

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° :PhMat 01/2019



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION: PHYSIQUE DESMATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: AID AMINA

Intitulé

***Etude de quelques propriétés physiques de
L'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ en utilisant les méthodes de
premiers principes***

Soutenu le 26 /06 /2019 devant le jury composé de:

Charifi Zoulikha

Université de M'sila

Président

Sabrina Bounab

Université de M'sila

Rapporteur

Baaziz Hakim

Université de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2018/2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

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 j'ai 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.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

**A mon père.*

**A ma mère.*

**A mes frères et mes sœurs.*

** A tout ma famille.*

**A tous mes amis.*

Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre I

Généralité sur les propriétés physiques des semi-conducteurs III-V

I.1. Introduction.....5

I.2. Les différents types de des matériaux.....5

I.2.1. Conducteur.....5

I.2.2. Isolant.....5

I.2.3. Semi-conducteur.....5

I.3. Les différents groupes des semi-conducteurs.....6

I.3.1 Semi-conducteurs II-IV.....7

I.3.2 Définition des Semi-conducteurs III-V.....7

I.3.3. Quelques semi-conducteurs III-V.....8

I.3.4 Les composés ternaires et quaternaires8

I.4. Propriétés structurales des Semi-conducteurs.....9

I.4.1. Structure Zinc Blend.....9

I.4.2 Structure Wurtzite.....9

I.4.3 Structure de Rocksalt 10

I.5. Propriétés électroniques des Semi-conducteurs I 11

I.6. Propriétés optiques.....12

I.7. Quelques applications des des semi-conducteurs13

I.7.1. Les applications en électronique.....13

I.7.2. Les applications optoélectroniques.....13

Références Bibliographiques.....15

Chapitre II

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

II .1Introduction	17
II.2.L'équation de Schrödinger	17
II.3. L'approximations de Born Oppenheimer	18
II.3.L'approximation de Hartree.....	19
II.4.L'approximation de Hartree -Fock	20
II.5 .Théorie de la fonctionnelle de la densité	21
II.5.1.L'approche de Thomas-Fermi	21
II.5.2.Théorèmes de Hohenberg -Kohn	22
II.5.3.Approche de Kohn-Sham	23
II.5.4.Fonctionnelles d'échange et corrélation	24
II.5.4.1. Approximation de la densité locale LDA	24
II.5.4.2.L'approximation du gradient généralisé(GGA).....	25
II .5.5 .La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	25
II.6.1.introduction.....	27
II.6. Méthode de pseudo potentiel	27
II.6.1.Méthode de pseudo potentiel	27
II.6.1.1.Théorème de Block.....	27
II.6.2.2 La base d'onde plane	28
II.6.3Les pseudo potentiels	28
II.6.3.1.Construction du pseudo-potentiel	29

II.6.3.2. Le pseudo-potentiel à norme conservée	30
II.6.3.3.pseudo-potentiel de Hartwigzen-Geodcker Hutter.....	30
.	
<i>Références Bibliographiques</i>	32

Chapitre III

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

III.1 Introduction	33
III.2. Propriétés vibrationnelles.....	33
III.2.1.Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel.....	33
III.2.2.Modes normaux d'un réseau à une dimension avec une base.....	37
III.2.3 Généralisation à un cristal tridimensionnel	40
III.3 Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT)	41
III.3.1.Introduction	41
III.3.2.L'approximation harmonique	42
III.3.3.Dynamique des réseaux	42
<i>Références Bibliographiques</i>	46

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1 Introduction.....	47
IV.2. Détails de calculs	47
IV.3. Propriétés structurales	48
IV.3.1Equationd'état.....	50
IV.4. Propriétés Dynamiques	52
IV.4.1Courbes de dispersions	52
IV.5.Les propriétés thermodynamiques.....	56
<i>Références Bibliographies</i>	61
Conclusion générale	63

Tableau des Matières

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	: Bandes d'énergies pour les matériaux Isolant, Semi-conducteur et conducteur.....	6
Figure I.2	: structure Zinc-Blende (ZB).....	9
Figure I.3	: Première zone de Brillouin.....	9
Figure I.4	: structure Wurtzite (w).....	10
Figure I.5	: Structure cristalline NaCl.....	10
Figure I.6	: Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct...	11
Figure I.7	: les transitions optiques directes et indirectes.....	12
Figure I.8	: Les propriétés optiques des semi-conducteurs et leurs applications	13

Chapitre II

Figure II.1	: Diagramme décrivant le cycle itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham.....	26
Figure II.2	: Illustration schématise le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.....	29

Chapitre III

Figure III.1	: Chaîne linéaire monoatomique.....	34
Figure III.2	: les conditions de Born-Von Karman pour une chaîne linéaire.....	35
Figure III.3	: Courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins.....	37
Figure III.4	: Chaîne linéaire diatomique d'atomes identiques, reliée par des ressorts de raideurs alternées.....	37
Figure III.5	: Relations de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique.....	39
Figure III.6	: Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau à trois dimensions.....	40
Figure III.7	: Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction [100].....	41

Chapitre IV

Figure IV.1	: La convergence de l'énergie totale de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ ((a))	49
--------------------	---	----

	x=0, (b) x=0.5 et (c) x= 1) en fonction de l'énergie de coupure.....	
Figure IV.2	: Variation de l'énergie totale en fonction de volume de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ (a) x=0, (b) x=0.5 et (c) x= 1.....	51
Figure IV.3	: Courbe de dispersion des phonons de l' $InSb$	54
Figure IV.4	: Courbe de dispersion des phonons du $B_{0,5}In_{0,5}Sb$	54
Figure IV.5	: Courbe de dispersion des phonons du BSb	55
Figure IV.6	: Variation de l'énergie interne en fonction de la température de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ (x= 0, 0.5 et 1).....	58
Figure IV.7	: : La variation de l'énergie libre de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ (x= 0, 0.5 et 1).....	58
Figure IV.8	: Variation de l'entropie S en fonction de la température de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ (x= 0, 0.5 et 1).....	59
Figure IV.9	: Variation de la capacité calorifique à volume constante (C_v) en fonction de la température de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ (x= 0, 0.5 et 1).....	60

Liste des tableaux

Chapitre I

tableau I.1	: quelques paramètres caractéristiques pour les différentes familles des matériaux semi conducteurs III-V binaires (T=300K°).....	8
--------------------	---	---

Chapitre IV

Tableau IV.1	: Le paramètre de réseaux (a_0), le module de rigidité β_0 et sa dérivée β'_0 pour l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ (où $x = 0, x = 1$, et $x = 0.5$) en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques disponibles.....	52
Tableau IV.2	: Fréquences des modes transversaux ω_T et Longitudinaux ω_L aux points de haute symétrie Γ , X et L de la zone de Brillouin pour de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ ($x=0, 0.5$ et 1) (en cm^{-1}).....	56

Introduction générale

Introduction générale

L'étude des matériaux semi-conducteurs, tant sur le plan théorique que sur le plan pratique est incontestablement une branche majeure de la physique de l'état solide. Depuis de nombreuses années les propriétés physiques des matériaux élémentaires, Si, Ge par exemple, ont été étudiées et cela a permis une meilleure compréhension de la nature même de ces matériaux. Par la suite, de nombreux composés (GaAs à titre d'exemple) et tous les composés binaires III-V et II-VI ont été étudiés en s'appuyant sur les connaissances acquises à partir des éléments simples. On a pu ainsi déduire les schémas des bandes des composés III-V des résultats obtenus avec Ge et Si [1].

L'extrême diversité dans le comportement des éléments, quand on balaie le tableau périodique de Mendeleïev, a poussé les chercheurs à créer de nouveaux composants plus complexes mais plus intéressants parce qu'ils présentent de nouvelles propriétés insolites. Avec les alliages semi-conducteurs ternaires III-V sont apparus des applications potentielles en optoélectronique tels que les lasers, les diodes émettrices, les cellules photovoltaïques et les détecteurs. Pour ces applications les composés binaires ou les semi-conducteurs élémentaires ne peuvent pas toujours être utilisés, vu que certaines propriétés et particulièrement les propriétés optiques (telle que la largeur de la bande interdite et la longueur d'onde) sont des caractéristiques invariables dans un matériau.

Dans l'alliage ternaire de la forme $A_x B_{1-x} C$, il est adéquat de savoir comment varie une propriété physique lorsque l'on passe d'un composé BC à un autre composé AC en faisant varier la concentration de l'élément A dans cet alliage, en effet plusieurs propriétés dépendent de cette variation. Plusieurs approches théoriques ont été élaborées pour l'étude des propriétés physiques (optiques, électroniques, structurales, etc...) des alliages ternaires, tel que l'approximation du cristal cohérent (CPA) [2,3], l'approximation des super réseaux [6], et l'approche du cristal virtuel (VCA) [4].

Un effort intellectuel important a été consenti par des équipes de chercheurs dans le domaine de l'état solide depuis l'avènement de la mécanique quantique. Leurs travaux nous permettent, actuellement, de manipuler la structure microscopique de la

matière pour créer de nouveaux solides, ou pour transformer radicalement ceux qui faisaient partie du lot quotidien [5].

Les composés à base d'antimoine l'InSb et le BSb entrent dans la composition de nombreux produits industriels (pour lubrifiants, pigments, pesticides, catalyseurs)[7] mais sa toxicité, sous ces diverses formes, limite son utilisation, Par conséquent, les alliages à base et d'antimoniure offrent de nouvelles classes de matériaux et ouvrent de nouvelles possibilités pour l'ingénierie des bandes.

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 du 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 de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$. 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 pseudos 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 une généralité sur les semi-conducteurs de type III-V et leurs propriétés, ainsi que les structures cristallines, les bandes d'énergies. Ensuite, on décrit quelques applications technologiques des semi conducteurs.

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

Dans le quatrième chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs des différentes propriétés de l'alliage ternaire semi-conducteur $B_xIn_{1-x}Sb$.

Finalement, nous terminerons par une conclusion générale

Références bibliographiques

- [1] M. Cardona, J. Phys. Chem. Sol. 24, 1543 (1963).
- [2] A. B. Chen, A. Sher, Phys. Rev. B 19, 3057 (1979).
- [3] V. B. Gera, R. Gupta, K.T. Jain, Phys. Rev. B 36, 9657 (1987).
- [4] M. Jaros, Rep. Prog. Phys. 48, 1091 (1985).
- [5] J. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, « Introduction à la science des matériaux », Ed PPUR presses polytechniques Amazon, France (1999).
- [6] A. Zunger , J. Jaffe, Structural Origin of Optical Bowing in Semiconductor Alloys, Phys. Rev. Lett. 51, 662 (1983)
- [7] Miichel Rodot. Propriétés du semi-conducteur InSb. J. Phys. Radium, 1958, 19 (2), pp.140-150.10.1051/jphysrad:01958001902014000ff. jpa-00235790ff

Chapitre I

***Généralité sur les propriétés physiques des
semi- conducteurs III-V***

I.1. Introduction

Des perspectives très prometteuses s'offrent aux semi-conducteurs composés III-V, en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables. Ils sont en effet dotés d'une forte mobilité électronique et, le plus souvent, d'une bande interdite directe ou indirecte permettant l'émission de lumière [1]. Dans ce chapitre nous allons donner quelques notions relatives aux semi-conducteurs III-V suivies par un rappel sur leurs propriétés physiques.

I.2. Les différents types des matériaux solides

Les matériaux sont des substances naturelles, artificielles ou synthétiques, on peut distinguer plusieurs types de matériaux : solides (cristallin, amorphe) ; liquides (visqueux, non visqueux) ou gaz (parfait, réel). Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes qui sont : les isolants, les semi-conducteurs, et les conducteurs. On distingue ces types de matériaux en fonction de leur résistivité ρ [2].

I.2.1. Conducteur

Une partie des électrons possèdent une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. La présence des électrons libres dans la couche périphérique est à l'origine de la conductivité électrique. Leur niveau d'énergie est situé dans la bande de conduction [2] (voir la Figure. I.1).

I.2.2. Isolant

Tous les électrons sont fortement liés aux atomes du cristal. L'énergie nécessaire pour les libérer est très élevée en particulier devant l'énergie thermique ou électrostatique qu'on peut fournir en élevant la température ou en appliquant un champ électrique. Leur mobilité est nulle [2] (voir la Figure. I.1).

I.2.3. Semi-conducteur

Ils ont une résistivité intermédiaire entre les conducteurs et les isolants et sont isolants au zéro absolu. Les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique. Les matériaux qui nous intéressent sont les semi-conducteurs. Dans ces matériaux, la distance séparant la bande de valence de la bande de conduction est beaucoup plus petite que dans le cas d'isolants. Pour transférer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, il faut fournir une énergie supérieure à

seulement 1-3eV [3], la Figure. I.1 représente les bandes d'énergies pour les matériaux Isolant, Semi-conducteur et Conducteur.

