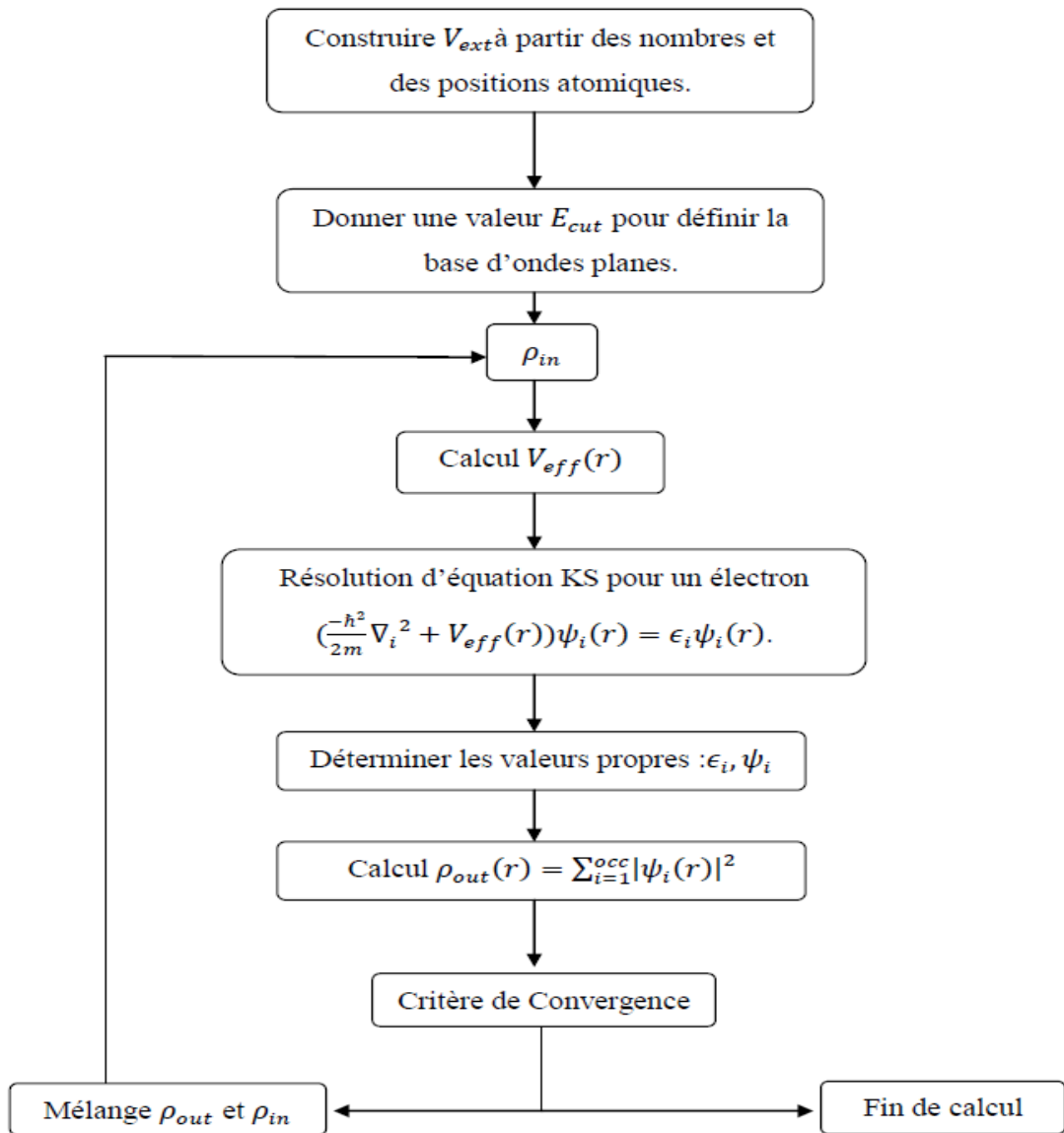


Figure.I.1 : Diagramme décrivant le cycle itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham.

### **I.3. Méthode de pseudo potentiel**

L'idée fondamentale d'un pseudo-potential est le remplacement d'un potentiel avec un autre. L'application primaire en structure électronique est de remplacer le potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœurs) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [19]. L'approche pseudo-potentielle (PP) utilise une description quantique pour les interactions électroniques dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo-potential au moyen d'une technique de transformée de Fourier.

#### **I.3.1.Méthode de pseudo potentiel**

Dans la formation de DFT, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentées par des observables dans le problème a une particule, Mais il reste l'énorme 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 on 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.3.1.1Théorème de Block**

Bloch démontra un important théorème [20] qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction  $u_i(r)$  qui a la périodicité du réseau cristallin :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (I.33)$$

Avec :

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (I.34)$$

$\vec{k}$  : est le vecteur d'onde,  $i$  est l'indice de bande,  $\vec{R}$  .est le vecteur du réseau direct,

Pour la  $u_i(r)$  fonction on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (I.35)$$

Où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque défini par  $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$  ( $m$  est un entier). En remplaçant  $u_i(\vec{r})$  par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{I.36})$$

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c.-à-d., au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin).

### **I.3.1.2 La base d'onde plane**

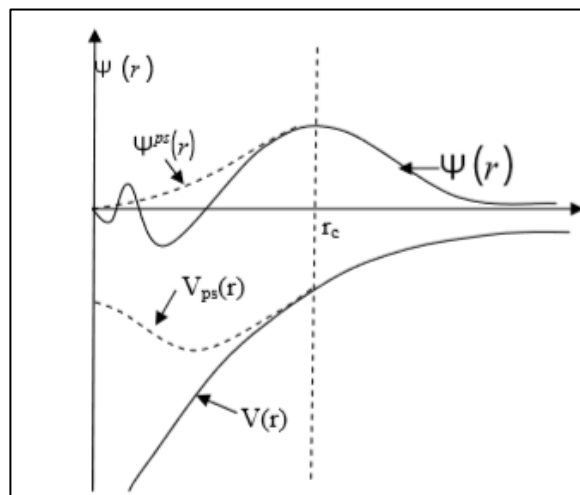
Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point  $k$  peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients,  $C_{i,\vec{k}+\vec{G}}$  Pour

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 [21]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique « Cut-off 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.

### **I.3.2. Les pseudo potentiels**

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus Internes, proches du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement, en outre elles sont Difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes Oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, Pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit L'environnement dans lequel l'atome sera placé c'est l'approximation du cœur gelé [22]. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {Noyau et électrons de cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec Tout les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo- potentiel, voir la figure I.2



**Figure I.2 :** Illustrations schématisée potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes

### I.3.2.1. Construction du pseudo-potential

Le pseudo-potential doit vérifier un certain nombre de propriétés :

- Il doit être additif, c'est-à-dire il doit être la somme des pseudo-potentials lorsque plusieurs atomes sont en présence.
- Il doit être transférable c'est à dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potential dans des environnements chimiques différents.
- Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel par la réduction du nombre d'onde plane nécessaire à la description des fonctions d'onde.

Les méthodes de construction des pseudo-potentials sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions. La méthode de conservation de la norme et la méthode de la non-conservation de la norme. Dans cette thèse on a utilisé que des pseudos-potentials avec norme conservée.

### I.3.2.2. Le pseudo-potential à norme conservée

Pour satisfaire au mieux ce critère de transférabilité, des pseudo-potentials à norme conservée ont été élaborés. Un pseudo-potential est créé pour chaque moment angulaire et doit pour une configuration électronique atomique donnée (pas forcément l'état fondamental) satisfaire quatre propriétés :

- Les valeurs propres obtenues par le calcul avec tous les électrons et les valeurs propres du calcul avec le pseudo-potential doivent être identiques.
- Les fonctions d'onde réelles et les fonctions d'ondes obtenues avec le pseudo-potential doivent être identiques au-delà d'un rayon de coupure  $r_c$ .

•L'intégrale entre 0 et  $r_c$ , de la densité électronique réelle celle obtenue avec le pseudo-potential doivent être identiques pour chaque orbitale de valence propriété de conservation de la norme

$$\int_0^{r_c} \left| \Psi_l^{PS}(\vec{r}) \right|^2 d^3\vec{r} = \int_0^{r_c} \left| \Psi_l^{AE}(\vec{r}) \right|^2 d^3\vec{r} \quad (I.37)$$

•Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde réelle et du pseudo fonction d'onde doivent être identiques au-delà de  $r_c$ , ainsi que leurs dérivées par rapport à l'énergie. Ces pseudo-potentiels à norme conservée ont été développés par Troullier-Martins, et Hamann.

