

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

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT PHYSIQUE  
N° : Ph/MAT/09/2020



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

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

**Par : HERIZI Hadjar**

**Intitulé**

**Etude théorique des propriétés fondamentales  
du nitrure de Bore**

**Soutenu le 30/06 /2020 devant le jury composé de :**

FERAHTIA Samia	Université de M'sila	Président
SAIB Salima	Université de M'sila	Rapporteur
BENYETTOU Samia	Université de M'sila	Examineur

**Année universitaire: 2019/2020**



# DEDICACES

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail*

À mes parents

À Ma sœur : Hafsa

À mes frères : Adel, Younes

À toute la famille HERIZI, DAHMANI

À tous mes Amies

*Hadjer HERIZI*



# REMERCIEMENTS

# Remerciements

Je remercie " ALLAH " le tout puissant qui m'a offert santé, courage, patience et volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Département de Physique, faculté des sciences, Université de M'sila.

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers ma Directrice de mémoire Mme SAIB Salima, Professeur à l'université de M'sila pour tous les conseils et informations précieuses qui ont contribué à enrichir ma thèse, en plus de son soutien moral tout au long de cette recherche, vous êtes profondément respecté et apprécié.

Je suis profondément reconnaissant à Mme FERAHTIA Samia, docteur à l'université de M'sila, qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier, Mme BENYETTOU Samia, docteur à l'université de M'sila d'avoir participé à ce jury.

Mes remerciements vont également à tous les professeurs de département de physique. Je ne saurais aussi oublier mes amis et mes collègues, ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près pour l'élaboration de cette thèse.

Un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin.



# **SOMMAIRE**

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	
I. 1. Introduction	4
I. 2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	5
I. 3. L'approximation de Born – Oppenheimer	7
I. 4. L'approximation de Hartree	8
I. 5. L'approximation de Hartree – Fock	9
I. 6. La théorie de la fonctionnelle de la densité	11
I. 6.1. Approche de thomas-Fermi	12
I. 6.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	12
I. 6.3. Les équations de Kohn-Sham	14
I. 6.4. Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\vec{r})$	15
I. 7. Approximations physiques pour le calcul de $V_{xc}(\vec{r})$ (LDA et GGA)	16
I. 7.1. Approximation de la densité locale LDA	16
I. 7.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	17
I. 7.3. Résolution itérative des équations de Kohn-Sham	17
Références	20
<b>Chapitre II : La méthode du pseudo potentiel et ondes planes (PP-PW)</b>	
II. 1. Introduction	21
II. 2. Théorème de Bloch et les ondes planes	21
II. 2.1. Symétries dans un cristal et zone de Brillouin	21
II. 2.2. Théorème de Bloch	22

II. 2.3. Les ondes planes	23
II. 3. Le pseudo potentiel	24
II. 3.1.L'approximation du cœur gelé	24
II. 3.2. La méthode de pseudo potentiel	24
II. 3.3. Les pseudos potentiels à norme conservée	28
II. 4. Le code Abinit	29
Références	30

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

III.1. Introduction	31
III.2. Méthode de calcul	32
III.3. Propriétés structurales de BN	32
III.4. Propriétés électroniques de BN	36
III.4.1. Structure de bandes électroniques	36
III.4.2. Densité d'états électroniques	38
III.4.3. Densité de charge électronique	40
III.5. Propriétés élastiques et mécaniques de BN	41
III.5.1. Les conditions de Stabilité mécanique	42
III.5.2. Propriétés mécaniques des cristaux polycristallins	42
III.5.3. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye $\Theta_D$	44
III.6. Propriétés thermodynamiques de BN	45
Références	52
<b>Conclusion générale</b>	<b>54</b>

## Liste des Tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
III.1	Le paramètre de réseau, le module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression.	34
III.2	Les Gaps indirects et direct pour BN dans la phase zinc blende	38
III.3	. Modules d'élasticité, $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ , module de compressibilité B, le module de cisaillement G, et la dureté H, du nitrure de Bore (BN).	43
III.4	masse volumique, vitesse de l'onde de : cisaillement, compression et moyenne et la température de Debye.	45

## Liste des Figures

Figure	Titre	Page
I.1	Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.	19
II.1	Pseudo fonctions d'onde de valence et du potentiel.	27
III.1	La structure zinc-blende de nitrure de Bore (BN).	33
III.2	L'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de nitrure de Bore (BN).	35
III.3	La première zone de Brillouin d'un réseau CFC.	36
III.4	Structure de bandes électroniques pour BN.	37
III.5	La densité d'états, totale et partiels, de nitrure de Bore (BN).	39
III.6	La densité de charge allant de l'atome N vers l'atome B, de nitrure de Bore (BN).	41
III.7	Le paramètre de maille relatif de BN en fonction de La température.	48
III.8	Le module de compressibilité relatif de BN en fonction de La température.	49
III.9	La capacité thermique, à volume et à pression constants, de BN en fonction de La température.	50
III.10	L'entropie de BN en fonction de La température.	51



***INTRODUCTION***  
***GÉNÉRALE***

## *Introduction générale*

La science des matériaux joue un rôle très important dans les développements technologiques et ce rôle ne cesse de progresser dans beaucoup de domaines.

Dans le domaine de la physique de l'état solide, les semi-conducteurs sont souvent les plus utilisés dans la technologie de pointe et sont les plus étudiés et en particulier par voie de simulation grâce au progrès technologique des outils informatique (soft & hard). Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semi-conducteurs interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques[1].

Les semi-conducteurs de nitrures d'éléments III (GaN, AlN et BN et leurs alliages (binaires, ternaires, quaternaires et quinaires) ont récemment attiré une attention considérable pour des applications optoélectroniques, en raison de leurs caractéristiques importantes (leur large bande interdite directe, leur haute conductivité thermique, leur grande stabilité mécanique, leur résistance aux radiations [1] etc.). Parmi ceux-ci, les plus courants ce sont des lasers quantiques hétérogènes [2], des cellules solaires [3,4] et des diodes Détecteurs électrolytiques [5,6].

Le progrès et le développement des systèmes de simulation numériques ont permis à rendre la prédiction des propriétés de ce type de matériaux est accessible malgré leurs complexités. Les méthodes de premier principe dites ab-initio sont un outil très puissant pour la simulation comparativement aux méthodes empiriques et semi empiriques. L'avantage de ces méthodes réside dans le fait qu'elles ne tiennent compte d'aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés. La plupart des méthodes ab initio, sont basées sur la DFT qui est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification remarquable qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique

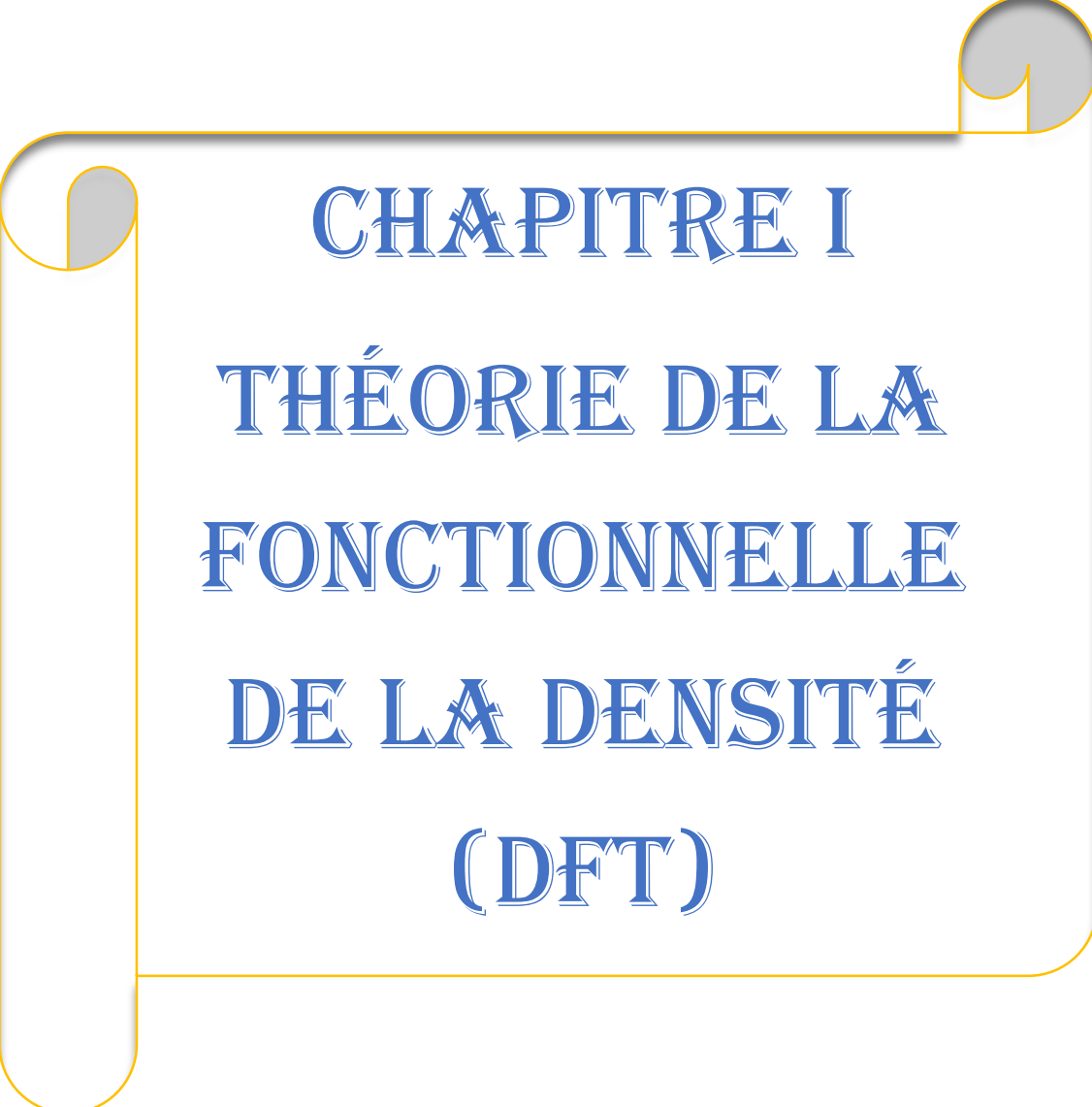
Dans ce travail, nous présentons une étude des premiers principes (ab-initio) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques du matériau binaire BN dans la phase zinc blende.

Afin de réaliser ce travail, nous avons utilisé le code de calcul ABINIT qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation. Et pour le traitement de l'interaction électron de cœur-électron de valence et l'interaction électron-noyau, on a utilisé la théorie de pseudopotentiel qui permet de remplacer ce grand potentiel d'interaction par un faible potentiel nommé le pseudopotentiel.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres. Le premier chapitre nous donne un rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Le deuxième chapitre est consacré à la méthode du pseudopotentiel avec une description du code Abinit. Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus et leurs interprétations. Finalement, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

## **Références**

- [1] Gérald Roosen, « Matériaux semi-conducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoélectronique », éditeur Lavoisier, (2003).
- [2] Z.I. Alferov, Nobel Lecture: «The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology», Rev. Mod. Phys. 73, 767 (2001).
- [3] J.F. Geisz et D.J. Friedman, «III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications», Semicond. Sci. and Technol. 17, 769 (2002).
- [4] A. Luque et S. Hegedus, «Handbook of Photovoltaic Science and Engineering» (John Wiley & Sons, Chichester), Chap. 9.
- [5] H.G. Grimmeiss et J.W. Allen, «Light emitting diodes - How it started», J. Non- Cryst. Solids 352, 871 (2006).
- [6] M.R. Krames, O.B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, Ling Z., G. Harbers, et M.G. Craford, «Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting», J. Disp. Technol. 3, 160 (2007).

A decorative scroll frame with a yellow border and grey scroll ends. The text is centered within the scroll.

**CHAPITRE I**  
**THÉORIE DE LA**  
**FONCTIONNELLE**  
**DE LA DENSITÉ**  
**(DFT)**

## I. 1. Introduction :

Les propriétés de la matière, dans les conditions normales, dépendent très fortement du comportement des électrons, en mouvement autour du noyau, la masse du noyau est très grande par rapport à celle des électrons.

La recherche d'une description appropriée pour un tel système constitue l'une des tâches primordiales de la physique au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Schrödinger, Dirac, Heisenberg et Bohr ont tous contribué largement au développement de cette théorie qu'ils ont appelé mécanique quantique. A présent, cette dernière est devenue le moyen le plus utilisé dans les travaux des théories de l'état solide de la matière.

Ainsi la caractérisation de ces propriétés pour décrire un solide est une conséquence directe des fonctions d'ondes, états quantiques et niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons d'un solide. L'étude quantique d'un système soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide [1].

Comme le nombre de particules est généralement énorme, ce qui rend la solution de l'équation de Schrödinger impossible, d'autres alternatives ont été proposées pour sur monter cette difficulté. L'une d'elles est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Une approche alternative aux traitements quantique du problème à plusieurs électrons en interactions, essentiellement par la prise en compte des corrélations électroniques, est la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité* (DFT), qui a été développée en 1964-1965 par Hohenberg, Kohn et Sham. La DFT énonce que les propriétés de l'état fondamental sont exprimées en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ . Cela permet de manipuler cette dernière à la place de la fonction d'onde de façon à réduire le nombre de degrés de liberté au minimum et rendre le problème à N-électrons en un problème mono -électronique dans un champ effectif.

Dans ce chapitre, nous introduirons les différentes méthodes utilisées pour le calcul des propriétés électroniques dans les solides. Après avoir montré les limites des approches basées directement sur la fonction d'onde à N corps, nous présenterons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn et servira de cadre théorique général pour ce mémoire. Les principes présentés sont très généraux et seuls les développements dans le domaine de la matière condensée sont abordés. Par la suite nous expliciterons le formalisme utilisé, en particulier, la dérivation des équations de Kohn-Sham et l'importance de la notion de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

## I. 2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

En physique classique, une particule est décrite par sa position( $r$ ). L'évolution de sa position (la trajectoire de la particule) est donnée par l'équation de Newton :

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = F(r, t) \quad (\text{I. 1})$$

En physique quantique, en vertu de la dualité onde-corpuscule, la particule est maintenant décrite par une fonction d'onde  $\Psi(r, t)$  dont nous décrirons la signification et l'équation qui donne son évolution par :  $H\Psi = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi$ .