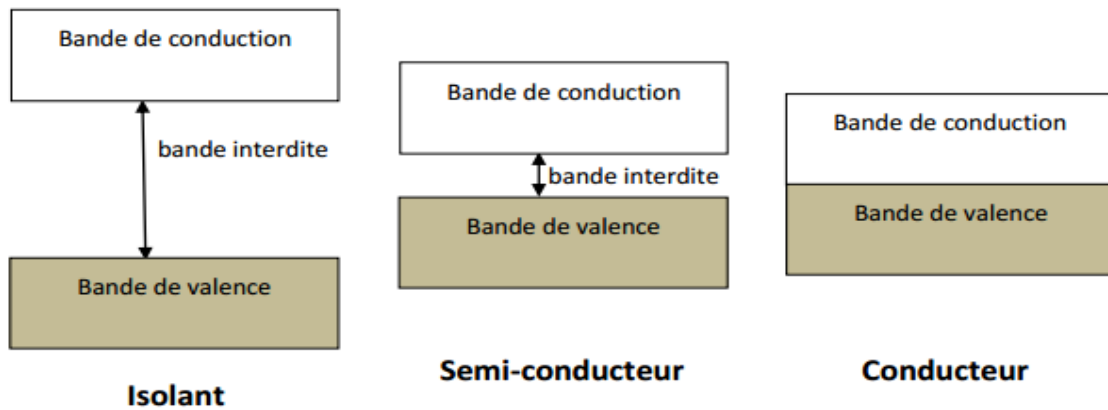


Figure. I.1 Bandes d'énergies pour les matériaux Isolant, Semi-conducteur et conducteur
(Figure extraite de la référence [3]).

I.3. Les différents groupes des semi-conducteurs

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19^{ème} siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiées. Parmi les plus célèbres, nous trouvons Le silicium *Si* [2] et le germanium *Ge* [4] de la colonne IV du tableau périodique. Ces deux semi-conducteurs sont composés d'atomes identiques, mais d'autres, semi-conducteurs comme l'arséniure de Gallium *GaAs* (III-V) [4] sont composés d'atome d'éléments différents : *Ga* (III) et *As* (V). La Composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs.

Avant l'invention du transistor bipolaire en 1947 [2], les semi-conducteurs [2] sont présents dans seulement deux dispositifs électroniques que sont les Photodiodes et les redresseurs. Dans les années 1950, le germanium est le plus utilisé [5].

Cependant, il ne peut pas être employé dans les applications nécessitant une faible consommation de courant et/ou soumises à de hautes températures. Le silicium, d'un coût moins élevé et permettant des applications à Faibles consommations, sera très utilisé dès 1960.

I.3.1 Semi-conducteurs II-IV

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés polarisés de la maille élémentaire est constitué de deux éléments, les éléments de la colonne II étant que cations et les d'autre de la Colonne VI Comme des anions en échangeant deux électrons. Il ont un grand gap qui présente un grand intérêt pour la réalisation des dispositifs Électroluminescents, Grâce à la largeur de leur bande interdite, ils peuvent émettre de la lumière visible avec des rendements d'émission importants, car ils sont à gap direct. Mais en pratique, la réalisation de ces dispositifs suppose une très bonne connaissance des Semi-conducteurs.

I.3.2. Définitions des semi-conducteurs III-V

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des matériaux composés à partir d'un élément de la III^{ème} colonne et d'un élément de la V^{ème} colonne de la classification Périodique de Mendeleïev. Ces composés sont généralement stables dans la structure zinc-blende.

Les semi-conducteurs III-V présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés [2]:

- Ils sont robustes.
- Ils possèdent une conductivité thermique élevée.
- Leurs points de fusions sont élevés.
- Ils ont une bande interdite directe ou indirecte.

I.3.3 .Quelque semi-conducteurs III-V

Le tableau I-1représenter quelques paramètres caractéristiques pour les déférentes familles des matériaux semi conducteurs binaires ($T=300K^\circ$) [6].

Tableau I-1 quelques paramètres caractéristiques pour les déférentes familles des matériaux semi conducteurs III-V binaires ($T=300K^\circ$).

les composants	Gap (ev)	direct/indirect	Paramètre de réseau (\AA°)	Structure
AlN	6,28[6]	direct [6]	3,111[6]	Wurtzite [6]
ALP	35.2 [6]	direct [6]	5,462[6]	zinc blende [6]
ALAS	35.2 [6]	indirect [6]	5,66[26]	zinc blende [6]
ALSB	1,5; [6]	indirect [6]	6,335[6]	zinc blende [6]
GaP	2,35[6]	indirect [6]	5,45[6]	zinc blende [6]
GaN	3,44[25]	direct [6]	3,189[6]	Wurtzite [6]
GaAs	1,42 [15]	direct [6]	5,653[6]	zinc blende [6]
GaSb	0,72 [15]	direct [6]	6,478[6]	zinc blende [15]
InN	0,9;2,2[15;6]	direct [6]	6,058[6]	Wurtzite [6]
InN	1,35[6]	direct [6]	3,615[6]	zinc blende [6]
InSb	0,18;0,237[6]	direct [6]	6,478[6]	zinc blende [6]
InAs	0,33; 0,418[6]	direct [6]	6,058[6]	zinc blende [6]
BN	7,5[6]	indirect [27]	3,6155[6]	zinc blende [13]
BAs	1,25[15]	indirect [14]	4,777[13]	zinc blende [13]
BSb	0.75 [14]	indirect [14]	5.252[14]	zinc blende [14]

I.3.4 Les composés ternaires et quaternaires

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitutions partielle de l'un des éléments par un

autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires du type $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$ ou quaternaire comme $\text{G}_x(1-x)\text{P}_y(1-y)$.

I.4. Propriétés structurales des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines. [7]

I.4.1 Structure Zinc Blende

La plupart des matériaux semi-conducteurs binaire III-V et quelques matériaux II-VI ont une structure Zinc-Blende (ZB). En effet dans cette phase, la maille primitive comporte deux atomes, un cation d'un élément III et un anion d'un élément V en occupant les positions $(0,0,0)$ et $(1/4,1/4,1/4)$ respectivement. Cette structure est constituée de deux sous-réseaux cubique faces centrée (cfc) (Figure I-1). La première zone de Brillouin pour la structure zinc-blende a la forme d'un octaèdre tronqué (Figure I-2).

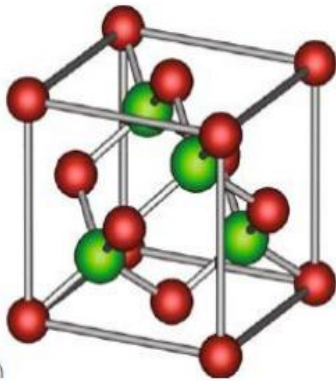


Figure I.2: structure Zinc-Blende (ZB)

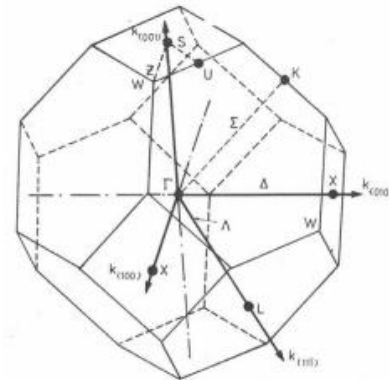


Figure I.3: Première zone de Brillouin

I.4.2 Structure Wurtzite

Quelques composés binaires semi-conducteurs II-VI tels que le ZnS se cristallisent dans la structure dite Wurtzite qui est une structure hexagonale (Figure I-4).

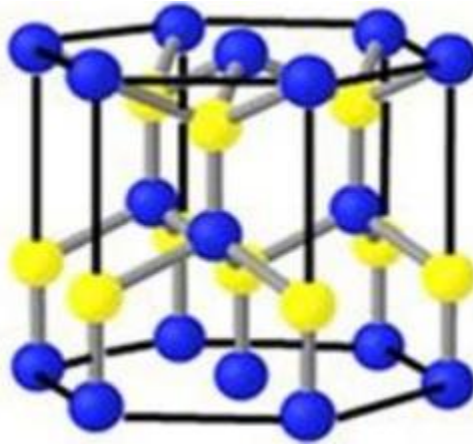


Figure I.4: structure Wurtzite (w)

I.4.3 Structure de Rocksalt

En effet la structure NaCl (ou bien Rocksalt) ne diffère de la phase zinc blende que des positions atomiques qui sont $(0,0,0)$ l'atome de III colonne et $(1/2,1/2,1/2)$ pour l'atome de type V colonne comme il est montré dans I (Figure I-5)

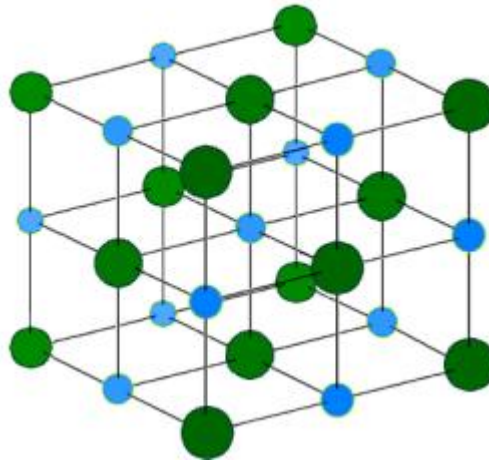


Figure I.5: Structure cristalline NaCl

(Figure extraite de : <https://fr.wikipedia.org>)

De ce fait dans les matériaux III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium. elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du Groupe III. De ce fait, l'atome de la $V^{\text{ème}}$ colonne possède cinq électrons périphériques et trois électrons pour l'atome de la $III^{\text{ème}}$ colonne, cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement Covalentes des liaisons.

I.5. Propriétés électroniques des semi-conducteurs

La structure de bande est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde k dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bande de conduction. La bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est la plus haute et la bande interdite sépare ces deux bandes, la largeur de la bande interdite s'appelle le gap [8]. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Les semi-conducteurs à gap indirect, leur bande de conduction correspond à de grande masse électrons effective, donc ayant une faible mobilité (Figure I-6) [9].

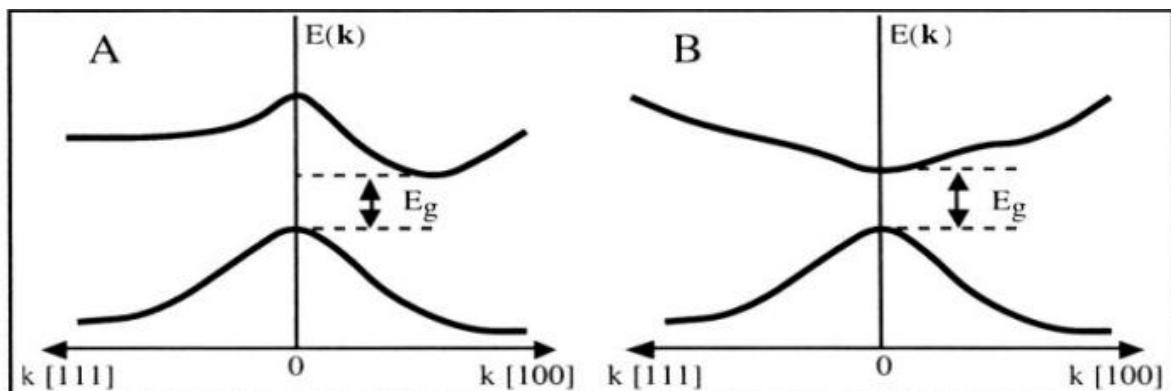


Figure I-6: Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct

(Figure extraite de la référence [6]).

La plupart des matériaux binaires possèdent un gap direct. Dans ce cas le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont pour un même point k de la zone de Brillouin. En générale, les semi conducteurs ont une bande énergétique entre zéro et 4 eV. Le diamant, par exemple, possède un gap de 5.5 eV, mais encore considéré comme un semi-conducteur. Les matériaux qui ont $E_g = 0$ s'appellent les semi métal comme $HgTe$. Les semi-conducteurs qui ont $0 < E_g \leq 0.5$ eV s'appellent les semi-conducteurs étroits d'espace comme PbS , $PbSe$.

I.6. Propriétés optiques

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Les transitions optiques directes entre les extrêmes des bandes de valence et de conduction apparaissent verticales radiatives dans le diagramme de bande des électrons. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire : transitions obliques (non radiatives). (Figure I-7)

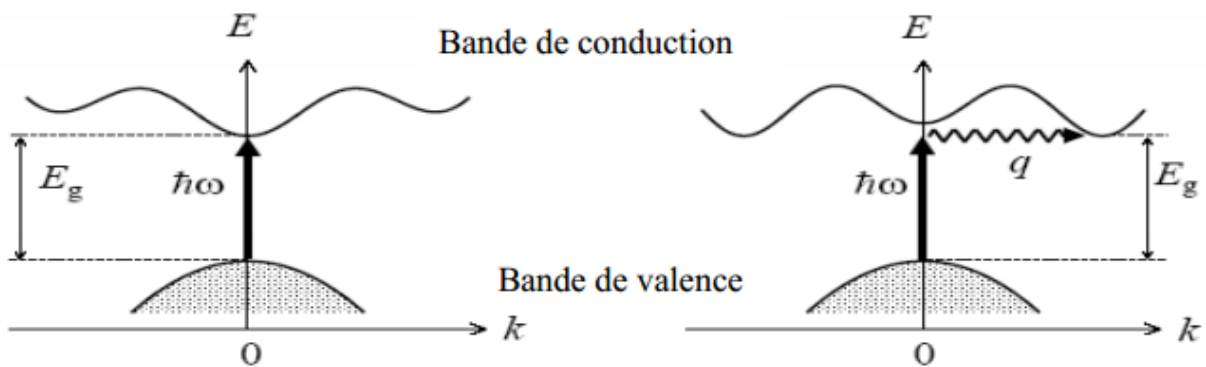


Figure I.7: les transitions optiques directes et indirectes

(Figure extraite de la référence [6]).