### I.3.2.3.pseudo-potential de Hartwigzen-Geodcker Hutter

Hartwigzen-Geodecker Hutter ont introduit des petites modifications sur la forme analytique du pseudo-potential de Bachelet-Hamann-Schlüter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schluter [23] est aussi utilisée dans leur construction [24] La partie locale du pseudo-potential est donnée par :

$$v_{loc}(r) = \frac{-z_{ion}}{r} erf\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] + \left[ c_1 + c_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + c_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6 \right] \quad (I.38)$$

Où erf est la fonction erreur et  $Z_{ion}$  est la charge ionique du cœur atomique, c.-à-d. la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudo-potential est donné par :

$$v_1(r, r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^{+1} \sum_{m=-1}^{+1} y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{i,j}^l p_j^l(r') y_{l,m}^*(r) \quad (I.39)$$

Où  $y_{l,m}$  sont les harmonique sphérique,  $l$  est le moment angulaire et les projecteurs  $p_i^l(r)$  sont forme gaussiens :

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2}r^{1+z(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l + \frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (I.40)$$

$\Gamma$  Représente la fonction gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo atome. Une caractéristique spéciale de leur pseudo-potential est qu'ils « fient » leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont-elles même construites à partir de ces dernière .

**Référence Bibliographiques**

- [1] P. Kireev, la physique des semi-conducteurs, 2ième édition Mir Moscou (1975).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [3] Hartree, D. R. Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89 (1928)
- [4] P. Kireev. La physique des semi-conducators. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [5] V. Fock, Z. Physik 61 (1930) 126.
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev. 35, 210 (1930).
- [7] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136. 864 (1964).
- [8] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927)
- [9] E. Fermi, Z. Phys. 5, 2466 (1927).
- [10] P. A. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 376 (1930).
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [12] Robert G. Parr ET Weitao Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, 350 (1989).
- [13] E. K. U. Gross, in DFT-I & II & TDDFT-I& II International Centre for Theoretical Physics, Trieste, (2000).
- [14] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [15] J.P.Perdew and A.Zunger, Phys.Rev.B23, 5048 (1981).
- [16] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [19] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, Mineral. Mag. 62 585 (1998).
- [20] F. Bloch, Z. Phys. 59, 208 (1929).
- [21] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Giannopoulos. Rev. Mod. Phys., 64,1045 (1992).
- [22] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, 21, p 2222, (1980).
- [23] G. B. Bachelet, Hammanet M. L. Schluter, Phys. Rev. B 26,4199 (1982).
- [24] C. Hartwigsen, S. Geodecker ET J. Hutter. Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).

## ***Chapitre II***

***Les propriétés Vibrationnelles et la  
théorie des perturbations de la  
fonctionnelle de la densité (DFPT)***

## Chapitre II :Les propriétés Vibrationnelles et la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT).

### II. Introduction

Il est connu que les atomes s'organisaient dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à 0 k, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quanta d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons). On notera  $\vec{q}$  vecteur d'onde du phonon.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté l'étude d'un solide périodique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité à l'état fondamental. Dans ce chapitre, nous allons étudier le même système mais en lui appliquant une petite perturbation externe .Et nous allons voir l'illustration de quelques détails de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) qui est une théorie de la physique qui étudie les propriétés vibrationnelles.

### II.1.Propriétés vibrationnelles

#### II.1.1. Cas d'un cristal à une dimension

On considère un cristal à une dimension géométrique et ayant 2 atomes par maille élémentaire tel que décrit sur la figure II.1 :

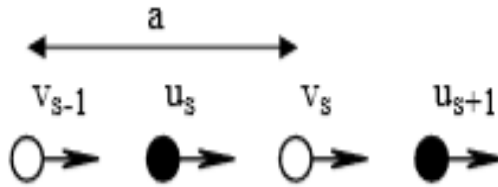


Figure II .1 : Schéma d'un cristal à une dimension

On suppose que les atomes "noirs" ont une masse  $M_1$  et on note  $u_s, u_{s+1} \dots$  leurs déplacements par rapport à leurs positions à l'équilibre. Les atomes "blancs" ont une masse  $M_2$  et on note  $v_s, v_{s-1} \dots$  leurs déplacements. De plus, on suppose que les atomes "blancs" et les atomes "noirs" sont couplés par une constante de rappel C. Si on suppose que chaque plan n'interagit qu'avec ses plus proches voisins, on a :

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c(v_s + v_{s-1} - 2u_s) \quad (I.1)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = c(u_s + u_{s+1} - 2v_s) \quad (I.2)$$

Nous allons chercher des solutions sous la forme d'une onde de propagation :

$$u_s = u.e^{isq\bar{a}} e^{-i\omega t} \text{ Et } v_s = v.e^{isq\bar{a}} e^{-i\omega t} \quad (\text{II.3})$$

Ce qui, par substitution dans (II.1) et (II.2), conduit à :

$$\begin{bmatrix} 2c - M_1\omega^2 - c(1 + e^{-i\bar{q}\bar{a}}) \\ -c(1 + e^{i\bar{q}\bar{a}})2c - M_2\omega^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{II.4})$$

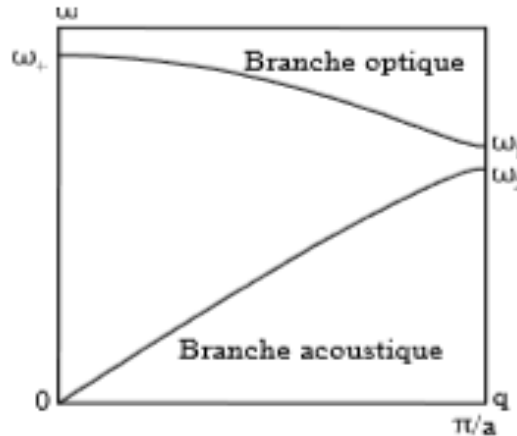
Le système de deux équations linéaires à deux inconnues n'a une solution non triviale que si le déterminant est nul, soit :

$$M_1M_2\omega^4 - 2c(M_1 + M_2)\omega^2 + 2c(1 + \cos(qa)) = 0 \quad (\text{II.5})$$

Les deux solutions du polynôme (5) en  $\omega^2$  sont données par :

$$\omega^2 = c \cdot \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{2}{M_1M_2}(1 - \cos(qa))} \quad (\text{II.6})$$

(on peut démontrer facilement que l'argument de la racine carrée dans (6) est bien positif). Cette relation est paire et  $2\pi/a$ - périodique, on peut se contenter de la tracer sur une demi - zone de Brillouin :



**Figure II.2 :** Courbes de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de 2 atomes par maille primitive.

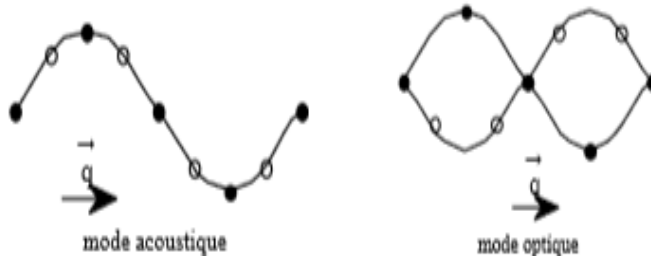
On remarque deux branches distinctes avec une bande interdite en fréquence. La branche supérieure correspond au signe + et la branche inférieure au signe -. Près de l'origine,  $qa \approx 0$  et les deux solutions de (II.5) sont :

$$\omega_+^2 = 2c \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (\text{II.7})$$

$$\omega_-^2 = \frac{c}{2(M_1 + M_2)} q^2 a^2 \quad (\text{II.8})$$

Notons que l'énergie  $\hbar\omega_+$  est de l'ordre de 30 MeV dans les semi-conducteurs "usuels". La première solution correspond à la branche supérieure. Dans ce cas, on obtient en

la décalquant dans (II.4) que  $\frac{u}{v} = -\frac{M_1}{M}$  : les atomes vibrent en opposition de phase (Figure II.3). Une vibration de ce type pourrait être engendrée par le champ électrique d'une onde lumineuse, c'est pourquoi cette branche est appelée branche "optique".



**Figure II.3:** Vibrations à une dimension transverses selon les branches acoustiques et optiques.

La seconde racine correspond à la branche inférieure. Dans ce cas,  $u/v=1$  et les atomes vibrent en phase comme pour une excitation acoustique (Figure II.3) : c'est la branche "acoustique", dont le nom peut se justifier également par le fait que c'est la branche à basse fréquence.

