



**Faculté des Sciences
Département de Physique**

Année 2009

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

**Calcul ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques
et dynamiques des semiconducteurs III-V à base de phosphore**

Option : Matière et Rayonnement

Par

Sassi AOUADI

Directeur de thèse : Kamel KASSALI M.C. U.F.A Sétif

Co-directeur de thèse : Khellil BOUAMAMA Prof. U.F.A Sétif

Devant le jury

Président : Abdessatar EL-AKRMI Prof. U.B.M Annaba

Examineurs : Mokhtar GHERS Prof. U.B.M Annaba

Abdelmajid BOUHEMADOU Prof. U.F.A Sétif

Badis BENNACER Prof. Univ. Guelma



**Faculté des Sciences
Département de Physique**

Année 2009

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

**Calcul ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques
et dynamiques des semiconducteurs III-V à base de phosphore**

Option : Matière et Rayonnement

Par

Sassi AOUADI

Directeur de thèse : Kamel KASSALI M.C. U.F.A Sétif

Co-directeur de thèse : Khellil BOUAMAMA Prof. U.F.A Sétif

Devant le jury

Président : Abdessatar EL-AKRMI Prof. U.B.M Annaba

Examineurs : Mokhtar GHERS Prof. U.B.M Annaba

Abdelmajid BOUHEMADOU Prof. U.F.A Sétif

Badis BENNACER Prof. Univ. Guelma

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire optoélectronique et composants de l'université Ferhat Abbas (Sétif, Algérie) en collaboration avec le groupe MALTA consolidor du Département du Physique Fondamental II, Institut des Matériaux et Nanotechnologies, Université de La Laguna (Tenerife, Espagne).

Mes remerciements s'adressent tout d'abord au mon directeur de thèse, Monsieur Kamel Kassali, maître de conférence à l'université de Ferhat Abbas (Sétif). Ses idées, ses conseils et surtout la confiance qu'il m'a témoignée m'ont permis de mener à bien ces recherches. Je remercie donc aussi bien le scientifique que l'homme.

J'exprime ici, mes sincères remerciements à toute l'équipe du Département du Physique Fondamental II, et plus particulièrement les professeurs Alfonso Muñoz et Placida Rodríguez-Hernandez pour m'avoir accueilli avec toujours beaucoup de gentillesse lors de mon séjour à La Laguna (Tenerife, Espagne), ainsi que pour l'aide et les précieux conseils qu'ils m'ont apportés. J'aimerais aussi remercier l'état Algérien qui a financé ma bourse d'étude pendant 18 mois.

Je remercie vivement Monsieur Khellil Bouamama, professeur à l'université de Ferhat Abbas (Sétif), qui m'a fait l'honneur d'être co-directeur de cette thèse.

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Abdessatar EL-Akrmi, professeur à l'université de Badji Mokhtar (Annaba), pour avoir accepté de présider ce jury.

Ma gratitude va à Messieurs les professeurs Mokhtar Ghers, Hafid Belkhir de l'université Badji Mokhtar (Annaba) et Badis Bennacer de l'université de Guelma, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de bien vouloir participer à ce jury de soutenance.

Sans oublier tous les collègues du Centre Universitaire de Souk-Ahras dont l'aide et le soutien m'ont été précieux au cours de cette thèse.

Enfin, un grand merci à mes parents, mon épouse, mes tantes, mes sœurs et toute ma famille pour leur encouragement constant et le soutien morale qu'ils m'ont assurés depuis le début de cette thèse. Sans cela, ce travail n'aurait jamais été accompli.

A la mémoire de ma grande mère

A mes parents

A Mon épouse

A Mes tantes et sœurs

A Mes beaux parents

A Toute ma famille

A Mes amis

A Rihab, Lina et Lamis

ملخص

إن أنصاف النواقل (III-V) ذو الأساس الفوسفوري مثل المركبات (GaP و AIP) و (InP و BP) وكذلك خلانظها مثل $(Ga_xAl_{1-x}P)$ ، لها فعالية جد متميزة عند استخدامها في الأجهزة الالكتروضوئية وفي تطبيقات أخرى لتطوير تكنولوجيا جديدة.

لكن إنتاج هذه المركبات ليس سهلا نتيجة صعوبات أثناء تصنيعها و من ثم تصبح المعرفة الجيدة لخواصها أمر حتمي و لازم.

حديثا، أصبحت طرق المبدأ الأول تساعد على إعطاء تفسيرات دقيقة للملاحظات التجريبية و توجه بفاعلية الاختيارات التجريبية.

إن الهدف من هذه الدراسة هو البحث عن الخواص البنيوية و الالكترونية والمرنة و كذا الديناميكية للمركبات المذكورة أعلاه تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي.

ترتكز حساباتنا على طريقة الكمون الوهمي المركبة مع الموجة المستوية (PP-PW) و نظرية تابع الكثافة (DFT) و نظرية تابع الكثافة المثار (DFPT) .

النتائج التي توصلنا إليها هي من جهة على توافق جيد مع النتائج التجريبية و النظرية المتاحة و من جهة أخرى هي عبارة عن تنبؤات يمكن الاعتماد عليها.

Abstract

III-V semiconductors based on phosphorus, such as compounds aluminium phosphide (AlP), gallium phosphide (GaP), indium phosphide (InP) and boron phosphide (BP), as well as their alloys, such as gallium aluminium phosphide ($\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$), have exceptional performance when used in optoelectronic devices and other applications in developing new technologies.

However, the growth of these compounds is not easy due to the difficulties involving in their synthesis. Therefore, a good knowledge of their properties is indispensable.

Nowadays, ab initio methods are helpful for a microscopic scale interpretation of experimental observations and effectively guide the design of experiments.

The aim of this thesis is to investigate the structural, electronic, elastic and dynamical properties under hydrostatic pressure of the above compounds.

Our calculations are based on the pseudopotentials method coupled with plane wave (PP-PW), the density functional theory (DFT) and the density functional perturbation theory (DFPT).

Our results are in good agreement with previous experimental and theoretical available results and give reliable predictions where the data are lacking.

Résumé

Les semiconducteurs III-V à base de phosphore, tels le phosphure d'aluminium (AlP), le phosphure de gallium (GaP), le phosphure d'indium (InP) et le phosphure de bore (BP), ainsi leurs alliages comme par exemple le phosphure de gallium et d'aluminium ($\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$), présentent des performances exceptionnelles lorsqu'ils sont utilisés dans des dispositifs optoélectroniques et d'autres applications dans le développement de nouvelles technologies.

Cependant, la fabrication de ces composés n'est pas facile, en raison des difficultés de synthétisation. D'où, la bonne connaissance de leurs propriétés est indispensable.

De nos jours, les méthodes de types *ab initio* se révèlent de plus en plus comme étant un outil de choix pour interpréter à l'échelle microscopique les observations expérimentales et guider efficacement le choix des expérimentateurs.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques sous la pression hydrostatique de ces composés mentionnés ci-dessus.

Nos calculs sont basés sur la méthode des pseudopotentiels couplés avec les ondes planes (PP-PW), la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT).

Nos résultats sont, d'une part, en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles, et d'autre part constituent une fiable prédiction.

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I-1: Diagramme d'algorithme de la théorie de la densité fonctionnelle.

Chapitre II :

Figure II-1 : Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudofonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.

Figure II-2 : Méthode de génération d'un pseudopotentiel Troullier-Martins

Figure II-3 : Procédure de calcul de l'énergie totale dans un solide par méthode de type pseudopotentiels – Ondes planes.

Figure II-4 : Schéma de principe de détermination de l'état fondamental géométrique.

Chapitre IV :

Figure IV-1 : Réseau cristallin dans la structure zinc blende et leur projections.

Figure IV-2 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées.

Figure IV-3 : (a) Réseau cristallin dans la phase NiAs et leur projections.

(b) Première zone de Brillouin d'un réseau hexagonale.

Figure IV-4 : Réseau cristallin dans la phase rocksalt et leur projections.

Figure IV-5 : Réseau cristallin dans la phase Cmcm et leur projections.

Figure IV-6 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour AIP dans les deux phases zinc blende et NiAs.

Figure IV-7 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour GaP dans les deux phases zinc blende et Cmcm.

Figure IV-8 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour InP dans les deux phases zinc blende et rocksalt.

Figure IV-9 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour BP dans les deux phases zinc blende et rocksalt.

Figure IV-10 : Variation de paramètre de maille a_0 (Å) de l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$ pour $0 < x < 1$.

Figure IV-11 : Variation de module de compressibilité B_0 (GPa) de l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$ pour $0 < x < 1$.

Figure IV-12 : Structure de bandes de l'AIP (phase zinc blende).

Figure IV-13 : Structure de bandes de l'AIP (phase NiAs).

Figure IV-14 : Structure de bandes du GaP (phase zinc blende).

- Figure IV-15 : Structure de bandes du GaP (phase Cmcm).
- Figure IV-16 : Structure de bandes de InP (phase zinc blende).
- Figure IV-17 : Structure de bandes de InP (phase rocksalt).
- Figure IV-18 : Structure de bandes de BP (phase zinc blende).
- Figure IV-19 : Structure de bandes de BP (phase rocksalt).
- Figure IV-20 : Profil de la densité de charge de AlP en phase zinc blende à $P=0$ GPa.
- Figure IV-21 : Profil de la densité de charge de GaP en phase zinc blende à $P=0$ GPa.
- Figure IV-22 : Profil de la densité de charge de InP en phase zinc blende à $P=0$ GPa.
- Figure IV-23 : Profil de la densité de charge de BP en phase zinc blende à $P=0$ GPa.
- Figure IV-24 : Variation des gaps énergétique direct et indirect de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ pour $0 < x < 1$.
- Figure IV-25 : Variation de densité de charge de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ pour $x=0.1, 0.5, 0.9$.
- Figure IV-26 : Constantes élastiques (C_{ij}) en fonction de la pression pour AlP.
(a) phase zinc blende. (b) phase NiAs.
- Figure IV-27 : Constantes élastiques (C_{ij}) en fonction de la pression pour GaP.
(a) phase zinc blende. (b) phase Cmcm.
- Figure IV-28 : Constantes élastiques (C_{ij}) en fonction de la pression pour InP.
(a) phase zinc blende. (b) phase rocksalt.
- Figure IV-29 : Constantes élastiques (C_{ij}) en fonction de la pression pour BP dans la phase zinc blende.
- Figure IV-30 : Variation des constantes élastiques de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ pour $0 < x < 1$.
- Figure IV-31 : Variation de la charge effective de Born Z^B et la constante diélectrique ε^∞ pour AlP (ZB), en fonction de la pression.
- Figure IV-32 : Variation de la charge effective de Born Z^B et la constante diélectrique ε^∞ pour GaP (ZB), en fonction de la pression.
- Figure IV-33 : Variation de la charge effective de Born Z^B et la constante diélectrique ε^∞ pour InP (ZB), en fonction de la pression.
- Figure IV-34 : Variation de la charge effective de Born Z^B et la constante diélectrique ε^∞ pour BP (ZB), en fonction de la pression.
- Figure IV-35 : Courbes de dispersion des phonons dans AlP et leur DOS :
(a) structure zinc blende à $P=0$ GPa et à $P=6.75$ GPa.
(b) structure NiAs à $P = 8.59$ GPa.

Figure IV-36 : Courbes de dispersion des phonons dans GaP et leur DOS :

(a) structure zinc blende à $P=0$ GPa et à $P=15.92$ GPa.

(b) structure Cmc_m à $P=21.52$ GPa.

Figure IV-37 : Courbes de dispersion des phonons dans InP et leur DOS :

(a) structure zinc blende à $P=0$ GPa et à $P=6.43$ GPa.

(b) structure rocksalt à $P=8.64$ GPa.

Figure IV-38 : Courbes de dispersion des phonons dans BP et leur DOS :

(a) structure zinc blende à $P=0$ GPa et à $P=121.38$ GPa .

(b) structure rocksalt à $P=147.4$ GPa.

Figure IV-39 : Variation la charge effective de Born Z^B et la constante diélectrique

ϵ^∞ de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ pour $0 < x < 1$.

Figure IV-40 : Variation des fréquences des modes optiques (TO) et (LO) au point Γ

de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ pour $0 < x < 1$.

Liste des tableaux

Chapitre IV :

Tableau 1 : Paramètres d'équilibre : les constantes de réseaux (a_0, c_0), le module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) pour le AIP dans les phases zinc blende et NiAs.

Tableau 2 : Paramètres d'équilibre : les constantes de réseaux (a_0, b_0, c_0), le module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) pour le GaP dans les phases zinc blende et Cmc.

Tableau 3 : Paramètres d'équilibre : les constantes de réseaux (a_0), le module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) pour le InP dans les phases zinc blende et rocksalt.

Tableau 4 : Paramètres d'équilibre : les constantes de réseaux (a_0), le module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) pour le BP dans les phases zinc blende et Rocksalt.

Tableau 5 : Paramètres d'équilibre : le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la structure zinc blende avec $0 < x < 1$.

Tableau 6 : Gaps indirect $E^{\Gamma-X}$ et direct $E^{\Gamma-\Gamma}$ pour AIP dans la phase zinc blende.

Tableau 7 : Gaps indirect $E^{\Gamma-X}$ et direct $E^{\Gamma-\Gamma}$ pour GaP dans la phase zinc blende.

Tableau 8 : Gap direct $E^{\Gamma-\Gamma}$ pour InP dans la phase zinc blende.

Tableau 9 : Gaps indirect $E^{\Gamma-X}$ et direct $E^{\Gamma-\Gamma}$ pour BP dans la phase zinc blende.

Tableau 10 : Gaps direct $E^{\Gamma-\Gamma}$ et indirect $E^{\Gamma-X}$ de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la phase zinc blende avec $0 < x < 1$.

Tableau 11 : Constantes élastiques (C_{ij}) des composés AIP, GaP, InP et BP à $P=0$ GPa pour la phase zinc blende, à $P=8.59$ GPa pour la phase NiAs de AIP, à $P=18.89$ GPa pour la structure Cmc de GaP, et à $P=7.51$ GPa pour la phase RS de InP.

Tableau 12 : Constantes élastiques de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la phase zinc blende avec $0 < x < 1$.

Tableau 13 : Charge effective de Born Z^B et constante diélectrique ϵ^∞ pour la structure zinc blende des composés AIP, GaP, InP et BP à $P=0$ GPa.

Tableau 14 : Fréquences des modes optiques longitudinales (LO) et transversales (TO), au centre de la zone de Brillouin, pour la structure zinc blende de AIP, GaP, InP et BP à $P=0$ GPa et pour la structure rocksalt de InP et BP à pressions 7.51 GPa et 154.22 GPa, respectivement.

Tableau 15 : Fréquences des modes optiques au centre de la zone de Brillouin pour AlP en phase NiAs à pression 8.59 GPa.

Tableau 16 : Fréquences des modes optiques au centre de la zone de Brillouin pour GaP en phase Cmc₂m à pression 18.89 GPa.

Tableau 17 : Charge effective de Born Z^B et constante diélectrique ϵ^∞ de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la phase zinc blende avec $0 < x < 1$.

Tableau 18 : Fréquences des modes optiques transversaux (TO) et Longitudinaux (LO) au centre de la zone de Brillouin de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la phase zinc blende avec $0 < x < 1$.

Sommaire

Remerciements	
Liste des figures	1
Liste des tableaux	4
Sommaire	6
Introduction générale	10
CHAPITRE I – Théorie de la Densité Fonctionnelle.	
I. 1. Les calculs ab initio en physique du solide	13
I. 2. L'équation de Schrödinger	14
I. 3. Expression de l'Hamiltonien	14
I. 4. Approximation de Born-Openheimer	15
I. 5. Approximation de Hartree	16
I. 6. Approximation Hartree-Fock	17
I. 7. Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT)	19
I. 7. 1. Principe de la théorie	19
I. 7. 1. 1. La densité électronique	19
I. 7. 1. 2. Théorème de Hohenberg-Kohn	20
I. 7. 1. 2. 1. Premier postulat de théorème de Hohenberg-Kohn	20
I. 7. 1. 2. 2. Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn	21
I. 7. 1. 3. Equations de Kohn et Sham	22
I. 7. 1. 4. Traitement de l'échange et de corrélation	25
I. 7. 1. 4. 1. Approximation de la densité locale LDA	26
I. 7. 1. 4. 2. Approximation du Gradient Généralisé GGA	26
I. 7. 2. Succès et limites de la DFT	27
I. 8. Théorie Perturbative de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT)	27
I. 8. 1. Approximation adiabatique	28
I. 8. 2. L'approximation harmonique	29
I. 8. 3. Dynamique des réseaux	29
I. 8. 4. Les propriétés diélectriques	32
CHAPITRE II – La méthode Pseudopotentiels et Ondes Planes	
II. 1. Les pseudopotentiels	34
II. 1. 1. Qu'est-ce qu'un pseudopotentiel?	34

II. 1. 2. Pseudopotentiels à norme conservée	35
II. 1. 2. 1. Les pseudopotentiels de Troullier et Martins	38
II. 1. 3. Les pseudopotentiels de Hartwigzen Geodecker Hutter	39
II. 1. 4. Procédure de génération d'un pseudopotentiel atomique	40
II. 2. Les ondes planes	42
II. 2. 1. Description du cristal	43
II. 2. 2. Théorème de Bloch	
II. 2. 3. Echantillonnage de la zone de Brillouin	43
II. 2. 3. 1. Méthode de Monkhorst et Pack	44
II. 2. 4. Développement sur une base d'ondes planes	44
II. 2. 5. Résolution du problème par un calcul self-consistant	46
II. 2. 6. Détermination des géométries d'équilibre	47
CHAPITRE III – Propriétés élastiques	
III. Calcul des propriétés élastiques	49
III. 1. Définitions	49
III. 1. 1. Expression de l'énergie et des tenseurs des constantes élastiques	49
III. 1. 2. Tenseur des contraintes et équilibre mécanique	50
III. 1. 3. Notation de Voigt	50
III. 2. Constantes élastiques pour les cristaux	52
III. 2. 1. Constantes élastiques pour un cristal à symétrie hexagonale	52
III. 2. 1. 1. Tenseur des constantes élastiques	52
III. 2. 1. 2. Déformation	52
III. 2. 2. Constantes élastiques pour un cristal à symétrie cubique	54
III. 2. 2. 1. Tenseur des constantes élastiques	54
III. 2. 2. 2. Déformation	54
CHAPITRE IV – Résultats et discussions	
IV.1. Propriétés structurales	56
IV. 1. 1. Propriétés structurales de composés binaires III-P et effet de la pression	56
IV. 1. 1. 1. Méthode de calcul	60
IV. 1. 1. 2. Paramètres de maille et stabilité de phases	60
IV. 1. 1. 2. 1. Equation d'état	60
IV. 1. 1. 2. 2. Pression de transition	61

IV. 1. 1. 3. Phosphure d'aluminium	61
IV. 1. 1. 4. Phosphure de Gallium	62
IV. 1. 1. 5. Phosphure d'indium	63
IV. 1. 1. 6. Phosphure de bore	64
IV. 1. 2. Propriétés structurales de l'alliage ternaire $Ga_xAl_{1-x}P$	68
IV. 1. 2. 1. Introduction	68
IV. 1. 2. 2. L'approximation du cristal virtuel (VCA)	69
IV. 1. 2. 3. Propriétés structurales de l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$	69
IV. 2. Propriétés électroniques	73
IV. 2. 1. Propriétés électroniques de composés binaires III-P	73
IV. 2. 1. 1. Structure de bandes	73
IV. 2. 1. 1. 1. Phosphure d'aluminium	73
IV. 2. 1. 1. 2. Phosphure de gallium	75
IV. 2. 1. 1. 3. Phosphure d'indium	77
IV. 2. 1. 1. 4. Phosphure de bore	79
IV. 2. 1. 2. Densité de charge	81
IV. 2. 1. 2. 1. Phosphure d'aluminium	81
IV. 2. 1. 2. 2. Phosphure de Gallium	82
IV. 2. 1. 2. 3. Phosphure d'indium	83
IV. 2. 1. 2. 4. Phosphure de bore	84
IV. 2. 2. Propriétés électroniques de l'alliage ternaire $Ga_xAl_{1-x}P$	85
IV. 2. 2. 1. Gaps énergétiques de l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$	85
IV. 2. 2. 2. Densité de charge de l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$	87
IV. 3. Propriétés élastiques	89
IV. 3. 1. Propriétés élastiques des composés binaires III-P	89
IV. 3. 1. 1. Constantes élastiques	89
IV. 3. 1. 2. Effet de la pression sur les constantes élastiques	91
IV. 3. 2. Propriétés élastiques de l'alliage ternaire $Ga_xAl_{1-x}P$	95
IV. 4. Propriétés dynamiques	97
IV. 4. 1. Propriétés dynamiques des composés binaires III-P	97
IV. 4. 1. 1. Calculs ab initio	97
IV. 4. 1. 2. Propriétés diélectriques	98
IV. 4. 1. 3. Propriétés vibrationnelles	101
IV. 4. 1. 3. 1. Fréquences de vibration et les courbes de dispersion	102

IV. 4. 2. Propriétés dynamiques de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$	110
IV. 4. 2. 1. Propriétés diélectriques de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$	110
IV. 4. 2. 2. Propriétés vibrationnelles de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$	111
CONCLUSION	114
REFERENCES	116

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

Les semiconducteurs III-V à base de phosphore font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches ces dernières années, que ce soit à des fins technologiques, pour leurs éventuelles applications dans les domaines de l'optoélectronique (les lasers, les lecteurs DVD, les télécommandes, les téléphones portables et autres dispositifs) et des télécommunications notamment, ou bien sur un plan purement fondamental.