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires [2] :

$$H\Psi(\{r_i\}, \{R_\alpha\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_\alpha\}) \quad (\text{I. 2})$$

Avec H l'opérateur hamiltonien,  $\Psi(\{r_i\}, \{R_\alpha\})$  une fonction d'onde multi particules décrivant l'état du système ( $r_i$  le vecteur de position de l'électron  $i$  et  $R_\alpha$  celui de l'ion  $\alpha$ ) et E est l'énergie totale. L'équation (I.2) peut être résolue d'une façon exacte dans le cas d'un système simple comme l'atome d'hydrogène, composé d'un nucléon et d'un électron. Cependant la structure

les systèmes réels possèdent des atomes avec des dizaines d'électrons et des nucléons, dans ce cas la fonction d'onde du système s'écrit :  $\Psi(r_1, r_2, r_3 \dots, r_N)$ . Où  $r_i$  représente la position et le spin de la particule (i).

L'Hamiltonien de tout le système est donnée par l'expression :

$$H = T_e(r) + T_n(R) + V_{ee}(r) + V_{nn}(R) + V_{en}(r, R) \quad (\text{I.3})$$

Avec  $T_e$  et  $T_n$  sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux respectivement,  $V_{ee}$  et  $V_{nn}$  les potentiels d'interaction entre les électrons et entre les noyaux respectivement,  $V_{en}$  le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les noyaux. Ces quantités peuvent s'écrire :

- L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) \quad (\text{I.4})$$

- L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{N_{\alpha}} \left( \frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \right) \quad (\text{I.5})$$

- L'énergie d'interaction des électrons deux par deux séparés par  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.6})$$

- L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (\text{I.7})$$

- L'énergie d'interaction noyaux-électrons:

$$V_{en} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (\text{I.8})$$

Avec  $\hbar = h/2\pi$  et  $h$  la constante de Planck,  $m_e$  la masse de l'électron,  $M_{\alpha}$  la masse de noyaux et  $Z_{\alpha}$  sa charge.

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

$$(T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (I.9)$$

On devrait donc être capable de prédire les propriétés physiques de tels systèmes en résolvant l'équation de Schrödinger qui leur est associée.

Mais en réalité, le potentiel ressenti par chaque électron est imposé par le mouvement des proches voisins mais aussi par l'ensemble des autres électrons du système. Ceci nécessiterait en pratique la résolution d'une équation de Schrödinger avec une fonction d'onde à :  $10^{23}$  variables simultanées. On comprend qu'il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose.

Dans la suite du chapitre, nous allons suivre l'acheminement des différentes approches conduisant, in fine, à la formulation et la mise en œuvre de théorie de la fonctionnelle de la densité.

### I. 3. Approximation de Born-Oppenheimer :

La première approximation que nous pouvons faire a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer en 1927 [3]. Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, sa justification réside dans le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (la masse d'un proton ou un neutron est d'environ 1836 fois aussi grande que la masse de l'électron). On considère que les atomes sont beaucoup plus lents (car plus gros) que les électrons. Le mouvement électronique peut ainsi être séparé de celui des noyaux : les électrons se déplacent alors sur une surface d'énergie potentielle dans le champ des noyaux. En d'autres termes, les noyaux apparaissent immobiles aux électrons. Si les noyaux sont immobiles, leurs énergies cinétiques sont nulles et l'interaction entre les noyaux devient constante. La fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire selon :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R})\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.10})$$

L'Hamiltonien peut ainsi être défini comme

$$H = H_e + H_n \quad (\text{I.11})$$

Où  $H_e$  et  $H_n$  désignent les Hamiltoniens électronique et nucléaire, respectivement, par la suite l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.12})$$

Ou bien :

$$H_e = \sum_i^{N_e} h_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{I.13})$$

Où  $h_i$  est l'Hamiltonien mono-électronique.

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I.14})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité cependant la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps, d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

#### I. 4. Approximation de Hartree :

La résolution de l'équation (I. 12) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de  $N_e$  corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique  $\psi_e$  comme le produit des fonctions d'onde mono-électronique  $\psi_i(\vec{r}_i)$ :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{I.15})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système électrons indépendants.

L'équation (I. 12) est alors transformée en un système d'équations mono- électroniques :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V_{ext}(r) + V_{ee}(r) \right) \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (I. 16)$$

Cette équation est appelée équation de Hartree.

Tel que :

$$V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \quad (I. 17)$$

Où  $V_{ext}(r)$  Représente le potentiel du aux interactions noyaux –noyaux et  $V_H(\vec{r})$  est le potentiel de Hartree associé à l'interaction Coulombienne avec les autres électrons.

La densité d'électrons  $\rho_i(\vec{r})$  dans l'expression du potentiel de Hartree [4] est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1, i \neq j}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (I. 18)$$

Où la somme est faite sur les  $N_e$  états mono –électroniques occupés.

Le potentiel de Hartree, donné par l'équation(I.17), qui détermine les fonctions d'ondes mono-électroniques est exprimé en termes de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation(I.18).

C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ autocohérent.

Le principal défaut de la méthode de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli, la fonction d'onde  $\Psi_e$  n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons. Cette méthode traite les électrons comme des particules discernables et néglige complètement la corrélation électronique et les effets d'échange.

## I. 5. Approximation de Hartree-Fock :

En 1930 Fock [5] a montré que l'approximation de Hartree n'accepte pas cette caractéristique des interactions d'échange, car la fonction d'onde multiélectroniques de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli et ne vérifie pas la condition d'antisymétrie. Pour corriger ce défaut de l'approche de Hartree, Fock a proposé d'écrire la fonction d'onde multiélectronique

sous la forme de déterminant de Slater de fonctions d'ondes mono électroniques (spin orbitales) antisymétriques par rapport à l'échange de pair d'électrons :

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2 \dots \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_3(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_3(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (I.19)$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$  est le facteur de normalisation et  $\vec{\sigma}$  représente le spin et  $\psi_i(r_1\sigma_1)$  est la fonction d'onde mono - électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

La fonction  $\Psi_e$  donnée par la relation (I.19) conduit aux équations de Hartree – Fock pour un système à une particule :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right) \psi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (I.20)$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans la même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant ces effets quantiques désignés sous le terme d'échange (dernier terme de l'équation (I.20)). Chaque électron a alors tendance à s'entourer d'un trou et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (I.16) et celle déterminée à partir de (I.20) est l'énergie d'échange.

Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans ce modèle comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen du aux autres électrons, elle les tient à une distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (I.20) est l'énergie de corrélation.

L'approximation de Hartree–Fock–Slater devient rapidement très couteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution

de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduit par la méthode de Hartree –Fock-Slater. Ils seront repris dans la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), numériquement moins couteuse que nous exposerons ci - dessous.

## I. 6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) représente l'une des plus performante méthodes pour le calcul des propriétés de la matière, elle est une théorie quantique connue pour sa haute précision dans le calcul des structures électroniques et magnétiques des matériaux son concept de base est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité de charge électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , ceci permettra de contourner le problème d'une fonction d'onde à N-électrons.

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas [6] et Fermi [7]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant que la densité électronique homogène. Ce modèle amélioré par Dirac [8] avec un terme d'échange ne permet pas de rendre compte la stabilité des molécules vis-à-vis leurs dissociations. Un peu plus tard, Slater [9] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local. Cette méthode appelée méthode de Hartree-Fock-Slater, que nous avons mentionné dans la section(I. 5). La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [10] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Dans cette partie, nous présentons brièvement les principes de la DFT et son application en physique moléculaire. Puis, nous discuterons différentes fonctionnelles couramment utilisée et leurs propriétés. Nous évoquerons succinctement les succès et les limites de la DFT.

### I. 6. 1. Approche de thomas-Fermi :

La théorie de Thomas-Fermi, qui n'est considérée jusqu'à 1964 qu'un modèle, est l'une des premières théories de la DFT, car tous les termes de l'énergie totale sont exprimés en fonction de la densité de la charge électronique  $\rho(r)$ . Dans le modèle de Thomas-Fermi, pour des considérations statistiques et suivant les suppositions de Thomas (1927), les électrons en mouvement sont distribués d'une manière uniforme dans un espace à six dimensions à raison de deux électrons pour chaque volume élémentaire ainsi les électrons se comportent comme un gaz homogène.

L'énergie totale exprimée par Thomas et Fermi en tenant compte uniquement des énergies électrostatiques classiques. les interactions d'attractions noyau-électrons et de répulsion électron-électron est donnée en fonction de la densité électronique par :

$$E_{TF}(\rho) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{I. 21})$$

Les trois termes de cette équation représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'énergie potentielle d'interaction noyau-électron et l'énergie potentielle d'interaction de répulsion coulombienne électron-électron. La théorie de Thomas-Fermi a subit durant des années dénombrable améliorations et modifications mais elle reste imprécise (elle ignore les effets d'échange-corrélation et ne prédit pas les énergies de liaisons dans les molécules). Hohenberg et Kohn (1964) montrèrent que le model de Thomas-Fermi doit être vu comme une approximation à une théorie exacte qui est la DFT avec une fonctionnelle de l'énergie exacte  $E(\rho)$  et un principe variationnel exacte.

### I. 6. 2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de contourner les grandeurs  $N$  et  $V_{ext}$  et les remplacer par une seule variable de base qui est la densité de charges  $\rho(r)$ . La DFT est une reformulation de la théorie de Thomas-Fermi, élaborée par Hohenberg et Kohn et

ensuite par Kohn et Sham[11], elle s'applique pour un système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ , elle repose sur deux théorèmes fondamentaux [10]

**Théorème 1 : L'énergie totale de l'état fondamentale  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité  $\rho(\mathbf{r})$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  donné.**

Ce théorème exprime que dans un potentiel externe donné l'énergie totale est une fonctionnelle unique de la densité de l'état fondamental. Considérant que l'énergie de l'état fondamental, comme la fonction d'onde de l'état fondamental, sont obtenues à partir du potentiel, alors elle aussi est une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental. Enfin, la conséquence de ce théorème est que la variation du potentiel externe implique la variation de la densité de l'état fondamental  $\rho(\mathbf{r})$  et par suite de toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système  $F[\rho(\mathbf{r})]$  est une fonctionnelle universelle, elle comprend l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des électrons et elle est inconnue à cause du terme d'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  qui apparaît comme la différence entre la vraie valeur de l'énergie cinétique du système électronique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction.

$$E[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d^3r \quad (I.22)$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' \quad (I.23)$$

**Théorème 2 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de l'état fondamental.**

En d'autres termes, pour chaque  $V_{ext}(\vec{r})$  il existe une fonctionnelle universelle  $E[\rho]$  qui exprime l'énergie  $E$  en fonction de la densité de particules  $\rho(\vec{r})$  et l'énergie de l'état fondamentale  $E_0$  est le minimum de cette fonctionnelle universelle  $E[\rho]$  et la densité  $\rho_0$  qui est associée à cette fonctionnelle universelle représente la densité exacte de l'état fondamental :

$$E[\rho_0] = \text{Min } E(\rho) \quad (I.24)$$

Le théorème de Hohenberg –Kohn représente une très grande simplification conceptuelle du problème de mécanique quantique pour trouver les propriétés Physiques de l'état fondamental d'un système d'électron interagissant. En effet, il remplace la traditionnelle description basée sur des fonctions d'ondes (qui dépendent de  $3N_e$  variable, par une description plus maniable en termes de densité électronique, densité qui dépend uniquement des trois coordonnées spatiales. Ce théorème présente un grand inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de cette fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  est inconnue. Ce problème peut être contourné par des approximations, dont la plus répandue et sans aucun doute celle de Kohn et Sham[11].

### I. 6. 2. Equation de Kohn et Sham :

L'approche proposée par Kohn et Sham [11] en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante :

Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes mono particules  $\psi_i(\vec{r})$ , telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie  $E[\rho]$  que le gaz électronique réel.

Cette idée constitue la base des calculs ab-initio par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Pour un gaz de  $N$  électrons, représenté par  $N$  particules fictives, les fonctions d'ondes  $\psi_i(\vec{r})$  sont solutions des équations de Kohn-Sham [11] :

$$\forall i \in [1, N] (T'_e(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}))\psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i \quad (I.25)$$

Avec  $T'_e(\vec{r})$  l'opérateur d'énergie cinétique des particules fictives sans interaction et  $E_i$  l'énergie de l'état  $\psi_i(\vec{r})$ . Les particules fictives subissent un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$ , Somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (I.26)$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.27)$$

A ce stade, la résolution des équations de Kohn-Sham est impossible puisque le potentiel  $V_{xc}$  ne présente pas de formulation explicite.

#### I. 6. 4. Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\vec{r})$ :

Ce potentiel est la clé de voûte de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multi particules à des fonctions d'onde fictives mono particules sans interactions [11] par la méthode de Kohn-Sham.

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis à vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d'échange.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminue seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergie de corrélation.

A partir des équations (I.12), (I.25) et (I.26) on peut exprimer simplement  $V_{xc}(\vec{r})$ :

$$V_{xc}(\vec{r}) = [T_e(\vec{r}) - T'_e(r)] + [V_{int}(\vec{r}) - V_H(\vec{r})] \quad (I.28)$$

$V_{xc}(\vec{r})$  est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre les électrons sont limités au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant à longue portée,  $V_{xc}(\vec{r})$  est une grandeur physique locale.

## I. 7. Approximations physiques pour le calcul de $V_{xc}(\vec{r})$ (LDA et GGA) :

En résumé pour résoudre l'équation de Kohn et Sham, on a besoin de deux approximations. La première approximation est numérique et nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes. La deuxième approximation concerne la construction de l'expression inconnue de la fonctionnelle d'échange et de corrélation  $V_{xc}(\vec{r})$ .

### I. 7. 1. Approximation de la densité locale LDA :

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que donc, localement, l'énergie d'échange–corrélation  $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  d'un électron à une position  $\vec{r}$  dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point  $\vec{r}$ .

Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement ; proposée originellement par Kohn et Sham dans leur article en 1965 [11] est de la forme :

$$E_{ex}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{ex}^{hom}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (I.29)$$

Où  $\epsilon_{ex}^{hom}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange –corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c.-à-d, un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité  $\rho(\vec{r})$ .

L'approximation de la densité locale LDA ignore complètement les corrections d'échange–corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène. Cependant, la LDA est notamment efficace et son application aux atomes molécules se justifie par le succès de ses applications numériques [12].

### I. 7. 1. Approximation du Gradient Généralisé (G G A) :

Les conditions d'homogénéité des densités de charge sont difficiles à satisfaire par certain type de solides, expliquant ainsi les quelques limites manifestées la LDA. Pour améliorer certains nombres de problèmes de la LDA (ou LSDA) pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d, en tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique [13]. Cette amélioration est connue sous le nom de l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation). Dans cette approximation (GGA), le terme  $\epsilon_{xc}$  s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sous la forme suivante [14] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (I.30)$$

Où  $f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$  est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

Comme  $\epsilon_{ex}^{hom}[\rho(\vec{r})]$  en LDA est paramétrée.

### I. 7. 3. Résolution itérative des équations de Kohn-Sham :

La recherche du minimum global de  $E[\rho]$  consiste à chercher les N plus petites valeurs propres  $E_j$  des équations (I. 25).

Les équations de Kohn-Sham sont résolubles du manière itérative [15, 16]. On impose une densité électronique d'entrée au pas numéro i,  $\rho_i^{entrée}(r)$  dont on déduit un potentiel effectif d'entrée  $V_{eff}^{entrée}(r)$ . La résolution des équations de Kohn-Sham produit un ensemble de N énergies associées à N fonctions d'ondes fictives. Dans le cas particulier d'un solide cristallin, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues pour chaque particule fictive j en chaque point  $k \in \{k\}_{MP}$  par une opération de diagonalisation, les  $E_{j,k}$  étant les valeurs propres et les  $C_{j,k,G}$  les composantes des vecteurs propres associés. On déduit de ce calcul une densité électronique de sortie au pas i :

$$\rho_i^{sortie}(r) = \sum_{k \in \{k\}_{MP}} \left[ \sum_j |\psi_{j,k,i}|^2 \right] \quad (I.31)$$

Ce qui permet de calculer un potentiel effectif de sortie  $V_{i,eff}^{sortie}(r)$  donc l'hamiltonien de Kohn-Sham  $[(T'_e(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})) \text{eq. I. 25}]$  On construit ensuite une densité électronique d'entrée pour le pas de calcul  $i + 1$  :  $\rho_{i+1}^{entrée}(r)$ .

Dans le cas le plus général c'est une fonction des densités d'entrée et de sortie par pas  $i$  :

$$\rho_{i+1}^{entrée}(r) = f(\rho_i^{entrée}(r), \rho_i^{sortie}(r)) \quad (\text{I. 32})$$

Deux formes explicites de  $f$  pour la résolution d'équations de façon auto-cohérente existent (Broyden mixing method et linear mixing method) ; nous précisons ici la méthode linéaire qui consiste à écrire  $\rho_{i+1}^{entrée}(r)$  comme une combinaison linéaire de  $\rho_i^{entrée}(r)$  et  $\rho_i^{sortie}(r)$  :

$$\rho_{i+1}^{entrée}(r) = \alpha \rho_i^{entrée}(r) + (1 - \alpha) \rho_i^{sortie}(r) \quad (\text{I. 33})$$

Avec  $\alpha$  un paramètre constant a chaque itération.

Les itérations aboutissent lorsque les densités électroniques d'entrée et de sortie sont assez proches l'une de l'autre ce qui correspond à un ensemble d'états propres  $\{\psi_j\}$ .

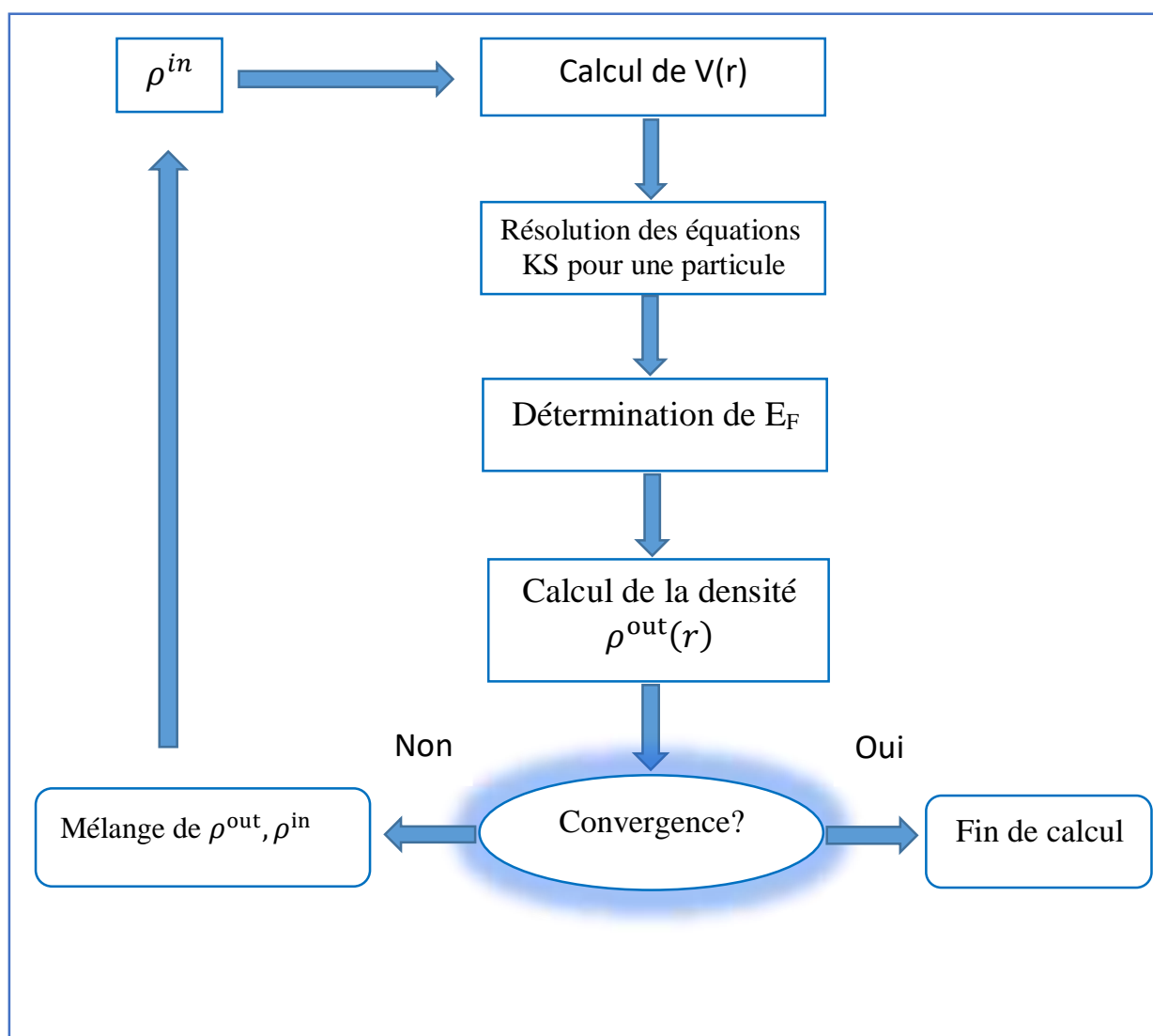
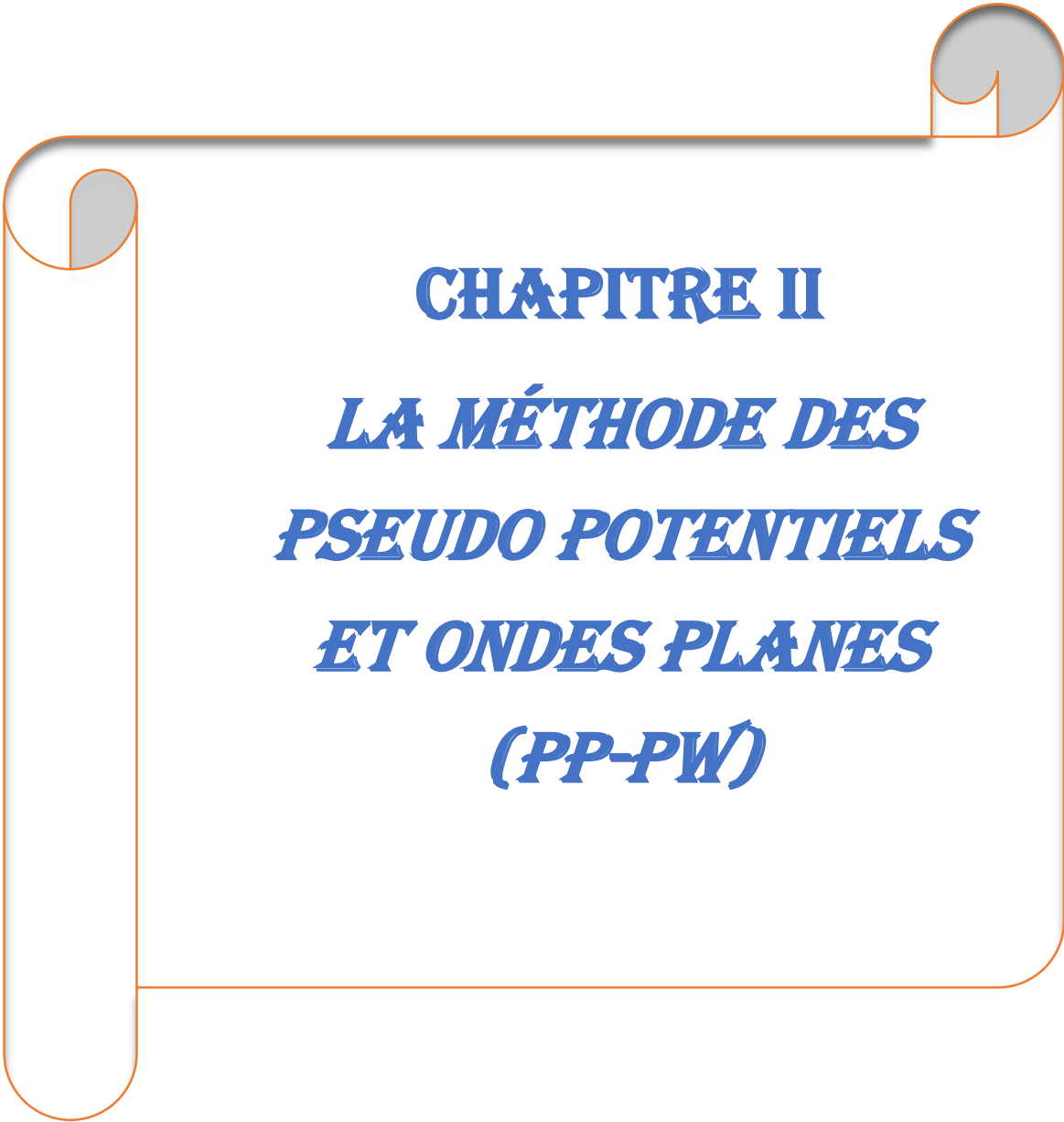


Figure I. 1 : Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.

**Références**

- [1] A. Schrödinger, Ann Physic, vol. 79, 361 (1926).
- [2] Derivation of particle in a box, chemistry.tidalswan.com.
- [3] D.Born and Oppenheim, J.R. Ann. Phys. Rev. 84, 457 (1927).
- [4] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc., 24: 89 (1928).
- [5] V. Fock. Z. Phys., 61:126, 1930.
- [6] L, H, Thomas. The calculations of atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc, 23, 542 (1927).
- [7] E.Fermi, Rend, Accad Lincei, 6, p602 (1927).
- [8] P.A.M.Dirac, Proc. Camb. Phil .Roy .Soc, Vol26,376 (1930).
- [9] J.C. Slater, Pys.Rev.81, 385 (1951)
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn 'Inhomogeneous Electron Gas' Phys. Rev. 136: B, 864 (1964).
- [11] W. Kohn and L.J. Sham 'Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Elects' Phys. Rev. 140 A, 1133 (1965).
- [12] BERKOK.Houria. Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques de nouveaux matériaux pour la détection des rayonnements .thèse doctorat, USTO-MB : Faculté de Physique, (2014),36p.
- [13] Sassi.Aouadi, Thèse de DOCTORAT, calcul ab initio des propriétés structurales, électronique, élastique et thermodynamique des semi-conducteurs III-V à base de phosphore. Faculté des sciences Université Badj Mokhtar-ANNABA (2009).
- [14] J. A. White and D. M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. Phys. Rev. B, 50(7) 4954-4957, 36 (1994).
- [15] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos 'Iterative minimisation techniques for iterative ab-initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients' Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [16] R.M. Martin 'Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004).

A decorative border resembling a scroll, with a light gray background and an orange outline. The border has rounded corners and a vertical strip on the left side that looks like a scroll's edge. The text is centered within this frame.

**CHAPITRE II**  
***LA MÉTHODE DES***  
***PSEUDO POTENTIELS***  
***ET ONDES PLANES***  
***(PP-PW)***

**II.1. Introduction :**

A l'aide des concepts développés au premier chapitre, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque dans la formulation de Kohn et Sham. Le problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux en temps au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d.

Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodiques vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants[1].

Or, dans la majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons de cœur ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé.

Nous allons donner un aperçu sur l'approximation des pseudo potentiels qui est basée sur le fait que les propriétés physiques sont déterminées par leurs électrons de valence.

**II. 2. Théorème de Bloch et les ondes planes :**

La méthode principale pour résoudre les équations de la DFT est basée sur la propriété de symétrie par translation propre aux systèmes périodiques. Sa conséquence naturelle est l'utilisation des ondes planes comme base d'expansion pour la fonction d'onde.