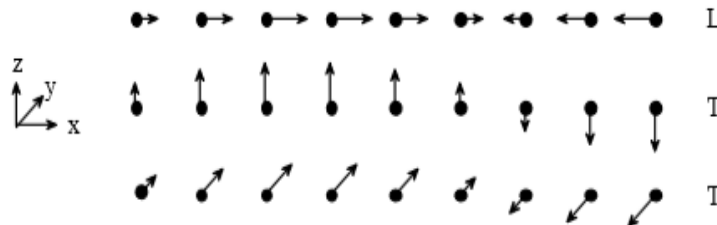
Pour les grandes longueurs d'onde ( $qa \approx \pi$ ), les deux racines pour les deux branches sont données par (avec  $M_1 \succ M_2$ ) :

- Branche optique :  $\omega_1^2 = \frac{2C}{M_2}$  (II.9)

- Branche acoustique :  $\omega_2^2 = \frac{2c}{M_1}$  (II.10)

### II.1.2 Généralisation à un cristal tridimensionnel

Dans un cristal tridimensionnel, l'espace réciproque devient également trois dimensions et aux modes longitudinaux (acoustiques et optiques) que l'on a en a une dimension s'ajoute dans chaque cas deux modes transverses polarisés à  $90^\circ$  l'un de l'autre, comme illustré sur la figure II.4.

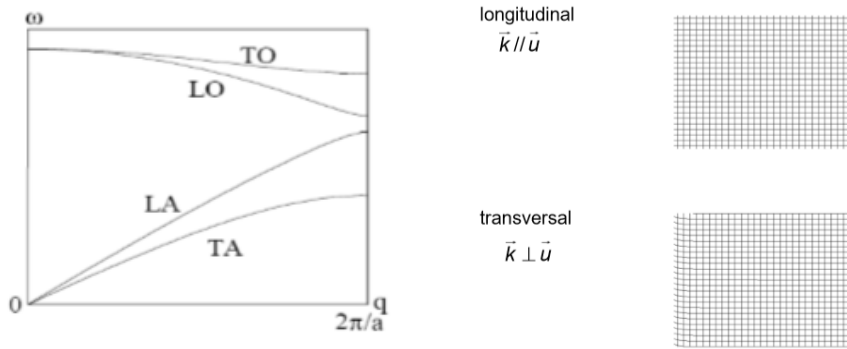


**Figure II.4 :** Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau à trois dimensions.

On montre d'une manière générale que si la maille élémentaire contient  $p$  atomes, les courbes de dispersion sont constituées de  $3p$  branches, dont 3 branches acoustiques et  $(3p-3)$

branches optiques. Cela donne bien, pour  $p = 2$ , il y a donc 3 branches acoustiques et 3 branches optiques.

Les courbes de dispersion dépendent maintenant de la direction de propagation. Une allure typique est représentée sur la figure II.5 dans la direction [100]. En raison de la symétrie cristalline dans cette direction (ainsi que dans la direction [111]), les modes transversaux sont dégénérés, aussi l'on ne voit que 4 branches : longitudinale optique (LO), transverse optique (TO), longitudinale acoustique (LA) et transverse acoustique (TA).[1]



**Figure II.5 :** Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction [100].

## II.2 Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT)

La théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) est une méthode bien établie pour l'étude ab initio de la dynamique des réseaux des solides [2,3] et l'étude des propriétés dynamiques, après avoir obtenu les solutions auto-cohérentes des équations (KS), les fréquences des phonons sont obtenus en utilisant la DFPT [4] qui permet le calcul de la matrice dynamique. Qui a été l'objet de notre travail pour l'étude des semi-conducteurs *InP*, et *InSb*.

### II.2.1.L'approximation harmonique :

Cette approximation consiste à faire l'hypothèse que le mouvement des noyaux reste confiné au voisinage de leur position d'équilibre  $\vec{R}_I^0$ . Alors l'énergie  $E(\vec{R})$  du système peut être développée au second ordre en fonction des composantes cartésiennes des déplacements atomiques  $u_{I\alpha}$  :

$$E(R) = E_0 + \sum_{I=1}^{N_I} \frac{\partial E(R)}{\partial R_{I\alpha}} \bigg|_{R=R_0} u_{I\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{IJ} u_{I\alpha} \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_{I\alpha} \partial R_{J\beta}} \bigg|_{R=R_0} u_{J\beta} \quad (II.11)$$

Avec  $u_{I\alpha} = R_I - R_{0I}$  est le vecteur de déplacement de l'atome I dans la direction  $\alpha \equiv (x, y, z)$  par rapport sa position d'équilibre.

### II.2.2. Dynamique des réseaux

Depuis la fin des années soixante, avec les travaux de Cicco et Johnson [5], et ceux de Pick, Cohen et Martin [6], il est à noter que les constants de forces harmoniques des cristaux peuvent se déterminer par leur réponse électronique linéaire statique. De ce fait, l'approximation essentielle, qui permet de découpler les vibrations atomiques par les degrés électroniques de liberté dans le solide, est l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer [7]. Ainsi, en s'appuyant sur cette approximation, les distorsions du réseau dans un cristal, associées à un phonon, peuvent être vues comme une perturbation statique agissant sur les électrons. Le calcul de la géométrie d'équilibre et des propriétés vibrationnelles d'un système s'obtient à partir de la première et la seconde dérivée de l'énergie de l'état fondamental du système  $E(\vec{R})$ . Pour réaliser cette tâche, nous appliquerons le théorème de Hellmann Feynman [8,9] qui consiste à dire que la force généralisée associée à une perturbation  $\lambda$  (Paramètre externe) est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \int \rho_\lambda(\vec{r}) \frac{\partial V_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda} dr \quad (\text{II.12})$$

Dans l'approximation de Born Oppenheimer, les coordonnées nucléaires agissent comme des paramètres dans l'Hamiltonien électronique. La force agissant sur l'i-ième noyau dans l'état fondamental est :

$$F_I = - \frac{\partial E(R)}{\partial R_{I\alpha}} \quad (\text{II.13})$$

On va considérer maintenant les déplacements des atomes autour de leurs positions d'équilibre subissant des perturbations. Dans ce cas, le théorème de Hellmann- Feynman établit que :

$$F_I = - \int dr \rho_R(\vec{r}) \frac{\partial V_R(\vec{r})}{\partial u_{I\alpha}} - \frac{\partial E_N(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha}} \quad (\text{II.14})$$

Où  $\rho_R(\vec{r})$  est la densité de charge électronique dans l'état fondamental correspondant à la configuration nucléaire  $R, V_R(\vec{r})$ , est le potentiel d'interaction électron-noyau et  $E_N(\vec{R})$  est l'énergie d'interaction électrostatique entre deux noyaux différents. La géométrie d'équilibre du système s'obtient quand les forces agissant sur un noyau individuel deviennent nulles :

$$F_I = - \left. \frac{\partial E(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha}} \right|_{R_I - R_0} \quad (\text{II.15})$$

Le mouvement des noyaux est un mouvement de vibration, dans lequel chaque noyau est en moyenne sur sa position d'équilibre  $\vec{R}_I^0$ , et est gouverné par la matrice des constantes de Force interatomique  $C_{IJ}^{\alpha\beta}$  qui décrit la force de rappel qui s'exerce sur un ion I dans la direction  $\alpha$  lorsqu'est déplacé l'ion J dans la direction  $\beta$

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{J\beta}} \quad (\text{II.16})$$

Dans développement de l'équation (II.11) à l'ordre deux, le mouvement atomique est un mouvement de oscillateurs harmoniques indépendants (sans interaction). Les équations de mouvement de ces oscillateurs sont alors :

$$M_I \ddot{u}_{I\alpha} = \sum_{J\beta} u_{J\beta} C_{IJ}^{\alpha\beta} \quad (\text{II.17})$$

La solution de cette dernière équation est recherchée sous la forme d'une fonction de Bloch:

$$u_R = \frac{1}{\sqrt{M_I}} u_q e^{i(qR - i\omega t)} \quad (\text{II.18})$$

Ce qui amène à résoudre pour chaque vecteur d'onde  $q$   $r$  de la zone de Brillouin, l'équation suivante :

$$\omega^2 M_I u_{I\alpha}(\vec{q}) = \sum_{J\beta} D_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{q}) u_{J\beta}(\vec{q}) \quad (\text{II.19})$$

Où  $D_{IJ}^{\alpha\beta}$  est la matrice dynamique et on peut l'obtenir à partir de la transformée de Fourier de la matrice des constantes de force interatomique  $C_{IJ}^{\alpha\beta}$  sous la forme suivante :

$$D_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_R C_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{R}) e^{-i\vec{q}\vec{R}} \quad (\text{II.20})$$