Parmi ces semiconducteurs, le phosphure d'aluminium, de gallium, d'indium et de bore, qui acquièrent une importance particulière aussi bien que ses alliages (Le phosphure de gallium et d'aluminium (GaAlP) comme exemple).

Le phosphure d'aluminium (AlP) constitue une source d'hydrogène phosphoré, il est utilisé dans la fabrication des semi-conducteurs et dans la signalisation maritime. Il est également employé dans l'industrie agroalimentaire et comme rendenticide (un produit ayant la propriété de tuer des rats, des insectes, etc.). Il est hydrolysant (il réagit avec l'eau), c'est pourquoi il doit être maintenu au sec, car mélangé à l'eau ou à un acide, il donne un hydroxyde et de phosphine PH_3 , un gaz très dangereux, toxique et inflammable.

Le phosphure de gallium (GaP) et d'indium (InP) sont employés comme des plates formes pour une variété de composants de communications à fibre et compris les lasers, les diodes électroluminescentes (LED), les amplificateurs à semi-conducteurs, les modulateurs et des détecteurs photoélectriques optiques.

Le phosphure de bore (BP) est intéressant pour la fabrication des cellules photovoltaïques et les dispositifs microélectroniques qui fonctionnent dans des conditions difficiles telles que les températures élevées et les environnements agressifs.

Le phosphure de gallium et d'aluminium (GaAlP) est utilisé pour la fabrication des diodes électroluminescente (LED) émettant une lumière verte et autres applications spécifiques.

Or, la fabrication de ces composés n'est pas facile. Cependant la bonne connaissance des propriétés des ces matériaux est cruciale, d'une part pour le contrôle de la fabrication des dispositifs électroniques et d'autre part pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes.

De nos jours, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines de la physique, grâce à leur succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux,

Les avancées technologiques dans le domaine de la micro-informatique ont permis aux calculs de structures électroniques, dits *ab initio*, de connaître un grand essor ces dernières années.

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

Différentes approximations sont mises en œuvre en DFT dans son application numérique. Parmi elles, la méthode des pseudopotentiels couplés avec la méthode des ondes planes, qui est caractérisée par sa grande précision et la fiabilité de ses algorithmes.

L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence par simulation numérique les propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semi-conducteurs III-V à base de phosphore (AlP, GaP, InP, BP et $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$). Nous espérons que ce travail aide à une meilleure compréhension de ces propriétés physiques de ces semi-conducteurs III-P.

Nos calculs ont été exécutés à l'université de La Laguna (Tenerife, Espagne) sur des machines équipées de différents quadri-processeur (AMD Dual Core Opteron 2.2 GHz, AMD Dual Core Opteron 2.4 GHz et AMD Dual Core 2.8 GHz, Intel Quad Core Q6600 2.6 GHz) pouvant fonctionner en parallèle.

Le manuscrit est organisé comme suit.

Dans le premier chapitre, nous présenterons le cadre théorique dans lequel sera effectué ce travail. Il s'agit de mettre en évidence les principes qui sous-tendent un calcul *ab initio*, fondé sur la DFT, ainsi que d'introduire les méthodes de résolution qui ont été proposées, en particulier les équations de Kohn et Sham et les approximations utilisées pour traiter la partie d'échange et corrélation. La théorie perturbative de la densité fonctionnelle (DFPT) pour l'étude des propriétés dynamiques sera rappelée.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthode de pseudopotentiels couplés avec les ondes planes.

Dans le troisième chapitre, nous rappelons la méthode de calcul des propriétés élastiques des matériaux.

Au quatrième chapitre, nous présentons les résultats de nos calculs des différentes propriétés pour les composés binaires (AlP, GaP, InP et BP), ainsi que l'alliage ternaire $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$.

Enfin, notre travail sera achevé par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Théorie de la Densité Fonctionnelle

I. 1. Les calculs ab initio en physique du solide :

Les simulations numériques ont acquis une place de choix en physique et notamment en science de matériaux. Elles peuvent seconder ou même se substituer aux expériences. Deux types d'approches principales sont utilisées pour les simulations numériques : L'approche semi-empirique et les calculs ab initio ou du premier principe. Les deux approches ont pour but de modéliser les interactions inter-atomiques. L'approche semi-empirique est basée sur des paramètres ajustables et de ce fait n'est pas transférable d'un système à un autre. L'autre approche consiste à décrire un système donné à partir de la description quantique des lois d'interactions entre les noyaux atomiques (les ions) et les électrons [1]. Cette approche quantique est qualifiée du premier principe car elle ne requiert pas a priori la connaissance expérimentale du système considéré et est donc transférable à n'importe quel système. La force des calculs ab initio est de pouvoir étudier des matériaux placés dans des conditions de pression et de température difficilement accessible à l'expérience. D'autre part, la combinaison des calculs ab initio et des expériences ouvre des nouvelles perspectives en constituant une nouvelle voie de recherche. Ainsi les calculs peuvent aider à l'interprétation des données dont la qualité est altérée par les conditions expérimentales ou lorsque les techniques sont limitées à cause de l'environnement en conditions extrêmes.

La montée en puissance des ressources informatiques a permis de franchir un nouveau cap dans les simulations ab initio : la prédiction de nouveaux matériaux qui n'ont encore jamais été observés dans la nature et l'étude de leurs propriétés physiques.

Les calculs ab initio utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique, décrites dans la partie suivante. Ces formalismes reposent en effet, sur un certain nombre d'approximations qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas. Au cours de ce premier chapitre, nous présentons tous d'abord des généralités quant au traitement quantique d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques: l'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et la théorie de la densité fonctionnelle d'autre part.

L'objectif commun à toute technique ab initio est de résoudre l'Hamiltonien du système.

I. 2. L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [2]:

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

avec \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, E est l'énergie totale du système et Ψ est sa fonction d'onde, qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots)$.

$r_i, i = 1, \dots, N_e$ représentent les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électron et $R_i, i = 1, \dots, N_\alpha$ sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système.

Sous l'apparente simplicité de sa formulation se cache en fait plusieurs problèmes insolubles qui ont entraîné des approximations et des méthodes de résolutions originales. Nous détaillons certaines d'entre elles au cours des paragraphes suivants, en particulier celles que nous avons employées, à savoir la théorie de la densité fonctionnelle.

I. 3. Expression de l'Hamiltonien :

Pour un système donné, l'Hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{I.2})$$

avec \hat{T} et \hat{V} les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Pour un système constitué d'électrons et noyaux, on a:

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N \quad (\text{I.3})$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{I.4})$$

où:

$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right)$ est l'énergie cinétique totale des électrons et m_e la masse de l'électron.

$\hat{T}_N = \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \hat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \left(\frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right)$ est l'énergie cinétique totale des noyaux et M_α la masse du noyau.

$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux, Z_α et Z_β

sont les charges des noyaux α et β , respectivement.

$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}$ est l'énergie potentiel de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

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

$$\left(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{I.5})$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans cette équation (I.5). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques.

Mais, une solution exacte de cette équation est impossible car il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_\alpha)$ corps en interaction (on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes). Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

I. 4. Approximation de Born-Openheimer :

L'approximation de Born-Openheimer [3] est la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [4,5]. Cette approximation revient à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Elle est justifiée par la masse relativement élevée du noyau par rapport à celle de l'électron (masse du proton environ 2000 fois grande que celle de l'électron).

Dans le cadre de cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ moyen des noyaux supposés fixes.

On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_N(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.6})$$

où \vec{R} et \vec{r} désignent respectivement les coordonnées $(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \dots, \vec{R}_{N_\alpha})$ des noyaux et $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$ ceux des électrons. La fonction électronique $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ dépend explicitement des coordonnées \vec{r} et paramétriquement des coordonnées \vec{R} . L'équation de Schrödinger s'écrit alors:

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne})(\Psi_N \Psi_e) = E(\Psi_N \Psi_e) \quad (\text{I.7})$$

On suppose $\hat{T}_N(\Psi_N \Psi_e) = \Psi_e \hat{T}_N \Psi_N$.

L'approximation de Born-Oppenheimer (dite adiabatique) est valable lorsque la fonction d'onde électronique Ψ_e s'adapte instantanément aux changements de positions des noyaux. On a alors:

$$\hat{H}(\Psi_N \Psi_e) = \Psi_e (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) \Psi_N + \Psi_N (\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}) \Psi_e = E \Psi_N \Psi_e \quad (\text{I.8})$$

Cette approximation est résolue en deux étapes. Tout d'abord, on résout l'équation électronique en supposant les noyaux fixes:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}) \Psi_e = E_e(\vec{R}_\alpha) \Psi_e \quad (\text{I.9})$$

où E_e représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Puis, on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons:

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) \Psi_N = (E - E_e(\vec{R}_\alpha)) \Psi_N \quad (\text{I.10})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les transitions électroniques du mouvement des noyaux sont négligées. Il reste donc à résoudre l'Hamiltonien électronique dans l'équation (I.9), où les (\vec{R}_α) sont des paramètres fixés pendant les calculs. C'est encore un problème à (N_e) électrons insoluble directement par résolution de l'équation de Schrödinger dès qu'on dépasse un certain nombre d'électrons. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires.

I. 5. Approximation de Hartree :

La résolution de l'équation (I.9) 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 Ψ_e comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{I.11})$$

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

L'équation (I.9) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.12})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où $V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux, et

$$V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \text{ est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne}$$

avec les autres électrons.

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

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.13})$$

où la somme est faite sur les N_e états mono-électroniques occupés.

Le fait d'écrire une relation telle que (I.12) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui incorrect.

I. 6. Approximation Hartree-Fock :

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant dit déterminant de Slater.

$$\Psi_e(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \dots & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \dots & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.14})$$

$\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est le facteur de normalisation et $\vec{\sigma}$ représente le spin.

$\Psi_i(\vec{r}_i \vec{\sigma}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

La fonction Ψ_e donnée par l'équation (I.14) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.15})$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le 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.15)). Chaque électron a alors tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (I.12) et celle déterminée à partir de (I.15) 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 dû aux autres électrons. Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (I.15) est l'énergie de corrélation. Un traitement de Slater [6] permet de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme suivante:

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I.16})$$

où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge.

Dans ces calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. La méthode de Slater soulève deux points essentiels : la simplicité de ce potentiel par rapport à l'approximation de Hartree-Fock et il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

L'approximation de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse 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 introduits par la méthode de Hartree-Fock-Slater. Ils seront repris dans la théorie de la densité

fonctionnelle (Density Functional Theory (DFT)), numériquement moins coûteuse que nous exposerons ci-dessous.

I. 7. Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT) :

Dans toutes les méthodes ab initio décrivant un système à N_e électrons, on recherche une approximation de la fonction d'onde exacte qui contient toutes les informations accessibles du système. Toutefois ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire (CPU), notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands. Par conséquent, il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses même en risque de perdre une partie de l'information. La théorie de la densité fonctionnelle a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(\vec{r})$ comme une variable de base.

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas [5] et Fermi [7]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant 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 des dissociations. Un peu plus tard, Slater [6] 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 [9] 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 utilisées et leurs propriétés. Enfin, nous évoquerons succinctement les succès et les limites de la DFT.

I. 7. 1. Principe de la théorie :

I. 7. 1. 1. La densité électronique :

Lors des précédents paragraphes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [1], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Les électrons doivent

donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace.

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\tau = N_e \end{cases} \quad (\text{I.17})$$

$\rho(\vec{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par \vec{r} . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X). Finalement on peut remarquer que $\rho(\vec{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux postulats.

I. 7. 1. 2. Théorème de Hohenberg-Kohn :

Les deux postulats de Hohenberg et Kohn offrent un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principal.

I. 7. 1. 2. 1. Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn :

Le premier postulat de théorème de Hohenberg et Kohn [9] consiste à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamentale du système d'électrons, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.), est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Puisque $\rho(\vec{r})$ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques

de système. Ainsi pour un système défini par un nombre d'électron N_e , des positions \vec{R}_α et des charges nucléaires Z_α , par ajout de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, nous pouvons construire l'Hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde Ψ_{fond} et à l'énergie fondamentale propre de ce système :

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow \{N_e, R_\alpha, Z_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \text{ et autre propriétés.}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$, $E = E[\rho]$, que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui sont dépendantes du système (N_e, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) dr \\ E[\rho(\vec{r})] &= T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{N-e}[\rho(\vec{r})] \\ F_{HK}[\rho(\vec{r})] &= T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (I.18)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique $T_e[\rho]$ et l'énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$ due à l'interaction entre électrons. L'expression explicite de ces deux fonctionnelles n'est pas connue. Par contre, nous pouvons extraire V_{ee} de la partie classique, l'énergie de Hartree $V_{ee}^{cla} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr'$.

I. 7. 1. 2. 2. Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn :

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûres qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répond à cette question à travers un second postulat [9] que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(\vec{r}) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(\vec{r}) dr = N_e$ et associée à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{fond}]$.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\Psi]$ [4, 10].

À partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad (I.19)$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental (le minimum de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ correspond à la densité $\rho_0(\vec{r})$ à l'équilibre). Ce deuxième postulat assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental.

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'électrons interagissant. En effet, il remplace la traditionnelle description basée sur des fonctions d'ondes (lesquelles dépendent de $3N_e$ variables, N_e le nombre total d'électrons) 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. 7. 1. 3. Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham (KS) ont envisagé le problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion du système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système d'électrons en interaction.

En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N_e électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N_e électrons (Ψ) à N_e fonctions d'ondes à un électron (φ_i) ;
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de $|\varphi_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par \vec{r} ;
- L'énergie cinétique (T_e) et l'énergie potentielle (V_{ee}) des N_e électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique. L'énergie cinétique classique (T_e^{ind}) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique (V_{ee}^{cla}) n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste des énergies cinétiques et potentielles non classiques a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [12-16]. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{xc} = (T_e - T_e^{ind}) + (V_{ee} - V_{ee}^{cla}) = T_e^{dép} + V_{ee}^{dép} \quad (I.20)$$

Ce terme d'échange-corrélation se trouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle (universelle veut dire ici que la fonctionnelle est indépendante de $V_{ext}(\vec{r})$ pour tous les systèmes) de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_e[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_e^{ind}[\rho]$ et $V_{ee}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c-à-d l'énergie d'échange et corrélation.

Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. À travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{xc} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur de petites contributions à l'énergie totale du système.

- L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel ($V_{ext}(\vec{r})$), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes (T_e^{ind}) avec un terme dépendant du potentiel effectif.

- Ce potentiel effectif (V_{eff}) contient le potentiel externe ($V_{ext}(\vec{r})$), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-corrélation défini comme suit :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.21)$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N_e électrons sans interaction implique la résolution de N_e équations de Schrödinger « mono-électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn–Sham :

- 1- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I.22)$$

- 2- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N_e équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les (φ_i) :

$$V_{eff}(\vec{r}) \rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (I.23)$$

- 3- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N_e fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\varphi_i(\vec{r}_i) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 \quad (I.24)$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière autocohérente.

La résolution de ces équations se fait de façon itérative : depuis une densité électronique de départ, on calcule $V_{eff}(\vec{r})$ avec l'équation (I.22) qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (I.23) pour φ_i , finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (I.24) qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{eff}(\vec{r})$, etc. L'opération est ainsi répétée jusqu'à l'obtention de la convergence.

La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation.

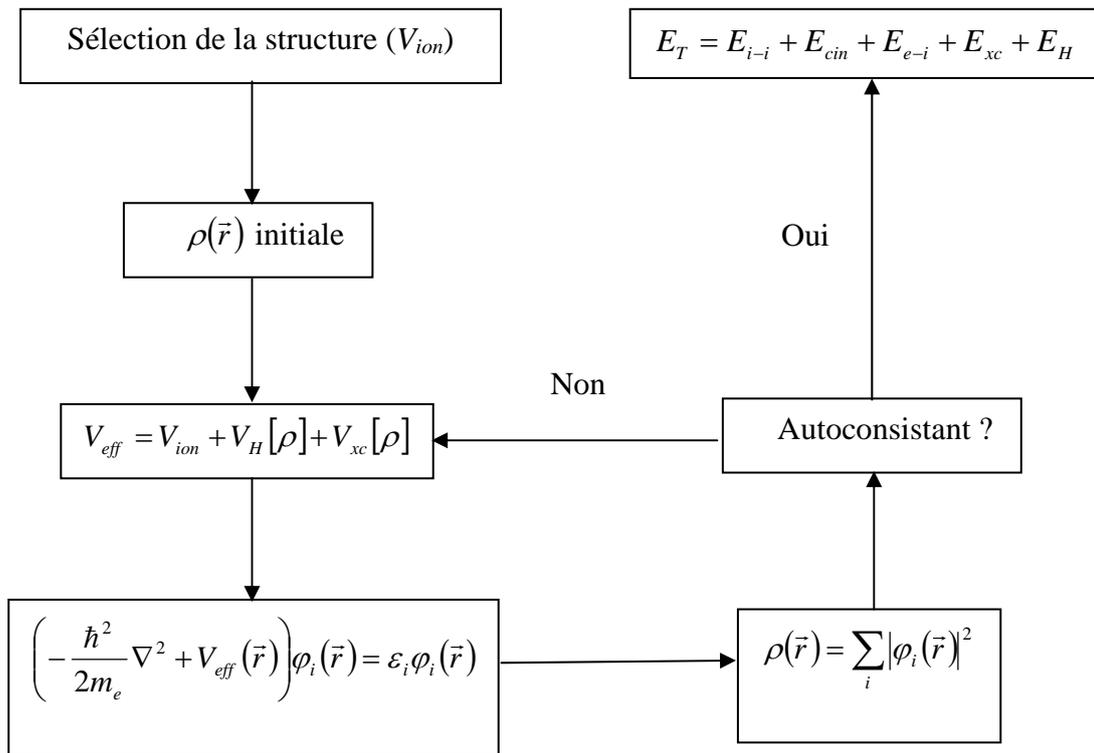


Figure I-1: Diagramme de l'algorithme de la théorie de la densité fonctionnelle.