**II. 2. 1. Symétries dans un cristal et zone de Brillouin :**

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. En termes mathématiques, si l'on appelle  $V(\mathbf{r})$  le

potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système, cette définition d'un réseau cristallin impose :

$$V(\vec{R} + \vec{r}) = V(\vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

Où  $\vec{R}$  est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace :

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (\text{II.2})$$

La densité électronique  $\vec{\rho}$  et le potentiel effectif Kohn et Sham  $V_{eff}(\vec{r})$  ont comme vecteur de translation :

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

$$V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{eff}(\vec{r}) \quad (\text{II.4})$$

Cette périodicité de potentiel effectif Kohn-Sham  $V_{eff}(\vec{r})$  constitue la base sur laquelle peut être développé le théorème de Bloch.

## II. 2. 2. Théorème de Bloch :

Le théorème de Bloch [2] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'ondes électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane  $\exp(\vec{K} \cdot \vec{R})$  et une fonction  $\mathcal{U}_i(\vec{r})$  de même période que le cristal :

$$\psi_i(\vec{r}) = \exp[i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \mathcal{U}_i(\vec{r}) \quad (\text{II.5})$$

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

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{G}} \exp[i.\vec{G}.\vec{r}] \quad (\text{II. 6})$$

D'où :

$$\psi_i(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{K}+\vec{G}} \exp[i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}] \quad (\text{II. 7})$$

Où  $\vec{K}$  est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron  $\psi_i$  et les valeurs propres correspondantes  $\varepsilon_i$ . Le vecteur  $\vec{K}$  est un vecteur du réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin, la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie.

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), mais en un nombre infini de points  $\vec{K}$ .

### II. 2. 3. Les ondes planes :

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 représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients  $C_{i,K+G}$  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 une grande énergie cinétique [3]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cutoff energy"  $E_{cut}$ .

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  $E_{\text{cut}}$  détermine le degré d'exactitude du calcul.

## II. 3. Les pseudos potentiels :

### II. 3. 1. L'approximation du cœur gelé :

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique.

Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : **c'est l'approximation du cœur gelé** [4].

Avec cette approximation, le problème de traiter les électrons de cœur est considéré comme résolu, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités sur un pied d'égalité, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence [3,4].

### II. 3. 2. La méthode de pseudo potentiel :

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

L'idée de base de la méthode du pseudo potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du

pseudo potentiel est l'approximation du cœur gelé [4] qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

Cette méthode fut introduite par Fermi en 1939 [5] pour étudier les états atomiques des couches minces. Dans l'année suivante, Hellman [6] proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des matériaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Philips et Kleinman en 1959 [7]. Elle utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et de conduction avec les états du cœur. L'effet d'orthogonalité est inclus dans le potentiel sous la forme d'un potentiel équivalent appelé pseudo potentiel [6].

On cherche à étudier le système (noyaux + électrons) et donc à calculer :

$$E_{ext}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{\Omega} \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr \quad (\text{II. 8})$$

Où  $V_{ext}(\vec{r})$  est le potentiel coulombien créée par les noyaux nus et  $\Omega$  est le volume de la cellule.

On peut faire la distinction entre deux types d'électrons : Les électrons du cœur (ceux des couches les plus proche du noyau, et qui ne affecte par les potentiels créés par les noyaux environnants) et les électrons de valence, les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, elles sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas au liaison chimiques, en outre, elle sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elle possèdent généralement de forte oscillations autour de noyau. En revanche, les orbitales de valences sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau, ce sont-elles qui déterminent au premier les propriétés physico-chimiques.

L'idée introduite par Fermi est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur, Ce qui influe sur le temps de calcul. C'est l'approximation des cœurs gelés.

L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo potentiel effectif. Le système que l'on traite à présent des cœurs gelés n'est plus le système (noyau + électron), mais{(noyau + électrons de coeur + électrons de valence)}, c.-à-d, cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé.

On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, d'une part, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur, et d'autre part, qui conduit, pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé, aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure  $r_c$ .

Le rayon  $r_c$  est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo potentiel seront lisses [8].

Ces fonctions propres, appelées pseudo fonctions d'ondes, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'ondes réelles.

Ce pseudo potentiel possède deux choses importantes : sa douceur et sa transférabilité. Le terme douceur caractérise la possibilité de calculer l'énergie du système avec une petite valeur d'énergie de coupure  $E_{cut}$ . Plus ce paramètre est petit plus le pseudo potentiel et la capacité à prédire ou reproduire correctement un grand nombre de propriétés du matériau considéré, c.-à-d, qu'il soit utilisable dans le plus grand nombre possible de systèmes (dans des environnements thermodynamiques différents).

En pratique, les fonctions d'onde  $\psi(r)$  représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde  $\psi^{ps}(r)$  (**figure II.1**). L'égalité  $\psi^{ps}(r) = \psi(r)$  est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère,

la forme de  $\Psi^{\text{ps}}(r)$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [9].



**Figure II. 1 : Pseudo fonctions d'onde de valence et du potentiel [10]**

Il existe quatre grands types de pseudo potentiel, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudo potentiels : à norme conservée introduits par Hamann et al.
- Les pseudo potentiels : Ultradoux introduit par Vanderbilt [11].
- Les pseudo potentiels : dual-space gaussian introduit par Geodecker et al [12-13].
- Le pseudo potentiel projeté PAW, acronyme de l'anglais « Projector augmented-wave » [14], qui ne conservent pas la norme.

### II. 3. 3. Les pseudos potentiels à norme conservée :

Cette famille correspond à des pseudo-potentiels dits à norme conservée (la pseudo fonction d'onde correspondante est normalisée). Ces pseudo-potentiels modernes sont construits selon une méthode proposée par Hamann, SCHLUTER et CHIANG (H-S-C) [15] et systématisée par Bachelet et al. [16].

Ces pseudo-potentiels sont obtenus à partir d'un calcul DFT pour l'atome libre sans avoir besoin des termes spectroscopiques. C'est pour cela qu'ils sont dits modèles de pseudo potentiel « ab initio ». Nous retiendrons que c'est le pseudo fonction d'onde qui est d'emblée paramétrée et que le pseudo-potential s'obtient en fin de compte par inversion de l'équation de Schrödinger radiale. Des raffinements à la méthode ont été introduits par la suite [Vanderbilt, 1990 ; Troullier and Martin, 1991].

On se place d'emblée dans un formalisme sans spin. Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantiques ( $n, l, m$ ). La fonction d'onde s'écrit :

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \quad (\text{II. 9})$$

Où  $R_{n,l}$  est la partie radiale et les  $Y_{l,m}$  sont les harmoniques sphériques.

Or étant donné la symétrie sphérique de l'atome. On peut considérer une équation du type Schrödinger radiale ou n'intervient que la partie radiale de la fonction d'ondes  $R_{n,l}$ .

La famille des pseudo potentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes :

- 1- Egalité des pseudos valeurs propres (PS : pseudo potentiel) et réelles (AE : tous les électrons) pour une configuration donnée :

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{PS} \quad (\text{II. 10})$$

- 2- Les fonctions d'ondes réelles et pseudo sont égales au-delà du rayon de coupure choisi  $r_c$   
C.-à-d, pour  $r > r_c$  on a :

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{PS}(r) \quad (\text{II. 11})$$

3- Les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme) :

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{II. 12})$$

#### II.4. Le code Abinit :

Les modélisations ab initio ou du premier principe permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans une connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés.

**Abinit** est un logiciel permettant de trouver l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique des systèmes constitués d'électrons et de noyaux (molécules et solides périodiques) dans la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), en utilisant des pseudo potentiels (ou des données atomiques PAW) et une base d'ondes planes[17].

**Références**

- [1] BOUQLLEG. Mohamed. Étude des propriétés vibrationnelles et Thermodynamiques des composés :  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ . thèse de MAGISTER. Geulma. Faculté des Mathématiques et de l'informatique et des Sciences de la Matière, 22p.
- [2] F. Bloch, Z.Phys.59, 208(1929)
- [3] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys., 64, 1045 (1992).
- [4] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, 21, 2222, (1980).
- [5] M. L. Cohen and J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Propriétés of Semiconductors, Berlin: Springer, (1988).
- [6] N.W. Ascroft and N.D.Mermin, Solid. Stat. Physic, Ed, Holt, Benchart and Winston Philadelphia, (1976).
- [7] P.M.A. Dirac, Proc. Roy. Soc (Londres) 123, 714-733 (1929).
- [8] Warren E. Pikett, Computer Physics Repport **9**, 115 (1989).
- [9] BELGOUMRI. Ghania. Etude théorique des propriétés électroniques et optiques des Alliages semi-conducteurs binaires et/ou ternaires. Thèse de doctorat. BATNA. Faculté des Sciences de la Matière, 2019,19p.
- [10] Warren E. Pikett, Computer Physics Repport 9, 115 (1989).
- [11] D. Vanderbilt. Pys. REV. B.41, 7892(1990).
- [12] S.Geodecker, M. Teter and J.Huter. Phys.Rev.B.54, 1703 (1996).
- [13] C. Hartwigsen, S.Geodecker and J.Hutter.Phys.Rev.B.58, 3641(1998).
- [14] P. E. Blochl, Phys, Rev.B.50. (24), 17953(1994)
- [15] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1981).
- [16] G. Bachelet, D. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 28, 4199 (1982).
- [17] <https://www.abinit.org/package/8.10.3>



**CHAPITRE III**  
**RÉSULTATS**  
**ET**  
**DISCUSSIONS**

### **III. 1. Introduction**

La découverte des semi-conducteurs a révolutionné le monde des appareils électroniques et est donc devenue une partie importante de notre vie, ils sont considérés comme l'unité de base de la plupart des appareils que nous utilisons quotidiennement, et cela grâce à la capacité d'adapter et de contrôler la quantité de conductivité du courant électrique, où grâce à cette fonctionnalité peuvent être créés différents modèles d'équipements électroniques avec des caractéristiques différentes.

Dans le tableau périodique de Mendeleïev, les semi-conducteurs sont répartis selon trois grandes familles identifiées avec le numéro des colonnes auxquelles appartiennent les éléments composants le matériau. On cite les semi-conducteurs IV (Ge, Si), II-VI (CdTe, ZnTe,) et III-V (AlN, GaN, BN, InN, GaAs, InAs). Les semiconducteurs III-V à base de nitrogène sont constitués d'un élément métallique de la troisième colonne (B, Al, Ga ou In) et d'azote N, qui est un élément du groupe V. Ils sont considérés comme des semi-conducteurs les plus importants après le silicium (Si).

La recherche sur le nitrure de bore (BN) est aussi motivée par la conception de dispositif optique émettant dans l'UV. Le BN présente une alternative au LED-UV classique à base d'AlGaN. Le dopage des couches de BN semblant plus facile à contrôler que celui des alliages à base d'aluminium et de gallium, l'épitaxie de ce matériau est devenue un sujet d'étude attractif ces dernières années.

En 1957, Wentorf [1] a réussi à produire l'analogie BN du diamant à des températures et pressions élevées et il a ainsi synthétisé pour la première fois du nitrure de bore cubique (c-BN) qui est considéré depuis comme le deuxième matériau le plus dur après le diamant. Sa commercialisation a débuté en 1969 en particulier comme abrasif. En conséquence, et par analogie avec les matériaux formés à partir du carbone, le nitrure de bore existe donc sous forme hexagonale (h-BN) et sous forme cubique (c-BN) ainsi que sous d'autres formes qui en

dérivent. De même, il existe aussi des formes amorphes et turbostratique qui ne révèlent pas un ordre cristallin bien défini.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques du matériau binaire BN dans la phase zinc-blende.

### III. 2. Méthode de calcul :

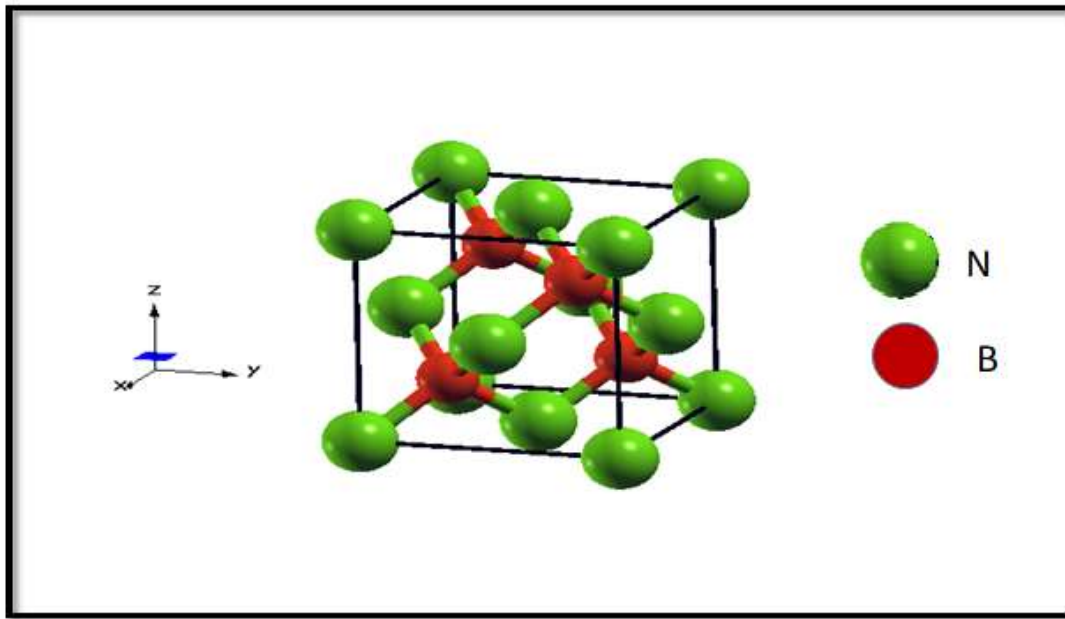
Nos calculs ab initio ont été effectués à l'aide de la DFT en utilisant le code ABINIT, basé sur la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont essentiellement gouvernées par les électrons de valence, tandis que les cœurs ioniques peuvent être considérés comme étant gelés dans leurs configurations atomiques. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé pour l'énergie d'échange et corrélation GGA.