On récrit l'équation (II.19) sous la forme suivante :

$$\omega^2 e_{I\alpha}(\vec{q}) = \sum_{J\beta} \frac{D_{IJ}^{\alpha\beta}}{\sqrt{M_I M_J}} e_{J\beta}(\vec{q}) \quad (\text{II.21})$$

La diagonalisation de l'équation (II.21) nous donne les fréquences de vibration des phonons  $\omega_i(\vec{q})$  et leurs déplacements  $e_{I\alpha}(\vec{q}, i)$ , ou  $i=1, \dots, 3 N_e$  déterminent les branches des phonons. Par conséquent, les calculs du « premier principe » pour des relations de dispersion de phonons nécessitent la résolution de cette équation, et cela est possible en différenciant les forces d' Hellmann- Feynman par rapport aux coordonnées nucléaires :

$$\frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{J\beta}} \equiv \frac{\partial F_I}{\partial U_{J\beta}} \int dr \frac{\partial \rho_R(\vec{r})}{\partial u_{J\beta}} \frac{\partial V_R(\vec{r})}{\partial u_{I\alpha}} + \int dr \rho_R(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_R(\vec{r})}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{J\beta}} + \frac{\partial^2 E_N(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{J\beta}} \quad (\text{II.22})$$

Dans notre cas,  $V_R(\vec{r})$  l'énergie potentielle électron-ion, est décrite par le potentiel

Effectif self-consistent  $V_{eff}(\vec{r})$  Cette expression nous permet à représenter la matrice dynamique, comme une fonctionnelle de la densité électronique de charge  $\rho_R(\vec{r})$ . Pour obtenir la matrice dynamique ou la matrice des constantes de forces interatomiques, il suffit de calculer  $\rho_R(\vec{r})$  et sa réponse linéaire à une distorsion de la géométrie nucléaire  $\frac{\partial \rho_R(\vec{r})}{\partial u_I}$ .

Toute cette théorie est connu comme Théorie Perturbative de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) [10,11].

Il est donc possible d'utiliser la procédure self-consistante pour le calcul de  $\frac{\partial \rho_R(\vec{r})}{\partial u_I}$  .en

Linéarisant les équations de Kohn-Sham [12] :

$$\Delta \rho(\vec{r}) = 4 \sum_{n=1}^{N_e/2} \sum_{m \neq n} \Psi_n^*(\vec{r}) \Psi_m(\vec{r}) \frac{\langle \Psi_m | \Delta V_{eff} | \Psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (\text{II.23})$$

$$\Delta V_{eff}(\vec{r}) = \Delta V(\vec{r}) + \int dr' \frac{\Delta \rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\partial^2 E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho^2(\vec{r})} \quad (\text{II.24})$$

Où  $N_e$  correspond au nombre total d'électrons,  $\Psi_m$  sont les orbitaux de Kohn-Sham de particule unique, et  $m \in \epsilon$  les valeurs propres du l'Hamiltonian de Kohn-Sham.

De ce fait, nous pouvons obtenir l'énergie électronique totale au deuxième ordre qui correspond à la matrice des constantes de force interatomique (II.20) nécessaires pour calculer les fréquences des phonons  $\omega(q)$  solutions de l'équation (II.21).

### **Référence Bibliographiques**

- [1] Hassina LANGUEUR, Propriétés structurales, élastiques et dynamiques des semi-conducteurs IV-IV ,p66-67, Thèse de doctorat, Université de Sétif, 2014
- [2] S. Baroni, P. Pavone, P. Giannozzi, S. de Gironcoli and E. Molinari, in light scattering in Semi-conducteur Structure and Super lattices, Ed. D. J. Lockwood and J. F. Young, NATO Advanced Study Institutes Ser. B, Plenum Press, New York (1990).
- [3] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Phy. Rev. B* 43, 7231 (1991).
- [4] G. Dolling, in *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids et Liquids*, edited by Eland
- [5] P. D. De Cicco and F. A. Johnson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 310, 111 (1969).
- [6] R. Pick, M. H. Cohen and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* 1 910 (1970).
- [7] M. Born, R. J. Openheimer, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927)
- [8] H. Hellmann, *Einführung in die quantenchemie*. Detické, Leipzig, (1937).
- [9] R. P. Feynman, *Phys. Rev* 56, 340 (1939).
- [10] S. Baroni, P. Giannozzi and A. Testa, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1861 (1987).
- [11] X. Gonze, *Adiabatic density-functional perturbation theory*, *Phys. Rev. a* 52, 1096 (1995).
- [12] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73, 515 (2001).

# ***Chapitre III***

***Résultats et discussions***

## Chapitre III : Résultats et discussions

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qu'on a obtenu et la discussion sur les propriétés structurales (le paramètre du réseau), les propriétés vibrationnelles (fréquence des phonons) et thermodynamiques (telles que l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie, et la capacité thermique) des composés semi-conducteurs de type III-V à base d'indium InX (où X=P, Sb) qui se cristallisent dans la structure zinc-blendes. Ces matériaux appartiennent à la classe des composés binaire reconnus comme des matériaux prometteurs pour plusieurs applications technologique tel que les applications : en microélectronique, radiofréquences et le domaine militaires ainsi qu'en optoélectronique [1.2].

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé le code de calcul ABINIT qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3.4] et la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [5-6] combinées avec la méthode des pseudos potentiels et les ondes planes (PP-PW). Pour le potentiel d'échange et corrélation nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

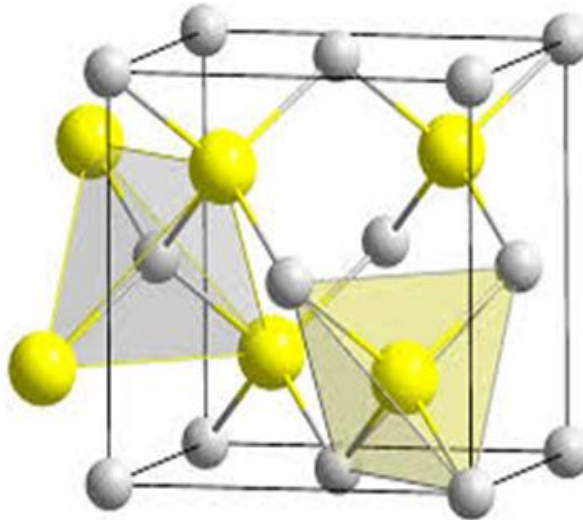
### III.2. Détails de Calculs

Au cours de ce chapitre nous allons présenter et analyser les résultats qu'on a obtenus sur les propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques des semi-conducteurs l'InP et l'InSb en utilisant le code Abinit basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité DFPT (Density-functional perturbation theory) deux approximations ont été utilisées : l'approximation de la densité locale LDA dans la forme de Ceperley-Alder [7] paramétrée par Perdew et Zunger [8] et l'approximation du gradient généralisé GGA développée par Perdew-Burke-Ernzerhof [9]. Les interactions électrons-ion sont évaluées à l'aide de pseudo potentiel non local, conservateurs de normes, générés en utilisant le schéma proposé par Hartwigsen-Goedecker-Hutter [10]. Pour assurer la convergence, le maillage de la zone de Brillouin a été employé avec 4x4x4 points de Monkhorst-Pack [11]

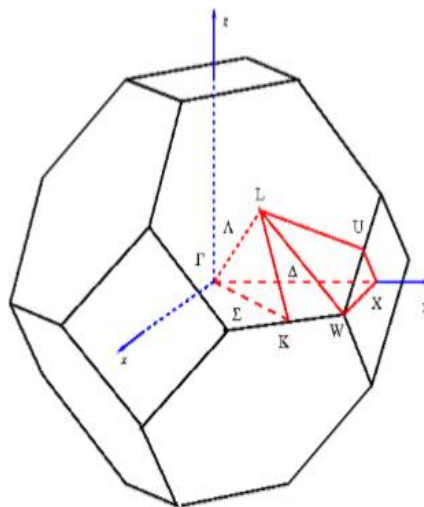
### III.3 Propriétés structurales

Dans les conditions normales de température et de pression, Les composés InX (X = P et Sb) se cristallisent dans la phase zinc blende. A chaque nœud sont associés deux atomes In (III) et X (V) les atomes In et X sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. La structure cubique zinc blende dite aussi sphalérite, présente 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée. Les atomes du type III sont situés en : (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2),

$(1/2,1/2,0)$ , et les atomes du type V en :  $(1/4,1/4,1/4)$ ,  $(1/4,3/4,3/4)$ ,  $(3/4,1/4,3/4)$ ,  $(3/4,3/4,1/4)$ . Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier Figure III.1. Le réseau réciproque de la structure zinc blende est un réseau cubique centré (cc). La figure III.2 représente un schéma descriptif de la première zone de Brillouin du réseau associé à la structure zinc blende avec des points de hautes symétries correspondantes.