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, cependant la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation du système réel $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue. Cependant, quelques approximations ont été proposées.

I. 7. 1. 4. Traitement de l'échange et de corrélation :

La théorie de la densité fonctionnelle appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham demeure exacte dans sa formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$. À ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

I. 7. 1. 4. 1. Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) :

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-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 $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ 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 [17], est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r \quad (I.25)$$

où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ 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 $\rho(\vec{r})$.

Trouver la fonction $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de cette fonctionnelle. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par Ceperley et Alder [18]. D'autres travaux tels de Perdew-Zunger [19] ou Ortiz-Ballone [20] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

L'approximation 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 et molécules se justifie par le succès de ces applications numériques.

I. 7. 1. 4. 2. Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) :

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendant du gradient de la densité électronique. La GGA [21] dénote plusieurs façons d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle introduit une fonction générale des termes locaux et des termes dépendant du gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r})))d^3r \quad (I.26)$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r}))$ comme les formes de Becke [22], de Perdew et Wang [23] et la plus populaire, de Perdew, Burke et Enzerhoft [24]. Au final, la fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tends généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

I. 7. 2. Succès et limites de la DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue des calculs post Hartree-Fock. De plus elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organo-métallique, etc.) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, etc.)

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Par ailleurs on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

I. 8. Théorie Perturbative de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) :

La DFPT est une méthode bien établie pour l'étude ab initio de la dynamique des réseaux des solides [25,26]. Elle donne accès à l'ensemble des propriétés vibrationnelles et diélectriques des solides.

Dans ce paragraphe, on se propose d'introduire les notions nécessaires au calcul des propriétés dynamiques d'un solide. A savoir, les deux hypothèses du calcul: les approximations adiabatique et harmonique. Ces deux dernières approximations, sont

formulées dans le cadre de la mécanique quantique pour les dynamiques atomique et électronique d'un système quelconque.

I. 8. 1. Approximation adiabatique :

Dans un solide, chacun des N noyaux atomiques, de masse M_I , a un déplacement $\vec{u}_I = \vec{R}_I - \vec{R}_I^0$ autour de sa position d'équilibre statique \vec{R}_I^0 . Le cortège des N_e électrons en mouvement, de masse m_e , forme les liaisons chimiques caractérisées par la densité électronique, $\rho(\vec{R}, \vec{r}_e)$, où \vec{R} et \vec{r}_e sont les coordonnées atomique et électronique du système.

L'approximation de Born Oppenheimer consiste à dissocier le mouvement quantique des noyaux de celui des électrons [3], ce qui nous permet d'écrire l'énergie du système comme une fonction de l'ensemble de toutes les coordonnées nucléaire $\vec{R} \equiv \{\vec{R}_I\}$. L'Hamiltonien décrivant les mouvements des noyaux s'écrit :

$$\hat{H}_N = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} + E(\vec{R}) \quad (I.27)$$

où \vec{R}_I est la coordonnée du l'i-ième noyau de masse M_I , et $E(\vec{R})$ est l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons se déplaçant dans le champ créé par les noyaux fixes en \vec{R}_I .

L'Hamiltonien de ce système d'électrons, qui dépend de manière paramétrique des positions ioniques, s'écrit :

$$\hat{H}(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,I} V_I(\vec{r}_i - \vec{R}_I) + E_N(\vec{R}) \quad (I.28)$$

où $E_N(\vec{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$ est l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux. $E(\vec{R})$

est la plus petite valeur propre de l'Hamiltonien $\hat{H}(\vec{R})$ et c'est aussi la valeur propre de l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien $\hat{H}(\vec{R})$. La résolution de cette équation peut se faire dans le cadre de la DFT qui reformule l'équation de Schrödinger en termes de densité électronique et d'un problème à un seul électron (équation de Kohn et Sham).

En résumé : la réponse des électrons au mouvement nucléaire est considérée comme adiabatique, c'est-à-dire la fonction d'onde dépend implicitement des positions nucléaires et est déformée progressivement lors de leurs variation.

Pour résoudre l'équation du mouvement des noyaux (I.27), il faudrait recourir à d'autres approximations qui permettent un traitement numérique plus beaucoup léger.

I. 8. 2. L'approximation harmonique :

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

$$E(\vec{R}) = E_0 + \sum_I \left. \frac{\partial E(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_I^0} \vec{u}_{I\alpha} + \sum_{I,J} \vec{u}_{I\alpha} \left. \frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{J\beta}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_I^0} \vec{u}_{J\beta} \quad (\text{I.29})$$

avec $\vec{u}_{I\alpha} = \vec{R}_I - \vec{R}_I^0$, est le vecteur de déplacement de l'atome I par rapport à sa position d'équilibre dans la direction α .

I. 8. 3. Dynamique des réseaux :

Depuis la fin des années soixante, avec les travaux de Cicco et Johnson [27], et ceux de Pick, Cohen et Martin [28], il est à noter que les constants de forces harmoniques des cristaux peuvent se déterminer par leur réponse électronique linéaire statique. De ce fait, l'approximation essentielle, qui permet de découpler les vibrations atomiques par les degrés électroniques de liberté dans le solide, est l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer [3]. Ainsi, en s'appuyant sur cette approximation, les distorsions du réseau dans un cristal, associées à un phonon, peuvent être vues comme une perturbation statique agissant sur les électrons.

Le calcul de la géométrie d'équilibre et des propriétés vibrationnelles d'un système s'obtient à partir de la première et la seconde dérivée de l'énergie de l'état fondamental du système $E(\vec{R})$. Pour réaliser cette tâche, nous appliquerons le théorème de Hellmann-Feynman [29,30] qui consiste à dire que la force généralisée associé à une perturbation λ (paramètre externe) est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \int \rho_\lambda(\vec{r}) \frac{\partial V_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda} d\vec{r} \quad (\text{I.30})$$

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

$$F_I = -\frac{\partial E(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha}} \quad (\text{I.31})$$

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

$$F_I = -\int dr \rho_R(\vec{r}) \frac{\partial V_R(\vec{r})}{\partial u_{I\alpha}} - \frac{\partial E_N(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha}} \quad (\text{I.32})$$

où $\rho_R(\vec{r})$ est la densité de charge électronique dans l'état fondamental correspondant à la configuration nucléaire R , $V_R(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction électron-noyau et $E_N(\vec{R})$ est l'énergie d'interaction électrostatique entre deux noyaux différents.

La géométrie d'équilibre du système s'obtient quand les forces agissant sur un noyau individuel deviennent nulles :

$$F_I = -\left. \frac{\partial E(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha}} \right|_{R_I=R_0} = 0 \quad (\text{I.33})$$

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

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{J\beta}} \quad (\text{I.34})$$

Dans développement de l'équation (I.29) à l'ordre deux, le mouvement atomique est un mouvement de $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants (sans interaction). Les équations de mouvement de ces oscillateurs sont alors :

$$M_I \ddot{u}_{I\alpha} = -\sum_{J\beta} C_{IJ}^{\alpha\beta} u_{J\beta} \quad (\text{I.35})$$

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

$$u_{\vec{R}} = \frac{1}{\sqrt{M_I}} u_{\vec{q}} e^{i(\vec{q}\cdot\vec{R}-\omega t)} \quad (\text{I.36})$$

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

$$\omega^2 M_I u_{I\alpha}(\vec{q}) = \sum_{J\beta} D_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{q}) u_{J\beta}(\vec{q}) \quad (\text{I.37})$$

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

$$D_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_{\vec{R}} C_{IJ}^{\alpha\beta}(\vec{R}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \quad (\text{I.38})$$

On réécrit l'équation (I.37) sous la forme suivante:

$$\omega^2 e_{I\alpha}(\vec{q}) = \sum_{J\beta} \frac{D_{IJ}^{\alpha\beta}}{\sqrt{M_I M_J}} e_{J\beta}(\vec{q}) \quad (\text{I.39})$$

La diagonalisation de l'équation (I.39) nous donne les fréquences de vibration des phonons $\omega_i(\vec{q})$ et leurs déplacements $e_{I\alpha}(\vec{q}, i)$, où $i = 1, \dots, 3N_e$ déterminent les branches des phonons.

Par conséquent, les calculs du « premier principe » pour des relations de dispersion de phonons nécessitent la résolution de cette équation, et cela est possible en différenciant les forces d' Hellmann- Feynman par rapport aux coordonnées nucléaires :

$$\frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{J\beta}} \equiv - \frac{\partial F_I}{\partial u_{J\beta}} = \int dr \frac{\partial \rho_R(\vec{r})}{\partial u_{J\beta}} \frac{\partial V_R(\vec{r})}{\partial u_{I\alpha}} + \int dr \rho_R(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_R(\vec{r})}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{J\beta}} + \frac{\partial^2 E_N(\vec{R})}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{J\beta}} \quad (\text{I.40})$$

Dans notre cas, $V_R(\vec{r})$ l'énergie potentiel électron-ion, est décrite par le potentiel effectif self-consistent , $V_{eff}(\vec{r})$. Cette expression nous permet à représenté la matrice dynamique, comme une fonctionnelle de la densité électronique de charge $\rho_R(\vec{r})$. Pour obtenir la matrice dynamique ou la matrice des constantes de forces interatomiques, il suffit de calculer $\rho_R(\vec{r})$ et sa réponse linéaire à une distorsion de la géométrie nucléaire $\frac{\partial \rho_R(\vec{r})}{\partial u_I}$.

Toute cette théorie est connu comme Théorie Perturbative de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) [31,32].

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

linéarisant les équations de Khon-Sham [33] :

$$\Delta \rho(\vec{r}) = 4 \sum_{n=1}^{N_e/2} \sum_{m \neq n} \Psi_n^*(\vec{r}) \Psi_m(\vec{r}) \frac{\langle \Psi_m | \Delta V_{eff} | \Psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (\text{I.41})$$

$$\Delta V_{eff}(\vec{r}) = \Delta V(\vec{r}) + \int dr' \frac{\Delta \rho(\vec{r}')}{|r - r'|} + \frac{\partial^2 E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho^2(\vec{r})} \quad (\text{I.42})$$

où N_e correspond au nombre total d'électrons, Ψ_m sont les orbitaux de Kohn-Sham de particule unique, et ε_m les valeurs propres du l'Hamiltonian de Kohn-Sham.

Il existe différentes méthodes qui permettent de calculer les propriétés vibrationnelles des solides en employant la DFPT. Le formalisme de perturbation utilisé est différent pour la méthode de l'orbital linéaire muffin tin (LMTO), la méthode des ondes planes linéaires augmentées (LAPW), et la combinaison pseudopotentiel plus ondes planes (PSP). C'est cette dernière que nous avons utilisée dans ce travail.

I. 8. 4. Les propriétés diélectriques :

Pour obtenir les propriétés vibrationnelles complètes d'un matériau, on a besoin également de connaître ses propriétés diélectriques, qui correspondent à l'effet d'un champ homogène appliqué au système. En effet, dans un matériau, lorsqu'un champ électrique (perturbation extérieure) est appliqué au système, il entraîne un déplacement de charges et la formation de dipôles. Ces dipôles induits correspondent au champ de polarisation \vec{P} , qui est aussi homogène. La polarisation induite entraîne à son tour l'apparition d'un champ induit dans le matériau, qui s'oppose au champ appliqué.

Si \vec{E}_0 est le champ appliqué, le champ écranté par le champ induit s'écrira :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - 4\pi\vec{P} \quad (\text{I.43})$$

Le champ \vec{E} est le champ effectivement ressenti par les électrons.

La polarisation peut s'exprimer en fonction des déplacements atomiques induits ainsi que du champ écranté :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_I e Z_I^B \vec{u}_I + \frac{\varepsilon^\infty - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (\text{I.44})$$

Où Z_I^B est appelée la charge effective de Born, ε^∞ est la constante diélectrique macroscopique et V volume de la maille du cristal.

Concrètement, $e Z_I^B \vec{u}_I$ est le dipôle induit si on déplace, sans champ appliqué au système, l'atome I de sa position d'équilibre du vecteur déplacement \vec{u}_I .

Et $\frac{\varepsilon^\infty - 1}{4\pi} \vec{E}$ est le dipôle induit par le champ \vec{E} à positions atomiques fixées.

Dans le cadre de la DFPT et à partir de la polarisation macroscopique du système [34], on peut calculer les deux quantités $Z_{\alpha\beta}^B$ et $\varepsilon_{\alpha\beta}^\infty$:

$$Z_{\alpha\beta}^B = \frac{V}{e} \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_I^\alpha (q=0)} \Big|_{E=0} \quad (\text{I.45})$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^\infty = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta} \Big|_{u_i(q=0)=0} \quad (\text{I.46})$$

$\delta_{\alpha\beta}$ est le symbole de Kronecker telle que $\alpha = x, y, z$.

Ces deux quantités sont scalaires et isotropes dans les systèmes qui ont une symétrie cubique (ex : la structure zinc blende) $Z_{\alpha\beta}^B$ et $\varepsilon_{\alpha\beta}^\infty$ ont une forme diagonale et possèdent seulement une composante indépendante, $Z^B = Z_{xx}^B = Z_{yy}^B = Z_{zz}^B$ et $\varepsilon^\infty = \varepsilon_{xx}^\infty = \varepsilon_{yy}^\infty = \varepsilon_{zz}^\infty$.

Dans le cadre d'autre symétrie non cubique (ex : la structure wurtzite), ces deux quantités se composent en deux composantes indépendantes, une correspondante à la direction parallèle à l'axe C ($Z_{zz}^B = Z_{//}^B$ et $\varepsilon_{//}^\infty = \varepsilon_{zz}(\infty)$) et l'autre à le plan perpendiculaire à cet axe ($Z_{xx}^B = Z_{yy}^B = Z_{\perp}^B$ et $\varepsilon_{\perp}^\infty = \varepsilon_{xx}(\infty) = \varepsilon_{yy}(\infty)$).

CHAPITRE II
La méthode de Pseudopotentiels
et Ondes Planes

II. 1. Les pseudopotentiels :

À 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 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.

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 pseudopotentiels qui est basée sur le fait que les propriétés physiques sont déterminées par leurs électrons de valence.

II. 1. 1. Qu'est-ce qu'un pseudopotentiel?

On cherche à étudier le système {noyau + électrons} et donc à calculer :

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

où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel coulombienne créé par les noyaux nus et Ω est le volume de la cellule.

On peut faire la distinction entre deux types des électrons : les électrons de cœur (ceux des couches les plus proches du noyau, et sont peu affectés 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 aux liaisons chimiques. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre 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 pseudopotentiel effectif. Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {(noyau nu + électrons de cœur) + 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'ondes atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c . Ces fonctions propres, appelées pseudofonctions d'ondes, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'ondes réelles.

Ce pseudopotentiel possède deux choses important : 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 pseudopotentiel est considéré comme doux. La transférabilité du pseudopotentiel est sa 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 thermodynamique différents).

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

- Les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [35].
- Les pseudopotentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [36].
- Les pseudopotentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [37,38].
- Les pseudopotentiels projetés PAW, acronyme de l'anglais « Projector augmented-wave » [39], qui ne conservent pas la norme.

Nous avons choisi d'utiliser les pseudopotentiels à norme conservée pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique.

II. 1. 2. Les pseudopotentiels à norme conservée :

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 :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.2})$$

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 où n'intervient que la partie radiale de la fonction d'onde $R_{n,l}$.

La famille des pseudopotentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes :

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

$$\mathcal{E}_{n,l}^{AE} = \mathcal{E}_{n,l}^{PS} \quad (\text{II.3})$$

- 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:

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{PS}(r) \quad (\text{II.4})$$

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

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{II.5})$$

De cette condition découle le fait que les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes réelles et pseudo et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie s'accordent pour $r > r_c$. La figure (II-1) illustre le tracé d'une pseudofonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte [40].

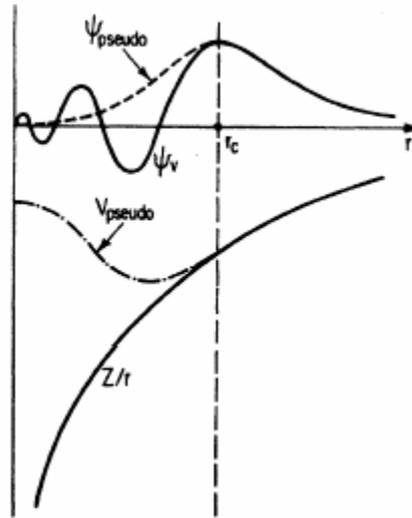


Figure II-1 : Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudofonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.

Une fois la pseudofonction d'onde obtenue, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence $V_{scr,l}^{PS}$ se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{scr,l}^{PS} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_l^{PS}(r)} [rR_l^{PS}(r)] \quad (\text{II.6})$$

On rappelle que le pseudopotentiel est sans singularité sauf à l'origine, ce qui permet d'inverser l'équation de Schrödinger radiale. On obtient alors le pseudopotentiel ionique en enlevant au pseudopotentiel écranté l'écrantage des électrons de valence. Cela est fait en soustrayant le potentiel de Hartree $V_H^{PS}(\vec{r})$ et d'échange – corrélation $V_{xc}^{PS}(\vec{r})$ calculés à partir des pseudofonctions d'onde. On obtient un pseudopotentiel ionique :

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V_{scr,l}^{PS}(\vec{r}) - V_H^{PS}(\vec{r}) - V_{xc}^{PS}(\vec{r}) \quad (\text{II.7})$$

Chaque composante de moment angulaire de la fonction d'onde verra un potentiel différent dans la région de cœur. On écrit généralement le pseudopotentiel ionique sous forme d'une partie locale (dépendant de r seulement) et en une autre partie non-locale qui prend en compte la dépendance en l . On écrit la forme semi-locale du pseudopotentiel comme suit :

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) + \sum_l V_{nonlocal,l}(\vec{r}) \hat{P}_l \quad (\text{II.8})$$

Où $V_{ion,local}^{PS}(\vec{r})$ est le pseudopotentiel local, $V_{nonlocal,l}^{PS}(\vec{r}) = V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) - V_{ion,local}^{PS}(\vec{r})$ est le pseudopotentiel non local pour la composante de moment angulaire l , et \hat{P}_l est la projection de la 2^{ième} composante de l ($\hat{P}_l = |Y_{l,m}\rangle\langle Y_{l,m}|$).

Ce pseudopotentiel ionique est le pseudopotentiel qui doit remplacer $V_{ext}(\vec{r})$ dans les équations de Kohn et Sham.

Il existe différentes formes paramétrées des pseudopotentiels à norme conservées. Nous avons utilisé les pseudopotentiels de Troullier-Martins [41].