Avant se lancer des calculs ab-initio, nous devons faire une étude de convergence de certains paramètres tels que : l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  « Cutoff » et le nombre de points dans la première zone de Brillouin (nkpt). Ces tests de convergence sont importants dans la mesure où ils nous permettent de gagner un temps considérable de calcul. L'intégration sur la zone de Brillouin a été remplacée par une sommation discrète sur un ensemble spécial de points- k en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack[2]. Après avoir faire les tests de convergences, la maille des points k spéciaux utilisée est (4x4x4) et l'énergie de coupure ( $E_{\text{cut}}$ ) utilisée est égale à 50 Ha pour le composé BN. Les configurations électroniques des éléments B et N sont : B ( $1s^2 2s^2 2p^1$ ), N ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ) Les configurations des électrons de valence prises dans notre travail sont : B ( $2s^2 2p^1$ ), N ( $2s^2 2p^3$ )

### III.3. Propriétés structurales de BN :

Le nitrure de bore est un semi-conducteur binaire du groupe III-V. La plupart des semi-conducteurs de cette famille se cristallisent dans deux structures : zinc-blende (ZB) et

hexagonale wurtzite (WZ). Dans ce chapitre, nous étudierons le nitrure dans la structure de zinc-blende. Cette structure est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quart de la diagonale spatiale de la maille. Dans la maille élémentaire, les atomes de B et de N, en coordonnées cartésiennes, occupent les positions  $(0, 0, 0)$  et  $(a/4, a/4, a/4)$  respectivement, où  $a$  est le paramètre de la maille cubique conventionnelle (**figure III.1**).



**Figure III.1 : La structure zinc-blende de nitrure de Bore (BN).**

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre de réseau « $a$ », le module de compressibilité « $B$ » et sa dérivée « $B'$ », pour cela on a calculé l'énergie totale  $E_{tot}$  en fonction de volume  $V$ , puis on a ajusté les points  $E_{tot}(V)$  calculés par l'équation d'état de Murnaghan [3]. Cette équation a la forme suivante :

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

Où  $V_0$  est le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.  $E_0$  est l'énergie totale à l'équilibre.

$B_0$  le module de compressibilité défini par :

$$B_0 = V_0 \left( \frac{\delta^2 E}{\delta^2 V} \right) \quad (\text{III.2})$$

La dérivée du module de compressibilité  $B_0$  est donnée par :

$$B' = \frac{\delta B_0}{\delta P} \quad (\text{III.3})$$

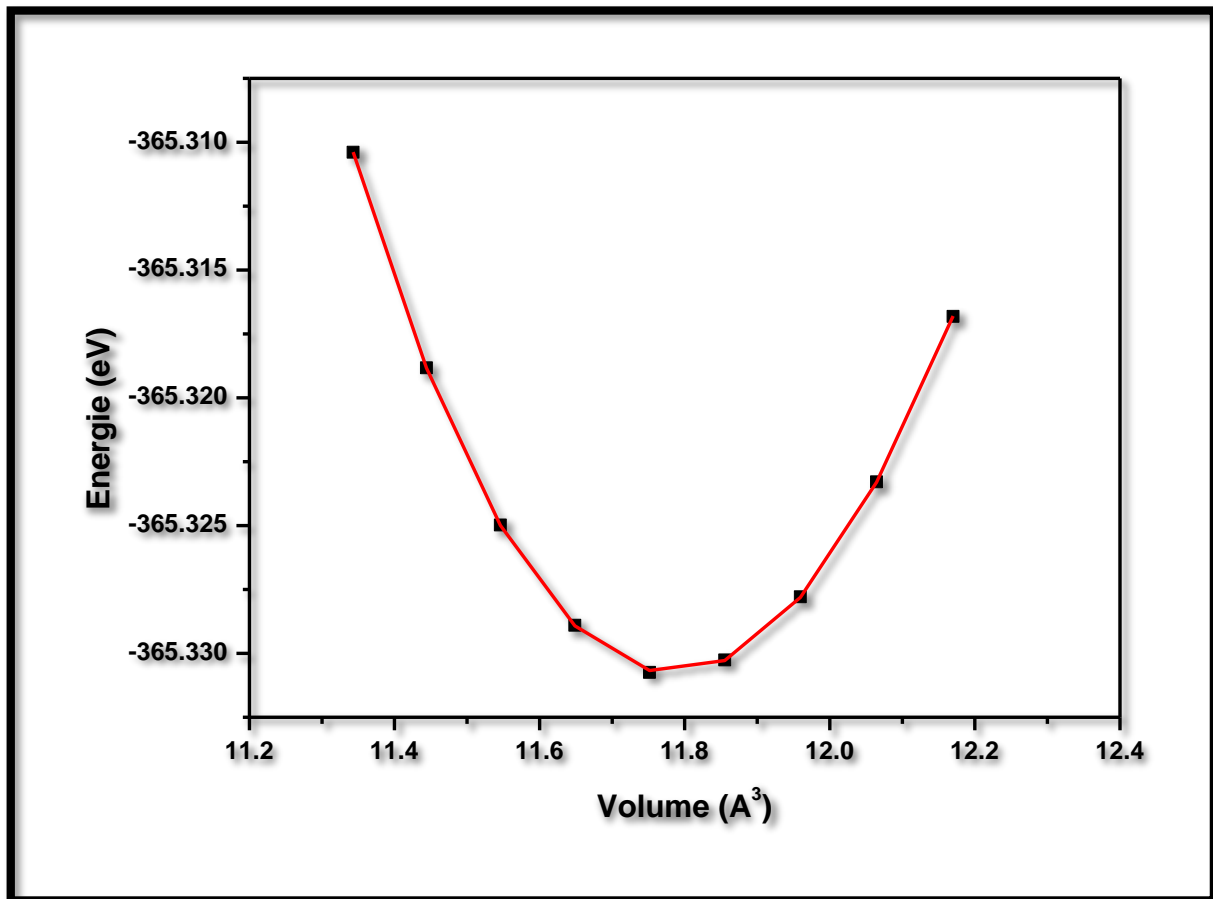
La dérivée du module de compression  $B'$  est déterminée par l'asymétrie de la courbe  $E(V)$ , elle est généralement utilisée pour décrire la variation de la dureté en fonction d'un changement de pression donné ( $\Delta P$ ).

Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux à l'équilibre aussi que ceux d'autres calculs sont donnés dans le **tableau (III.1)** et la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composant BN est illustrée sur la **figure (III.2)**.

**Tableau III.1 : Le paramètre de réseau, le module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression.**

	$a$ (Å)	B(GPa)	B'
Notre Travail	3.612	372.50	3.855
Autres calculs	3.59 <sup>a</sup>	401 <sup>a</sup> , 352 <sup>b</sup> , 372 <sup>c</sup>	3.763 <sup>d</sup>
Valeurs expérimentales	3.615 <sup>e</sup>	369 <sup>f</sup>	4 <sup>f</sup>

<sup>a</sup>Ref.[4], <sup>b</sup>Ref [5], <sup>c</sup>Ref. [6], <sup>d</sup>Ref. [7], <sup>e</sup>Ref. [8], <sup>f</sup>Ref. [9]



**Figure III.2: L'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de nitrure de Bore (BN).**

Nous remarquons que notre paramètre théorique  $a$  calculé par Nos résultats obtenus dans le cadre d'approximation GGA est en bon accord avec les résultats théoriques [4]. Nous remarquons que notre paramètre théorique  $a$  est surestimé de 0.08% par rapport au paramètre expérimental [8].

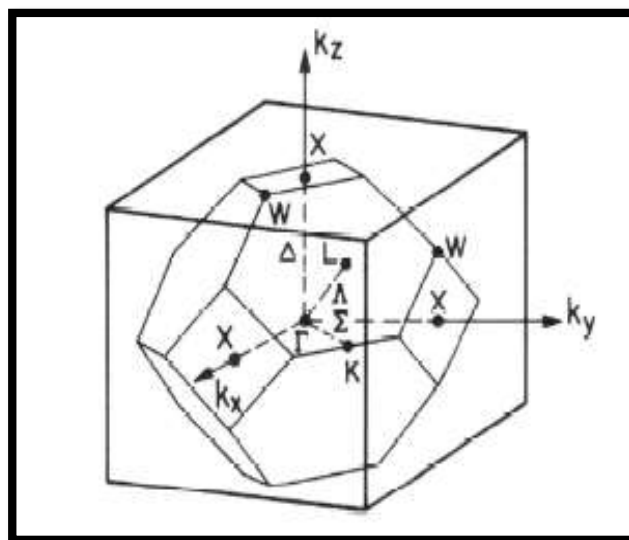
Pour le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , nos résultats sont de même ordre de grandeur que les résultats expérimentales[9], et les résultats théoriques [4, 5, 6].

### III.4. Propriétés électroniques de BN :

#### III.4.1. Structure de bandes électroniques :

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, dont la description de la structure de bande est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde  $k$  c'est-à-dire  $E = E(k)$ . Le calcul de structure de bandes pour notre composé, ont été réalisés suivant la direction de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, dont les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap.

**Première zone de Brillouin :** De la même manière qu'on a défini la maille de Wigner Seitz du réseau direct, on définit la zone de Brillouin dans le réseau réciproque. La première zone de Brillouin est le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine. Le réseau direct et le réseau réciproque sont liés entre eux. La zone de Brillouin constitue l'une des bases essentielles de l'analyse des structures de bandes, elle permet aussi de représenter les points de haute symétrie. Nous montrons dans la **figure III.3** les points de haute symétrie qui s'appliquent dans le cas d'une symétrie zinc blende.



**Figure III.3 :** La première zone de Brillouin d'un réseau CFC.

La **figure III.4** représente la structure de bandes électroniques du composé BN calculée dans la première zone de Brillouin dans les directions reliant les points de haute symétrie  $L, \Gamma$  et  $X$  à pression nulle par GGA. Le **tableau III.2** représente les gaps énergétiques de BN, dans ce même tableau une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

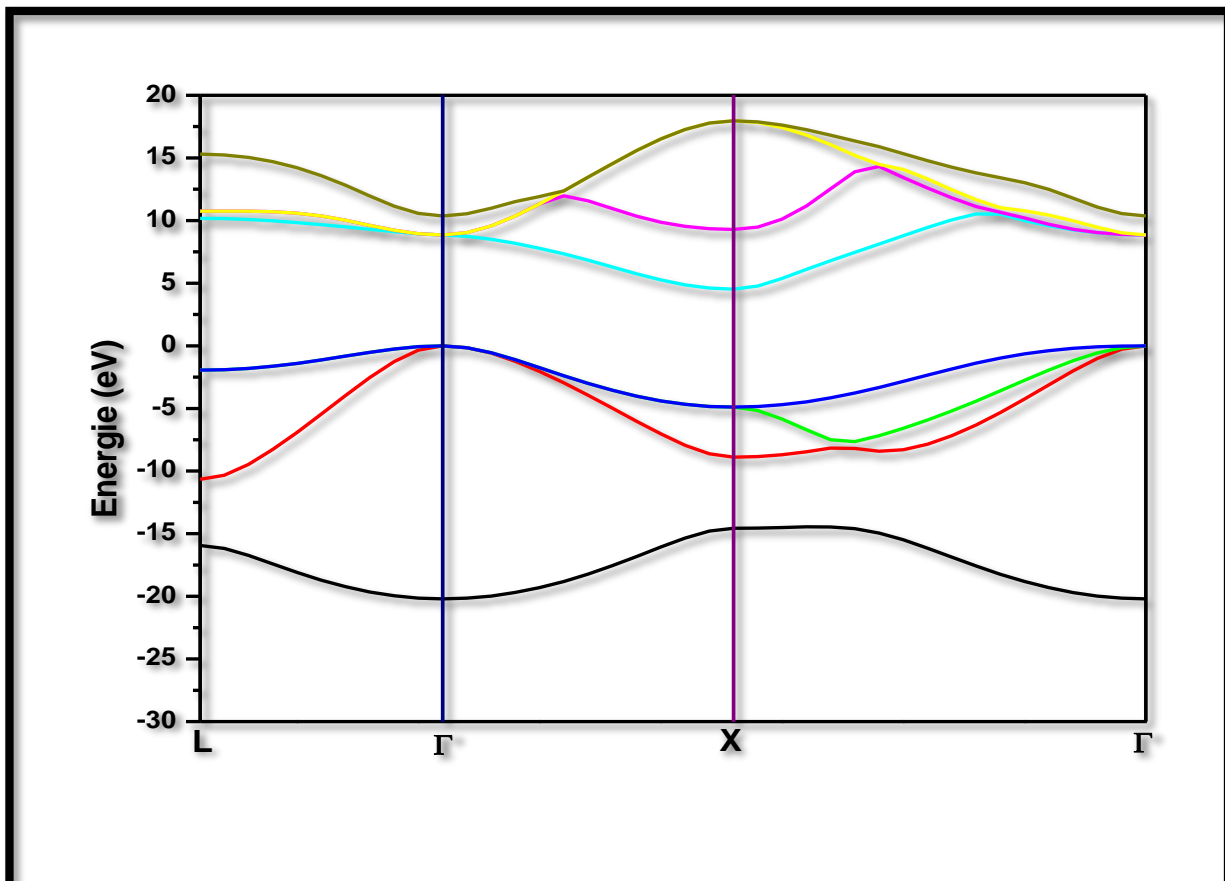


Figure III.4 : Structure de bandes électroniques pour BN.