*Figure .III.1 : la structure cristalline zinc blende.*



*Figure III.2 : Première zone de Brillouin d'un réseau réciproque d'un (CFC) avec les points de haute symétrie.*

La détermination des propriétés structurales à savoir le paramètre de maille est le premier pas important précédant tout calcul pour optimiser les propriétés physiques d'un matériau donné. Nos résultats obtenus après avoir effectué les tests de convergence sur l'énergie de coupure "cutoff energy"  $E_{cut}$  sont organisés et représentés dans les figures III.3 et III.4 pour l'InP et l'InSb respectivement. On constate sur les deux figures que l'énergie totale ( $E_{tot}$ ) subit une diminution avec l'augmentation de  $E_{cut}$  ceci confirme l'existence d'une relation inversement proportionnelle entre eux. Dans le Tableau III.1 nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre du réseau et l'énergie de coupure  $E_{cut}$ , des composés InX (X= P, et Sb) en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Nous avons aussi inclus dans le Tableau les valeurs expérimentales.

**Tableau III.1** : Les valeurs de convergence de par les approximations LDA et GGA

	$E_{cut}$ (Ha)	$a_{cell}$ (Å)
Inp	70 <sup>a</sup>	5.726 <sup>a</sup>
	80 <sup>b</sup>	5.989 <sup>b</sup>
		5.869 <sup>c</sup>
InSb	40 <sup>a</sup>	6.343 <sup>a</sup>
	55 <sup>b</sup>	6.589 <sup>b</sup>
		6.479 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Nos calculs avec LDA.

<sup>b</sup> Nos calculs avec GGA.

<sup>c</sup> Les Valeurs Expérimentales [2]

Le paramètre de maille calculé par l'approximation LDA et GGA est en bon accord avec les résultats expérimentaux [2] pour les deux matériaux Phosphure d'indium (InP) et l'antimoniure d'indium (In Sb).

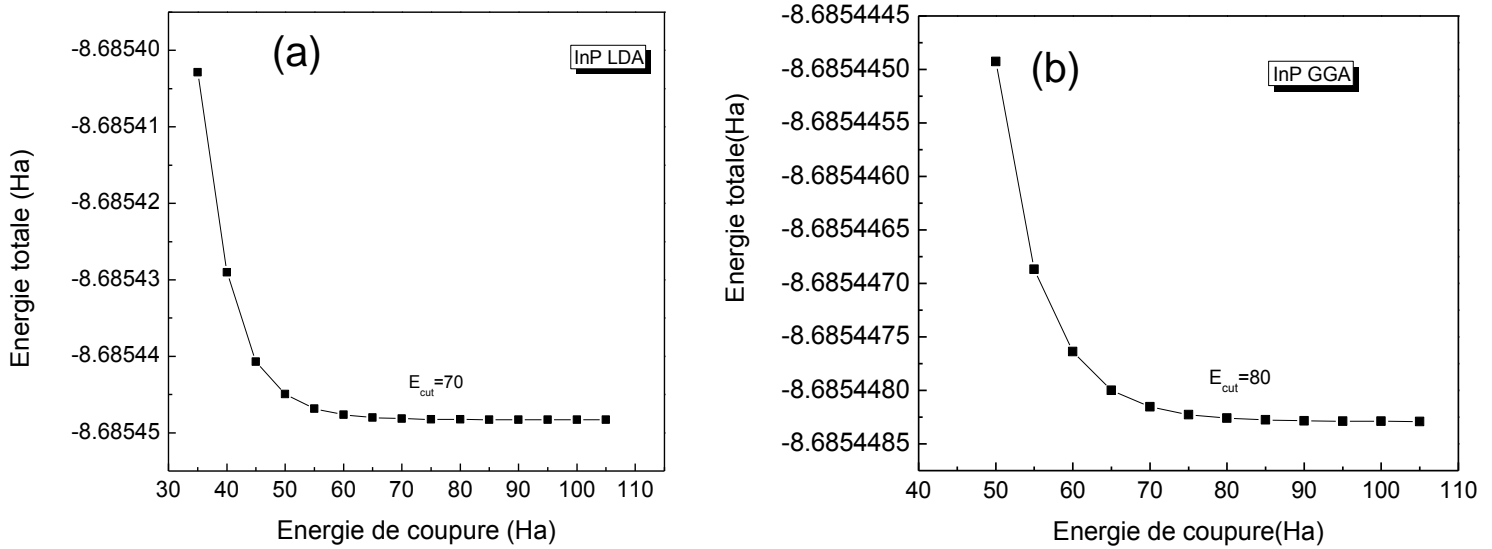


Figure III.3 : La convergence de l'énergie totale pour InP en fonction de l'énergie de coupure calculée par :(a) LDA (b) GGA

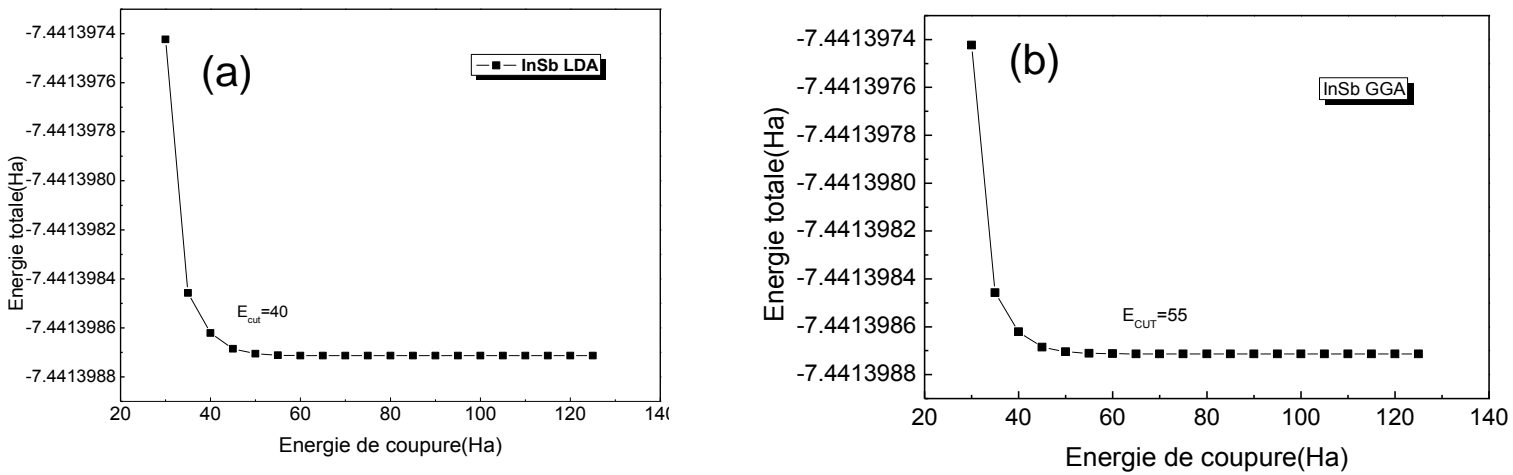


Figure III.4 : La convergence de l'énergie totale pour InSb en fonction de l'énergie de coupure calculée par :(a) LDA (b) GGA

### III.4. Propriétés Dynamiques

#### III.4.1 Courbes de dispersions

Une des conséquences majeures de l'effet thermique sur la structure des matériaux, est la vibration des réseaux. En d'autres termes, la création des phonons et leurs diffusions dans le réseau cristallin sont principalement dû aux effets de la température. Duquel les phonons jouent un rôle majeur dans les propriétés physiques des matériaux solides [12]

Après la détermination de la matrice dynamique, nous pouvons trouver la relation de dispersion. Cette relation possède deux branches nommées acoustiques et optique. Il existe des modes acoustiques longitudinaux LA et transversaux TA, et des modes optiques longitudinaux LO et transversaux TO [13]. Les phonons acoustiques sont associés à des vibrations en phase, et les phonons optiques sont associés à des vibrations en opposition de phase. D'une manière générale si la maille élémentaire contient  $p$  atomes, les courbes de dispersion sont constituées de  $3p$  branches, dont 3 branches acoustiques et le reste ; c'est à dire  $(3p-3)$  branches optiques.