II. 1. 2. 1. Les pseudopotentiels de Troullier et Martins :

Troullier et Martins ont proposé une paramétrisation pour des pseudopotentiels à normes conservées. Tout d'abord, ils prolongent la pseudofonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme r^l pour les petits r et ne possède pas de nœuds :

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & \text{si } r \geq r_c \\ r^l \exp(p(r)) & \text{si } r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

où $p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}$.

Les coefficients c_n du polynôme $p(r)$ sont déterminés à partir des conditions suivantes :

- Conservation de la norme à l'intérieur du rayon de coupure :

$$2c_0 - \ln \int_0^{r_c} r^{2l+1} \exp[2p(r) - 2c_0] dr = \ln \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{II.10})$$

- La continuité de la pseudofonction d'onde et de ses quatre premières dérivées à r_c :

$$p(r_c) = \ln \left[\frac{p(r_c)}{l+1} \right] \quad (\text{II.11})$$

$$p'(r_c) = \frac{p'(r_c)}{p(r_c)} - \frac{l(l+1)}{r_c} \quad (\text{II.12})$$

$$p''(r_c) = 2V_{AE}''(r_c) - 2\varepsilon_1 - \frac{2(l+1)}{r_c} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \quad (\text{II.13})$$

$$p'''(r_c) = 2V_{AE}'(r_c) + \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (\text{II.14})$$

$$p^4(r_c) = 2V_{AE}''(r_c) - \frac{4(l+1)}{r_c^3} p'(r_c) + \frac{4(l+1)}{r_c^2} p''(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c^2} p'''(r_c) - 2[p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (\text{II.15})$$

- La courbure nulle du pseudopotentiel écranté à l'origine $V_{scr,l}''(0) = 0$, qui se transforme à la condition $c_2^2 + c_4(2l+5) = 0$ pour obtenir un pseudopotentiel bien lisse. où $p(r) = rR_l^{AE}(r)$ et $V_{AE}(r)$ est le potentiel écranté « tous électrons ». Les dérivées sont par rapport à r .

II. 1. 3. Les pseudopotentiels de Hartwigzen Geodecker Hutter :

Hartwigzen Geodecker Hutter ont introduit des petites modifications sur la forme analytique du pseudopotentiel de Bachelet-Hamman-schluter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schluter [42] est aussi utilisée dans leur construction [38]

La partie locale du pseudopotentiel est donnée par :

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[c_1 + c_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + c_4\left(\frac{r}{r_{cl}}\right)^6 \right] \quad (\text{II.16})$$

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

La contribution non locale au pseudopotentiel est donné par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{i,j}^l p_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (\text{II.17})$$

où $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques, l est le moment angulaire et les projecteurs $p_i^l(r)$ sont de la forme Gaussiens:

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} \exp\left(\frac{-r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l + \frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (\text{II.18})$$

Γ représente la fonction gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. Une caractéristique spéciale de leur pseudopotentiel est qu'ils « fitent » leurs

paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudofonctions qui sont elles même construites à partir de ces derniers.

II. 1. 4. Procédure de génération d'un pseudopotentiel atomique :

La méthode de génération d'un pseudopotentiel atomique est décrite sur la figure (II-2). À partir d'un élément choisi (numéro atomique, configuration électronique) et d'une forme donnée de la fonction d'échange et de corrélation, on effectue des calculs avec tous les électrons par une procédure self-consistante. On obtient alors les valeurs propres (de tous les électrons AE) de chaque orbitale atomique et on peut choisir celles que l'on va considérer comme des orbitales de valence. Pour une forme paramétrée du pseudopotentiel ionique (dans notre cas la forme de Troullier Martins) et on gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange-corrélation que dans le calcul AE, on ajuste les paramètres du pseudopotentiel (principalement les rayons de coupure). A ce niveau, on vérifie par rapport la précision que :

- les pseudofonctions d'ondes des états de valences sont bien égales aux fonctions d'onde AE des états de valence au-delà du rayon de coupure choisi.
- les pseudo valeurs propres sont égales aux valeurs propres AE des états de valence.

Ces deux conditions vérifiées, on obtient un pseudopotentiel pour l'élément choisi. Il ne reste plus qu'à choisir une partie locale et à le tester.

La méthode du pseudopotentiel a permis de simplifier le problème considérablement :

- Premièrement, en remplaçant l'atome par un pseudo-atome, le nombre d'orbitales qui doit être calculé est réduit.
- La taille de la base est réduite (la pseudofonction est plus simple que celle faisant intervenir tous les électrons).
- En plus, les effets relativistes qui sont importants pour les éléments lourds peuvent être inclus dans la construction du pseudopotentiel.

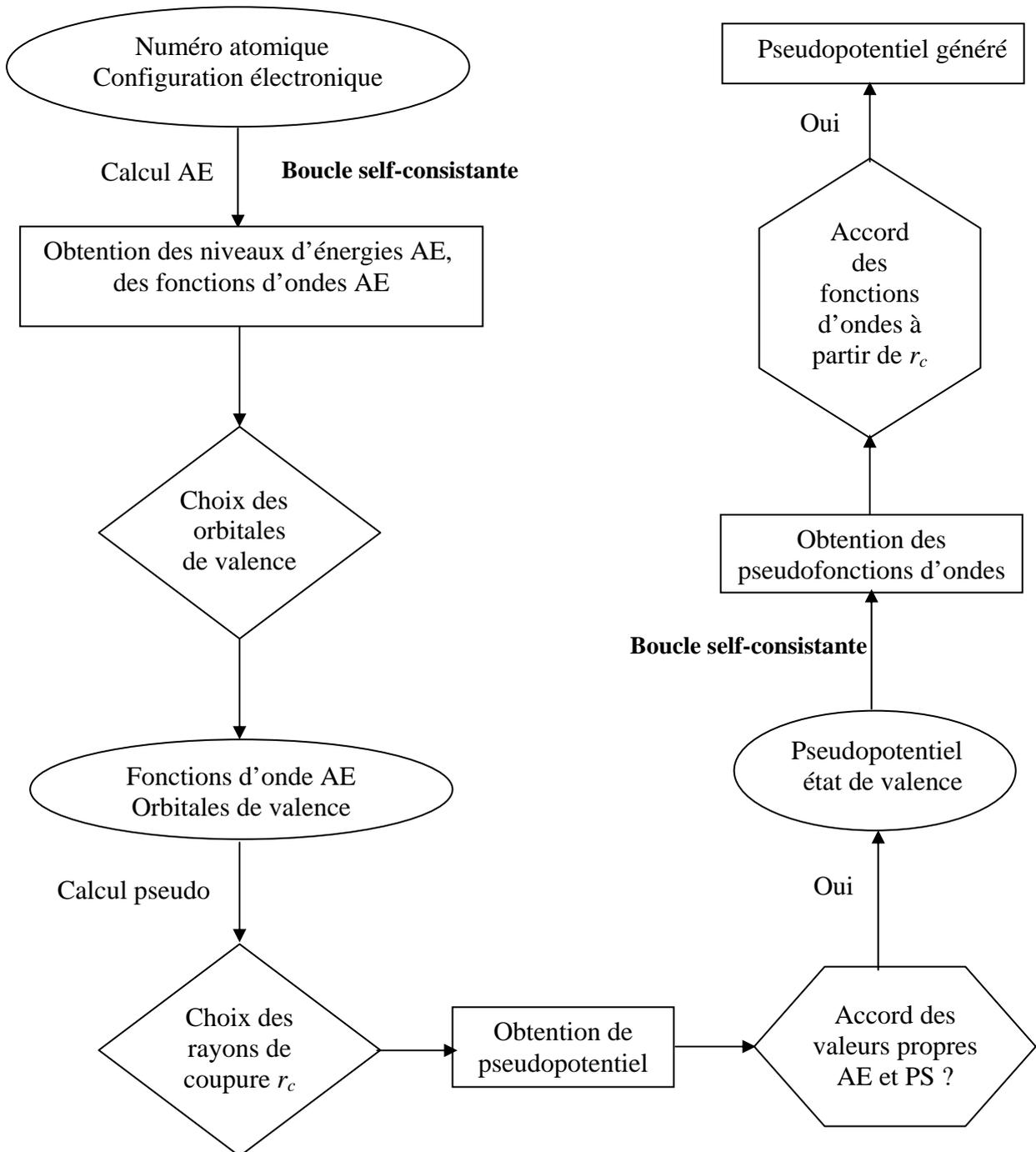


Figure II-2 : Méthode de génération d'un pseudopotentiel Troullier-Martins.

II. 2. Les ondes planes :

Dans les parties précédentes, nous avons introduit une description utilisable de façon pratique du système {noyau + électron}. Nous sommes arrivés aux équations de Kohn et Sham, du type Schrödinger à une particule et qui se résolvent de façon self-consistante :

$$H_{\text{eff}} \varphi_i(\vec{r}) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

où maintenant $V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{pseudo}}(\rho(\vec{r})) + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{\text{xc}}(\rho(\vec{r}))$.

Dans le cristal parfait, les équations de Kohn-Sham décrivent les électrons de valence dans le potentiel créé par le réseau périodique des pseudo noyaux et par tous les autres électrons. Il nous reste donc une tâche énorme : la représentation d'une infinité d'électrons se déplaçant dans le potentiel d'une infinité de noyaux. On doit alors réussir à calculer une fonction d'onde pour chacun de ces électrons, ce qui rend de nouveau le problème insoluble. Dans ce cas, il est nécessaire et indispensable de tirer profit de la périodicité du cristal pour simplifier le problème. Pour atteindre ce but, nous nous servirons de la symétrie du cristal.

II. 2. 1. Description du cristal :

Un cristal est défini par un motif cristallin et trois vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ qui définissent le réseau de Bravais du cristal. Le système étudié consistera en une collection d'ions et d'électrons contenues dans une cellule de forme parallélépipédique, dont les cotés sont les vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$. Le potentiel a la symétrie de translation du réseau c-à-d que :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.20})$$

où \vec{R} est un vecteur primitif du réseau : $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ et n_i sont des entiers.

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

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r} + \vec{R}) &= \rho(\vec{r}) \\ V_{\text{eff}}(\vec{r} + \vec{R}) &= V_{\text{eff}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

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

II. 2. 2. Théorème de Bloch :

Le théorème de Bloch [43] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'onde électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{R})$ et d'une fonction $f_i(\vec{r})$ de même périodicité que le cristal :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) f_i(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

où $f_i(\vec{r} + \vec{R}) = f_i(\vec{r})$ 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 :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \exp(i\vec{G}\cdot\vec{r}) \quad (\text{II.23})$$

D'où :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G})\cdot\vec{r}] \quad (\text{II.24})$$

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 φ_i et les valeurs propres correspondantes ε_i . Le vecteur \vec{k} est un vecteur de réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin (BZ), 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. Echantillonnage de la zone de Brillouin :

En théorie, l'équation (II.19) doit être résolue pour chaque vecteur d'onde \vec{k} de la zone de Brillouin et les valeurs propres obtenues seront indexées par i . La description du système se fera en termes de bande d'énergie $\varepsilon_i(\vec{k})$. A chaque état atomique correspond une bande d'énergie dans le solide, que l'on peut décrire par \vec{k} . D'un point de vue numérique, il n'est pas possible de résoudre les équations monoélectroniques en un nombre infini de points \vec{k} et les solutions doivent être intégrées sur un nombre fini de points \vec{k} dans la zone de Brillouin. Cet échantillonnage de la zone de Brillouin est une approximation raisonnable. Donc, les

bandes d'énergies calculées de manière self-consistante deviennent plus précise si l'équation (II.19) est échantillonnée par un grand nombre de points \vec{k} . Dans le cas d'un isolant ou d'un semiconducteur, on obtient de bonnes valeurs de l'énergie totale avec un petit nombre de points \vec{k} mais le cas d'un métal nécessite un grand nombre de points \vec{k} pour décrire avec précision la surface de Fermi. Il faudra donc trouver un compromis entre le temps de calcul et un nombre de points \vec{k} qui donne une bonne convergence de l'énergie totale ($< 10^{-3} meV$).

De nombreuses procédures d'élection existent pour l'échantillonnage des points \vec{k} . On citera en particulier celles de Chadi et Cohen [44], celles de Joannopoulos et Cohen [45], celles de Evarestov et Smirnov [46] ou celles de Monkhorst et Pack [47]. C'est cette dernière que nous avons utilisée dans ce travail.

II. 2. 3. 1. Méthode de Monkhorst et Pack :

L'un des échantillonnages les plus fréquemment utilisé est celui de Monkhorst et Pack (1976) qui définit un ensemble uniforme de points \vec{k} tel que :

$$\vec{k} = u_p \vec{b}_1 + u_r \vec{b}_2 + u_s \vec{b}_3 \quad (\text{II.25})$$

avec \vec{b}_1 , \vec{b}_2 et \vec{b}_3 les vecteurs de base du réseau réciproque, et u_p , u_r et u_s des nombres vérifiant la loi de construction :

$$u_r = \frac{2r - q_r - 1}{2q_r} \quad (\text{II.26})$$

où $r = 1, 2, 3, \dots, q_r$ et q_r est le nombre de points \vec{k} dans la direction \vec{r} .

La convergence de calcul en fonction de la densité de points \vec{k} utilisée doit toujours être vérifiée.

II. 2. 4. Développement sur une base d'ondes planes :

L'idée la plus naturelle pour représenter les fonctions d'ondes $\varphi_i(\vec{k}, \vec{r})$ dans l'équation (II.24) est un développement en ondes planes. Ces dernières présentent les avantages d'un formalisme simple et de former une base complète.

Avec une telle décomposition, les équations de Kohn et Sham peuvent être théoriquement résolues. En pratique deux considérations font obstacle à la représentation des fonctions d'ondes $\varphi_i(\vec{k}, \vec{r})$. D'une part, il existe une infinité de vecteurs \vec{G} , combinaisons linéaire des vecteurs du réseau réciproque, d'autre part, les vecteurs \vec{k} appartenant à la

première zone de Brillouin sont également en nombre infini. Dans la partie précédente (II. 2. 3) nous sommes arrivés à résoudre ce deuxième problème par l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

Pour résoudre le premier problème, on est amené à définir une énergie de coupure E_{cut} au-delà de laquelle les vecteurs \vec{G} ne seront pas pris en compte. Cette énergie E_{cut} permet de limiter le nombre d'ondes planes nécessaire au calcul. Cette condition est définie par l'équation suivante :

$$|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq \frac{2m_e}{\hbar^2} E_{cut} \quad (\text{II.27})$$

La valeur de cette énergie E_{cut} dépend du système étudié et en particulier du choix des pseudopotentiels pour la description de l'interaction cœur-valence.

Si E_{cut} est trop faible, le nombre d'ondes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'ondes et la densité de charge. Par contre le temps de calcul augmente fortement avec la valeur de E_{cut} . On doit donc déterminer une E_{cut} réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée.

Un développement des fonctions d'ondes sur une base d'ondes planes possède de nombreux avantages notamment les suivants :

- Il n'y a pas de problème de superposition de bases puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace.
- Elles permettent l'usage massif des transformées de Fourier rapides (FFT) (pour passer de l'espace direct à l'espace réciproque), ce qui leur confère une grande efficacité d'utilisation, puisque ce type d'opération est implémenté sur la plupart des machines avec un haut degré d'optimisation.
- La convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlée, tout simplement, en augmentant le nombre d'ondes planes.
- Le calcul des forces est grandement simplifié.
- Les éléments de matrice sont très simples à calculer.

Dans la plupart des cas, les bases d'ondes planes sont mieux adaptées pour calculer les propriétés physiques de la matière condensée. Ce sont donc elles que nous avons utilisées dans ce travail.

II. 2. 5. Résolution du problème par un calcul self-consistant :

L'équation de Kohn et Sham (II.19) pour $\varphi_i(\vec{r})$ est équivalente à une équation de Schrödinger à un électron, contenant un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ qui peut être déterminé de façon self-consistante. Pour cela, on choisit une densité de charge électronique de départ, à partir laquelle on calcule le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange – corrélation dans l'approximation choisie. Les matrices de l'Hamiltonien pour chaque point \vec{k} doivent être construites et diagonalisées pour obtenir les états propres de Kohn et Sham. Ces états propres vont générer une densité de charge différente de charge de départ. Un nouveau jeu de matrices de l'Hamiltonien doit être alors construit en utilisant les nouveaux potentiels électroniques. Les états propres de ces nouveaux Hamiltonien sont alors obtenus et ce processus peut continuer jusqu'à avoir atteint la convergence. La procédure de calcul de l'énergie totale est représentée sur la figure (II-3).

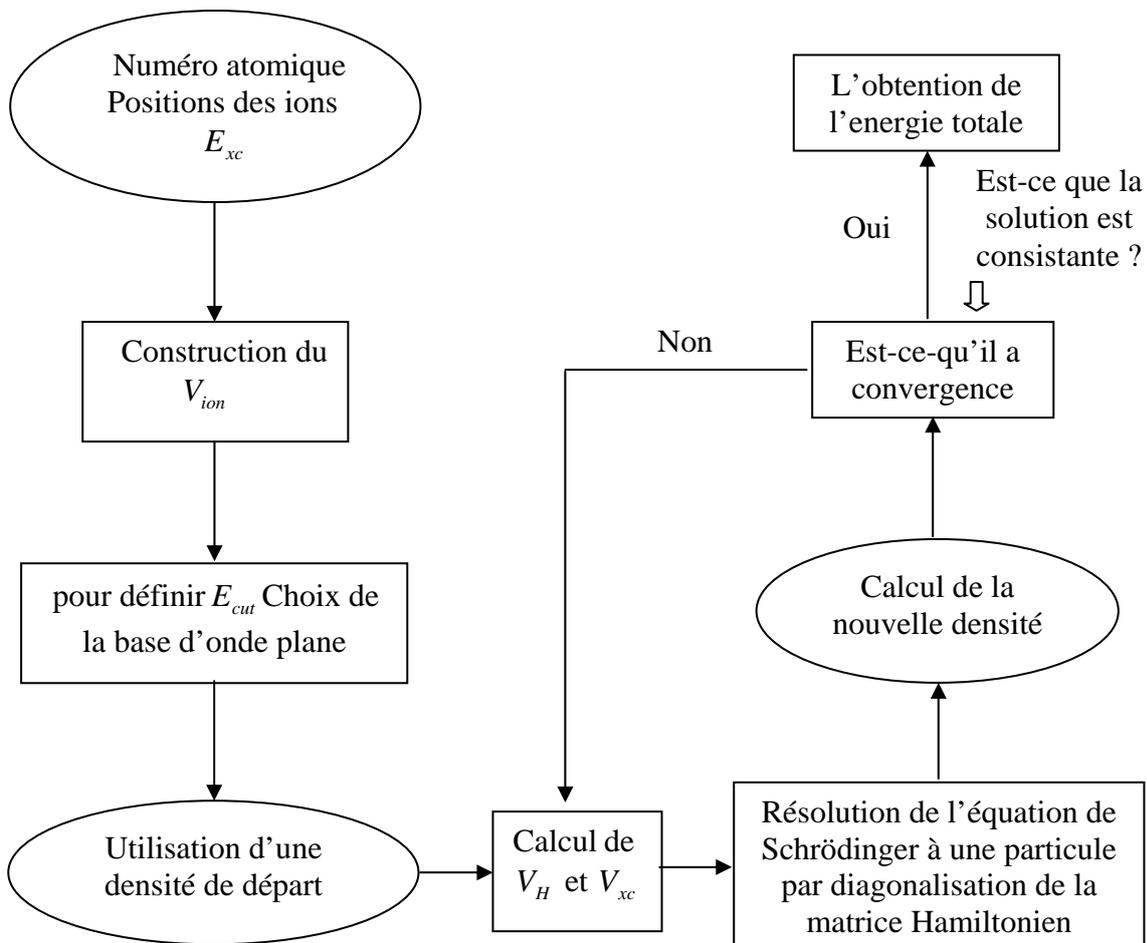


Figure II-3 : Procédure de calcul de l'énergie totale dans un solide par méthode de type pseudopotentiels – Ondes planes. La convergence est atteinte lorsque la densité en entrée ρ_{in} et la densité en sortie ρ_{out} sont égales $\rho_{in} = \rho_{out}$.