- Les caractéristiques optiques des matériaux sont :

Le coefficient de réflexion R :

$$R = \frac{(n-1)^2 + \chi^2}{(n+1)^2 + \chi^2} \quad (\text{I.1})$$

Où χ est le coefficient d'extinction

et le coefficient de transmission T :

$$T = \frac{4n}{(n+1)^2 + \chi^2} \quad (\text{I.2})$$

Où n est : l'indice de réfraction

I.7. Quelques applications des semi-conducteurs

L'avènement de l'ère du semi-conducteur a révolutionné le développement technologique, ils sont utilisés dans un large éventail d'appareillages. Le rythme vertigineux des percées technologiques survenues dans le domaine des semi-conducteurs a donné lieu à des systèmes électroniques de plus en plus complexes [10]

I.7.1. Les applications en électronique

Utiliser la propriété majeure des semi-conducteurs qui est le contrôle de la conductivité pour réaliser soit des diodes, en tant qu'interrupteurs, régulateurs, soit des transistors, en tant qu'amplificateurs, Switch, suiveurs, ou soit des varistances en tant que résistance réglable [11]

I.7.2. Les applications optoélectroniques

Les matériaux semi-conducteurs interviennent dans la construction de détecteurs de rayonnement lumineux et de sources de radiation spontanée ou stimulée, la figure I.5 ci dessous montre les trois phénomènes ainsi que leurs domaines d'applications. [12]

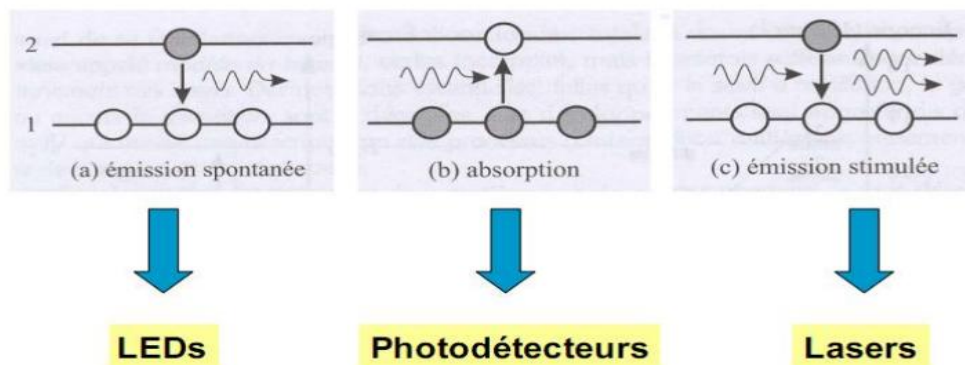


Figure. I.8. Les propriétés optiques des semi-conducteurs et leurs applications.

On peut citer plusieurs dispositifs mettant à profit ce phénomène tels que les détecteurs UV, détecteurs photovoltaïques et bien sûr, il y en a plusieurs qu'on ne peut énumérer dans ce contexte. [22]

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

Références

- [1] <http://www.journaldunet.com/solutions/dossiers/pratique/semiconducteurs.shtml>.05/05/2014. 20:30.
- [2] Melouka Bouanani, Prédiction des propriétés structurales et électroniques de phosphore d'indium dopé en manganèse. Mémoire de Master .Université Dr Moulay Tahar de Saida. 2017
- [3] Louazani ahmed, Etudes des propriétés structurales, élastiques et électroniques, des semi-conducteur III-V GaAs, InP Mémoire de Master Université Dr. Tahar Moulay de Saida ,2015
- [4] F. Tsui, He, L., Ma, L., Tkachuk, A., Chu, Y. S., Nakajima, K., And Chikyow, TNovel germanium-based magnetic semiconductors. Phys. Rev. Lett. 91, 17 (Oct 2003), 177203.
- [5] K. Gordon. Teal. "Methods of Producing Semi conductive Bodies," U. S. Patent 2, 727,840 (Filed June 15, 1950. Issued December 20, 1955)
- [6] BAHOU Ouafa. les semiconducteurs binaires utilisés dans les composants optoélectronique. Mémoire Mémoire de Master. Université kasdi merbah ou argla.2014
- [7] Marius Grundman: Graduate texts in physics. The physique of semiconductor. An Introduction Including Nanophysics .second edition .springer
- [8] Nawel. BAGHDADLI etude des proprietes optoelectronique des semiconducteur III-V a base de Galium. thèse magister. Univerité de Tlemsen . 2009
- [9] Nawel. BAGHDADLI. Évolution Du paramètre exciton de BOHR EN FONCTION DES Propriétés Optoélectroniques des semiconducteurs III-V. thèse doctorat.
- [10] André Moliton, " Electronique Et Optoélectronique Organiques ", collection télécom springer, 2011.
- [11] Romain Maciejko, " Optoélectronique ", école Polytechnique de Montréal, 2002.
- [12] Abdallah Lyoussi, " Détection de rayonnements et instrumentation nucléaire ",EDP

Sciences, 2010.

[13] Irina Stateilkina. optoelectronic semiconductor devise-principals and caractéristique. concordia university.

[14] Fouad haj Hassan. Contribution a l'étude des propriétés électronique et structurales des composés a base de Bore et de cuivre . thèse de doctorat 2000

[15] RR Reddy.et al..Opto-electronic propeties of semiconductors and alkali halides .Indian journal and AppLied physique. 2002.

Chapitre II

*Théorie de la fonctionnelle de la densité
et la Méthode Des pseudos potentiels*

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1 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 [1]. La DFT est la méthode la plus efficace pour les solides, par conséquent nous l'utiliserons dans cette étude.

II.2.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. Dans le cas de l'état stationnaire l'équation de Schrödinger décrit sous la forme suivant :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Avec :

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

ψ : La fonction d'onde du système

E : L'énergie totale du cristal.

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II.2})$$

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.

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

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 (II.1). La solution générale de l'équation (II.1) est impossible est cela revient aux difficultés de calcul d'ordre technique l'équation (II.1) contient $3(Z+1)N$ variable; avec N étant le nombre d'atomes du cristal, puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, par exemple si on prend $Z=14$, le nombre des variables sera égale 2.10^{24} . La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de N-noyaux et N-électrons en interaction est très difficile, pour simplifier ce problème il faut Faire des approximations.

II.3. 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] :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \tag{II.4}$$

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \tag{II.5}$$

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.

II.4.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 [3] 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], ce qui permet de décrire la fonction d'onde du système électronique $\Psi_e(r)$ comme le produit direct des fonctions d'ondes mono-électronique $\Psi_i(r_i)$ [2] telle que :

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

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

L'hamiltoniens peut être écrit comme :

$$H = \sum_i H_i \tag{II.7}$$

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

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \tag{II.8}$$

Avec

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

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' $i^{ième}$ électron qui remplace l'interaction « électron- électron » de tous les électrons du système, et il est donné par la relation suivante:

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

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

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

II.4.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 [4]. 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 [5] :

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

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

Ce déterminant nous conduit à une nouvelle équation dites de Hartree-Fock d'un système à une particule qui s'écrite:

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

On voit alors apparaître un terme purement quantique appelé terme d'échange de Fock (dernier terme à gauche de l'équation (II.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 [1,6].

II.5 .THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique, Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [7] et Fermi [8] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II.5.1.L'approche de Thomas-Fermi

En 1927 Thomas-Fermi [7,8] 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, 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 pour construire la même quantité pour le système inhomogène sous cette façon

$$E = \mathcal{E}_i \int [\rho(r)] dr \quad (\text{II.16})$$

La densité du gaz homogène:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II.17})$$

Avec : E_f est l'énergie de Fermi :

L'énergie cinétique du gaz homogène :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (\text{II.18})$$

De (II.17) et (II.18) on obtient la densité d'énergie cinétique comme suit:

$$T = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{II.19})$$

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

$$\mathbf{T}_{TF} = \int T dr \Rightarrow \mathbf{T}_{TF} = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (\text{II.20})$$

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

$$E = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) - \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (\text{II.21})$$

II.5.2. Théorèmes de Hohenberg -Kohn

En 1964 Hohenberg-Kohn [1] on reprit le modèle de Thomas et Fermi [7, 8] selon lequel les propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique et ils ont montré qu'il existe un unique fonctionnelle de l'énergie $E = [\rho(r)]$ Associée au principe vibrationnel. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux :

Théorème 01 :

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 :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext} \rho(r) dr + F(\rho) \quad (\text{II.22})$$

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + G(\rho) \quad (\text{II.23})$$

$G[\rho]$: 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 vérifi :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.24})$$

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.

II.5.3.Approche de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [6] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde Ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}).$$

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 déterminé le terme restant le plus petit de l'énergie total, c'est le terme d'échange et de corrélation. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_i(\mathbf{r})$ couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative.

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 :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.25})$$

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{II.26})$$

Avec :

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

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

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.27})$$

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (\text{II.28})$$

II.5.4. 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.

II.5.4.1. 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 [9] : l'approximation de la LDA et l'approximation généralisée du gradient (Generalized Gradient Approximation, GGA). L'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 [7, 8] 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:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (\text{II.30})$$

Avec

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^{\text{homo}}(\rho(r)) \quad (\text{II.31})$$

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

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

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.32})$$

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc} = \frac{e^2}{2} \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (\text{II.33})$$

II.5.4.2. 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 :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (\text{II.34})$$

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ Étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

II.5.5 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 (II.1). On commence par une

densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients 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 première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.35})$$

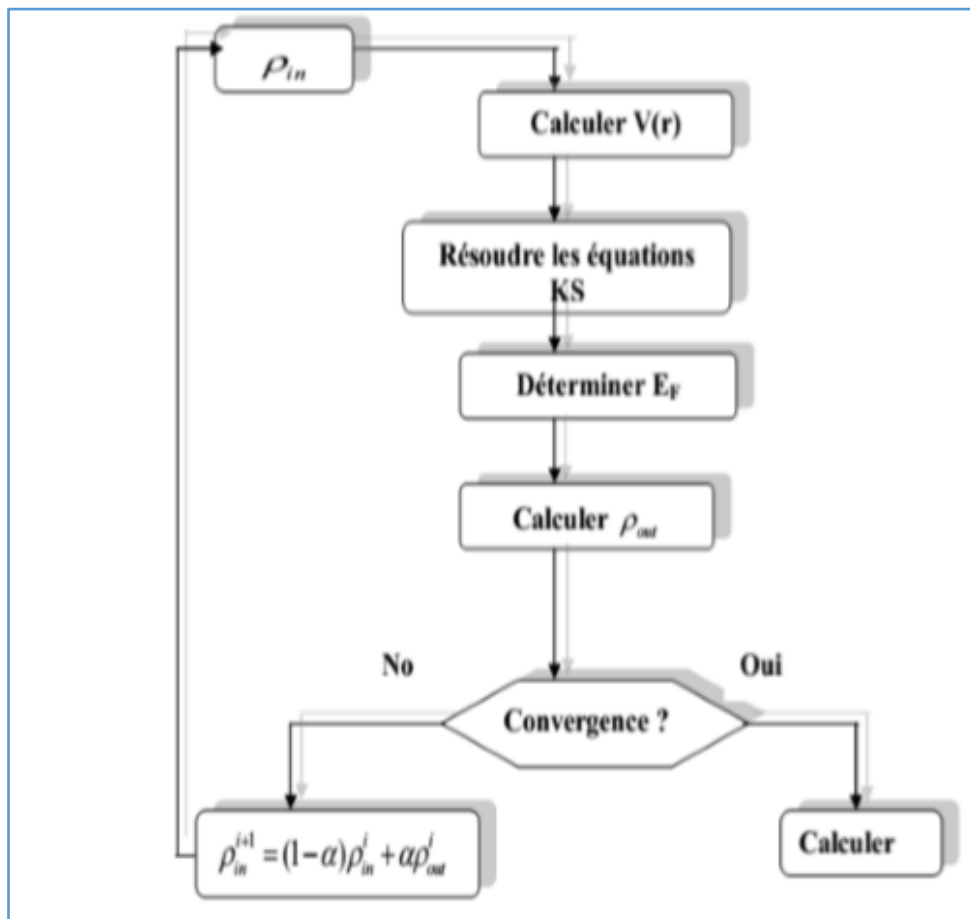


Figure II.1 : Diagramme décrivant le cycle itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham.