Nous avons calculés les fréquences des phonons des deux composés l'InP et l'InSb. Les courbes de dispersion des phonons qui représentent la variation des fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de plusieurs points de hautes symétries dans la zone de Brillouin. [ $\Gamma$  (0, 0,0),  $\mathbf{X}$  ( $\frac{2\pi}{a}, 0,0$ ),  $\mathbf{W}$  ( $\frac{2\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0$ ),  $\mathbf{K}$  ( $\frac{3\pi}{2a}, \frac{3\pi}{2a}, 0$ ),  $\mathbf{L}$  ( $\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}$ )] sont représentées dans les figures III.5 et III.6. Nous relevons les remarques suivantes :

correspondant des modes de vibration est six dont trois sont des modes acoustiques et les trois autres sont des modes optiques ( $p=2$ ). De plus, toutes les fréquences sont positives, ce qui confirme la stabilité dynamique de ces semi-conducteurs InP et InSb dans la phase zinc blende. Les fréquences des phonons se situent entre [ $0-350\text{cm}^{-1}$ ] et [ $0-200\text{cm}^{-1}$ ] pour l'InP et l'InSb respectivement calculées par LDA et GGA.

Parailleurs, une séparation entre les modes optiques longitudinaux (LO) et les modes optiques transversaux (TO) au point  $\Gamma$  (splitting LO-TO) est observée dans ces spectres. Cette séparation mesure le degré de l'ionicité d'un matériau. Ce qui affirme le caractère ionique de ces matériaux «InP et InSb ». Cette séparation pour l'InP est supérieure que pour l'InSb.

En outre, Les régions optiques et acoustiques sont séparées pour chaque semi-conducteur et la séparation entre les deux régions optique et acoustique pour l'InP est supérieure a celle pour l'InSb, en raison de la différence de masse.

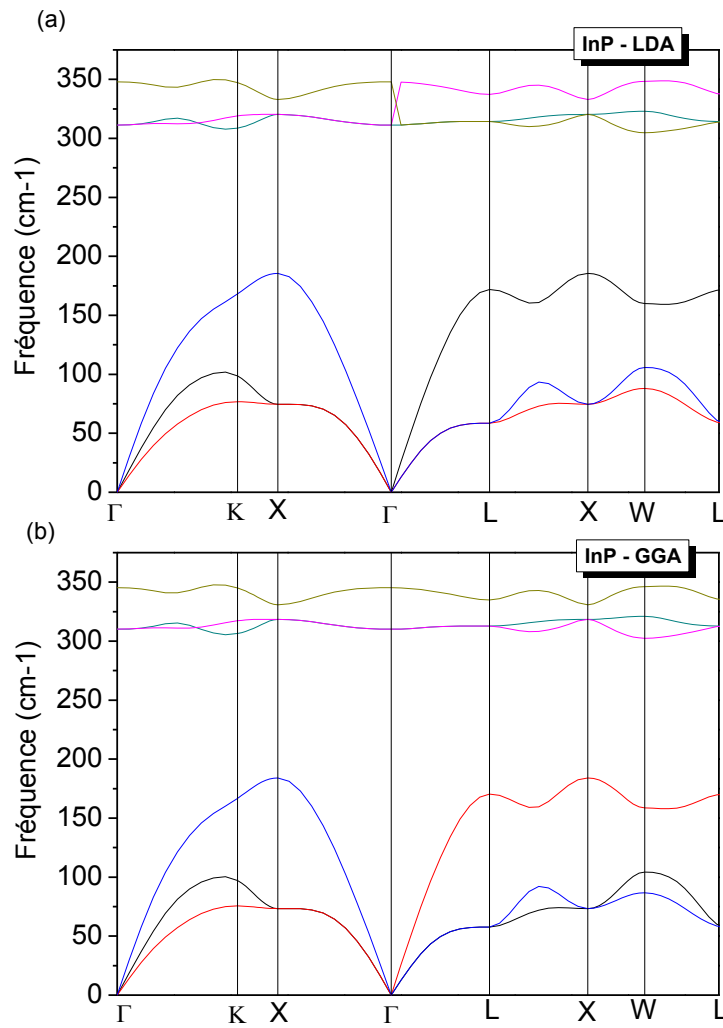


Figure III.5 : Courbes de dispersion des phonons pour le InP calculées par :

(a) LDA et (b) GGA

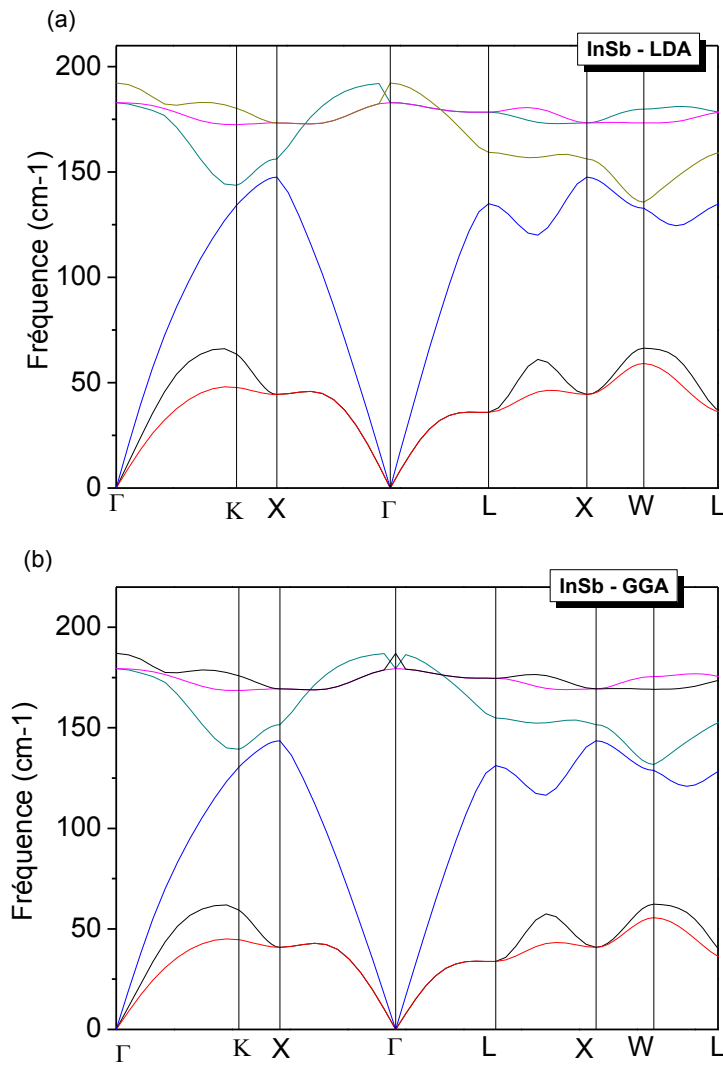


Figure III.6 : Courbes de dispersion des phonons pour le Insb calculées par :

(a) LDA et (b) GGA

Les fréquences des phonons aux points de haute symétrie  $\Gamma$ , X et L des composés InP et InSb sont présentées dans le tableau III.2 comparées avec les résultats expérimentaux disponibles. En analysant ce tableau, on constate une diminution des fréquences des phonons lors de changement de l'atome X= P, In respectivement quel que soit l'approximation utilisée (LDA ou GGA). De plus, les fréquences obtenues pour le InP et InSb sont en très bon accord avec celles de l'expérience [14].

**Tableau III.2 :** Fréquences des modes transversaux  $\omega_T$  et Longitudinaux  $\omega_L$  aux points de haute symétrie  $\Gamma$ , X et L de la zone de Brillouin pour le InP et le InSb (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Matériau	$\omega_{TO}^\Gamma$	$\omega_{LO}^\Gamma$	$\omega_{TA}^X$	$\omega_{LA}^X$	$\omega_{TO}^X$	$\omega_{LO}^X$	$\omega_{TA}^L$	$\omega_{LA}^L$	$\omega_{TO}^L$	$\omega_{LO}^L$
InP	311.21 <sup>1</sup>	347.93 <sup>1</sup>	74.64 <sup>1</sup>	185.65 <sup>1</sup>	320.29 <sup>1</sup>	333.04 <sup>1</sup>	171.89 <sup>1</sup>	58.57 <sup>1</sup>	314.20 <sup>1</sup>	337.26 <sup>1</sup>
	310.08 <sup>2</sup>	354.28 <sup>2</sup>	73.32 <sup>2</sup>	184.13 <sup>2</sup>	318.46 <sup>2</sup>	330.78 <sup>2</sup>	57.75 <sup>2</sup>	170.39 <sup>2</sup>	312.78 <sup>2</sup>	334.87 <sup>2</sup>
	303.62 <sup>3</sup>	345.32 <sup>3</sup>								
InSb	182.94 <sup>1</sup>	192.29 <sup>1</sup>	44.42 <sup>1</sup>	147.54 <sup>1</sup>	156.24 <sup>1</sup>	173.33 <sup>1</sup>	35.94 <sup>1</sup>	135.03 <sup>1</sup>	178.42 <sup>1</sup>	159.43 <sup>1</sup>
	179.42 <sup>2</sup>	187.10 <sup>2</sup>	40.88 <sup>2</sup>	143.57 <sup>2</sup>	151.60 <sup>2</sup>	169.39 <sup>2</sup>	33.79 <sup>2</sup>	131.23 <sup>2</sup>	147.84 <sup>2</sup>	174.66 <sup>2</sup>
	179.95 <sup>3</sup>	192.11 <sup>3</sup>								