En pratique, en partant d'un potentiel de départ arbitraire $V_{in}^0(\vec{r})$, on résout la $n^{ième}$ itération de la façon suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{in}^n(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.28})$$

$$\rho^n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^n(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.29})$$

$$V_{out}^n(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho^n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\rho^n(\vec{r}')) \quad (\text{II.30})$$

À la sortie, on obtient $V_{out}^n(\vec{r})$. À partir du pseudopotentiel $V_{in}^n(\vec{r})$, on a créé un nouveau potentiel $V_{out}^n(\vec{r})$. On continuera à effectuer ces itérations jusqu'à atteindre la convergence $V_{in}^n(\vec{r}) = V_{out}^n(\vec{r}) = V_{scf}(\vec{r})$, où $V_{scf}(\vec{r})$ est le potentiel self-consistant.

II. 2. 6. Détermination des géométries d'équilibre :

Les équations de Kohn et Sham permettent de déterminer l'état fondamental électronique d'un système pour un ensemble de positions atomiques données. De là, il est possible de calculer les forces s'exerçant sur les atomes, de les déplacer, puis de recalculer l'état fondamental électronique pour les nouvelles positions. En continuant jusqu'à l'annulation des forces. On détermine aussi le minimum absolu de l'énergie totale du système, qui correspond à sa géométrie d'équilibre figure (II-4).

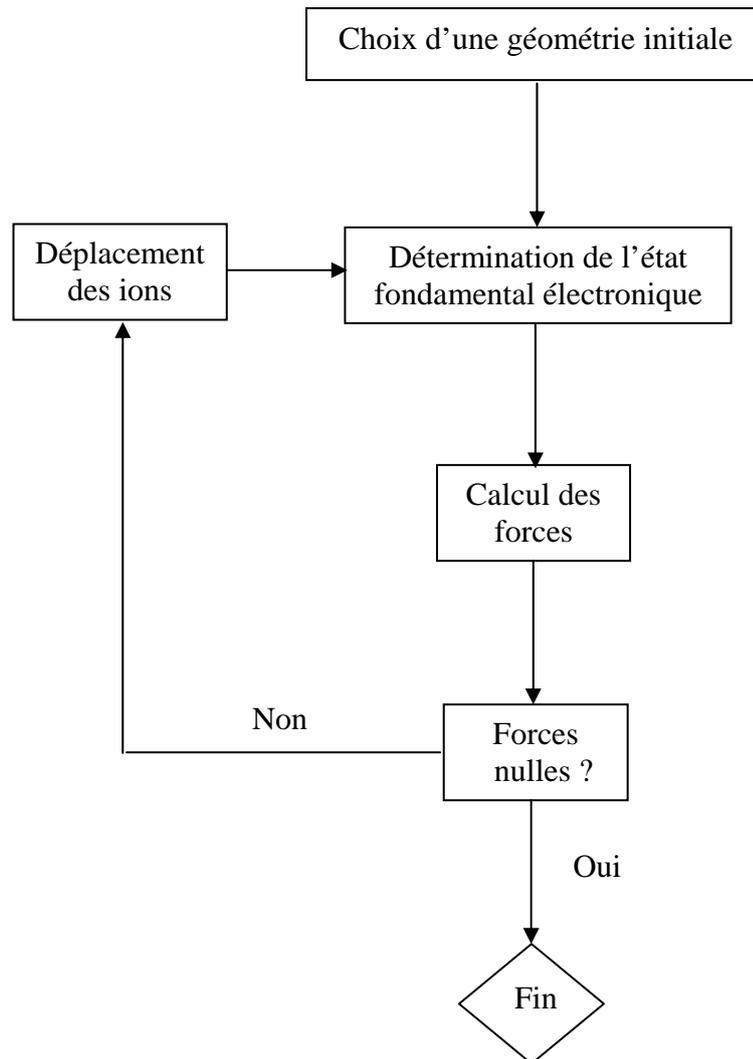


Figure II-4 : Schéma de principe de détermination de l'état fondamental géométrique d'un système.

CHAPITRE III

Propriétés élastiques

III. Calcul des propriétés élastiques :

La théorie de l'élasticité traite le comportement des matériaux qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées.

Dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique des paramètres du solide. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hook. Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques.

Les constants élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du solide face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques.

III. 1. Définitions :

III. 1. 1. Expression de l'énergie et des tenseurs des constantes élastiques :

On définit la déformation ε de la manière suivante :

Soient x_1, x_2, x_3 les coordonnées avant déformation le long d'axes quelconques et $X_1 = x_1 + u_1$, $X_2 = x_2 + u_2$ et $X_3 = x_3 + u_3$ les coordonnées après déformation, E l'énergie et v_0 le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. Alors le tenseur de déformation se définit par :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{III.1})$$

Si on effectue un développement quadratique de l'énergie par rapport aux variables ε_{ij} on obtient :

$$\frac{E}{v_0} = \frac{E_0}{v_0} + \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III.2})$$

Avec : $C_{ijkl} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0}$ est appelé le tenseur des constantes élastiques et

$$C_{ij} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} .$$

De plus le théorème de Schwartz permet d'écrire l'égalité des dérivées croisées :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}}$$

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (\text{III.3})$$

III. 1. 2. Tenseur des contraintes et équilibre mécanique :

Le tenseur de contraintes est défini par :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad (\text{III.4})$$

On se place près d'un point d'équilibre, c-à-d d'un minimum de l'énergie donc :

$$C_{ij} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} = 0 \quad (\text{III.5})$$

Alors :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III.6})$$

Le tenseur des constantes élastiques C_{ijkl} donne donc la relation linéaire entre la déformation et la contrainte (loi de Hook). On a alors la relation suivante pour la matrice décrivant le réseau de Bravais initial a et le réseau déformé a' (les matrices a et a' sont définies par les coordonnées des trois vecteurs du réseau de Bravais) :

$$a' = (I_d + \varepsilon)a \quad (\text{III.7})$$

où I_d est la matrice d'identité.

III. 1. 3. Notation de Voigt :

ε et σ étant des matrices symétriques, on peut réduire leur représentation à un vecteur de dimension six. Le changement de représentation s'applique aussi à la matrice des constantes élastiques. La première paire d'indices correspond à l'indice de σ et la deuxième

paire correspond à l'indice de ε : $C_{ijkl} \rightarrow C_{IJ}$ avec $ij \rightarrow I$ et $kl \rightarrow J$. Par exemple $C_{1312} \rightarrow C_{56}$ car $13 \rightarrow 5$ et $12 \rightarrow 6$.

Le tenseur C_{ij} (qui à l'équilibre est nul (III.5)) se contracte de la même manière que le tenseurs ε et σ .

On peut alors écrire sous forme matricielle :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{III.8})$$

On donne seulement le triangle supérieur, la relation (III.3) permettant de déduire le triangle inférieur.

En écriture matricielle condensée, on a :

$$\sigma = C\varepsilon \quad (\text{III.9})$$

$$\frac{E}{\nu_0} = \frac{E_0}{\nu_0} + \frac{\nu_0}{2} \sigma \cdot \varepsilon \quad (\text{III.10})$$

où ε et σ sont des vecteurs colonnes à 6 composantes et C est une matrice de dimension 6×6 .

L'avantage de cette notation introduite par Voigt est de faciliter l'écriture du tenseur C_{ijkl} d'ordre 4. Cependant pour ε , un facteur $1/2$ doit être introduit pour compenser les doubles comptages. En effet, pour σ l'équation matricielle en notation réduite (III.9) donne 6 termes dans la somme alors que dans l'équation (III.6) il y a $3 \times 3 = 9$ termes dans la somme. Les termes de part et d'autre de la diagonale sont comptés 2 fois dans (III.6) et une seule fois dans la notation réduite. Pour tenir compte de cette différence on définit la correspondance entre la matrice 3×3 et le vecteur de dimension 6 de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III.11})$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III.12})$$

III. 2. Constantes élastiques pour les cristaux :

III. 2. 1. Constantes élastiques pour un cristal à symétrie hexagonale :

III. 2. 1. 1. Tenseur des constantes élastiques :

Pour les cristaux de symétrie hexagonale, le tenseur des constantes se simplifie par symétrie. L'explication et le résultat de ces simplifications sont donnés dans la référence [48] et prennent la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{III.13})$$

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III.14})$$

Les conditions de stabilité mécanique sont obtenues en imposant que les valeurs de la matrice C soient positives :

$$\begin{cases} C_{44} \geq 0 \\ C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ (C_{11} + C_{33} + C_{12}) \pm \sqrt{(C_{11} + C_{33} + C_{12})^2 - 4((C_{11} - C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)} \geq 0 \end{cases} \quad (\text{III.15})$$

La dernière condition est équivalente à :

$$\begin{cases} (C_{11} + C_{33} + C_{12}) \geq 0 \\ (C_{11} - C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \geq 0 \end{cases} \quad (\text{III.16})$$

Produit et somme positifs.

III. 2. 1. 2. Déformation :

Pour calculer les constantes élastiques, on impose une déformation au cristal et on étudie sa réponse (contraintes et énergie). Plusieurs déformations différentes doivent être

appliquées pour calculer entièrement le tenseur des constantes élastiques. Nous présentons ici celles que nous avons choisies. Dans ce qui suit δ est un incrément infinitésimal.

1- Déformation par dilatation (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1(1+\delta) \\
 X_2 &= x_2(1+\delta) \\
 X_3 &= x_3(1+\delta) \\
 E &= 9B_v v_0 \frac{\delta^2}{2} \\
 B_v &= \frac{2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9}
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11} + C_{12} + C_{13})\delta \\ (C_{11} + C_{12} + C_{13})\delta \\ (2C_{13} + C_{33})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad (III.17)$$

2- Déformation par allongement suivant xy (isotrope dans le plan de base) (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1(1+\delta) \\
 X_2 &= x_2(1+\delta) \\
 X_3 &= x_3 \\
 E &= v_0(C_{11} + C_{12})\delta^2
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11} + C_{12})\delta \\ (C_{11} + C_{12})\delta \\ 2C_{13}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad (III.18)$$

3- Déformation par allongement suivant z (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1 \\
 X_2 &= x_2 \\
 X_3 &= x_3(1+\delta) \\
 E &= v_0 C_{33} \frac{\delta^2}{2}
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} C_{13}\delta \\ C_{13}\delta \\ C_{33}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad (III.19)$$

4- Déformation par allongement suivant x (le cristal devient monoclinique) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1(1+\delta) \\
 X_2 &= x_2 \\
 X_3 &= x_3 \\
 E &= v_0 C_{11} \frac{\delta^2}{2}
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} C_{11}\delta \\ C_{12}\delta \\ C_{13}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad (III.20)$$

5- Déformation par cisaillement (le cristal devient triclinique) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1 + \delta x_3 \\
 X_2 &= x_2 + \delta x_3 \\
 X_3 &= x_3 + \delta(x_1 + x_2) \\
 E &= 4\nu_0 C_{44} \delta^2
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\delta \\ 2\delta \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \text{(III.21)}$$

Ces différentes déformations vont nous permettre de calculer l'ensemble des composantes du tenseur des constantes élastiques.

III. 2. 2. Constantes élastiques pour un cristal à symétrie cubique :

III. 2. 2. 1. Tenseur des constantes élastiques :

Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie et prend la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}
 \quad
 \text{(III.22)}$$

Les conditions de stabilité :

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ (C_{11} + 2C_{12}) \geq 0 \\ C_{44} \geq 0 \end{cases}
 \quad
 \text{(III.23)}$$

III. 2. 2. 2. Déformation :

1- Déformation par dilatation (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1(1 + \delta) \\
 X_2 &= x_2(1 + \delta) \\
 X_3 &= x_3(1 + \delta) \\
 E &= 9B_v \nu_0 \frac{\delta^2}{2} \\
 B_v &= \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \text{(III.24)}$$

2- Déformation par allongement (le cristal devient quadratique) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1(1+\delta) \\
 X_2 &= x_2 \\
 X_3 &= x_3 \\
 E &= \nu_0 C_{11} \frac{\delta^2}{2}
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} C_{11}\delta \\ C_{12}\delta \\ C_{12}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \text{(III.25)}$$

3- Déformation par cisaillement (le cristal devient rhomboédrique) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1 + \delta(x_3 + x_2) \\
 X_2 &= x_2 + \delta(x_3 + x_1) \\
 X_3 &= x_3 + \delta(x_1 + x_2) \\
 E &= 6\nu_0 C_{44} \delta^2
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\delta \\ 2\delta \\ 2\delta \end{pmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \end{pmatrix}
 \quad
 \text{(III.26)}$$

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

Résultats et discussions

IV.1. Propriétés structurales :

Dans cette partie, nous présentons nos résultats concernant les propriétés structurales qui, constituent un pas important pour comprendre les propriétés des matériaux de point de vue microscopique.

IV. 1. 1. Propriétés structurales de composés binaires III-P et effet de la pression :

Les composés à base de phosphore AlP, GaP, InP et BP appartient à la famille des semiconducteurs III-V. Ce sont des composés intéressants pour leurs applications dans la réalisation des composants optoélectroniques.

Ces composés ont tous une structure de type zinc blende [49]. Leur réseau cristallin peut se décomposer en deux sous réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V (voir figure (IV-1)).

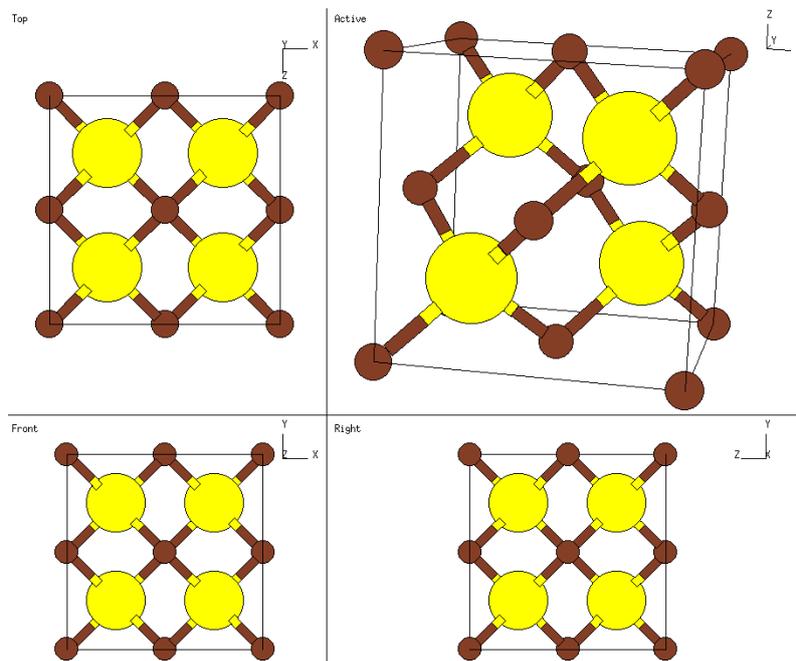


Figure IV-1 : Réseau cristallin dans la structure zinc blende et leur projections selon différents axes.

Ces deux réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube d'une quantité $\left(\frac{a_0}{4}, \frac{a_0}{4}, \frac{a_0}{4}\right)$, a_0 étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de

l'arête du cube élémentaire. Chaque atome se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce. La maille élémentaire, à partir de laquelle on peut reconstituer le cristal entier par un ensemble de translations, est formée par un atome de chaque type.

À partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées (énergie – vecteur d'onde) dans lequel on représente les variations des fréquences de vibrations du réseau cristallin ou l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde \vec{k} caractérisant la propagation de l'onde considérée de nature vibrationnelle ou électronique [50].

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure (IV-2) [51].

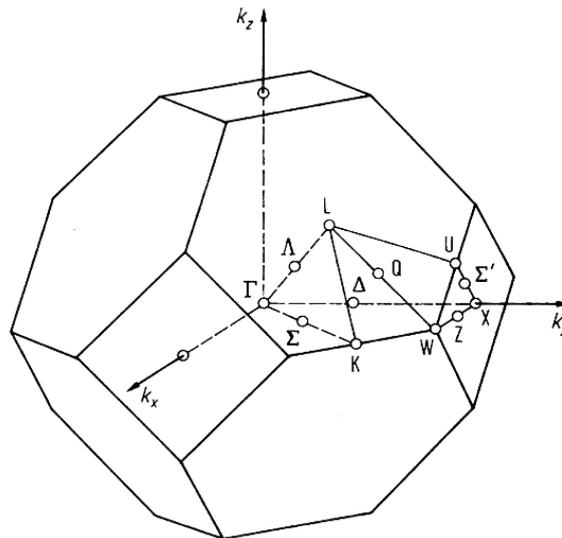


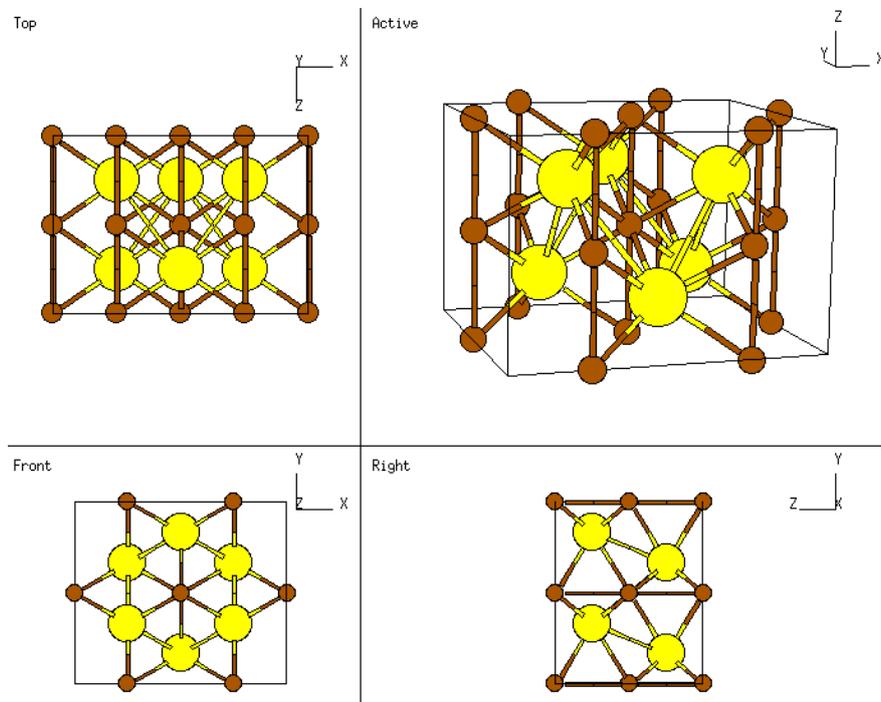
Figure IV-2 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées.