**Tableau III.2 : Les Gaps indirects et direct pour BN dans la phase zinc blende.**

	$E_{\Gamma-\Gamma}$ (eV)	$E_{\Gamma-L}$ (eV)	$E_{\Gamma-X}$ (eV)
Notre travail	8.840	10.174	4.523
Autres calculs	8.79 <sup>j</sup> , 9.94 <sup>h</sup>	--	4.45 <sup>j</sup>
Valeurs expérimentales	14.5 <sup>i</sup>	--	6.4±0.5 <sup>k</sup>

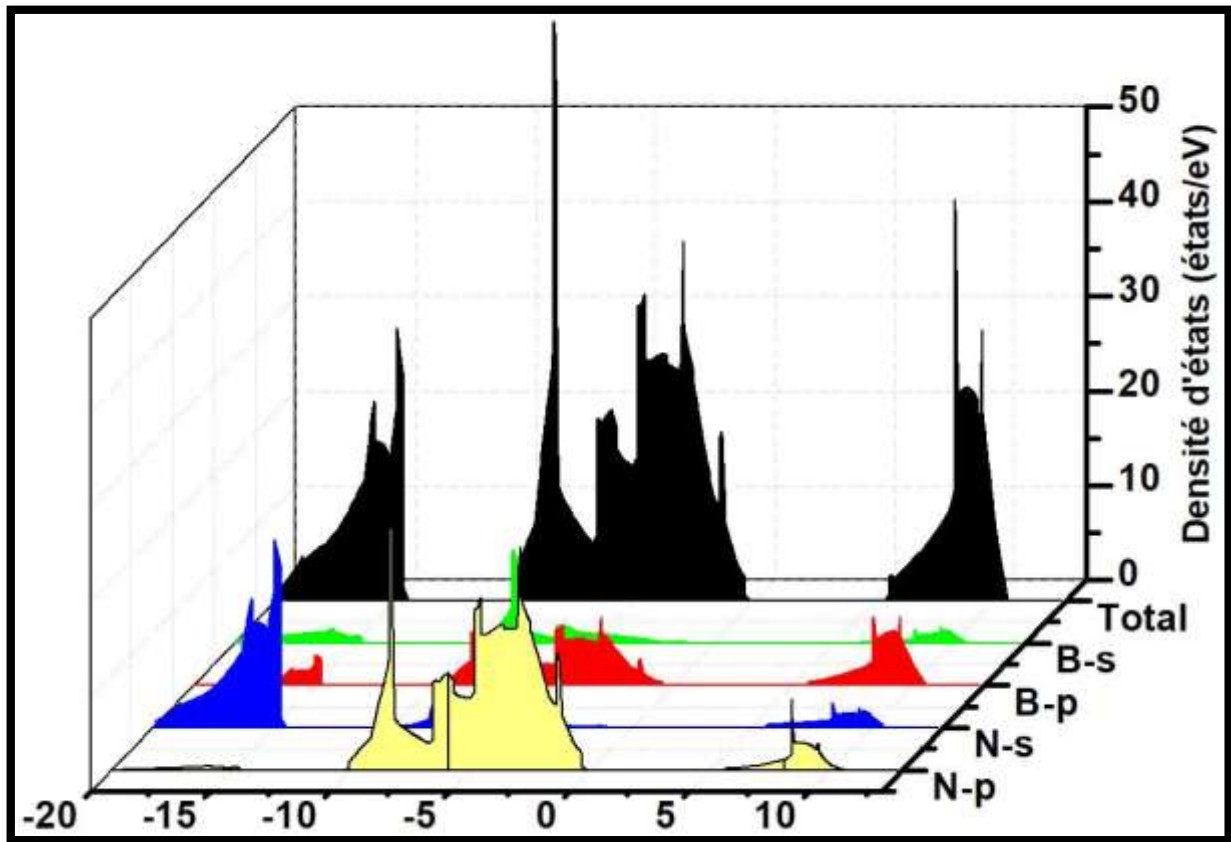
<sup>j</sup>Ref. [10], <sup>h</sup>Ref. [11], <sup>i</sup>Ref.[12], <sup>k</sup>Ref.[13]

Dans le composé BN le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent aux points  $\Gamma$  et au point X respectivement, donc le composé BN dans la phase zinc blende est un semiconducteur à gap indirect. Les valeurs des gaps  $E_{\Gamma-X}$  et  $E_{\Gamma-\Gamma}$  sont 4.523 et 8.84 eV respectivement, ces valeurs sont en très bon accord avec les résultats publiés par El Haj Hassan et al [10] (4.45 eV et 8.79 eV). Néanmoins, ces valeurs des gaps obtenus ne sont pas en bon accord avec ceux déterminés par des mesures expérimentales (6.4 eV [13] pour le gap indirect,  $\Gamma_V \rightarrow X_C$  et 14.5 eV [12] pour le gap direct  $\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$ . Cette sous-estimation est un défaut bien connu dans la DFT, qui doit être utilisée avec précaution, dans l'étude des états excités.

### III.4.2. Densité d'états électroniques :

La densité d'état électronique comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Les densités d'états partielles nous permettent de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Afin d'arriver à une compréhension plus approfondie des contributions principales des orbitales dans les structures de bandes électroniques du composé BN, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS : total density of state) ainsi que les densités d'états partiels (PDOS : partiel density of

state) en utilisant l'approximation GGA. La **Figure III. 5** représente les résultats de densités électroniques de nos calculs.



**Figure III.5** : La densité d'états, totale et partiel, de nitrure de Bore (BN).

Comme est représenté sur la **figure III.5**, la bande de valence du BN est constituée de deux parties séparées dans la gamme d'énergie considérée. La partie inférieure de la bande de valence situant entre -20 eV et -15 eV est formée principalement par les états s de l'atome anion N avec une petite contribution des états s, p de l'atome cation B. La deuxième partie est la bande de valence supérieur provient principalement des états hybridés : les états p de N avec une très faible contribution des états s de N, les états s, p de B. Cette hybridation suggère la présence de la liaison covalente entre les atomes N et B. De l'autre côté du niveau de Fermi, la bande de conduction provient des états p de B et de petite contribution des états s, p de N et s de B.

### **III.4.3. Densité de charge électronique :**

La distribution de la densité de charge donne un aspect important de la structure électronique, puisqu'il indique la nature des liaisons cristallines.

Nous avons étudié la densité de charge de valence de BN en traçant le profil de la densité de charge de valence dans la direction  $[1\ 1\ 1]$  à une pression nulle, elle est tracée dans la **figure III.6**. Cette distribution présente un maximum du côté de l'atome N ce qui montre la force de la localisation de la densité de charge dans cette région par rapport à celle exercée par l'atome de bore B, ce qui est naturel puisque l'atome du nitrogène est plus électro-négatif que l'atome de bore. Ce profil met clairement en évidence la nature des liaisons partiellement ioniques dans le BN.

s

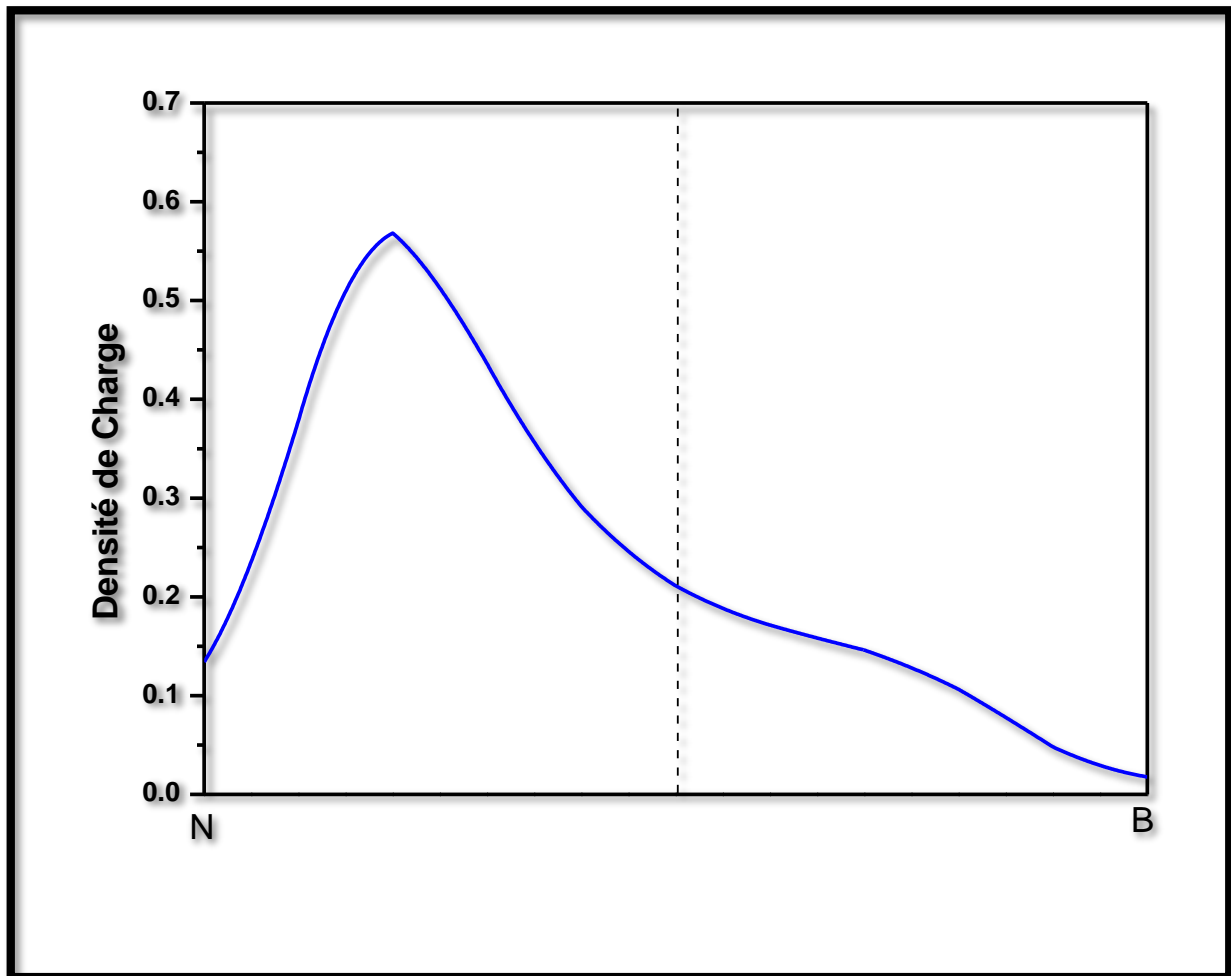


Figure III.6: La densité de charge allant de l'atome N vers l'atome B, de nitrure de Bore (BN).

### III.5. Propriétés élastiques et mécaniques :

Il est très important d'étudier les propriétés élastiques des matériaux, car ils permettent d'exprimer une relation entre le comportement mécanique et dynamique des cristaux, et de donner des informations importantes sur la nature des forces qui agissent dans les solides.

Les calculs ab-initio ont été effectués pour obtenir les constantes élastiques  $C_{ij}$ . Dans le système cubique, on a affaire à déterminer trois constantes indépendantes non nulles :  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  et  $C_{44}$ . La combinaison de ces trois constantes donne plus d'informations et de données, tels que

les vitesses des ondes acoustiques, les modules élastiques des cristaux dans l'état polycristallin (module de compressibilité B, module de cisaillement G, module d'Young E, dureté de Vickers H) et certaines propriétés thermodynamiques telles que la température de Debye  $\Theta_D$ .

### III.5.1. Les conditions de Stabilité mécanique :

La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques  $C_{ij}$ .

Pour une structure cubique les conditions de la stabilité mécanique de Born [14] sont données par les inéquations suivantes :

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (\text{III. 4})$$

Les constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) calculées pour BN obéissent à ces conditions, indiquant que le nitrure de bore est mécaniquement stable.

### III.5.2. Propriétés mécaniques des cristaux polycristallins :

Les modules d'élasticité d'une phase polycristalline tels que le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E et la dureté H sont calculés à partir des constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ).

Le module de cisaillement G est calculé à partir des équations suivantes :

$$G = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad (\text{III. 5})$$

Où :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (\text{III. 6})$$

Le module de compressibilité B et le module de Young isotropique (E) peuvent être exprimés comme suit [15] :

$$B = \frac{(C_{11}+2C_{12})}{3}, \quad E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III. 7})$$

Un essai de dureté peut généralement servir à la caractérisation du comportement mécanique des semi-conducteurs. La dureté de Vickers peut être calculée en utilisant la formule empirique suivante :

$$H = 2 \left( \left( \frac{G}{B} \right)^2 G \right)^{0.585} - 3 \quad (\text{III. 8})$$

Le **tableau III.3** illustre nos résultats de calcul des modules d'élasticité,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , et la dureté, du nitrure de Bore (BN).

**Tableau III.3 : Modules d'élasticité,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , et la dureté  $H$ , du nitrure de Bore (BN).**

	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$B$ (GPa)	$G$ (GPa)	$E$ (GPa)	$H$ (HV)
Notre travail	788.176	164.558	449.296	372.43 06	388.1171	864.1641	65.63
Autres calculs	817.8 <sup>l</sup> , 825 <sup>n</sup>	179 <sup>l</sup> , 193 <sup>n</sup>	469.9 <sup>l</sup> , 476 <sup>n</sup>	404 <sup>n</sup>	--	--	--
Valeurs expérimentaux	820 <sup>m</sup>	190 <sup>m</sup>	480 <sup>m</sup>	369 <sup>f</sup>	396 <sup>m</sup>	--	--

<sup>f</sup>Ref. [9], <sup>l</sup>Ref. [16], <sup>m</sup>Ref. [17], <sup>n</sup>Ref. [18]

On peut remarquer que nos résultats pour les constants élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  sont en accord avec les calculs théoriques de Wang [16] et les valeurs expérimentales de Grimsditch [17].

Pour prédire le comportement fragile et ductile des matériaux solides, Pugh [19] a formulé une relation simple qui donne le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement ( $B/G$ ) est associé au caractère ductile ou fragile d'un matériau. Si  $B/G < 1.75$ , le matériau à un comportement fragile, autrement, d'une manière ductile. La valeur calculée de  $B/G$  par GGA est de 0.96, ce qui indique que le BN est fragile.

### III.5.3. Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye $\Theta_D$ :

La température de Debye est un paramètre important liée aux nombreuses propriétés physiques des solides, telle que la chaleur spécifique et les caractéristiques thermiques. Une valeur élevée de  $\Theta_D$  implique une conductivité thermique et une température de fusion associée élevée. La température de Debye peut être calculée à partir des constantes d'élasticité en utilisant la vitesse d'onde élastique moyenne  $V_m$ , par l'équation suivante :

$$\Theta_D = \frac{h}{K_B} \left( \frac{3n}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} V_m \quad (\text{III. 9})$$

Où  $h$ ,  $K_B$ ,  $n$  et  $V$  sont la constante de Planck, la constante de Boltzmann, le nombre d'atomes dans la maille élémentaire, le volume de la maille élémentaire respectivement et  $V_m$  la vitesse d'onde moyenne.

La vitesse moyenne  $v_m$  est donnée par :

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_S^3} + \frac{1}{V_P^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III. 10})$$

Où  $V_S$  et  $V_P$  sont la vitesse de l'onde de cisaillement et la vitesse de l'onde de compression des matériaux polycristallins respectivement et sont donnés par l'équation de Navier comme suit :

$$V_S = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad V_P = \left( \frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 11})$$

Avec  $\rho$  est la masse volumique du matériau.