<sup>1</sup> Nos calculs avec LDA

<sup>2</sup> Nos calculs avec GGA

<sup>3</sup> Expérience [15]

### III.5. Les propriétés thermodynamiques

Le mot thermodynamique est apparu vers les années 1850. C'est en effet au 19<sup>ème</sup> siècle que s'est développée cette science sous l'impulsion des savants tels que Laplace, Carnot Clausius, et bien d'autres. Le développement de cette science durant le 19<sup>ème</sup> siècle a accompagné le développement des divers moteurs thermiques. La thermodynamique est la science qui s'intéresse aux rapports qui existent au sein de la matière entre des propriétés très générales telles que l'énergie, la pression ou la température, ainsi qu'à la façon dont évolue l'état de ces systèmes. [16]

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés thermodynamiques de l'InP et L'InSb dans la phase zinc-blende. Nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 1000 K de l'énergie interne E, l'énergie libre F, l'entropie S et la capacité calorifique à volume constant  $C_V$ .

### III.5.1. variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

Dans la partie suivante, nous allons étudier la variation des paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie, et la capacité thermique à volume constant des éléments semi-conducteurs l'InP et l'InSb dans la phase zinc-blende. Nous avons calculé ces propriétés, en utilisant l'approximation harmonique [17]. Ces fonctions sont liées à la densité d'états  $g(\omega)$  des phonons par les relations suivantes :

$$\Delta F = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \quad (\text{III.1})$$

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_{\max}} \omega \coth \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (\text{III.2})$$

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left[ \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - \ln \left( 2 \sinh \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{III.3})$$

$$C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \cosh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right) g(\omega) d\omega \quad (\text{III.4})$$

Où  $n$  est le nombre d'atomes par maille élémentaire,  $N$  est le nombre de mailles élémentaires,

$\omega_{\max}$  est la plus grande fréquence des phonons,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $\omega$  est la

Fréquence des phonons,  $g(\omega)$  est la densité d'états des phonons, avec :  $\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 1$

(III.5)

Nos calculs pour l'énergie interne et l'énergie libre pour l'InP et l'InSb sont illustrés sur les figure III.7, III.8 D'après ces figures nous constatons que :

- L'énergie interne augmente régulièrement avec l'augmentation de la température pour les deux composés.
- La variation de l'énergie libre en fonction de la température des composés InP et InSb, se présentent une diminution progressive avec l'augmentation de la température.
- Nos résultats suggèrent, qu'au-dessus de 400 K, l'énergie interne totale augmente presque Linéairement avec la température pour les deux composés InP et InSb.
- On constate bien que pour l'InP, l'énergie Interne ainsi que l'énergie libre est toujours supérieure à celle de l'InSb.

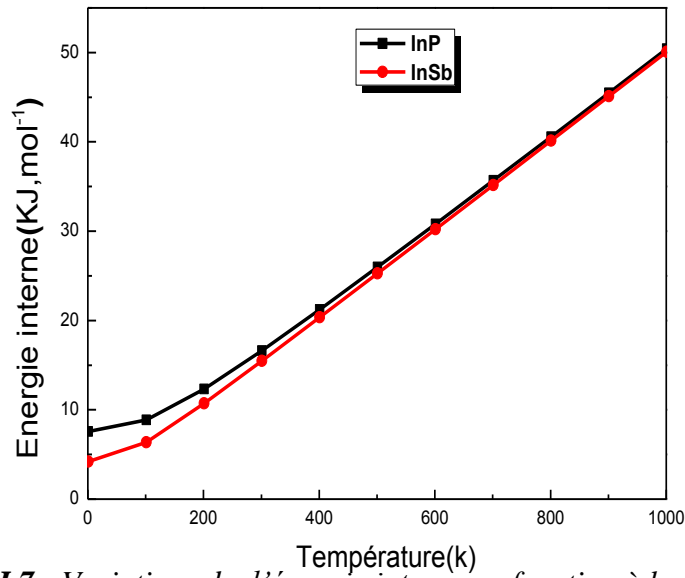


Figure .III.7 : Variations de l'énergie interne en fonction à la température pour les composées InP et InSb.

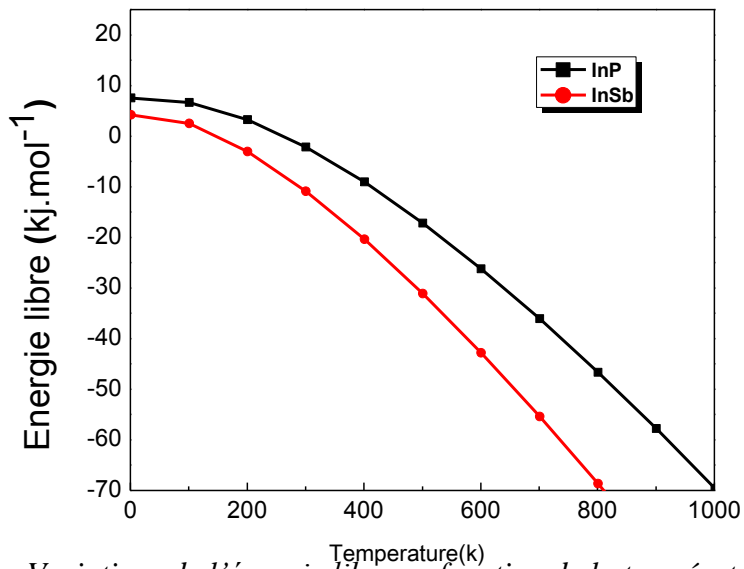
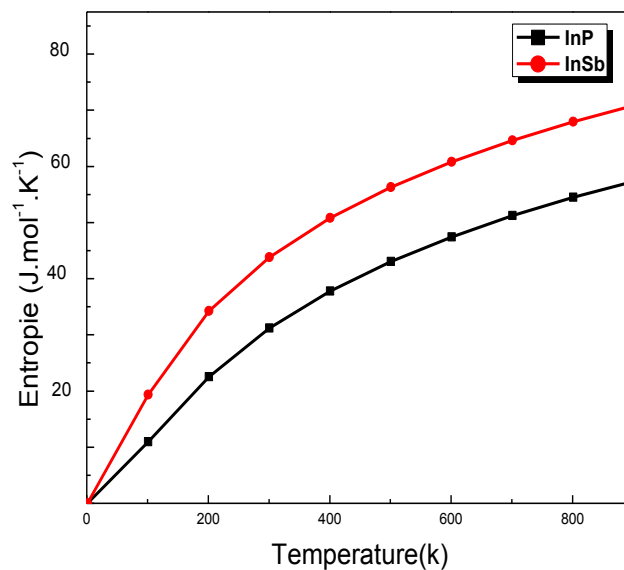


Figure .III.8 : Variations de l'énergie libre en fonction de la température pour les composées InP et InSb.

### III.5.2 L'entropie du système S

Sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. La variation de l'entropie  $S$  par rapport à la température est présentée sur la figure III.9. Il apparaît que l'entropie affiche le même comportement sous température pour les deux composés. L'entropie  $S$  augmente régulièrement avec l'augmentation de la température. On constate aussi que l'entropie pour l'InSb est supérieure à celle de l'InP



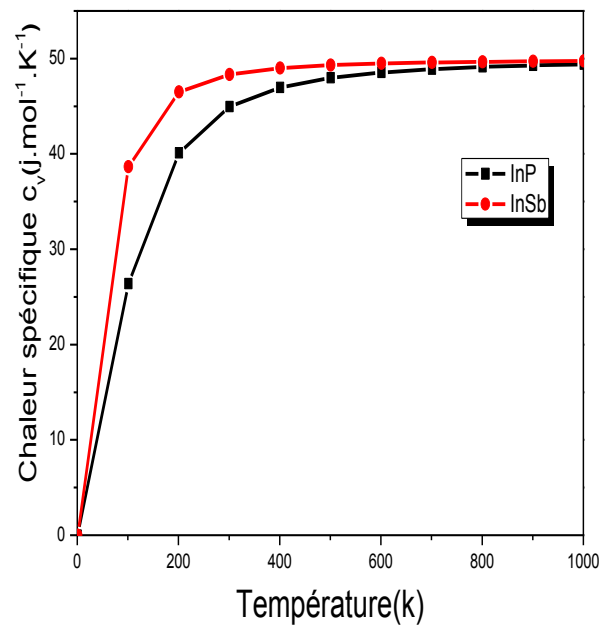
**Figure III.9:** Variation de l'entropie  $S$  en fonction de la température pour les composées InP et InSb.