Ces composés à structure zinc blende se transforment sous l'effet de la pression hydrostatique, soit dans la structure Nickel Arsenide (NiAs) dans le cas de AlP, soit dans la structure Cmc_m dans le cas de GaP, soit dans la structure NaCl (Rocksalt) dans le cas de InP et BP. En général, les composés ayant une grande ionicité se transforment dans la structure rocksalt.

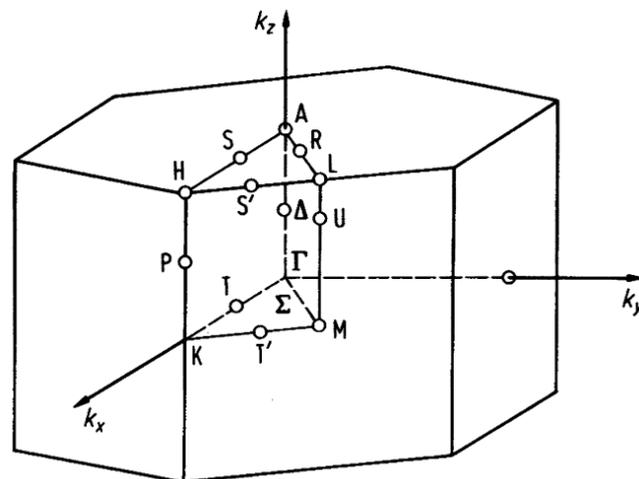
Nous allons maintenant donner quelques descriptions de ces structures.

En ce qui concerne la structure NiAs, elle a la même forme de la structure wurtzite qui correspond à deux réseaux hexagonaux, chacun est composé de deux espèces d'atomes de type A (Al) et de type B(P), décalés suivant l'axe C, d'un paramètre u . Les deux positions

des deux atomes de types A sont $(0,0,0)$ et $(1/3,2/3,1/2)$ et celles des deux autres atomes de type B sont $(0,0,u)$ et $(1/3,2/3,u+1/2)$. La figure (IV-3) montre la structure NiAs et sa première zone de Brillouin.



(a)



(b)

Figure IV-3 : (a) Réseau cristallin dans la phase NiAs et leur projections selon différents axes
(b) Première zone de Brillouin d'un réseau hexagonale.

La structure NaCl (ou bien Rocksalt) ne diffère de la phase zinc blende que des positions atomiques qui sont $(0,0,0)$ pour l'atome de type A (In, B) et $(1/2,1/2,1/2)$ pour l'atome de type B (P) comme il est montré dans la figure (IV-4).

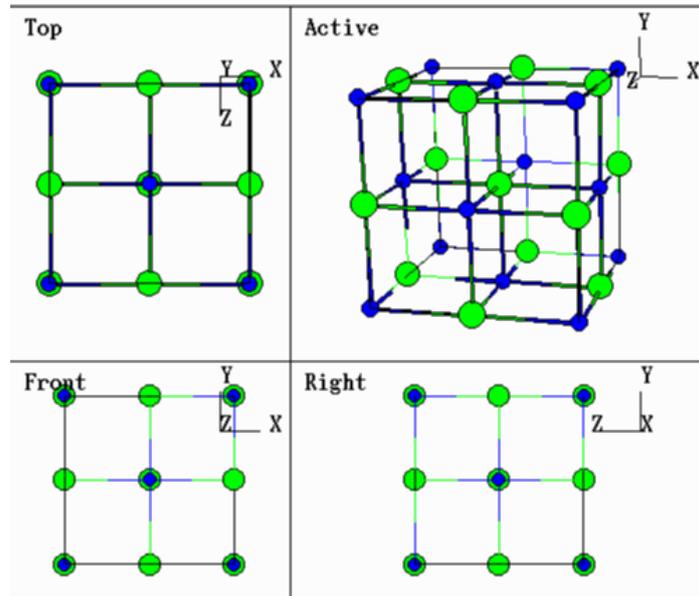


Figure IV-4 : Réseau cristallin dans la phase rocksalt et leur projections selon différents axes.

La structure Cmc_m peut être considérée comme une distorsion orthorhombique de la structure NaCl, les deux atomes de chaque espèce sont situés respectivement dans les positions $(u_1, u_1, 1/4)$ et $(-u_1, -u_1, 3/4)$ pour le type A (Ga) et $(u_2, u_2, 1/4)$ et $(-u_2, -u_2, 3/4)$ pour le type B (P) avec les paramètres $u_1 = 0.165$ et $u_2 = 0.397$.

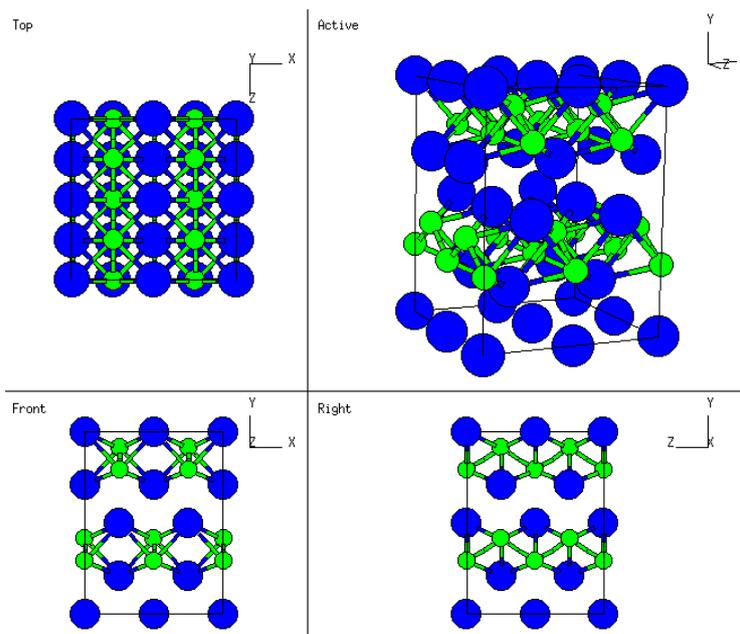


Figure IV-5 : Réseau cristallin dans la phase Cmc_m et leur projections selon différents axes.

IV. 1. 1. 1. Méthode de calcul :

Nos calculs ab initio ont été effectués à l'aide de la DFT en utilisant le code ABINIT [52]. Nous avons utilisé la forme de pseudopotentiel à conservation de norme transférable proposée par Troullier et Martins [41] pour le AlP et GaP. Pour les autres composés InP et BP, on a utilisé la forme de pseudopotentiel proposée par Hartwigsen-Goedecker-Hutter [38]. Pour l'énergie d'échange et de corrélation dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA), nous avons utilisé la forme proposée par Teter avec paramétrisation de Pade [37], cette forme reproduit celle de Perdew Wang [23] qui reproduit à son tour celle de Ceperley Alder [18].

Pour assurer la convergence de l'énergie totale E_T , et les paramètres constitutifs de la méthode, nous avons utilisé différentes énergies de coupure E_{cut} « Cutoff ». La méthode de Monkhorst et Pack [47] avec différents maillages (grilles) a été utilisé dans nos calculs pour la description de la zone de Brillouin. Ces paramètres nous assurent une précision sur l'énergie totale E_T de 1 meV, notant que cette dernière énergie a été calculée à 10^{-6} Hartree (1 Ha = 2 Ry = 27.211396 eV), c'est-à-dire que l'itération self consistante est arrêtée quand les six derniers chiffres de l'énergie totale sont stabilisés.

Pour les composés GaP et InP, les électrons (3d) et (4d) de Ga et In, respectivement, sont considérés comme des électrons de valence. Seules les électrons extérieurs de chaque atome ont été explicitement considérés dans le calcul, et l'effet des électrons intérieurs et du noyau (le noyau gelé) a été décrit dans un arrangement pseudopotentiel.

IV. 1. 1. 2. Paramètres de maille et stabilité des phases :

Après avoir déterminé le « Cutoff » E_{cut} et le nombre de points k qui donne la meilleure convergence possible de l'énergie totale, un calcul de l'énergie totale E_T de l'état fondamental est effectué avec l'approximation (LDA) en fonction du paramètre de maille. Les propriétés structurales statiques telles que la constante de réseau d'équilibre, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , sont obtenues par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état.

IV. 1. 1. 2. 1. Equation d'état :

Le comportement d'un solide sous pression est décrit par son équation d'état. Le module de compressibilité B_0 , permet de décrire la réponse d'un solide à un changement de pression ou de volume. B_0 et sa dérivée B'_0 sont évalués par l'ajustement d'une équation

d'état $P(V)$ (ou $E(V)$) des données expérimentales ou théoriques (l'indice 0 indique que B_0 et B'_0 doivent être pris au volume d'équilibre V_0). Avec les résultats ab initio, nous pouvons de la même manière déterminer a_0 , B_0 et B'_0 en ajustant une équation d'état. Dans nos calculs, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan [53], qui donne un très bon fit de l'énergie en fonction de volume [54] :

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

où E_0 est l'énergie totale au volume d'équilibre, $B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$ et $B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P}$.

IV. 1. 1. 2. 2. Pression de transition :

Un des phénomènes intéressants qui peut se produire sous l'effet de la pression est le changement soudain de l'arrangement des atomes, c-à-d une transition structurale de phase.

La pression de transition (P_t) a été déterminée en calculant l'énergie libre de Gibbs G , $G=E+PV-TS$, et comme les calculs sont effectués à $T=0$ K, l'énergie libre de Gibbs devient égale à l'enthalpie, $H=E+PV$. Donc, on détermine la pression de transition (P_t), en cherchant la pression où les enthalpies de deux phases sont égales. Pour une pression donnée, une structure est plus stable si son enthalpie est la plus basse.

IV. 1. 1. 3. Phosphure d'aluminium (AlP) :

Dans le cas de AlP, nous avons utilisé une énergie de coupure $E_{cut} = 80$ Ry. Cette grande valeur de E_{cut} résulte du caractère fortement attractif du potentiel de l'orbital p de l'atome de phosphore.

L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto cohérente avec 28 points k dans la zone réduite de Brillouin pour la phase zinc blende et 76 points k pour la phase NiAs.

Les paramètres du réseau d'équilibre, les modules de rigidités et leurs dérivés, pour les deux phases, sont donnés dans le tableau 1, en comparaison avec des données expérimentales disponibles et autres valeurs théoriques.

structure		a_0 (Å)	c_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
Zinc Blende	Notre calcul	5.43	-	90.46	3.72
	Réf [55]	5.40	-	90	-
	Réf [56]	5.48	-	88	-
	Exp. [57]	5.46	-	-	-
NiAs	Notre calcul	3.55	5.7096	111.5	4.21
	Exp. [58]	3.466	5.571	-	-

Tableau 1 : Paramètres d'équilibre : les constantes de réseaux (a_0 , c_0), le module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) pour le AIP dans les phases zinc blende et NiAs, en comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques disponibles.

Pour la structure zinc blende, nos résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs théoriques [55,56]. La constante de réseau est plus petite que la valeur expérimentale [57] à 0.3% près

Pour la structure NiAs, on voit bien que nos valeurs du paramètres de réseaux (a , c) sont plus grandes de 1% comparés avec ceux obtenus expérimentalement [58].

Selon notre calcul de LDA, nous avons trouvé que la phase zinc blende de AIP se transforme à la phase métallique NiAs à la pression de 6.78 GPa. En 1976, Wanagel et al. [59] ont évalué une pression de transition de 14 GPa à l'aide des mesures de résistivités. En 1994, Green et al. [60] ont confirmé expérimentalement que l'AIP dans la phase zinc blende devient instable à une pression moins de 14 GPa. Un calcul effectuée par Mujica et al. [61] rapporte que la pression de transition situé dans un intervalle de pression de 4.8 GPa jusqu'au 8.4 GPa, qui est en excellent accord avec notre valeur de 6.78 GPa.

IV. 1. 1. 4. Phosphure de Gallium (GaP) :

Dans le cas de de GaP, nous avons utilisé une énergie de coupure $E_{cut} = 80$ Ry pour assurer la convergence de l'énergie totale. Le calcul a été effectué d'une façon self-consistante avec 28 points k dans la zone réduite de Brillouin pour la phase zinc blende et 24 points k pour la phase Cmcm. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2, en comparaison avec des résultats expérimentaux et avec d'autres calculs ab initio.

structure		a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
Zinc Blende	Notre calcul	5.274	-	-	99.94	4.145
	Réf [62]	5.322	-	-	92.1	4.339
	Réf [63]	5.358	-	-	97.83	-
	Réf [64]	5.45	-	-	112.7	-
	Exp. [65]	5.451	-	-	88	-
Cmcm	Notre calcul	5.81	5.81	3.37	35.88	5.50

Tableau 2 : Paramètres d'équilibre : les constantes de réseaux (a_0 , b_0 , c_0), le module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) pour le GaP dans les phases zinc blende et Cmcm, en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques disponibles.

Pour la structure zinc blende de GaP, on remarque que notre calcul de la constante de réseau a_0 est en excellent accord avec les valeurs théoriques [62,63] et est plus petite de 1% de la valeur expérimentale [65]. En ce qui concerne le module de rigidité, la valeur calculée est en bon accord avec les valeurs théoriques et la valeur expérimentale. L'écart entre notre calcul et la valeur expérimentale est de 1.1%.

À notre connaissance, il n'existe pas de donnée expérimentale ou de calcul théorique pour la phase Cmcm à part les nôtres. Nos résultats sont à utilisés comme référence.

Nous avons trouvé qu'une transition de phase de GaP de la phase zinc blende vers la phase métallique Cmcm se produit à une pression de 16.7 GPa. La transition de phase à haute pression a été observée, pour la première fois, par Onodera et al. [66], en 1974. Cette pression, plus tard, a été révisée par Piermarini [67] à 22 GPa. Cette valeur soutenue, plus tard, par les deux mesures de résistivité rapportées par Bundy [68] et Homan et al. [69] et par les mesures à l'aide des techniques de diffraction ADX rapportées par Nelmes et al. [70]. Notre valeur (LDA), concernant la pression de transition de phase, est en très bon accord avec la valeur de 17.7 GPa obtenue par Mujica et al. [71].

IV. 1. 1. 5. Phosphore d'indium (InP) :

Dans le cas de de InP, nous avons utilisé une énergie de coupure $E_{cut} = 120$ Ry et 12 points k dans la zone réduite de Brillouin en phase zinc blende et 80 points k en phase Rocksalt. Nos résultats et d'autres résultats théoriques et expérimentaux sont donnés dans le tableau 3.

structure		a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
Zinc Blende	Notre calcul	5.833	70.041	4.466
	Réf [72]	5.8615	71.60	4.800
	Réf [73]	5.838	71.00	4.78
	Réf [74]	5.729	74.00	4.48
	Exp. [75]	5.869	71.00	4.670
Rocksalt	Notre calcul	5.427	88.496	4.418
	Réf [70]	5.200	-	-

Tableau 3 : Paramètres d'équilibre : les constantes de réseaux (a_0), le module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) pour le InP dans les phases zinc blende et rocksalt, en comparaison avec des valeurs expérimentales et théoriques disponibles.

En ce qui concerne la phase zinc blende de InP, nos valeurs de la constante de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont en très bon accord avec la valeur expérimentale [75] et avec celles calculées théoriquement en utilisant d'autres méthodes rapportés dans les références [72-74].

On note aussi que la constante de réseau obtenue dans la phase rocksalt est en accord avec la valeur calculée par Nelmes et al. [70].

Une transition de phase de InP a été observé par Minomura et Drickamer [76] en 1962, qui ont constaté une transformation de la phase zinc blende à la phase métallique rocksalt à une pression près de ~ 13 GPa. En 1963, Jamieson [77] a montré par des mesures de diffraction, une transition à la phase à la structure NaCl. En 1987, Menomi et Spain [78] ont révélé la transformation de phase à une pression 10.8 GPa et ont confirmé que la nouvelle phase a une structure rocksalt. En 1993, McMahon et al. [79] ont trouvé une valeur de la pression de transition de 9.8 GPa. Pour notre part, nous avons trouvé que la transition de la phase zinc blende à une phase rocksalt se produit à partir d'une pression 6.57 GPa, ce qui est raisonnablement en accord avec la valeur théorique calculée par Mujica et Needs [61] qui estiment la transition à une pression de 5.6 GPa.

IV. 1. 1. 6. Phosphure de bore (BP) :

Dans le cas de BP, l'énergie totale de l'état fondamental a été calculée on utilisant une énergie de coupure $E_{cut} = 100$ Ry et 10 points k dans la zone réduite de Brillouin en phase zinc

blende et 60 points k en phase rocksalt. Le tableau 4 présente les données d'équilibre calculées à l'aide de la LDA et comparées avec les valeurs expérimentales et des autres résultats théoriques.

structure		a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
Zinc Blende	Notre calcul	4.478	173.26	3.77
	Réf [62]	4.501	176	3.68
	Réf [80]	4.464	176	4.00
	Réf [63]	4.475	172	3.76
	Exp. [81]	4.538	173	-
Rocksalt	Notre calcul	4.258	176.40	2.894
	Réf [82]	4.268	177	3.32
	Réf [83]	4.339	155	-

Tableau 4 : Paramètres d'équilibre : les constantes de réseaux (a_0), le module de rigidité (B_0) et sa dérivée (B'_0) pour BP dans les phases zinc blende et rocksalt, en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques disponibles.

On remarque que la valeur obtenue pour le paramètre de maille de la structure zinc blende est en très bon accord avec les valeurs rapportées par d'autres calculs théoriques [62, 63,80], ainsi qu'elle est plus petite de 0.5% par rapport à la valeur expérimentale [81]. Le module de compressibilité est en excellent accord avec la valeur théorique [62].

Pour la structure rocksalt, on voit qu'il y a un bon accord avec les valeurs rapportées par les références [82,83].

Selon notre calcul (LDA), la pression de transition de la phase zinc blende à la phase rocksalt s'avère être $P_t = 131.5$ GPa., qui est plus petite d'environ 18% comparée à la valeur de 160 GPa calculée par Mujica et al. [61].

Expérimentalement, Xia et al. [84] ont constatés qu'il n'y a aucun changement de la phase zinc blende au dessous d'une valeur de pression de 110 GPa.

La variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour les différents composés AlP, GaP, InP et BP est montrée dans les figures (IV-6), (IV-7), (IV-8) et (IV-9) respectivement.

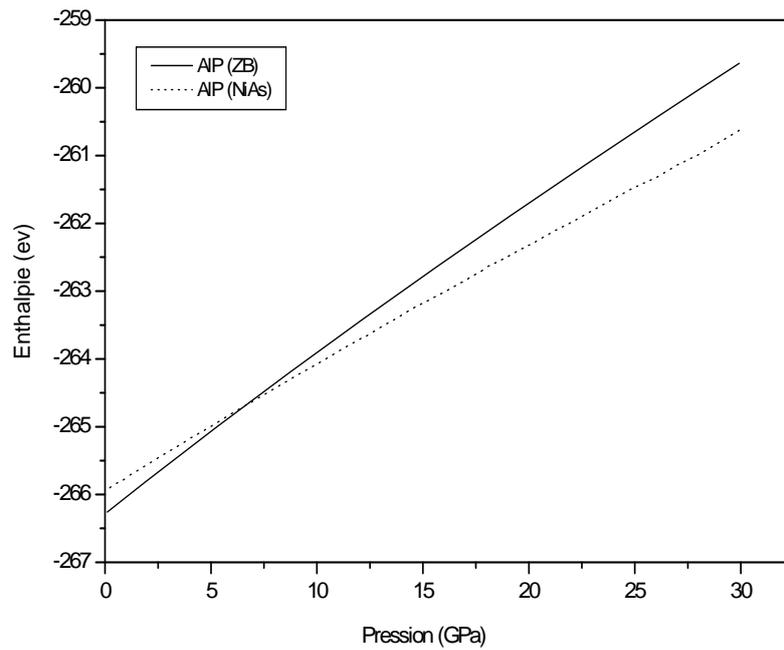


Figure IV-6 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour AlP dans les deux phases zinc blende et NiAs.