II.6. Méthode de pseudo potentiel

II.6.1. Introduction

L'idée fondamentale d'un pseudo-potentiel est de remplacer le potentiel fort de coulomb dû de noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [10]. 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-potentiel au moyen d'une technique de transformée de Fourier [11].

II.6.2. Méthode de pseudo potentiel

Dans la formation de DFT, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentées par des observables dans le problème à 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 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.

II.6.2.1 Théorème de Bloch

Bloch démontra un important théorème [12] 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 :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{II.36})$$

Avec :

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.37})$$

\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 :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II.38})$$

Où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n$ (n 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 :

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}$$

(II.39)

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).

II.6.2.2 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 [13]. 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.

II.6.3. 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 [14]. 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-potential, voir la figure (II.3)

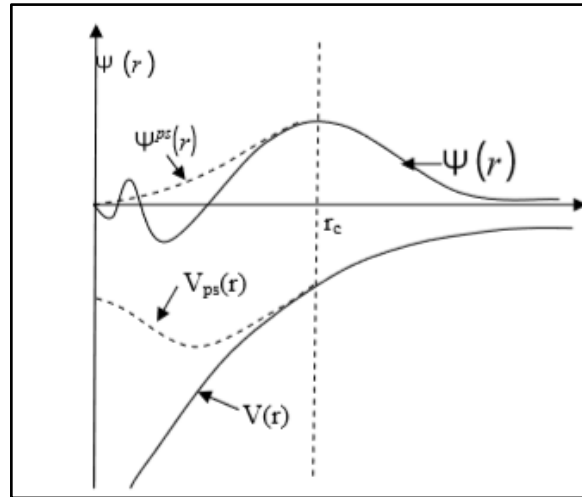


Figure II.2 : Illustration schématisant le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes

II.6.3.1. 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-potentiels avec norme conservée.

II.6.3.2. Le pseudo-potential à norme conservée

Pour satisfaire au mieux ce critère de transférabilité, des pseudo-potentiels 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 de 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

$$\int_0^{r_c} |\Psi_l^{PS}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_0^{r_c} |\Psi_l^{AE}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} \quad (\text{II.40})$$

- 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.

II.6.3.3. 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 [15] est aussi utilisée dans leur construction [16] La partie locale du pseudo-potential est donnée par:

$$v_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] + \left[c_1 + c_2 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + c_4 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6 \right] \quad (\text{II.41})$$

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-potentiel est donné par :

$$v_1(r, r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^{+1} \sum_{m=-1}^{+1} y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{i,j}^l p_j^l(r') y_{l,m}^*(r) \quad (\text{II.42})$$

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

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{1+z(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l + \frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (\text{II.43})$$

Γ 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-potentiel 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 derniers.

Références

- [1] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136. 864 (1964).
- [2] Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87(1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89; *ibid* 24 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Physik 61 (1930) 126-148.
- [5] J. C. Slater, Phys. Rev. 35, 210 (1930).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [7] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927)
- [8] E. Fermi, Z. Phys. 5, 2466 (1927).
- [9] E.K.U. Gross, in DFTII & TDDFT- &-II & II International Centre for TheoreticalPhysics, Trieste (2000).
- [10] J.C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [11] 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, 2717-2743 (2002).
- [12] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 8e edition, (Wiley, New York, 2005).
- [13] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys., 64 (1992) 1045.
- [14] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, 21, p 2222, (1980).
- [15] G. B. Bachelet, Hamman et M. L. Schluter, Phys. Rev. B 26 (1982) 4199.
- [16] C. Hartwigsen, S. Geodecker ET J. Hutter. Phys. Rev. B 58 (1998)3641.

Chapitre III

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

Chapitre III : Les propriétés vibrationnelles et la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT)

III.1 Introduction

En physique de la matière condensée, un phonon désigne un quantum de vibration dans un solide cristallin. Les phonons sont l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière des mouvements vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique. Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence. Ces modes normaux de vibrations ont une grande importance parce que tout mouvement de type vibratoire dans un solide peut être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibration de fréquences différentes. Les modes normaux de vibration peuvent être compris comme les vibrations élémentaires du réseau [1]. Pour étudier les phonons une approche perturbative a été développée depuis 1984 [2,3], la théorie de perturbation, avec un effort de calcul comparable à celui d'un calcul dans un système ordonné non perturbé. Maintenant, il est possible d'obtenir les spectres des dispersions des phonons dans une grille fine de vecteur d'onde qui couvre entièrement la zone de Brillouin, avec une exactitude comparable avec les données obtenue par l'expérience de diffractions des neutrons, desquelles plusieurs propriétés Physique du système peuvent être calculées (la capacité calorifique, les coefficients de dilatation, la propagation des ondes acoustique, la dépendance en température du gap d'énergie, etc.....).

Dans le 2^{ème} chapitre, nous avons présenté l'étude d'un solide périodique à l'état fondamental en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. 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.

III.2. Propriétés vibrationnelles

III.2.1. Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel

Considérons un ensemble d'ions de masse M distribués le long d'une droite en des points séparés à l'équilibre par une distance a , de telle sorte que le vecteur de réseau de

Bravais est $R = na$, pour n entier (Figure III -1). Soit $u(na)$ le déplacement de l'ion le long de la droite par rapport à sa position d'équilibre :

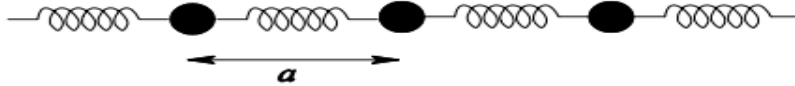


Figure III -1 Chaîne linéaire monoatomique

Pour simplifier, nous supposons que seuls les ions voisins interagissent de telle manière que nous puissions prendre l'énergie potentielle harmonique sous la forme.

$$U^{harm} = \frac{1}{2} K \sum u(na) - u[(n + 1)a]^2 \quad (\text{III.1})$$

Où $K = \left. \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} \right|_{x=a} = \phi''(a)$ et $\phi(x)$ étant l'énergie d'interaction de deux ions séparés par une distance x sur la droite et K s'appelle la constante de force entre les deux atomes. Les équations de mouvements sont donc:

$$M\ddot{u}(na) = \frac{\partial U^{harm}}{\partial u(na)} = -K[2u(na) - u([n - 1]a) - u([n + 1]a)] \quad (\text{III.2})$$

Ce sont précisément les équations qui seraient satisfaites si chaque ion était lié à ses deux voisins par des ressorts de masse parfaitement nulle et de raideur K (et de longueur à l'équilibre a , bien que les équations soient en fait indépendantes de la longueur à l'équilibre du ressort). Si le nombre d'atome N de la chaîne est fini, il faut encore préciser qu'elles sont les conditions aux limites. Lorsque, il est grand et que l'on ne s'intéresse pas à ce que se passe aux extrémités de la chaîne, on peut donc choisir les conditions aux limites les plus simples du point de vue mathématique. Nous choisissons les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman. Dans une chaîne linéaire, cette condition s'exprime facilement : il suffit de joindre les deux extrémités lointaines de la chaîne par un ressort supplémentaire identique aux ressorts reliant les ions internes (Figure III-2).

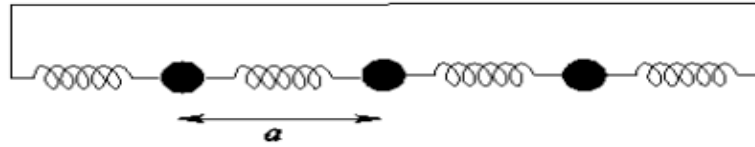


Figure III -2 les conditions de Born-Von Karman pour une chaîne linéaire.

Nous pouvons utiliser l'équation (III.1) pour décrire chacun des N ions ($n = 1, 2, 3 \dots \dots \dots N$), à condition d'interpréter $u([n + 1]a)$ et $u(0)$ intervenant dans les équations du mouvement de $u(Na)$

$$u([n + 1]a) = u(a) , u(0) = u(Na) \tag{III.3}$$

Nous cherchons des solutions de (III.2) sous la forme :

$$u(na, t) \propto e^{i(Kna - \omega t)} \tag{III.4}$$

La condition aux limites périodique (III.3) exige que :

$$e^{iKNa} = 1 \tag{III.5}$$

Qui, à son tour, exige que K soit de la forme :

$$K = \frac{2\pi n}{a N} , n \text{ est un entier} \tag{III.6}$$

Remarquons que si K varie de $2\pi/a$ le déplacement $u(a)$ défini (III.4) reste inchangé. Par conséquent, il y a exactement N valeurs de K compatible avec (III.6)

qui conduisent à des solutions distinctes. Nous choisissons leurs valeurs entre $-\pi/a$ et π/a .

En remplaçant (III.4) dans (III.2) on trouve que :

$$-M\omega^2 e^{i(Kna - \omega t)} = -K[-2 - e^{iKa} - e^{-iKa}]e^{i(Kna - \omega t)} = -2K(1 - \cos Ka)e^{i(Kna - \omega t)} \tag{III.7}$$

Et par conséquent, on a une solution pour chaque valeur de K pourvu que $\omega = \omega(k)$

Où :

$$\omega(K) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \sin \left| \frac{1}{2}Ka \right| \tag{III.8}$$

Les solutions décrivant les déplacements réels des ions sont données par les parties

Réels ou imaginaires de (III.4) :

$$u(na) \propto \begin{cases} \cos(Kna - \omega t) \\ \sin(Kna - \omega t) \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Puisque ω est une fonction paire de K , il suffit de prendre uniquement la racine positive dans (III. 8), car les solutions (III.9) déterminées par K et $-\omega(K) = \omega(-k)$. Nous avons par conséquent N valeurs distinctes de N , chacune avec une fréquence unique $\omega(K)$ et ainsi l'équation (III.9) fournit $2N$ solutions indépendantes. On peut déterminer un mouvement arbitraire de la chaîne en spécifiant les N positions initiales et les N vitesses initiales des ions, puisque celles-ci peuvent toujours être écrites en termes de combinaisons linéaires des $2N$ solutions indépendantes (III.9), nous avons trouvé une solution complète du problème. Les solutions (III.9) décrivent des ondes se propageant le long de la chaîne avec une vitesse de phase $c = \frac{\omega}{k}$ et une vitesse de groupe $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial K}$. La fréquence ω est tracée en fonction du vecteur d'onde K dans la Figure III -3, et cette courbe porte le nom courbe de dispersion. Lorsque K est petit devant π/a . (C'est-à-dire, la longueur λ est grande par rapport à la distance entre les particules), ω est linéaire en fonction K :

$$\omega = \left(a \sqrt{\frac{K}{m}} |K| \right) \quad (\text{III.10})$$

C'est le comportement que nous rencontrons pour une onde élastique se propageant dans un milieu continu, la vitesse de phase et la vitesse de groupe sont égales (ondes non-dispersives). L'une des caractéristiques des ondes se propageant dans un milieu discret, et que la relation linéaire entre ω et K disparaît lorsque $\sim \lambda$. La courbe de dispersion devient de plus en plus plate et la vitesse de groupe v_g diminue lorsqu'elle augmente.

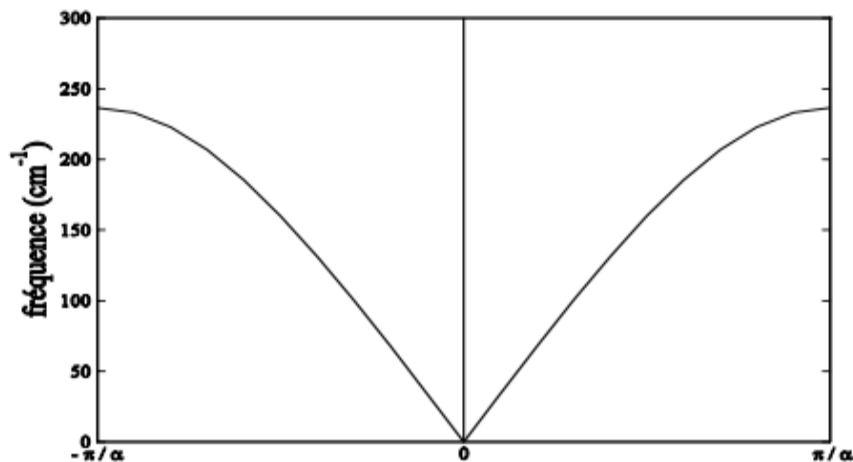


Figure III -3 Courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique avec seulement des interactions entre les plus proches voisins.

Dans le cas où l'on tient compte des interactions au-delà des plus proches voisins, le comportement général de $\omega(K)$ ne change pas, $\omega(K)$ varie linéairement pour de faibles

Valeurs de K par rapport à π/a et $\frac{\partial \omega}{\partial K}$ s'annule en $\pm \pi/a$ (au bords de la zone de Brillouin à une dimension).