### III.5.3.La capacité calorifique à volume constante :

La capacité calorifique à volume constant  $C_v$  se définit comme la dérivée de son énergie interne  $E$  par rapport à la température à volume constant. La variation de La capacité calorifique à volume constant  $C_v$  en fonction de la température est présentée sur la figure III.10. La capacité calorifique  $C_v$  des systèmes étudiés affiche deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée, à des températures suffisamment basses,  $C_v$  augmente rapidement avec  $T$ , elle est proportionnelle à  $T^3$  [18]. Alors aux

températures élevées, elle augmente lentement et converge vers une limite ( $\approx 49.86 J / mol.maille.k$ ) en bon accord avec la loi de Dulong-Petit  $C_v \approx 3nRj.mol^{-1}.k^{-1}$  [19]. Par ailleurs, elle est aussi indépendante de la température. Ce comportement est commun à tous les solides à haute température indiquant que l'énergie thermique à haute température excite tous les modes de phonons.

On constate aussi que pour l'InP, la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  est toujours supérieure à celle de l'InSb.



**Figure III.10 :** Variation de la capacité calorifique à volume constante ( $C_v$ ) en fonction de la température de l'InP et l'InSb.

**Référence Bibliographies**

- [1] Kalt H., Optical properties of III–V semi-conducteurs, Ed. By H-J. Queisser, (Springer, Berlin, 1996).
- [2] I. Vurgaftman, J.R Meyer and L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001)  
And references cited therein.
- [3] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D.
- [4] X.Gonze,J.-M.Beuken,R.Caracas,F.Detraux,M.Fuchs,G.-M.Rignanese, L. Sindic, M.Verstraete, G.Zerah, F.Jollet, M.Torrent, A.Roy, M.Mikami, Ph. Ghosez,J.-Y.Raty  
And D.C. Allan, Comput.Mater.Sci.25, 478 (2002).
- [5] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni, Phys. Rev. B 43, 7231 (1991) [
- [6] Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud and X. Gonze, Phys. Rev. B 58, 6224 (1998).Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah and J.W. Zwanziger, Computer Phys. Comm. 180, 2582 (2009).
- [7] D.M.Ceperley and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett.45, 566 (1980).
- [8] J.P.Perdew and A.Zunger, Phys. Rev. B23, 5048 (1981).
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [10] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).
- [11] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5189 (1976).
- [12] M.A.Ghebouli, H.Choutri and N.Bouarissa, Mater. Sci. Sémin. Process. 18, 71 (2014).
- [13] C.Kittel, Physique de l'état solide, édition Dunod (2007).
- [14] Y. Kaneko, K. Morimoto and T. Koda, J. Phys. Soc. Jpn. 51, 2247 (1982).
- [15] D.J. Lakewood, GuolinYu and N.L. Rowell, Solid State Communications 136, 404(2005)
- [16]S.Desgrrénier, L.lepage, Phys. Rev. B61, 8726 (2000)
- [17]. C. Lee, X. Gonze, Phys. Rev. B 51 8610 (1995).
- [18] P. Debye, Ann. Phys. 39, 789 (1912).
- [19] A. T. Petit, P. L.Dulong, Ann. Chim.Phys 10, 395 (1819).

# **Conclusion générale**

---

## **Conclusion générale**

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques des composés semi-conducteurs InP et InSb dans la phase zinc-blende. Nous avons utilisé une étude ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DPFT) combinée avec la méthode des pseudos potentiels (PP), en utilisant une base d'ondes planes (PW) comme sont implémentées dans le code de calcul ABINIT. Dans le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation généralisée dégradée (GGA).

Ce travail nous permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

- **Propriétés structurales :**

Nos valeurs de calculs du paramètre de maille d'équilibre pour tous nos composés, sont en bon accord avec celles trouvées expérimentalement.

- **Propriétés Dynamiques :**

Dans le cadre de la théorie (DFPT) avec les approximations LDA et GGA, nous a permis d'étudier les propriétés dynamiques, nous avons déterminé les fréquences des modes de vibrations afin de tracer les courbes de dispersion des phonons le long des différents points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin.

✓ On a constaté que toutes les fréquences sont positives, ce qui confirme la stabilité dynamique de ces semi-conducteurs InP et InSb dans la phase zinc blende.

✓ Les fréquences des phonons se situent entre [ 0–350 $cm^{-1}$  ] et [ 0–200 $cm^{-1}$  ] pour l'InP et l'InSb respectivement calculées par LDA et GGA.

✓ Une diminution des fréquences des phonons est remarqué lors de changement de l'atome X= P, In respectivement quel que soit l'approximation utilisée (LDA ou GGA).

✓ De plus, les fréquences des modes optiques obtenues au point  $\Gamma$  pour l'InP et l'InSb sont en très bon accord avec celles de l'expérience.

- **Propriétés thermodynamique :**

Nous avons étudié la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température telles que, l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie, et la capacité thermique à volume constant et on a constaté que :

✓ La variation de l'énergie libre en fonction de la température des composés InP et InSb présente une diminution progressive avec l'augmentation de la température.

- ✓ L'énergie interne et l'entropie augmentent régulièrement avec l'augmentation de la température.
- ✓ La capacité calorifique  $C_v$  des systèmes étudiés affiche deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée à des températures suffisamment basses,  $C_v$  augmente rapidement avec  $T$ , alors aux températures élevées, elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit.

## Résumé

Dans cette thèse nous avons étudié les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques des composés InX ( X= P et Sb). Nos calculs sont basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT), en utilisant la méthode des pseudo potentiels couplés avec les ondes planes (PP-PW). Les calculs sont effectués en utilisant des pseudo potentiels construits selon la méthode de Hartwigsen-Goedecker-Hutter ainsi que l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation de gradient généralisée (GGA) pour le traitement du terme d'échange et de corrélation. Nous avons déterminés les fréquences des phonons le long des différentes directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin, et en utilisant la densité des états des phonons et dans le cadre de l'approximation harmonique, nous avons également étudiés la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température telles que l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie, et la capacité thermique à volume constant. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponible.

## Abstract

In this thesis, we studied the structural, dynamic and thermodynamic properties of InX compounds (X = P and Sb). Our calculations are based on density functional theory (DFT) and density functional perturbation theory (DFPT), using the pseudo-potential method coupled with the plane wave (PP-PW). The calculations are performed using pseudo-potentials constructed according to the Hartwigsen-Goedecker-Hutter method as well as the approximation of the local density LDA and the generalized gradient approximation (GGA) for the treatment of the exchange and correlation term. We have determined the frequencies of the phonons along the different directions of high symmetries in the first Brillouin zone, in the context of the harmonic approximation and using the density of the phonon states, we have also studied the variation of the thermodynamic quantities according to the temperature such as free energy, internal energy, entropy, and constant volume heat capacity. Our results are in good agreement with the experimental results available.

## المخلص

في هذه المذكرة قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والديناميكية والتارموديناميكية للمركبات InX (X= P , Sb) حيث تركزت الحسابات على نظرية كثافة الدالة DFT ونظرية تابع الكشافة المثارة DFPT. وحيث قمنا باستعمال طريقة الكمون الوهمي المركب مع الموجة المستوية (PP-PW) على طريقة (Hartwigsen-Goedecker-Hutte). وقد استعملنا تقريبا كثافة الموقع LDA وتقريب المعمم (GGA) من أجل معالجة وحساب كمون التبادل-الإرتباط (XC) وحيث تم ايجاد الترددات (التوترات) للـفونونات في اتجاهات مختلفة عالية التناظر في منطقة بريلوين الأولى واستعمال كثافة الحالة للـفونون في تقريب الهرموني. كما تطرقنا لدراسة تغيرات المقادير التارموديناميكية بدلالة درجة الحرارة المتمثلة: الطاقة الحرة، الطاقة الداخلية، الانتروبي السعة الحرارية عند حجم ثابت وتوصلنا إلى نتائج قريبة من النتائج التجريبية المتوفرة.