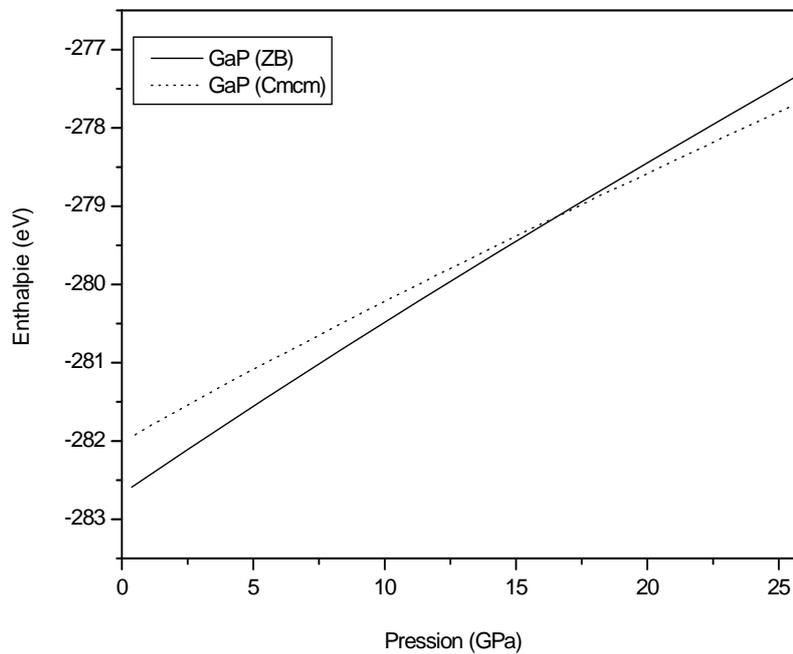


Figure IV-7 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour GaP dans les deux phases zinc blende et Cmcm.

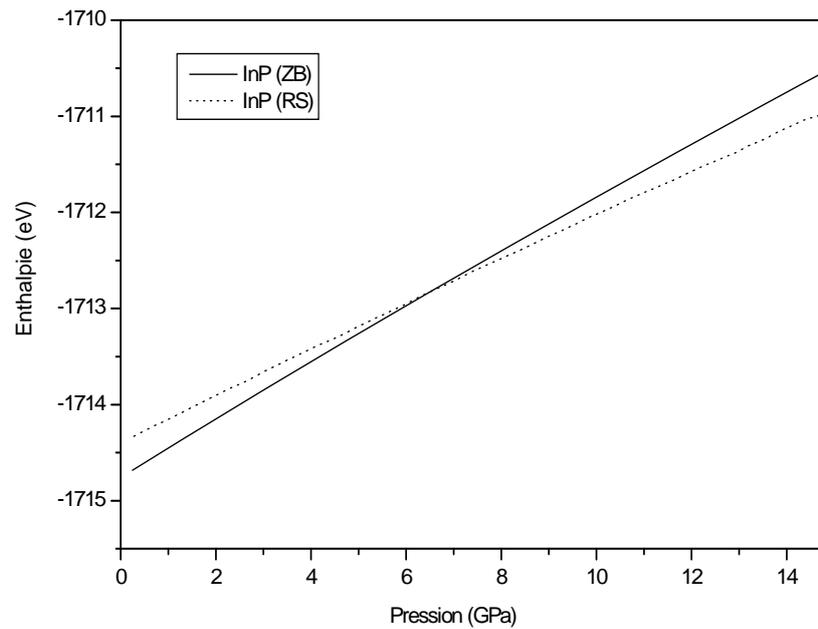


Figure IV-8 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour InP dans les deux phases zinc blende et rocksalt.

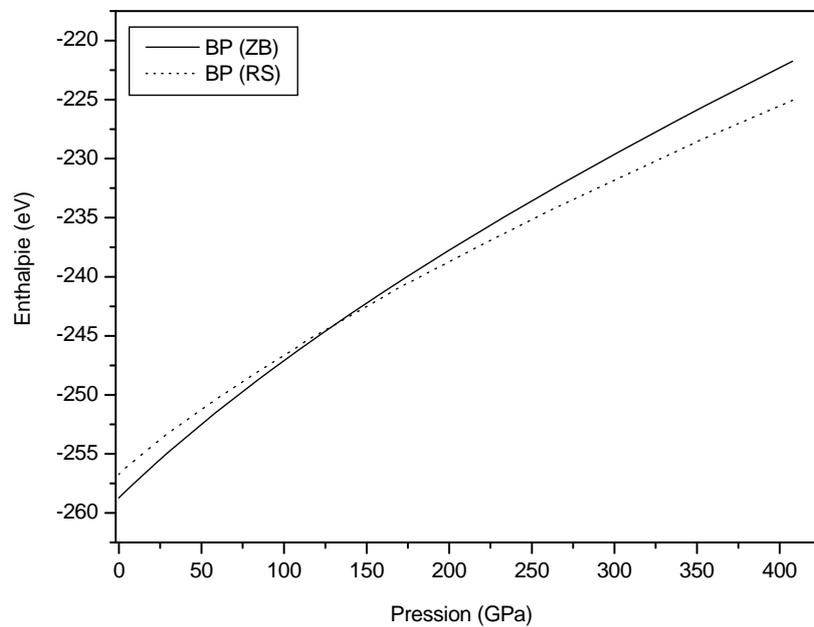


Figure IV-9 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour BP dans les deux phases zinc blende et rocksalt.

Dans cette première partie, nous avons présentée l'étude des propriétés structurales et les pressions de transition de phases des semi-conducteurs à base de phosphore AlP, GaP, InP et BP. Nous tenons à signaler les points suivants :

- Les paramètres de réseaux calculés par la DFT-LDA sont plus petits que ceux rapportés par l'expérimentation pour tous les composés AlP, GaP, InP et BP.
- Le paramètre de réseau d'équilibre de la phase zinc blende augmente en augmentant le nombre atomique des éléments B, Al, Ga et In, par contre le module de rigidité et sa dérivée diminuent, ce qui implique une diminution de la dureté des matériaux.
- Sous la pression, la structure zinc blende de tous ces composés se transforme à des structures métalliques.
- Le nombre de points utilisé de la zone réduite de Brillouin, pour assurer la convergence de l'énergie totale, est toujours grand dans les structures métalliques par rapport la structure zinc blende de nos composés.

IV. 1. 2. Propriétés structurales de l'alliage ternaire $Ga_xAl_{1-x}P$:

IV. 1. 2. 1. Introduction

Le développement de la technologie des lasers à semi-conducteurs a rendu nécessaire l'étude d'alliages semi-conducteurs. Plus récemment, le développement des programmes de télécommunications optiques a suscité le besoin de matériaux dont la bande interdite soit adoptée aux caractéristiques (minimum d'absorption et minimum de dispersion) des fibres optiques qui transportent le signal lumineux. Les alliages utilisés dans ces dispositifs sont généralement sous la forme de couches minces déposés par épitaxie sur un substrat. L'ajustement du paramètre du réseau de l'alliage à celui du substrat impose des restrictions aux compositions qui peuvent être choisies. En outre, il faut l'alliage ternaire soit thermodynamiquement stable. Enfin, il faut pouvoir le préparer avec des caractéristiques : qualités cristalline, homogénéité de composition, absence de défauts ou d'impuretés, dopage éventuel, aussi bonnes que celles des composés parents. Ces études à motivation technologique ont permis aux physiciens de disposer de matériaux de bonne qualité et bien caractérisés. Pour réaliser des émetteurs de lumière ainsi adoptés, on s'est tourné vers les alliages III-V. Par exemple pour l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$, on peut varier la bande interdite et donc les propriétés optiques ainsi que les potentiels auxquels sont soumis les porteurs, en variant la composition x de l'élément Ga.

A notre connaissance, seulement quelques études expérimentales [86] et autres théoriques [87], sont disponibles pour l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$ dans la structure zinc blende.

En conséquence, il était intéressant de contribuer à l'étude des différentes propriétés de cet alliage en fonction de la composition x de Ga.

IV. 1. 2. 2. L'approximation du cristal virtuel (VCA) :

Plusieurs approches théoriques ont été élaborées pour l'étude des propriétés physiques des alliages ternaires, tel que l'approche de potentiel cohérent (CPA), l'approche de la matrice t -moyenne (ATA) et l'approche de cristal virtuel VCA [85], c'est le dernier que nous avons utilisé dans nos calculs.

Un semiconducteur ternaire $A_xB_{1-x}C$ est composé de molécules AC avec une fraction molaire x et des molécules BC avec une fraction molaire $(1-x)$. La propriété physique $F(x)$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ces composés binaires AC et BC [88]. La valeur moyenne de la propriété physique F étant :

$$\overline{F} = xF_{AC} + (1-x)F_{BC} \quad (IV.2)$$

Par exemple la constante de réseau $a(x)$ de l'alliage ternaire sera donné par la loi de Vegard [89] :

$$a(x) = \overline{a(x)} = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (IV.3)$$

où a_{AC} est la constante de réseau de composé AC et a_{BC} est la constante de réseau de composé BC.

IV. 1. 2. 3. Propriétés structurales de l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$:

Ces calculs ont été effectués avec la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) dans le cadre de l'approximation locale de la densité (LDA). Nous avons employé la méthode de pseudopotentiels et ondes planes couplée avec la VCA pour étudier l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$ dans la phase zinc blende. Les pseudopotentiels ont été produits en adoptant l'arrangement décrit par Troullier-Martins (la VCA a été utilisé dans les pseudopotentiels ($PP_{alliage} = x PP_{AC} + (1-x)PP_{BC}$)). La convergence de nos résultats a été assurée par une énergie de coupure E_{cut} de 60 Ry et un ensemble de 10 points spéciaux dans la zone réduite de Brillouin. Les paramètres d'équilibre (le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0) pour chaque concentration x , ont été calculés par la minimisation des énergies totales obtenues pour différents volumes, et qui sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan. Les résultats de nos calculs sont donnés dans le tableau 5.

x	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
0.1	5.432	86.73	3.78
0.2	5.414	86.98	3.82
0.3	5.422	87.34	3.86
0.4	5.397	87.83	3.91
0.5	5.378	88.9	3.98
0.6	5.359	90.1	4.34
0.7	5.341	91.54	4.37
0.8	5.321	93.00	4.20
0.9	5.297	95.00	4.43

Tableau 5 : Paramètres d'équilibre : le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la structure zinc blende avec $0 < x < 1$.

En l'absence des données expérimentales et théoriques, nos résultats de ces paramètres d'équilibre de l'alliage ternaire $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$, sont des prédictions et peuvent servir comme référence.

Les figures (IV-10) et (IV-11) représentent la variation du paramètre de maille et module de compressibilité en fonction de la concentration x .

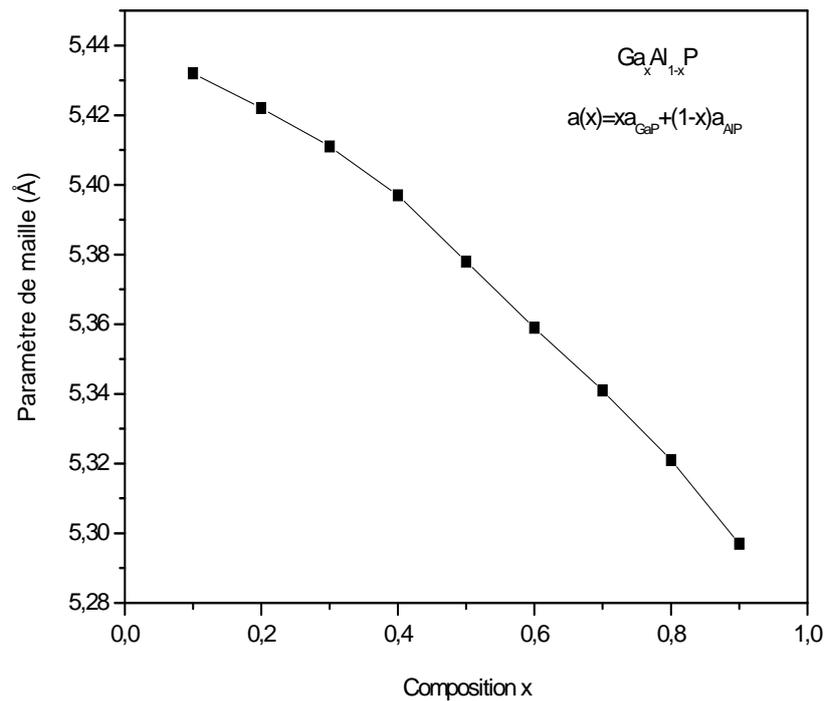


Figure IV-10 : Variation de paramètre de maille a_0 (Å) de l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$ pour $0 < x < 1$.

Selon la loi de Vegard, la constante de réseau des alliages semiconducteurs devrait changer linéairement avec la composition x de l'alliage. Le figure (IV-10) montre le raisonnablement accord de nos calculs avec la loi de Vegard.

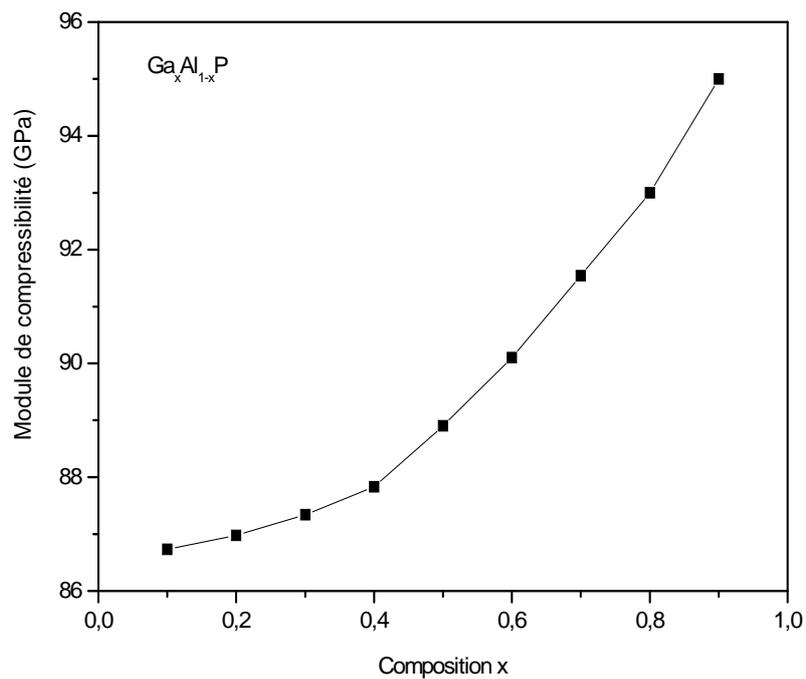


Figure IV-11 : Variation de module de compressibilité B_0 (GPa) de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ pour $0 < x < 1$.

D'après la figure (IV-11), nous avons également constaté que le module de rigidité B_0 augmente d'une façon monotone et non-linéaire avec la concentration de Gallium. Ceci suggère que l'alliage ternaire devient plus compressible dans la mesure où le contenu de Gallium devient plus grande.

IV. 2. Propriétés électroniques :

IV. 2. 1. Propriétés électroniques de composés binaires III-P :

IV. 2. 1. 1. Structure de bandes :

La connaissance de la structure de bandes d'un semi-conducteur est essentielle pour l'étude des transitions optiques et les photoémissions ainsi la réalisation des dispositifs en optoélectronique. Un des points important de la structure de bandes est la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction dite « gap du matériau ». Dans ce paragraphe, nous nous proposerons d'étudier les structures de bandes des matériaux considérés. Les calculs ont été effectués, avec les paramètres de maille d'équilibre obtenus dans le paragraphe (IV. 1). De même, les énergies de coupure et les grilles de points spéciaux mentionnés dans le paragraphe précédent (IV. 1) sont utilisées dans le calcul des structures de bandes.

IV. 2. 1. 1. 1. Phosphure d'aluminium :

Dans la figure (IV-12), nous présentons la structure de bandes de l'AIP dans la phase zinc blende selon les directions de points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin.

On remarque une grande ressemblance topologique de cette structure avec celle trouvée par Huang et Ching [90], qui ont utilisé la méthode de Tight-binding (approche semi-ab initio).

Dans cette phase de ce composé, le maximum de la bande de valence se trouve au point Γ et le minimum de conduction est situé au point X , donnant un gap indirect ($\Gamma_V \rightarrow X_C$) de 1.41 eV. Le tableau 6 comporte nos résultats comparés avec d'autres résultats faites par d'autres calculs théoriques. On remarque un très bon accord avec celle obtenue par Reshak et al. [91], qui ont employé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Full Potentiel Linear Augmented Plane Wave) (FP-LAPW), implantée dans le code WIEN2k. Nos valeurs sont aussi comparables avec le calcul de Yu et al. [92], qui ont aussi utilisé la méthode FP-LAPW mais avec la forme GGA de l'énergie d'échange et corrélation. Ce dernier calcul améliore un petit peu le gap indirect de la structure de bandes avec une valeur de 1.63 eV qui reste toujours inférieure au gap expérimental [93]. Notre résultat du gap indirect est sous estimation à 40% avec celle déterminé par des mesures expérimentales de 2.5 eV rapportée par Vurgaftman et al. [93].

Les écarts des gaps calculés à ceux fournis par l'expérience [93] s'expliquent par le fait que la DFT-LDA, qui est une théorie bien indiquée pour l'étude de l'état fondamental, rend très mal compte des états de bord du gap qui sont des états excités.

Ce fait est un défaut bien connu de la DFT-LDA, qui doit être utilisée avec précaution, dans l'étude des états excités.

	$E^{\Gamma-X}$	$E^{\Gamma-\Gamma}$
Nos résultats	1.41	3.11
E_g (eV) [91]	1.49	-
E_g (eV) [92]	1.635	3.073
E_g (eV) [93]	2.50	3.62

Tableau 6 : Gaps indirect $E^{\Gamma-X}$ et direct $E^{\Gamma-\Gamma}$ pour AIP dans la phase zinc blende, en comparaison avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

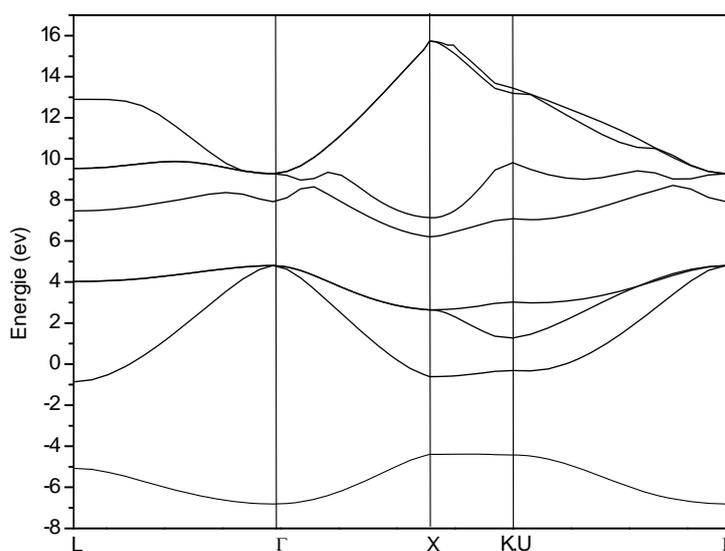


Figure IV-12 : Structure de bandes de AIP (phase zinc blende).