III.2.2. Modes normaux d'un réseau à une dimension avec une base

Prenons le cas d'un réseau de Bravais à une dimension, formé d'atomes identiques, mais ayant deux atomes par cellule primitive. Pour simplifier les notations, nous supposons que chaque atome n'interagit qu'avec ses plus proches voisins et nous notons par K et G les Constantes de force correspondant respectivement aux interactions entre les 2 atomes d'une même cellule (séparés par la distance d) (Figure III -4) .

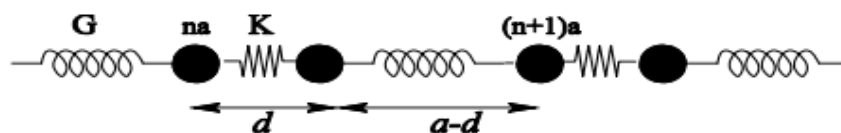


Figure III-4 Chaîne linéaire diatomique d'atomes identiques, reliée par des ressorts de raideurs alternées.

L'énergie potentielle harmonique s'écrit dans ce cas :

$$U^{harm} = \frac{K}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - v_n)^2 + \frac{G}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - v_{n-1})^2 \quad (\text{III.11})$$

Où nous avons noté respectivement par (III.11) u_n et v_n les déplacements des ions qui oscillent autour du site na et $(na + d)$, en accord avec l'hypothèse $d \leq \frac{a}{2}$ et $\geq G$

Les équations de mouvements s'écrivent :

$$\begin{cases} M\ddot{u}_n - \frac{\partial U^{harm}}{\partial u_n} = -K(u_n - v_n) - G(u_n - v_{n-1}) \\ M\ddot{v}_n = \frac{\partial U^{harm}}{\partial v_n} = -K(u_n - v_n) + G(u_{n+1} - v_n) \end{cases} \quad (III.12)$$

Nous cherchons à nouveau des solutions du type :

$$\begin{cases} u_n = \epsilon_1 e^{i(Kna - \omega t)} \\ v_n = \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)} \end{cases} \quad (III.13)$$

Où ϵ_1 et ϵ_2 sont des constantes qui déterminent les amplitudes relatives des déplacements des deux atomes de la base. Les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman

imposent que $e^{iKNa} = 1 \Rightarrow K = \frac{2\pi n}{a N}$, et n est un entier.

En remplaçant les expressions (III.13) dans les équations de mouvement (III.12), on

Obtient le système d'équations linéaires :

$$\begin{cases} [M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_1 + [K + Ge^{iKa}]\epsilon_2 \\ [K + Ge^{ia}]\epsilon_1 + [M\omega^2 - (K + G)]\epsilon_2 \end{cases} \quad (III.14)$$

Les solutions correspondent aux fréquences propres $\omega(K)$ qui annulent le déterminant sont :

$$\omega^2 = \frac{K+G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{(K + G)^2 - 4KG \sin^2 \frac{Ka}{2}} \quad (III.15)$$

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{K+Ge^{iKa}}{|K+Ge^{iKa}|} \quad (III.16)$$

Ainsi pour chacune des N valeurs de K il y a deux solutions, ce qui correspond à $2N$

modes normaux de vibrations, les deux solutions $\omega(K)$ de (III.15) sont les deux branches de

la relation de dispersion, elles sont représentées dans la Figure III -5.

La branche inférieure, dite acoustique la même structure que celle obtenue dans le cas d'une base monoatomique. La relation entre ω et K est linéaire pour de faible valeur de K , sa vitesse de groupe s'annule en bord de zone. La branche supérieure est dite optique car les modes optiques dans les cristaux ioniques peuvent interagir avec les ondes électromagnétiques, ce qui détermine le comportement optique de ces cristaux.

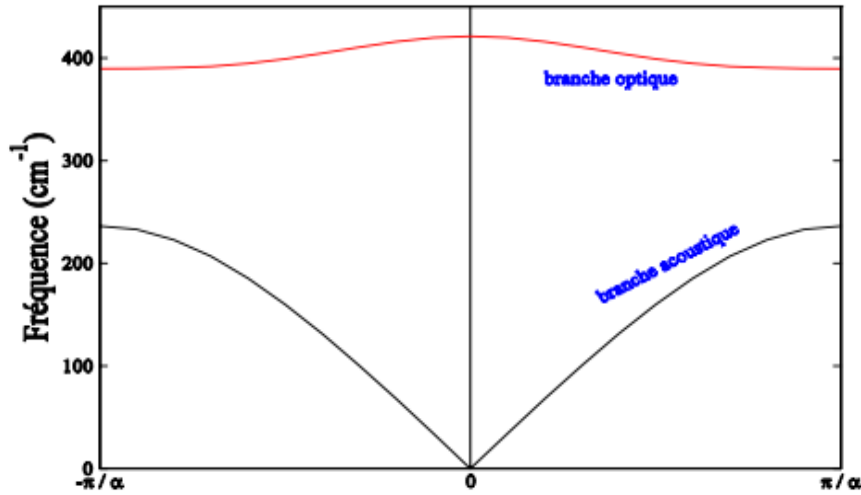


Figure III -5 Relations de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique.

On peut obtenir plus d'indications sur la nature des deux branches en considérant quelques cas particuliers :

- Cas où $K \ll \pi/a$:

Dans ce cas les solutions (III.15) sont données par:

$$\begin{cases} \omega_+ \cong \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} - 0(Ka)^2 \\ \omega_- \cong \sqrt{\frac{(K+G)}{2M(K+G)}} (Ka) \end{cases} \quad (\text{III.17})$$

La solution ω_- correspond au mode acoustique, elle est telle que $\epsilon_1 = \epsilon_2$, ce qui signifie que les deux ions d'une même cellule unité sont en phase. La solution ω_+ qui correspond au

mode optique, est telle que $\epsilon_1 = -\epsilon_2$. Ainsi pour le mode optique les deux ions d'une même cellule vibrent en opposition de phase.

- Cas où $K = \pi/a$

Dans ce cas les fréquences ω sont données par :

$$\begin{cases} \omega_+ = \sqrt{\frac{2K}{M}} \\ \omega_- = \sqrt{\frac{2G}{M}} \end{cases} \quad (\text{III.18})$$

Correspondant respectivement à $\epsilon_1 = -\epsilon_2$ et $\epsilon_1 = +\epsilon_2$ dans ce cas ou $K = \pi/a$ les mouvements dans deux cellules voisines sont en opposition de phase. Dans chaque cas, seul un type de distance (d ou $(a - d)$) est modifiée, ce qui explique que les fréquences dépendent uniquement de K ou G .

Pour résumer on peut dire que : dans le cas acoustique les ions d'une cellule primitive se déplacent essentiellement en phase. La dynamique est dominée par l'interaction entre les cellules, dans le cas optique les ions d'une même cellule vibrent l'un par rapport à l'autre, la fréquence de vibration est élargie en une bande de fréquence par l'interaction entre les cellules.

III.2.3 Généralisation à un cristal tridimensionnel

Dans un cristal tridimensionnel, l'espace réciproque devient également à trois dimensions et aux modes longitudinaux (acoustiques et optiques) que l'on a en 1D une dimension s'ajoute dans chaque cas deux modes transverses polarisés à 90° l'un de l'autre, comme illustré sur la Figure III-6.

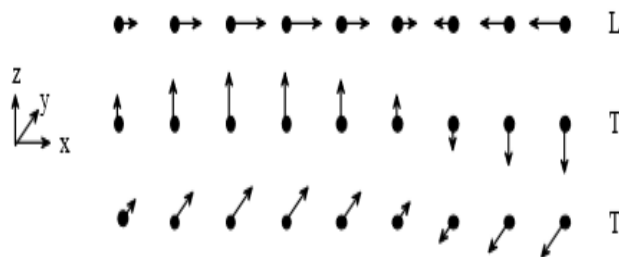
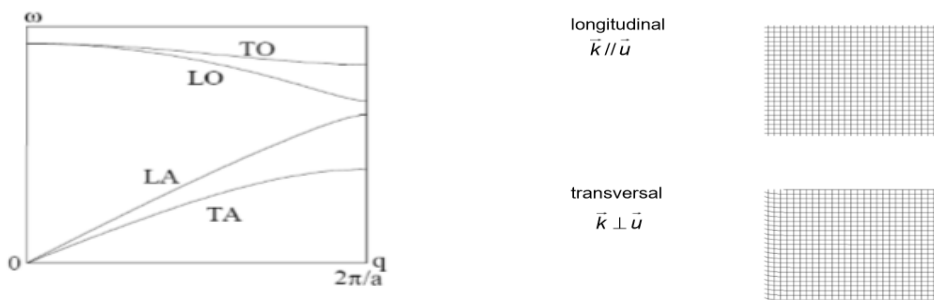


Figure III-6: Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau à trois dimensions.

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 III.7 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) [4].



Figure(III.7): Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction $[100]$.

III.3 Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT)

III.3.1 Introduction

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 [2,3,5] 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, qui permet le calcul de la matrice dynamique. Qui a été l'objet de notre travail pour l'étude l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$

III.3.2.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 $u_{I\alpha}$:

$$E(R) = E_0 + \sum_{I=1}^{N_I} \frac{\partial E(R)}{\partial R_{I\alpha}} \bigg|_{R=R_0} u_{I\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{IJ} u_{I\alpha} \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_{I\alpha} \partial R_{J\beta}} \bigg|_{R=R_0} u_{J\beta} \quad (\text{III.19})$$

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.

III.3.3.Dynamique des réseaux

Depuis la fin des années soixante, avec les travaux de Cicco et Johnson [6], et ceux de Pick, Cohen et Martin [7], 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 [8]. 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 [9, 10] qui consiste à dire que la force généralisée associé à une perturbation λ (Paramètre externe) est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \int \rho_\lambda(\vec{r}) \frac{\partial V_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda} dr \quad (\text{III.20})$$

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 :

$$F_I = -\frac{\partial E(R)}{\partial R_{I\alpha}} \quad (\text{III.21})$$

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 :

$$F_I = -\int dr \rho_R(\vec{r}) \frac{\partial V_R(\vec{r})}{\partial u_{I\alpha}} - \frac{\partial E_N(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha}} \quad (\text{III.22})$$

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 :

$$F_I = -\left. \frac{\partial E(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha}} \right|_{R_I=R_0} \quad (\text{III.23})$$

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 α lorsqu'est déplacé l'ion J dans la direction β

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{J\beta}} \quad (\text{III.24})$$

Dans développement de l'équation (III. 19) 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 :

$$M_I \ddot{u}_{I\alpha} = \sum_{J\beta} u_{J\beta} C_{IJ}^{\alpha\beta} \quad (\text{III.25})$$

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

$$\mathbf{u}_R = \frac{1}{\sqrt{M_I}} \mathbf{u}_q e^{i(qR - i\omega t)} \quad (\text{III.26})$$

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

$$\omega^2 M_I u_{I\alpha}(\vec{q}) = \sum_{j\beta} D_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{q}) u_{j\beta}(\vec{q}) \quad (\text{III.27})$$

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 :

$$D_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_R C_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{R}) e^{-i\vec{q}\vec{R}} \quad (\text{III.28})$$

On récrit l'équation (III.27) sous la forme suivante :

$$\omega^2 e_{I\alpha}(\vec{q}) = \sum_{j\beta} \frac{D_{IJ}^{\alpha\beta}}{\sqrt{M_I M_J}} e_{j\beta}(\vec{q}) \quad (\text{III.29})$$

La diagonalisation de l'équation (III.29) nous donne les fréquences de vibration des phonons $\omega_i(\vec{q})$ et leurs déplacements $e_{I\alpha}(\vec{q}, i)$, ou $i=1, \dots, 3N_e$ 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 :

$$\frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{j\beta}} \equiv \frac{\partial F_I}{\partial u_{j\beta}} \int d\vec{r} \frac{\partial \rho_R(\vec{r})}{\partial u_{j\beta}} \frac{\partial V_R(\vec{r})}{\partial u_{I\alpha}} + \int d\vec{r} \rho_R(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_R(\vec{r})}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{j\beta}} + \frac{\partial^2 E_N(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{j\beta}} \quad (\text{III.30})$$

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 connue comme Théorie Perturbative de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) [2,3].

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 [11] :

$$\Delta \rho(\vec{r}) = 4 \sum_{n=1}^{N_e/2} \sum_{m \neq n} \Psi_n^*(\vec{r}) \Psi_m(\vec{r}) \frac{\langle \Psi_m | \Delta V_{eff} | \Psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (\text{III.31})$$

$$\Delta V_{eff}(\vec{r}) = \Delta V(\vec{r}) + \int dr' \frac{\Delta \rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\partial^2 E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho^2(\vec{r})} \quad (\text{III.32})$$

Où N_e correspond au nombre total d'électrons, Ψ_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 (III.28) nécessaires pour calculer les fréquences des phonons $\omega(q)$ solutions de l'équation (III.29).