Les résultats de nos calculs pour la vitesse de l'onde de cisaillement  $V_S$ , la vitesse de l'onde de compression  $V_P$ , vitesse moyenne  $V_m$ , et la température de Debye  $\Theta_D$  sont récapitulés dans le **tableau III.4**. Nous trouvons de température de Debye relativement élevée pour le matériau, suggérant une conductivité thermique et une température de fusion relativement élevées.

**Tableau III.4 : masse volumique, vitesse de l'onde de cisaillement, compression et moyenne et la température de Debye.**

	P ( $g/cm^3$ )	$V_s$ (m/s)	$V_p$ (m/s)	$V_m$ (m/s)	$\Theta_D$ (K)
BN	3.4978	27921.632	42279.981	29376.32	1452.14

### III.6. Propriétés thermodynamiques de BN :

Les propriétés thermodynamiques des matériaux peuvent jouer un rôle important en physique du solide, en raison de leur relation directe avec d'autres propriétés physiques[20]. La bonne connaissance de ces caractéristiques permet d'élargir notre compréhension de leur comportement spécifique lorsqu'ils sont soumis à des conditions sévères de haute pression et à températures élevées [21,22]. Le résultat d'une connaissance approfondie de ces propriétés très restrictives est très important pour la technologie et les applications de matériaux dans des conditions de pressions et de températures non nulles[20].

Pour étudier les propriétés thermiques nous avons utilisé le modèle quasi harmonique de Debye. Le modèle de Debye [23] représente une approche approximative du spectre des phonons fréquemment utilisée. Il ignore la nature corpusculaire discontinue du solide et le considère comme un milieu élastique isotrope et continu. Dans un tel milieu, c'est des ondes acoustiques qui se propagent et ne souffrent pas de dispersion. Les fréquences sont linéairement proportionnelles au vecteur d'onde. Les  $3n$  branches de phonons sont alors remplacés par trois branches acoustiques avec la même relation  $\omega = C_D K$ ,  $C_D$  est la vitesse du son ( $V_m$ ) dans le solide considéré. Le nombre total des modes de vibrations doit être égal à  $3n$  ce qui impose un vecteur d'onde limite  $K_D$  qui est le rayon d'une sphère qui contient exactement  $n$  vecteur d'ondes. La densité d'état des phonos donné par le modèle de Debye est approximativement construite en traitant tous les phonons comme des ondes stationnaires dans un solide, donc :

$$g_{\text{Debye}}(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D}, & \text{si : } \omega < \omega_D \\ 0, & \text{si : } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (\text{III. 12})$$

$\omega_D$  est la fréquence de Debye, reliée directement à la température de Debye :

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{k_B} = \frac{1}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{1/3} C_D \quad (\text{III. 13})$$

Où  $v$  le volume de la maille primitive et  $C_D$  la vitesse de Debye dans un solide isotrope est donnée par [24] :

$$C_D = f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{\rho}} \quad (\text{III. 14})$$

Où :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{2/3} + \left( \frac{1(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III. 15})$$

$\rho$  est la masse volumique,  $\sigma$  est le coefficient de Poisson et  $B_S$  est le module de compressibilité adiabatique :

$$B_S = -V \left( \frac{\partial \rho}{\partial V} \right)_S \quad (\text{III. 16})$$

Finalement, on peut écrire :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left( 6\pi^2 V^{1/2} n \right) f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{III. 17})$$

$M$  est la somme des masses des atomes d'une maille primitive.

Dans le modèle quasiharmonique de Debye,  $\Theta_D$  est fonction du volume, et le coefficient de Grüneisen sera :

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (\text{III. 18})$$

L'insertion de  $g_{\text{Debye}}$  dans les expressions quasi-harmoniques donne les propriétés thermodynamiques suivantes (l'énergie libre de Gibbs de Helmholtz (F), entropie (S), la

capacité calorifique à volume constant ( $C_V$  et  $C_P$ ) et le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) sont exprimés :

$$F(\theta_D, T) = \frac{9}{8}nk_B\theta_D + 3nk_B T \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - nk_B TD \left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (\text{III. 19})$$

$$S = -3nk_B \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) + 4nk_B D \left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (\text{III. 20})$$

$$C_V = 12nk_B D \left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{nk_B(\theta_D/T)}{e^{\theta_D/T} - 1} \quad (\text{III. 21})$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (\text{III. 22})$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\gamma C_V}{\gamma B_T} \quad (\text{III. 23})$$

Où  $n$  est le nombre d'atome par maille primitive, et  $D$  représente l'intégrale de Debye:

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (\text{III. 24})$$

Nous avons calculé le paramètre de maille relatif ( $a/a_0$ ) et le module de compressibilité relatif ( $B/B_0$ ) en fonction de la température, Ainsi que la variation des paramètres thermodynamiques tels que la capacité thermique ( $c_v$  et  $c_p$ ) et l'entropie  $S$  du composé BN.

La **figure III.7** montre la variance du paramètre de réseau relatif ( $a/a_0$ ) en fonction de la température pour BN, nos résultats indiquent que le paramètre de réseau relatif est approximativement constant de 0 à 200 K puis augmente linéairement avec la température  $T > 250$  K. Cette augmentation explique le phénomène de dilatation thermique (c'est-à-dire l'augmentation la distance moyenne interatomique en raison de leur vibration aléatoire à des températures élevées).

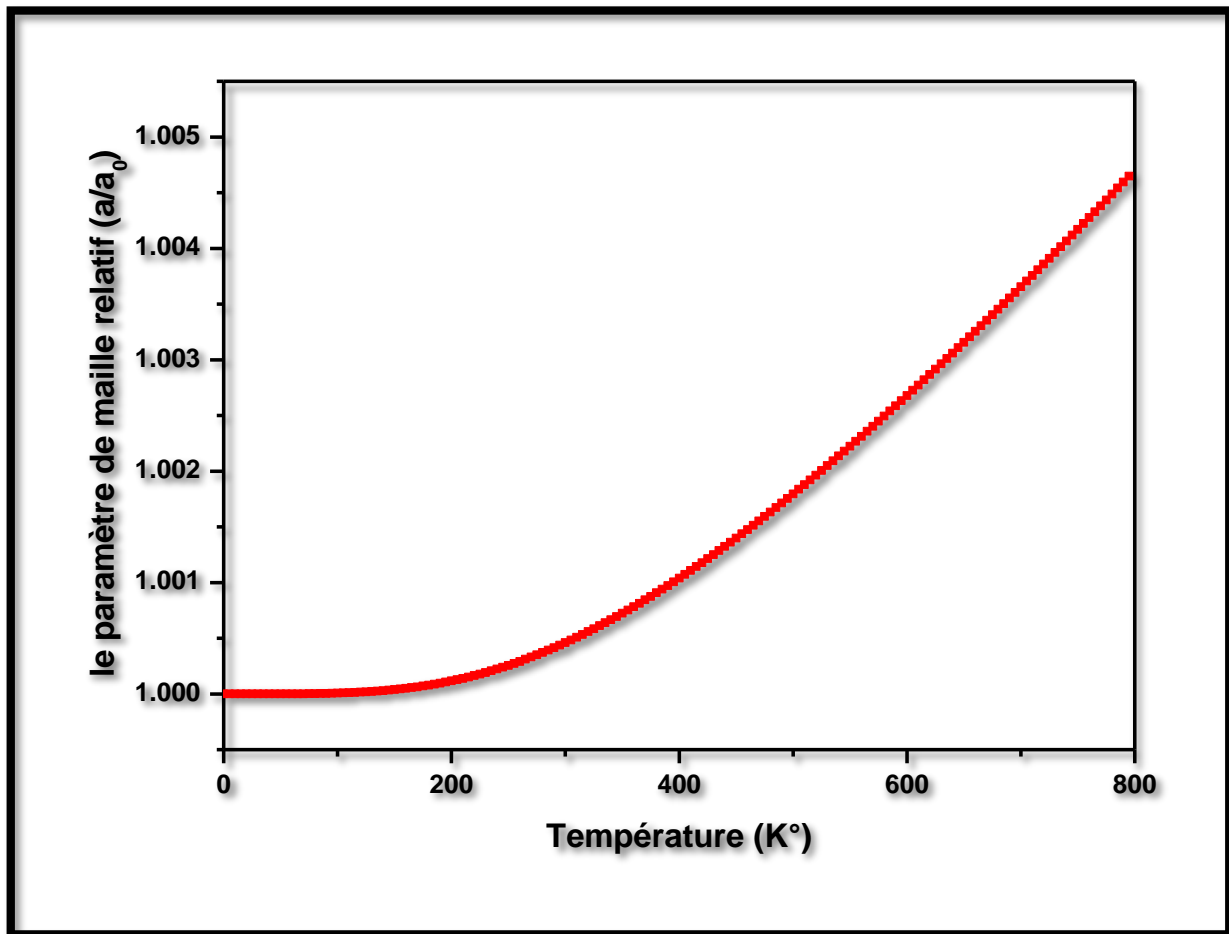
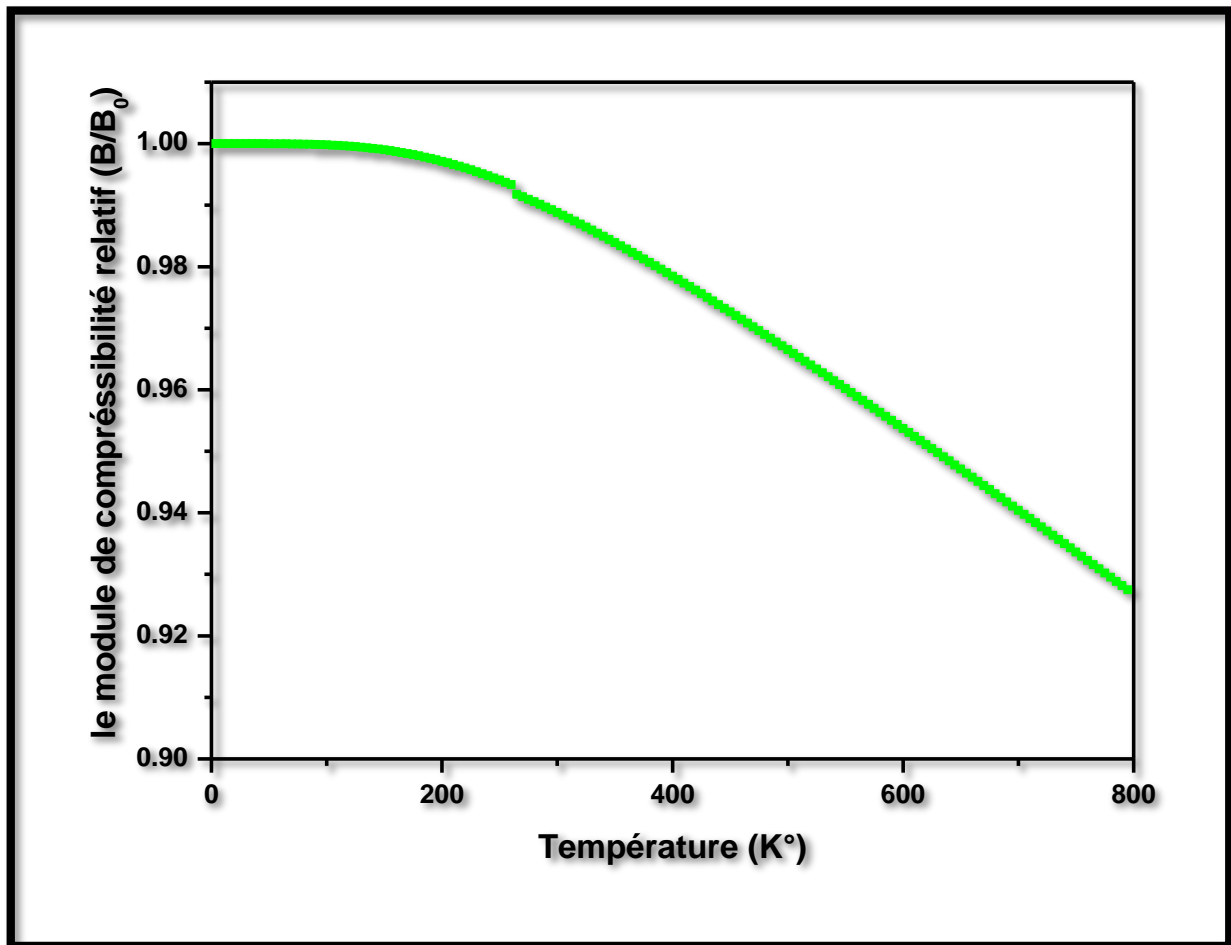


Figure III.7: Le paramètre de maille relatif de BN en fonction de la température.

La **figure III.8** montre la variance du module de compressibilité relatif ( $B/B_0$ ) de BN en fonction de la température. Le module de compressibilité relatif ( $B/B_0$ ) est presque constant de 0 à 200 K puis il décroît linéairement avec la température à partir de  $T= 250$  K.



**Figure III.8: Le module de compressibilité relatif de BN en fonction de la température.**

La **figure III.9** montre la variance de la capacité thermique ( $C_V$  et  $C_P$ ) en fonction de la température du BN. La capacité thermique ( $C_V$  et  $C_P$ ) augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la température, après quoi la courbe est stable à des températures plus élevées, ce qui signifie que la capacité thermique devient indépendante de la température et  $C_V \approx 3NK_B$ . A basse température, la capacité thermique ( $C_V$  et  $C_P$ ) diminue jusqu'à atteindre 0 K, cette diminution est soumise à la loi de  $T^3$ , et cette loi correspond aux résultats expérimentaux.

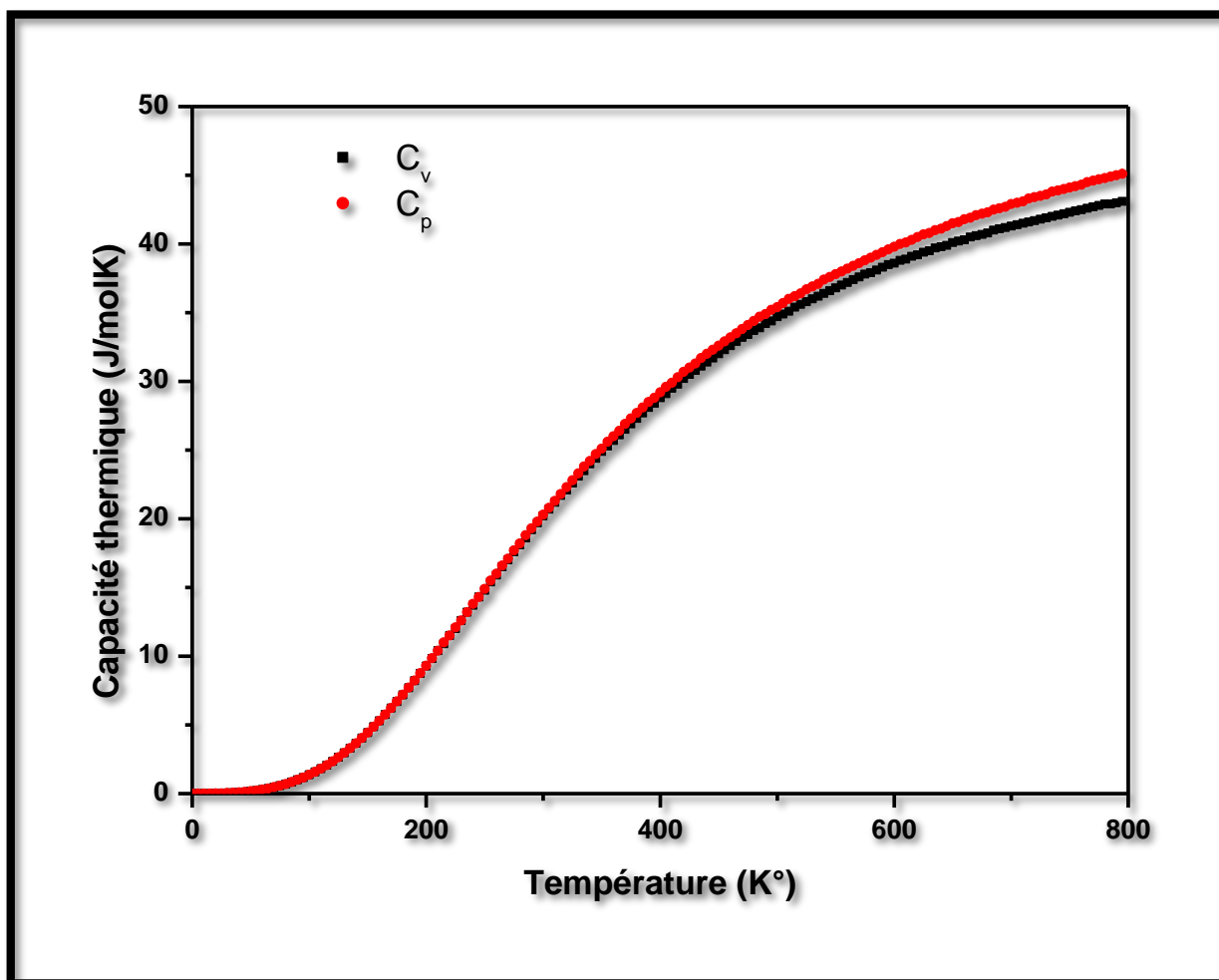


Figure III.9: La capacité thermique, à volume et à pression constants, de BN en fonction de la température.

La figure III.10 montre la variance l'entropie (S) de BN en fonction de la température. On remarque que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température jusqu'à ce qu'elle atteigne le maximum, qui est l'état d'équilibre du système.

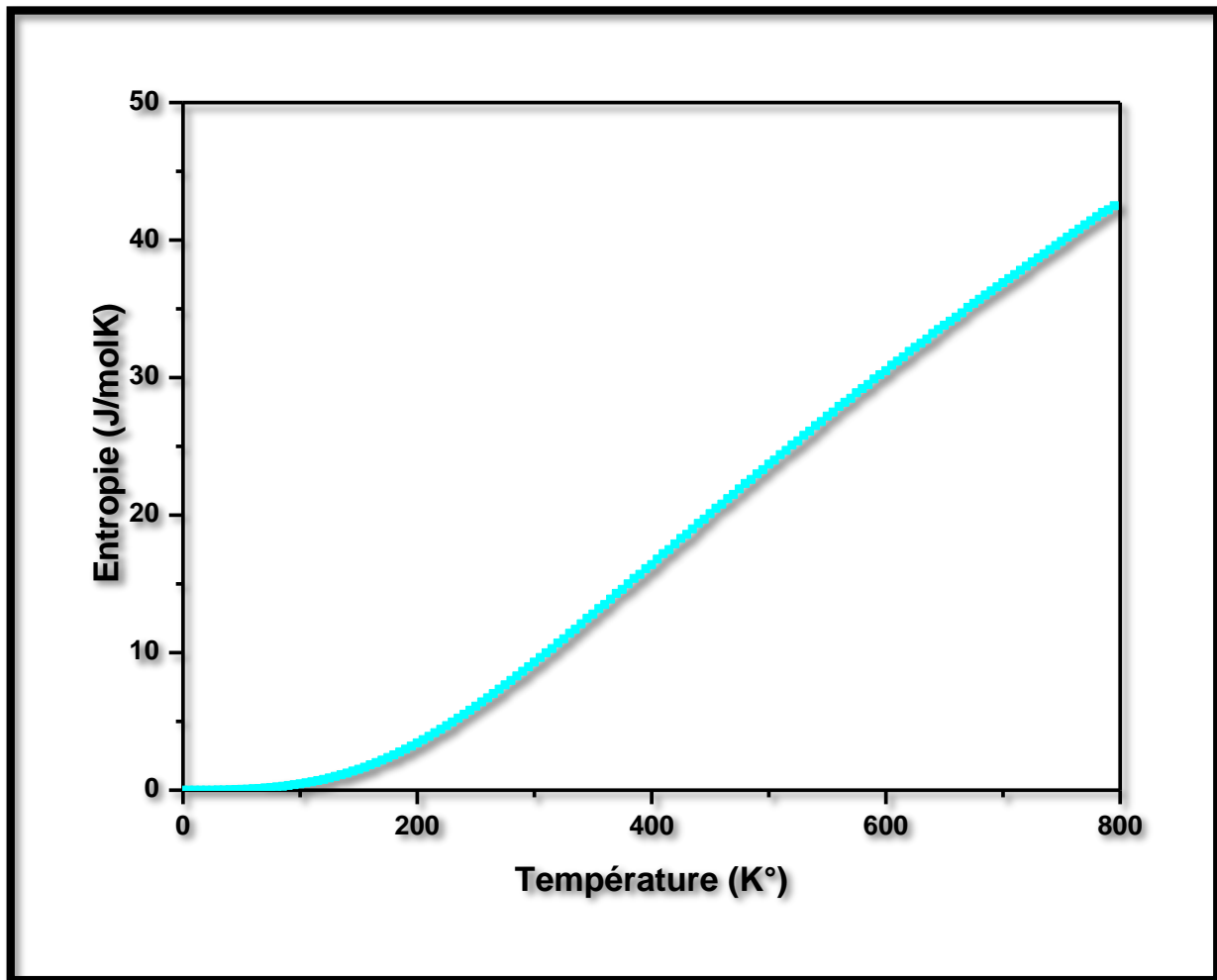


Figure III.10: L'entropie de BN en fonction de la température.

## Références

- [1] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 13:5188, (1976).
- [2] Wentorf R. H., *J. Chem. Phys.* 26, 956 (1957).
- [3] F. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 30, 244, (1944).
- [4] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* **53**, 16 310 (1996).
- [5] G. Cappellini, V. Fiorentini, K. Tenelsen, and F. Bechstedt, in *Gallium Nitride and Related Materials*, edited by R. D. Dupuis, J. A. Edmond, F. A. Ponce, and S. Nakamura, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. No. 395* ~Materials Research Society, Pittsburgh, p. 429 (1996).
- [6] 25Y.-N. Xu, W. Y. Ching , *Phys. Rev. B* **44**, 7787 (1991).
- [7] S.Q. Wang and H.Q. Ye, *J. Phys, Condens. Matter* 14, p 9579 (2002).
- [8] *Properties of Group III Nitrides*, edited by J. H. Edgar, *Electronic Materials Information Service (EMIS) Data Reviews Series* (Institution of Electrical Engineers, London, 1994).
- [9] E. Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloy, and M. L. Cohen, *Nature (London)* 337, p 349, (1989).
- [10] Zaoui 1.and F.El Haj Hassan, *J.phys condens matter* 13, p253.(2001).
- [11] Huang, M., Ching, W.Y. *J. Phys. Chem. Solids* **46** , 977(1985).
- [12] H. R. Philipp and E. A. Taft, *Phys. Rev.* **127**, 159 (1962).
- [13] R. M. Chrenko, *Solid State Commun.* **14**, 511 (1974).
- [14] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford, Clarendon, (1954).
- [15 ] L. Bing, L. R. Feng, Y. Yong, Y. X. Dong, *Chin. Phys. B*, 19, 076201, (2010).
- [16] S.Q. Wang, H. Q. Ye, *Phys. Stat. Sol. (b)* 240, NO. 1, p 45 (2003).
- [17 ] M. Grimsditch, E. Zouboulis and A. Polian, *J. Appl. Phys.* 76, 832–834(1994).
- [18 ] R. Zhou, J. Dai, and X. C. Zeng, *Chem. Phys.* 19, 9923(2017).
- [19] S.F. Pugh, *Phil. Mag.* 45, 823(1954).
- [20] N. Bioud, K. Kassali, N. Bouarissa, *J. Electron. Mater.* 46, 2521(2017).
- [21] S. Daoud, N. Bouarissa, *Comput. Condens. Matter* 19 ,e00359 (2019).
- [22] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, *Comput. Mater. Sci.* 81(2014) 374.

[23] L. A. Girifalco, Statistical mechanics of solids. Oxford University Press, (2000).

[24] N. Ashcroft et N. Mermin, Solid State Physics, Harcourt College Publishers, (1976).



# **Conclusion générale**

## **Conclusion générale**

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques, mécaniques et dynamiques du composé BN dans la Structure zinc blende à l'équilibre.

Dans toute l'étude, une méthodologie de simulation a été mise en place. Par ailleurs les principales approximations nécessaires pour mener des calculs de précédentes propriétés ont été mises en évidence. Nous avons utilisé un calcul ab initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la méthode des pseudo potentiels (PP). Les équations de Kohn et Sham ont été résolues d'une manière self-consistante, en utilisant une base d'ondes planes (PW) implémentée dans le code ABINIT. Dans le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Nous avons calculé les propriétés structurales du nitrure de bore à l'équilibre. Concernant le paramètre de maille, module de compressibilité et de sa dérivée les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentales et théoriques.

Nos résultats obtenus de l'étude des propriétés électroniques à pression nulle indiquent que la structure de bandes de composé BN est à un gap indirect. Les résultats obtenus des gaps fondamentaux sont sous-estimés considérablement par rapport à ceux déterminés expérimentalement. Bien que la GGA améliore légèrement le gap fondamental, mais il reste toujours inférieur à celui de l'expérience, qui résulte de défaut bien connu dans la DFT, qui doit être utilisée avec précaution, dans l'étude des états excités. Nos résultats sont en bon accord avec les autres calculs théoriques.

Le calcul des densités de charges dans la phase zinc blende, nous a renseigné sur la nature des liaisons chimiques de notre composé où le caractère covalent.

Ensuite, nous avons calculé les constantes élastiques. Nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques et les résultats expérimentaux existants. Les valeurs des constantes élastiques, calculées à 0 GPa, obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, ce qui nous a permis de déduire que le BN est stable mécaniquement. A partir de nos calculs pour la vitesse de l'onde de cisaillement  $V_S$ , la vitesse de l'onde de pression  $V_P$ , la vitesse moyenne  $V_m$  nous déduisons la température de Debye  $\Theta_D$ . Notre température de Debye est relativement élevée pour ce matériau, suggérant une conductivité thermique et une température de fusion relativement élevées.

Nous avons aussi étudié la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité, la capacité thermique et l'entropie.

## المخلص

يتمتع نيتريد البورون المكعب بخصائص استثنائية تجعله مادة ذات أهمية تقنية كبيرة في مجالات الميكانيكا والبصريات والإلكترونيات الدقيقة، لذلك فإن تطبيقاته المحتملة كثيرة ومتنوعة. الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة والميكانيكية والديناميكية الحرارية لمركب BN في هيكل كبريت الزنك، تستند حساباتنا إلى طريقة الكمون الزائف المقترنة بالموجات المستوية (PP-PW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). النتائج التي توصلنا إليها هي من جهة على توافق جيد مع النتائج التجريبية والنظرية.

## Abstract

Boron Nitride in the zinc blende structure has exceptional properties that make it a material of great technological interest, in the fields of mechanics, optics and microelectronics. Its potential applications are therefore many and varied. However, the manufacture of this compound is not easy due to the difficulties involving in their synthesis. Therefore, a good knowledge of their properties is indispensable. The objective of this work is to study the structural, electronic, elastic, mechanical and thermodynamic properties for the compound BN in the zinc blende structure. Our calculations are based on the method of pseudopotentials coupled with plane waves (PP-PW) based on the density functional theory (DFT). Our results are in good agreement with previous experimental and theoretical available results and give reliable predictions where the data are lacking.

## *Résumé*

Le Nitrure de Bore dans la structure zinc blende présente des propriétés exceptionnelles qui en font de lui un matériau de grand intérêt technologique, ceci dans les domaines de la mécanique, de l'optique et de la micro-électronique. Ses applications potentielles sont donc nombreuses et variées. Cependant, la fabrication de ce composé n'est pas facile, en raison des difficultés de synthétisation. D'où, la bonne connaissance de leurs propriétés est indispensable.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques, mécaniques et thermodynamiques pour le composé BN dans la structure zinc blende. Nos calculs sont basés sur la méthode des pseudo potentiels couplés avec les ondes planes (PP-PW) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nos résultats sont, d'une part, en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles, et d'autre part constituent une fiable prédiction.