Références

- [1] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, Solid State Physics, Holt-Saunders International Editions. (1979).
- [2] P. Giannozzi, S de Cironcoli, P. Pavone and S. Baroni, Phys. Rev. B43, 7231 (1991).
- [3] S. Baroni, P. Giannozzi and A. Testa, Phys. Rev. Lett 58 1861 (1987).
- [4] Hassina LANGUEUR, Propriétés structurales, élastiques et dynamiques des semiconducteurs IV-IV ,p66-67, Thèse de doctorat, Université de Sétif, 2014
- [5] S. Baroni, P. Pavone, P. Gianozzi, 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).
- [6] P. D. De Cicco and F. A. Johnson, Proc. R. Soc. London Ser. A 310, 111 (1969).
- [7] R. Pick, M. H .Cohen and R. M. Martin, Phys. Rev. B 1 910 (1970).
- [8] M. Born, R. J. Openheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927)
- [9] H. Hellmann, Einführung in die quantenchemie. Deticke, Leipzig, (1937).
- [10] R. P. Feynman, Phys. Rev 56, 340 (1939).
- [11] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso and P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. 73, 515 (2001).

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1 Introduction

Au cours des cinquante dernières années, il existe des intérêts considérables dans les composés semi-conducteurs III-de zinc blende, car ils présentent des propriétés mécaniques, thermiques et électriques prometteuses [1]. Parmi les quelles les Antimoniures- III (*BSb*, *AlSb*, *GaSb* et *InSb*). Ces composés ont une importance technologique dans les dispositifs électroniques et optiques à haute température [1, 2]. Le $B_xIn_{1-x}Sb$ est un matériau polyvalent qui peut être adapté aux substrats *InP*, *InAs* ou *GaSb* [2, 3, 4]. Le $B_xIn_{1-x}Sb$ est utilisé comme matériau pour la région active de diodes électroluminescentes et photo détecteur pour les longueurs d'onde 1.3-1.6mm [5]. Parmi tous les alliages semi conducteurs III-V, le $B_xIn_{1-x}Sb$ présente le plus faible gap énergétique avec des valeurs aussi faibles que 0,1 eV à température ambiante [2]. L' alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ gagnée beaucoup d'intérêt car ils offrent de nouvelles classes de matériaux et ouvrent de nouvelle possibilité pour l'ingénierie des bandes dans les matériaux III-V [6]. 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 (fréquences 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 savoir le *BSb*, *InSb* et leur l'alliage $B_{0.5}In_{0.5}Sb$ qui ont une structure cristallographique de type zinc-blendes (ZB).

IV. 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 l'alliage semi - conducteurs $B_xIn_{1-x}Sb$ 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), l'approximation de la densité locale LDA dans la forme de Ceperley-Alder [7] paramétrée par Perdew et Zunger [8] a été utilisée également pour décrire le potentiel d'échange et corrélation. 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 [9]. Pour assurer la convergence, le maillage de la zone de Brillouin a été employé avec 4x4x4 points de Monkhorst-Pack [10].

Pour étudier l'alliage ternaire $B_xIn_{1-x}Sb$ (avec $x=0, 0.5$ et 1), on a utilisé l'approximation du cristal virtuel (VCA) [11]. Autrement dit, le pseudopotentiel de $B_xIn_{1-x}Sb$ est

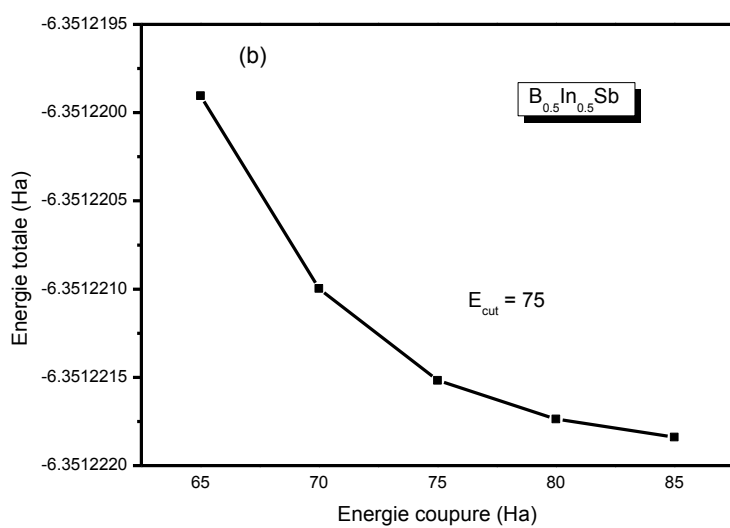
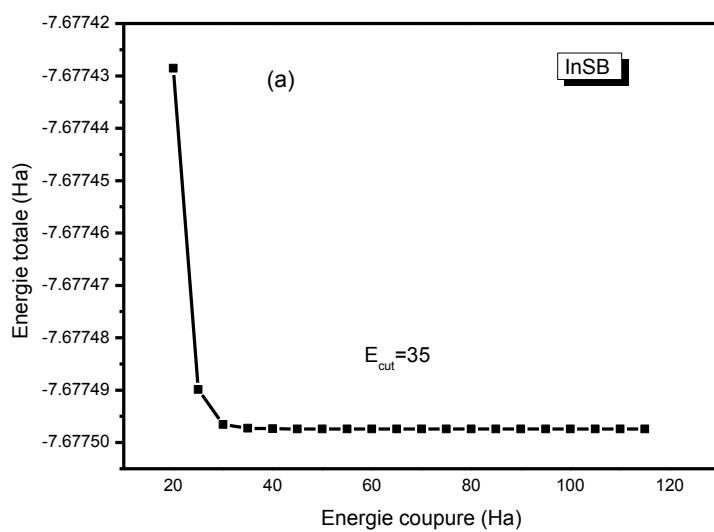
construit par une combinaison linéaire des pseudopotentiels des composés binaires BSb et InSb selon la loi de Vegard :

$$V_{B_xIn_{1-x}Sb} = xV_{BSb} + (1 - x)V_{InSb} \quad (IV-1)$$

IV.3 Propriétés structurales

Dans les conditions normales de température et de pression, les semi conducteurs *BSb* et *InSb* se cristallisent dans la structure sphalérite dite zinc blende. En effet dans cette phase, la maille primitive comporte deux atomes, un cation d'un élément III (B et In) et un anion d'un élément V (Sb) en occupant les positions (0,0,0) , (1/4,1/4,1/4) , (1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4), (3/4,3/4,1/4) respectivement. 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), Chacun des atomes est entouré de quatre atome voisins, formant ainsi un tétraèdre. La structure zinc blende, comme tout le monde sache, peut être vue comme une superposition de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (c.f.c), décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart suivant la diagonale principale (Voir les **figures (I.1)**et **(I.2)** dans Le chapitre I).

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 "cuttof energy" E_{cut} sont organisés et représentés dans la figure (IV.1) pour l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$. On constate sur les trois figure que l'énergie totale (E_{tot}) subit une diminution avec l'augmentation du E_{cut} ceci confirme l'existence d'une relation inversement proportionnelle entre eux.



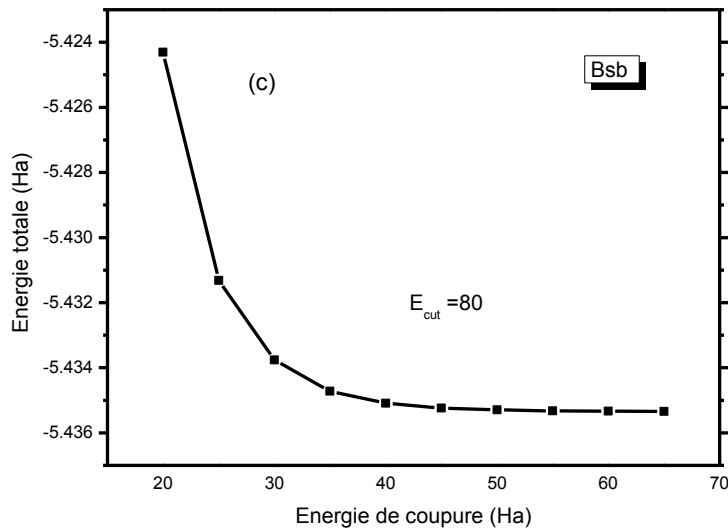


Figure IV.1 : La convergence de l'énergie totale de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ ((a) $x=0$, (b) $x=0.5$ et (c) $x=1$) en fonction de l'énergie de coupure.

IV.3.1 Equation d'état

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité β_0 , et sa dérivée β'_0 , pour cela on a calculé l'énergie totale en fonction de volume $E(V)$, puis on a ajusté les points $E(V)$ calculés (l'indice 0 indique que β_0 et β'_0 doivent être pris au volume d'équilibre V_0) par l'équation d'état de Murnaghan [12]. Cette équation a la forme :

$$E(V) = \frac{\beta_0 V}{\beta'_0(\beta'_0 - 1)} \left[\beta'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V}\right) + \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\beta'_0} - 1 \right] + E_0 \quad (\text{IV. 2})$$

Où E_0 est l'énergie totale au volume d'équilibre, β_0 est le module de compressibilité défini par $\beta_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$ et β'_0 représente la dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité B_0 est donnée par $\beta' = \frac{\partial \beta_0}{\partial P}$

La figure (IV.2) représente l'ajustement des points $E(V)$ à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (IV.2) pour notre alliage $B_xIn_{1-x}Sb$.

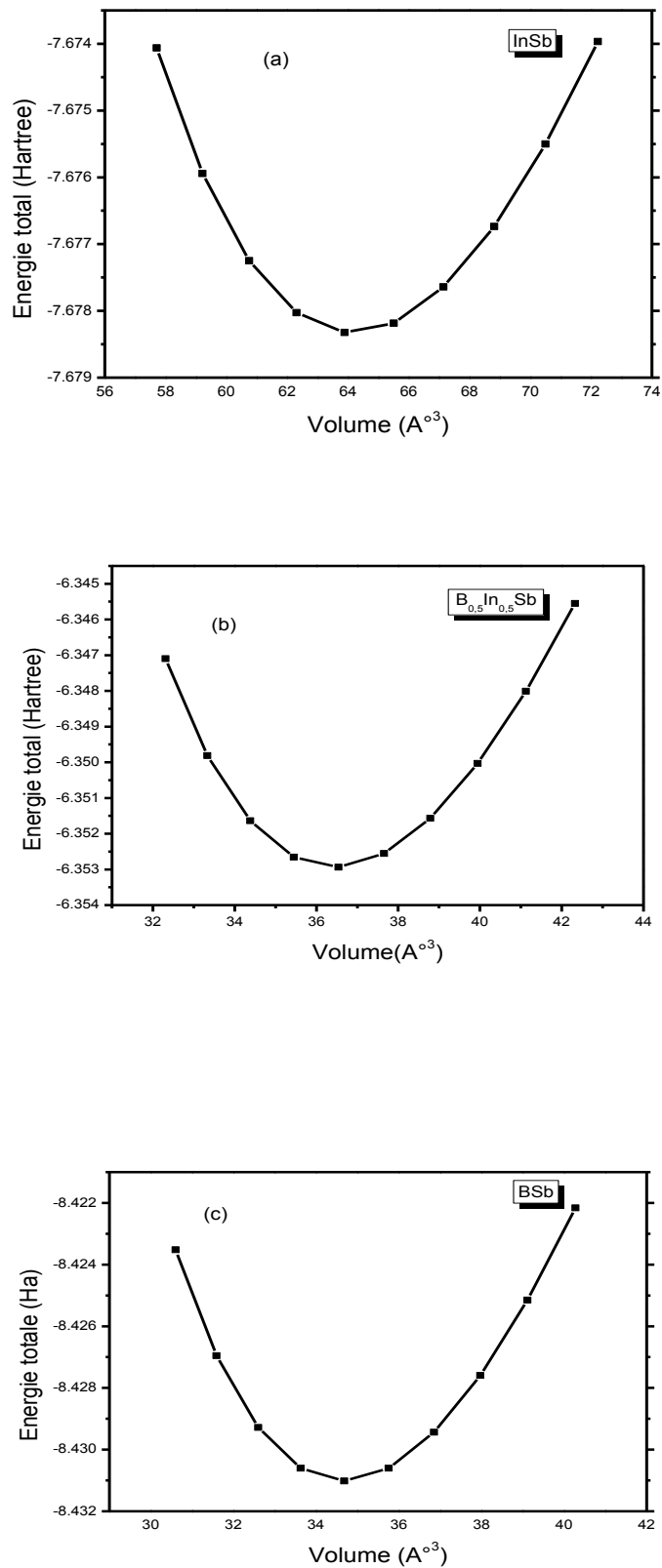


Figure IV-2 : Variation de l'énergie totale en fonction de volume de l'alliage $B_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$

(a) $x=0$, (b) $x=0.5$ et (c) $x=1$

Nos résultats des paramètres structuraux d'équilibre : la constante de réseau (a_0), le module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B') pour l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ (où $x = 0, x = 1$, et $x = 0.5$), en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques disponibles sont donnés dans le Tableau IV.1.

Le Tableau IV.1 Le paramètre de réseaux (a_0), le module de rigidité β_0 et sa dérivée β'_0 pour l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ (où $x = 0, x = 1$, et $x = 0.5$) en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques disponibles.

Matériaux	a_0 (Å)	β_0 (Gpa)	β'_0
<i>InSb</i>	6,346 ^a	46.74 ^a	4.74 ^a
	6.48 ^b [16]	45.6 ^b [16]	4.7 ^b [16]
	6.479 ^c [15]	48.3 ^c [15]	
<i>B_{0,5}In_{0,5}Sb</i>	5,27 ^a	87.67 ^a	4.35 ^a
<i>BSb</i>	5,1682 ^a	109.73 ^a	4.29 ^a
	5.201 ^b [14]	109 ^b [14]	4 ^b [14]

^a Nos calculs, ^b Les Valeurs Théoriques, ^c Les Valeurs Expérimentale.

On constate que nos valeurs de calculs du paramètre de maille d'équilibre et des modules de compressibilités sont en très bon accord avec les données expérimentales et théoriques, ainsi on remarque aussi que le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de la concentration x en antimoine, en inverse avec le module de compressibilité, qui augmente avec l'augmentation du concentration en antimoine

IV .4. Propriétés Dynamiques

IV.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 [17].

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 [18]. 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 n atomes, les courbes de dispersion sont constituées de $3n$ branches, dont 3 branches acoustiques et le reste ; c'est à dire $(3n-3)$ branches optiques.

Nous avons calculés les fréquences des phonons de l'alliage le $B_xIn_{1-x}Sb$ pour des concentrations en B allant de 0 ($InSb$) jusqu'au 1 (BSb) avec un pas de $x=0,5$ ($B_{0,5}In_{0,5}Sb$)

Les courbes de dispersion des phonons qui représentent la variation des fréquences (cm^{-1}) en fonction de plusieurs points de hautes symétries dans la zone de Brillouin. [Γ (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 IV.3 et IV.4, IV.5 Nous relevons les remarques suivantes :

Puisque toutes les cellules primitives contiennent deux atomes. Le nombre correspondant des modes de vibration est six dont trois sont des modes acoustiques et les trois autres sont des modes optiques ($n=2$).

De plus, pour le BSb et $InSb$, toutes les fréquences sont positives, ce qui confirme la stabilité dynamique de ces semi-conducteurs BSb et $InSb$ dans la phase zinc blende. Les fréquences des phonons se situent entre ; [$0-622cm^{-1}$] et [$0-193cm^{-1}$] pour l' BSb et l' $InSb$ respectivement.

Par contre pour le $B_{0,5}In_{0,5}Sb$ les fréquences des modes acoustiques sont négatives ce qui montre l'instabilité dynamique de la phase zinc-blende de l'alliage $B_{0,5}In_{0,5}Sb$, contrairement à leurs composants parents $InSb$ et le BSb . Ce qui nous conduit dans la prochaine recherche à étudier la stabilité de phase de cet alliage.

Par ailleurs, des faibles séparations entre les modes optiques longitudinaux (LO) et les modes optiques transversaux (TO) au point Γ (splitting LO-TO) sont observée dans ces spectres, qui reflètent la forte liaison de ces composés. Le splitting LO-TO est de 9.35, 2.58 et 17.02 cm^{-1} pour l' $InSb$, $B_{0,5}In_{0,5}Sb$ et le BSb respectivement.

Cette séparation est une mesure qualitative de degré de l'ionicté d'un matériau. Ce qui affirme le caractère ionique de cet alliage « $B_xIn_{1-x}Sb$ ». Cette séparation pour l' BSb est supérieure que pour l' $InSb$.

De plus, Les régions optiques et acoustiques sont séparées pour chaque semi-conducteur et cette séparation augmente avec l'augmentation la concentration en Bore en raison de la différence de masse.

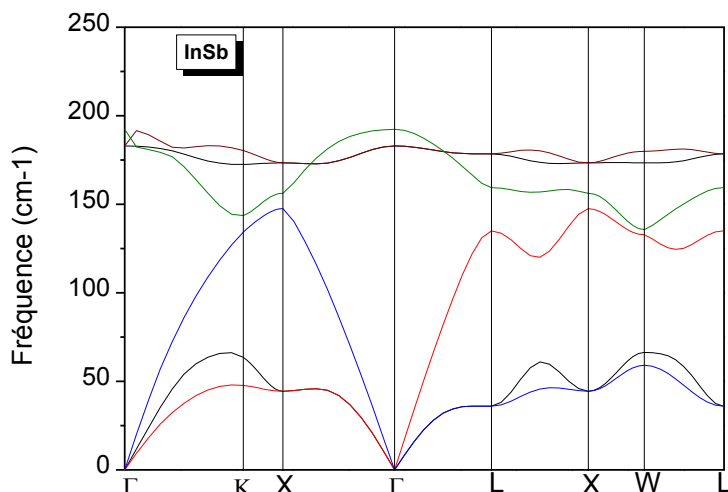


Figure IV.3 : Courbe de dispersion des phonons de l' $Insb$

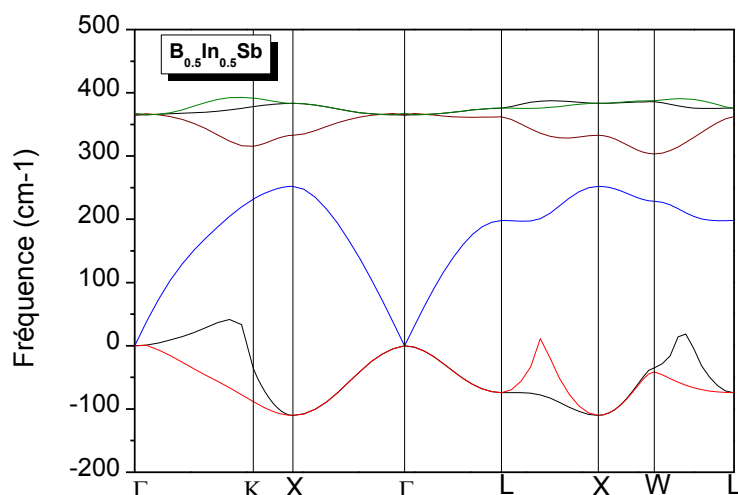


Figure IV.4: Courbe de dispersion des phonons du $B_{0,5}In_{0,5}Sb$.

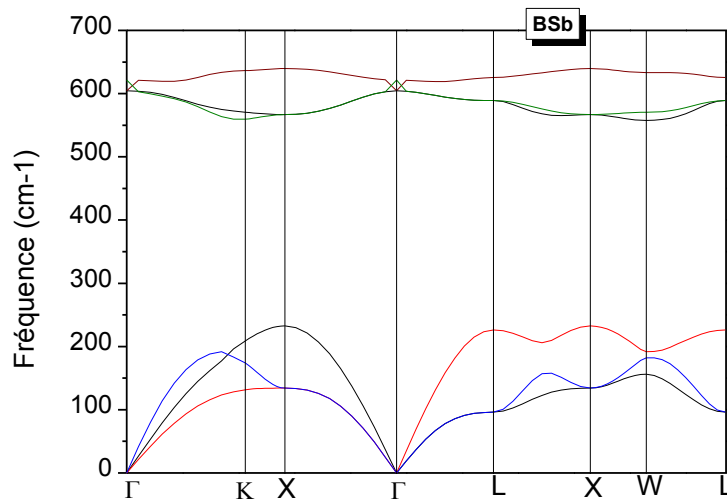


Figure IV.5 : Courbe de dispersion des phonons du BSb.

Les fréquences des phonons aux points de haute symétrie Γ , X et L de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ pour quelques concentrations x sont présentées dans le tableau IV.2 comparées avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles. En analysant ce tableau, on constate une augmentation des fréquences des phonons avec l'augmentation de la concentration en Sb

Pour le $B_{0,5}In_{0,5}Sb$ aucune valeur expérimentale où théorique n'est reportée. les fréquences obtenues pour l'Insb sont en très bon accord avec celles de l'expérience [18].

Tableau IV.2 : Fréquences des modes transversaux ω_T et Longitudinaux ω_L aux points de haute symétrie Γ , X et L de la zone de Brillouin pour de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ ($x=0, 0.5$ et 1) (en cm^{-1}).

Matériau	ω_{TO}^Γ	ω_{LO}^Γ	ω_{TA}^X	ω_{LA}^X	ω_{TO}^X	ω_{LO}^X	ω_{TA}^L	ω_{LA}^L	ω_{TO}^L	ω_{LO}^L
<i>Insb</i>	182,96 179.78 ¹ [16] 179.95 ² [19]	182,96 192.64 ¹ [16] 192.11 ² [19]	44,42	147,56	156,26 150.32 ¹ [16]	173,36 168.45 ¹ [16]	35,94 41.94 ¹ [16]	135,04 141.25 ¹ [16]	178,45	159,46
<i>B_{0.5}In_{0.5}Sb</i>	364,99	367,57	-110,02	252,15	332,75	332,32	-74,19	198,01	375,81	361,85
<i>BSb</i>	621,32 621 ¹ [14]	604,31 611 ¹ [14]	134,20 138 ¹ [14]	232,46 233 ¹ [14]	639,66 644 ¹ [14]	566,74 568 ¹ [14]	96,10 95 ¹ [14]	226,27 226 ¹ [14]	589,08 593 ¹ [14]	625,45 626 ¹ [14]

¹Les Valeurs Théoriques.

²Les Valeurs Expérimentale.

IV.5 Les propriétés thermodynamiques

Cette partie est consacrée l'étude des propriétés thermodynamiques de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ (ou $x = 0, 0.5$ et 1) 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° des fonctions thermodynamiques tels que l'énergie libre (ΔF), l'énergie interne (ΔE), l'entropie (S), et la capacité thermique à volume C_V constant. Nous avons calculé ces propriétés, en utilisant l'approximation harmonique [20]. Ces fonctions sont liées à la densité d'états $g(\omega)$ des phonons par les relations suivantes :

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

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_{\max}} \omega \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (IV.4)$$

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (IV.5)$$

$$C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \cosh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right) g(\omega) d\omega \quad (IV.6)$$

Où n est le nombre d'atomes par maille élémentaire, N est le nombre de mailles élémentaires, ω_{\max} est la plus grande fréquence des phonons, k_B est la constante de Boltzmann, ω est la Fréquence des phonons, $g(\omega)$ est la densité d'états des phonons, avec :

$$\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 1 \quad (\text{IV.7})$$

Nos calculs pour l'énergie interne et l'énergie libre pour l'InSb, $B_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ et le BSb sont illustrés sur les figures IV.6 et IV.7. D'après ces figures nous constatons que :

- Les variations de ces propriétés en fonction de la température semblent similaires pour les concentrations ($x=0$; 0,5 et 1) de l'alliage $B_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$.
- L'énergie interne augmente régulièrement avec l'augmentation de la température pour toutes les concentrations x en bore.
- L'énergie interne et l'entropie augmentent régulièrement avec l'augmentation de la température.
- Au-dessus de 120°K, l'énergie interne augmente presque linéairement avec la température pour toutes les concentrations, et a tendance à prendre la valeur .
- La variation de l'énergie libre en fonction de la température des composés pour l'alliage $B_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ 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.

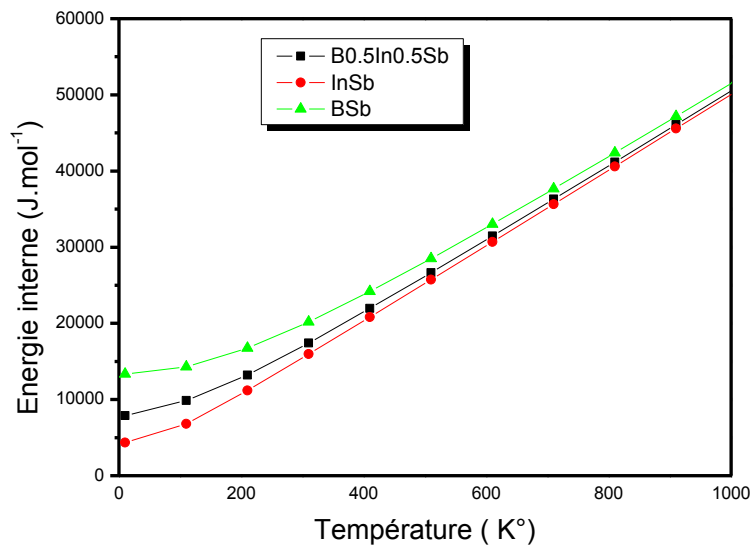


Figure IV.6: Variation de l'énergie interne en fonction de la température de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ ($x=0, 0.5$ et 1).

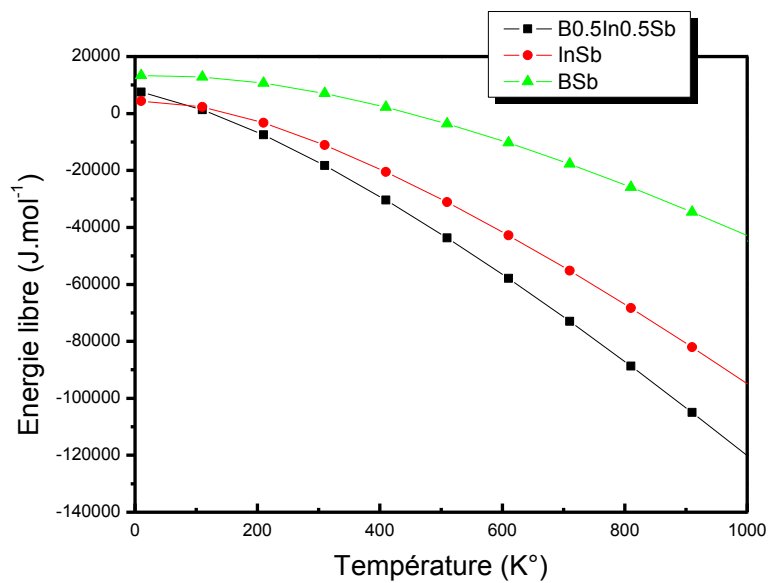


Figure IV.7 : La variation de l'énergie libre de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ ($x=0, 0.5$ et 1).

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 IV.8. Il apparaît que l'entropie affiche le même comportement sous température

pour les deux composés BSb, InSb et pour L'alliage $B_{0.5}In_{0.5}Sb$. L'entropie S augmente régulièrement avec l'augmentation de la température. On constate aussi que l'entropie pour $B_{0.5}In_{0.5}Sb$ est supérieure à celle de l'InSb et BSb.

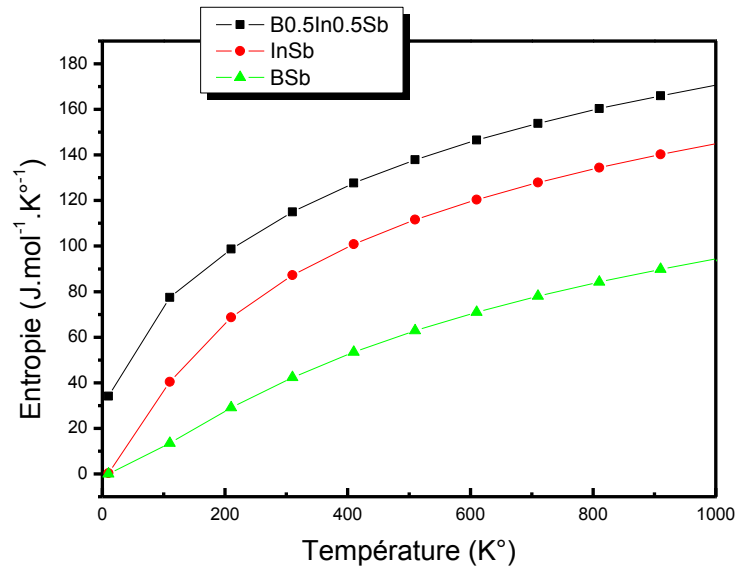


Figure IV.8: Variation de l'entropie S en fonction de la température de l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ ($x = 0, 0.5$ et 1)

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.9. 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 [21]. 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 $C_v \approx 3nRj.mol^{-1}.k^{-1}$ [22]. 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.

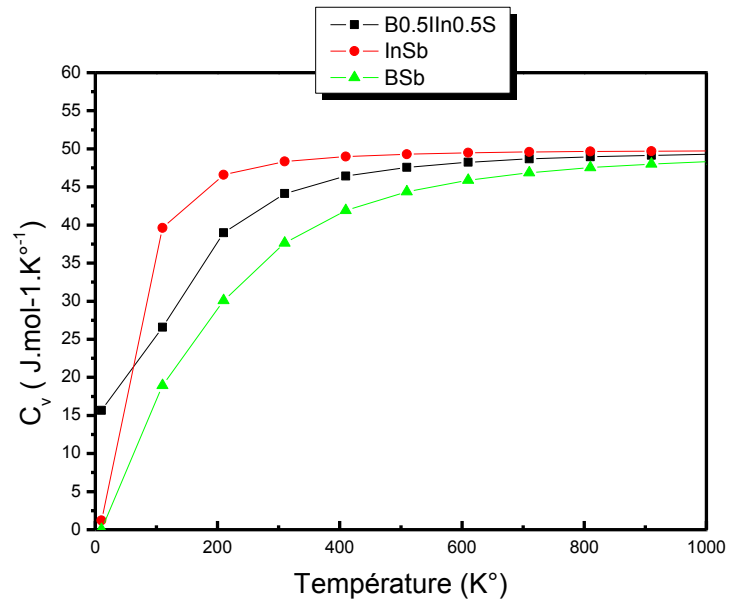


Figure IV.9 : Variation de la capacité calorifique à volume constante (C_v) en fonction de la température de l'alliage $\text{B}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ ($x=0, 0.5$ et 1).

Références

- [1] Kalt H., Optical properties of III–V semiconductors, 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] S. Bhargava, H.-R. Blank, E. Hall, M.A. Chin, H. Kroemer and V. Narayanamurti, Appl. Phys. Lett. 74, 1135(1999)
- [4] H.-R. Blank, S. Mathis, E. Hall, S. Bhargava, A. Behres, M. Heuken, H. Kroemer and V. Narayanamurti, J. Cryst. Growth 187, 18 (1998).
- [5] F. El Haj Hassan, A. Breidi, S. Ghemid, B. Amrani, H. Meradji and O. Pagès, J. Alloys Compd. 499, 80 (2010).
- [6] B. Bouhafis, H. Aourag and M. Certier, J. Phys. Condens. Matter. 12, 5656 (2000)
- [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] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).
- [10] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5189 (1976).
- [11] L. Bellaïche and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 61, 7877 (2000).
- [12] F. D. Murnaghan, Proc, Nat. Acad. Sci. USA 50, 697 (1944).
- [13] R. Gaudoin, W. M. Foulkes, Phys. Rev. B 66, 52104 (2002).
- [14] D. Touat, M. Ferhat and A. Zaoui, J. Phys.: Condens. Matter 18, 3647 (2006).
- [15] K. H. Hellwege and O. Madelung, Landolt-Boörnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, new series, Vol. 17 (Springer, Berlin, 1982).
- [16] H.-J. Hou and F.-J. Kong, Phys. Status Solidi B 248, 1399 (2011)

[17] S. Bounab , Thèse de doctorat « Simulation numérique des propriétés optoélectroniques, dynamiques et thermodynamiques des alliages semi-conducteurs », (Université A. MIRA Bejaïa, 2017).

[18] C.Kittel, Physique de l'état solide, édition Dunod (2007).

[19] D.J. Lakewood, GuolinYu and N.L. Rowell, Solid State Communications 136, 404(2005)

[20]. C. Lee, X. Gonze, Phys. Rev. B 51 8610 (1995).

[21] P. Debye, Ann. Phys. 39, 789 (1912).

[22] 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 de l'alliage semi-conducteur à base de bore le $B_xIn_{1-x}Sb$ dans la phase zinc-blende. Notre étude est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DPFT) avec la méthode des pseudos potentiel (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. Pour le traitement de l'alliage ternaire $B_xIn_{1-x}Sb$, nous avons combiné tous ce que nous avons mentionnés (DFT, PP, PW, LDA et DPFT) avec la méthode du cristal virtuel (VCA).

Ce travail nous permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

❖ **Propriétés structurales :**

- ✓ Nos valeurs de calculs du paramètre de maille d'équilibre et les modules de compressibilités sont en très bon accord avec les données expérimentales et théoriques.
- ✓ Le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de la concentration en antimoine, en inverse avec le module de compressibilité

❖ **Propriétés Dynamiques :**

Dans le cadre de la théorie (DFPT) avec les 'approximations LDA, nous a permis d'étudier les propriétés dynamiques, nous avons obtenu les fréquences des phonons le long des différentes directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin.

- ✓ On a constaté que pour le BSb et le InSb, toutes les fréquences sont positives, ce qui confirme la stabilité dynamique de ces semi-conducteurs dans la phase zinc blende étudiée. Par contre pour le $B_{0,5}In_{0,5}Sb$ les fréquences des modes acoustiques sont négatives ce qui montre l'instabilité dynamique de l'alliage $B_{0,5}In_{0,5}Sb$ dans la phase zinc-blende, contrairement à leurs composants parents InSb et le BSb.

- ✓ De plus, les fréquences des modes optiques obtenues au point Γ pour l'InSb et BSb sont en très bon accord avec celles de l'expérience.
- ✓ une augmentation des fréquences des phonons avec l'augmentation de la concentration en Sb
- ✓ Par ailleurs, des faibles séparations entre les modes optiques longitudinaux (LO) et les modes optiques transversaux (TO) au point Γ (splitting LO-TO) sont observée dans ces spectres, qui reflètent la forte liaison de ces composés. Le splitting LO-TO est de 9.35, 2.58 et 17.02 cm^{-1} pour l'InSb, $B_{0,5}In_{0,5}Sb$ et le BSb respectivement.
- ✓ Cette séparation est une mesure qualitative de degré de l'ionicté d'un matériau. Ce qui affirme le caractère ionique de cet alliage « $B_xIn_{1-x}Sb$ ». Cette séparation pour l'*BSb* est supérieure que pour l'InSb.

❖ **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:

- ✓ La variation de l'énergie libre en fonction de la température des composés BSb, InSb et leurs alliage $B_{0,5}In_{0,5}Sb$ 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 la température, alors aux températures élevées, elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit.

Enfin, nous pensons que notre étude sur les alliages de type $A_xB_{1-x}C$ et en particulier l'alliage $B_xIn_{1-x}Sb$ laisse les portes de la recherche grandes ouvertes pour étudier d'autres propriétés physiques en visant ce type d'alliages.

Résumé

Dans ce mémoire nous avons étudié les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques de l'alliage $B_x In_{1-x}Sb$ (pour $x=0, 0.5$ et 1). 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) combinées avec l'approximation du cristal virtuel (VCA). 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 pour le traitement du terme d'échange et de corrélation. Nous avons déterminés les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, le module de rigidité et sa dérivée, dynamiques telles que le spectre des phonons et leurs fréquences le long des différentes lignes de hautes symétries dans la première zone de Brillouin, et en utilisant la densité d'états des phonons et dans le cadre de l'approximation harmonique, nous avons également étudiés la variation de quelques 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 et théoriques disponibles.

Abstract

In this memoir we studied the structural, dynamic and thermodynamic properties of the $B_x In_{1-x}Sb$ alloy (for $x = 0, 0.5$ and 1). Our calculations are based on functional density theory (DFT) and density functional perturbation theory (DFPT), using the pseudo potential coupled with plane waves (PP-PW) method combined with the virtual crystal approximation (VCA). 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) for the treatment of the exchange and correlation term. We have determined the structural properties such the lattice parameter, bulk modulus and its first order pressure derivative , and the dynamic proprieties such as the phonon spectrum and their frequencies along the different lines of high symmetries in the first Brillouin zone , and using the density of phonon states and in the context of the harmonic approximation, we have also studied the variation of some thermodynamic quantities as a function of temperature , such as the free energy, the internal energy, the entropy, and the heat capacity at volume constant. Our results are in good agreement with the available experimental and theoretical results.

المخلص

في هذه المذكرة قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والديناميكية والتارموديناميكية للخليط $B_x In_{1-x}Sb$ (من أجل $x=0,0.5,1$)، حيث تركزت الحسابات على نظرية كثافة الدالة (DFT) ونظرية تابع الكثافة المثارة (DFPT). حيث قمنا باستعمال طريقة الكمون الوهمي المركب مع الموجة (pp- PW) مشترك مع التقريب الوهمي للبلورات (VCA) ويتم تنفيذ الحسابات باستعمال الكمون الوهمي على طريقة (Hartwigsen-Goedecker-Hutte) ، وكذلك استعملنا تقريب الكثافة المحلية (LDA) من أجل معالجة وحساب كمون التبادل - ارتباط (XC). ولقد قمنا بتحديد الخصائص البنيوية مثل: معامل الشبكة البلورية ومعامل الصلابة و مشتق بالنسبة له والخصائص الديناميكية مثل الفونونات (الترددات) في اتجاهات مختلفة عالية التناظر في منطقة بريليون الأولى. واستعملنا كثافة الحالة للفونون في تقريب هرموني. كما تطرقنا لدراسة بعض المقادير التارموديناميكية بدلالة درجة الحرارة المتمثلة: الطاقة الحرة، الطاقة الداخلية، الانتروبي السعة الحرارية عند حجم ثابت. نتائجا المتحصل عليها في اتفاق جيد مع النتائج التجريبية والنظرية.