La figure (IV-13) montre la structure de bandes de AIP dans la phase NiAs pour une pression de 8.59 GPa. On remarque qu'il y a une interférence des bandes de conduction avec les bandes de valence. Il est intéressant de noter que AIP en cette phase est un métal. Notre

calcul confirme les résultats rapportés par Pickett [94], Rodriguez-Hernández et al. [55] ainsi Herrera-Cabrera et al. [95].

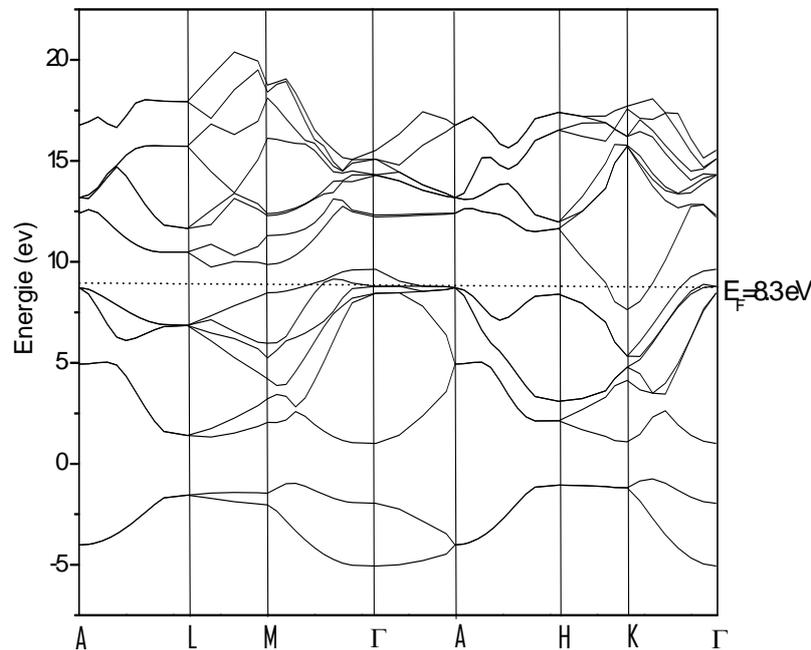


Figure IV-13 : Structure de bandes de l'AIP (phase NiAs).

IV. 2. 1. 1. 2. Phosphure de gallium :

La structure de bandes de GaP dans la phase zinc blende est présentée sur la figure (IV-14). La topologie de notre structure de bandes est semblable à celle calculée par Wang et Ye [62]. D'après cette figure, le maximum de bande de valence se trouve au point Γ et le minimum de la bande de conduction apparaît au point X, il indique que le gap de GaP dans la phase zinc blende est indirect ($\Gamma_V \rightarrow X_C$) avec une valeur 1.292 eV. Le gap direct ($\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$) est de 2.879 eV. Les résultats de nos calculs ainsi d'autres résultats théoriques et expérimentaux sont donnés dans le tableau 7.

L'ordre de grandeur du gap indirect prédit par nos calculs est en désaccord avec la valeur trouvée par d'autres calculs ab-initio, en employant la méthode des pseudopotentiels plus ondes planes (PP-PW) avec la forme LDA de l'énergie d'échange et corrélation et pseudopotentiel HGH, rapporté par Wang et Ye [62]. On remarque aussi qu'il y a toujours une sous estimation à 40% en comparaison avec la valeur expérimentale [65].

	$E^{\Gamma-X}$	$E^{\Gamma-\Gamma}$
Notre calcul (eV)	1.292	2.879
E_g (eV) [62]	2.438	-
E_g (eV) [65]	2.26	2.78

Tableau 7 : Gaps indirect $E^{\Gamma-X}$ et direct $E^{\Gamma-\Gamma}$ pour GaP dans la phase zinc blende, en comparaison avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales disponibles.

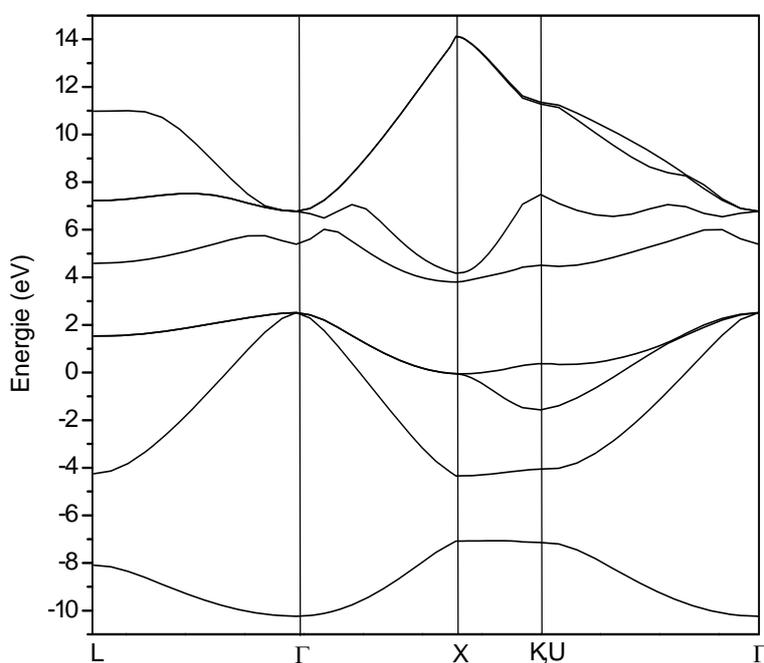


Figure IV-14 : Structure de bandes du GaP (phase zinc blende).

La figure (IV-15) montre la structure de bandes de GaP en phase Cmc m à une pression de 21.52 GPa. On remarque que les bandes de conduction et de valence se recouvrent, ce qui nous a permis de déduire que la phase Cmc m de ce composé est métallique. Ce calcul est en bon accord avec les observations rapportées par les auteurs des références [68-69] et les prédictions obtenues par Mujica et Needs [71].

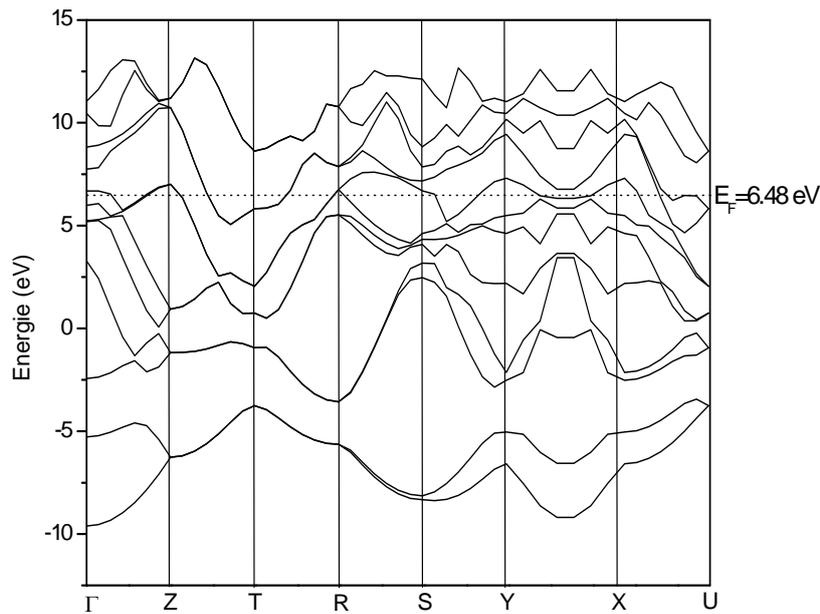


Figure IV-15 : Structure de bandes du GaP (phase Cmcm).

IV. 2. 1. 1. 3. Phosphure d'indium :

Le résultat de notre calcul sur la structure de bandes de InP dans la phase zinc blende est donné dans le tableau 8 et représenté dans la figure (IV-16). On remarque une grande ressemblance topologique entre la présente structure de bandes et celle calculée par Rashid et al. [73]. Cette fois ci, le minimum de les bandes de conduction et situé au point Γ , ce qui donne un gap direct ($\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$) avec une valeur de 0.53 eV. La valeur de ce gap est raisonnablement en accord avec le calcul (FP-LAPW) rapporté par Rashid et al. [73], mais elle est plus petite d'environ 60% comparée à la valeur expérimentale [96].

	$E^{\Gamma-\Gamma}$
Notre calcul (eV)	0.53
E_g (eV) [73]	0.62
E_g (eV) [74]	1.232
E_g (eV) [96]	1.424

Tableau 8 : Gap direct $E^{\Gamma-\Gamma}$ pour InP dans la phase zinc blende, en comparaison avec les valeurs théoriques et expérimentale disponibles.

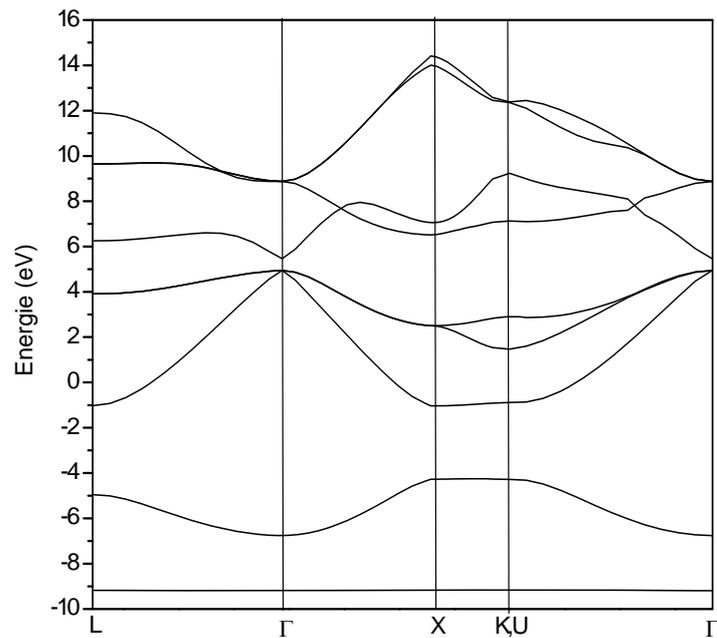


Figure IV-16 : Structure de bandes de InP (phase zinc blende).

La structure de bandes de InP dans la phase rocksalt à une pression 7.59 GPa est représentée dans la figure (IV-17). Il est clair que cette phase est métallique. Ce calcul confirme les observations des expériences de Minomura et Drickamer. [76].

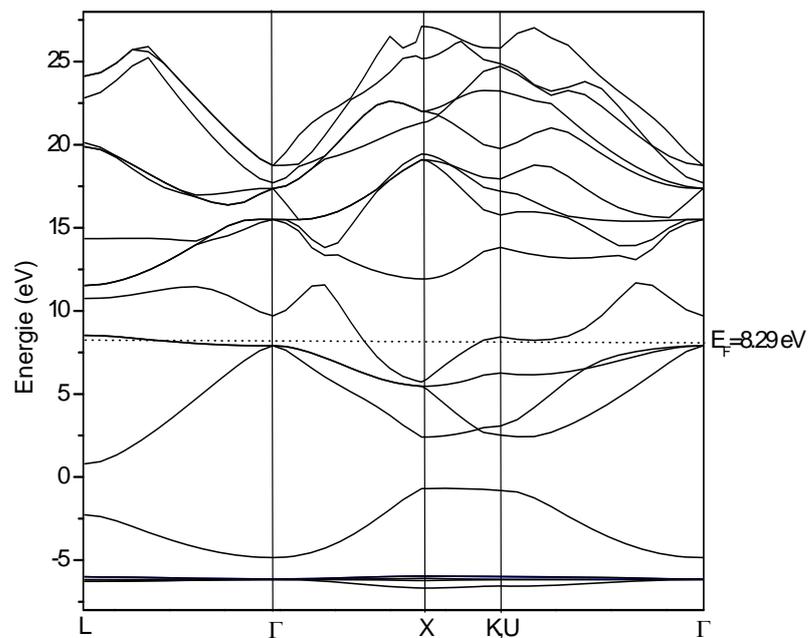


Figure IV-17 : Structure de bandes de InP (phase rocksalt).

IV. 2. 1. 1. 4. Phosphure de bore :

Un gap indirect de 2.0 eV pour BP dans la phase zinc blende a été obtenu par observation optique par Archer et al. [97], en 1964. Un calcul de la structure de bandes obtenu par Huang et Ching [90], utilisant une approche semi ab initio, donne une énergie de gap indirect ($\Gamma_V \rightarrow L_C$) de 2.0 eV et une énergie de gap direct ($\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$) de 4.0 eV. Notre contribution aux calculs théoriques sur la structure électronique de BP indique un gap indirect près de X ($\Gamma_V \rightarrow \Delta_{\min}$) avec une valeur 1.154 eV et un gap direct ($\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$) de 3.46 eV. Nos valeurs calculées ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentales sont regroupés dans le tableau 9. La structure de bandes de nos calculs est représentée sur la figure (IV-18). On remarque que la topologie de notre structure de bandes est semblable à celle calculée par Rashid et al. [73], qui ont employé la méthode (FP-LAPW+lo) (local orbital) avec le code WIEN2k. On remarque qu'il y a toujours une sous-estimation de 30% de nos gaps comparés aux données expérimentales [71].

	$E^{\Gamma-\Delta_{\min}}$	$E^{\Gamma-\Gamma}$
Notre calcul (eV)	1.154	3.46
E_g (eV) [62]	1.15	-
E_g (eV) [73]	1.18	-
E_g (eV) [63]	1.12	-
E_g (eV) [71]	2.10	-

Tableau 9 : Gaps indirect $E^{\Gamma-X}$ et direct $E^{\Gamma-\Gamma}$ pour BP dans la phase zinc blende, en comparaison avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales disponibles.

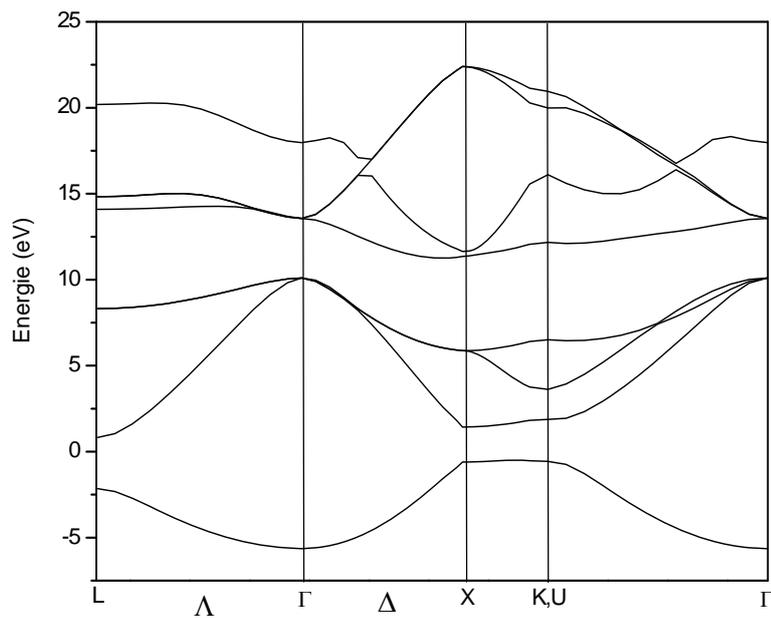


Figure IV-18 : Structure de bandes de BP (phase zinc blende).

La structure de bandes de BP dans la phase rocksalt à une pression 147.4 GPa est représentée dans la figure (IV-19). D'après cette figure, la phase rocksalt de BP est bien métallique.

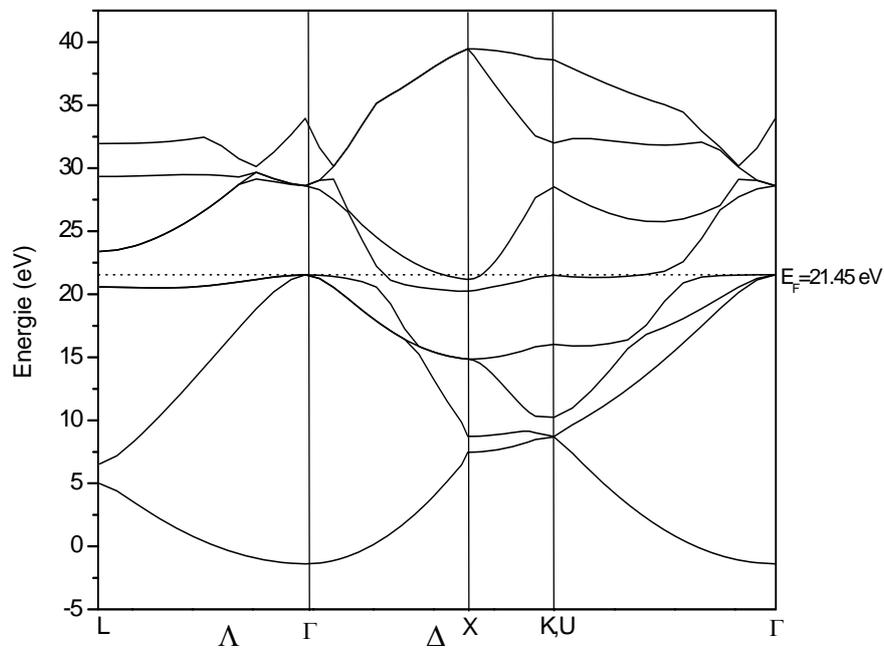


Figure IV-19 : Structure de bandes de BP (phase rocksalt).

Nous avons présenté dans cette partie les résultats obtenus de la structure de bandes de GaP, AlP, InP et BP dans la phase zinc blende. L'allure générale des bandes est la même pour les composés AlP, GaP et BP, dont la structure de bandes est à gap indirect, qui n'est pas pour InP qui a un gap direct. Le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Sous l'effet de la pression, la phase primaire de ces composés, qui est zinc blende, transforme à des autres phases métalliques.

IV. 2. 1. 2. Densité de charge :

La densité de charge électronique est utilisée pour étudier les liaisons chimiques des matériaux [98]. Pour un semi-conducteur, on obtient la densité de charge totale en sommant la densité de charge des bandes de valences :

$$\rho(r) = \sum_n \rho_n(r) = \sum_k e \Psi_{n,k}(r^2) \quad (\text{IV.4})$$

où la sommation est sur toutes les bandes occupées.

IV. 2. 1. 2. 1. Phosphure d'aluminium :

Nous avons étudié la densité de charge de valence de AlP dans phase zinc blende en traçant le profil de la densité de charge de valence dans la direction [111] à une pression nulle (voir figure (IV-20)). Le profil présente un maximum du côté de l'atome P ce qui montre la forte localisation de la densité de charge dans cette région. L'attraction exercée par l'atome de phosphore sur les électrons est plus forte que celle exercée par l'atome de l'aluminium, ceci est naturel puisque l'atome de P est plus électronégatif que celle de l'atome de Al. Le profil de la densité de charge met clairement en évidence la nature des liaisons fortement ionique de Al^+ et P^- .

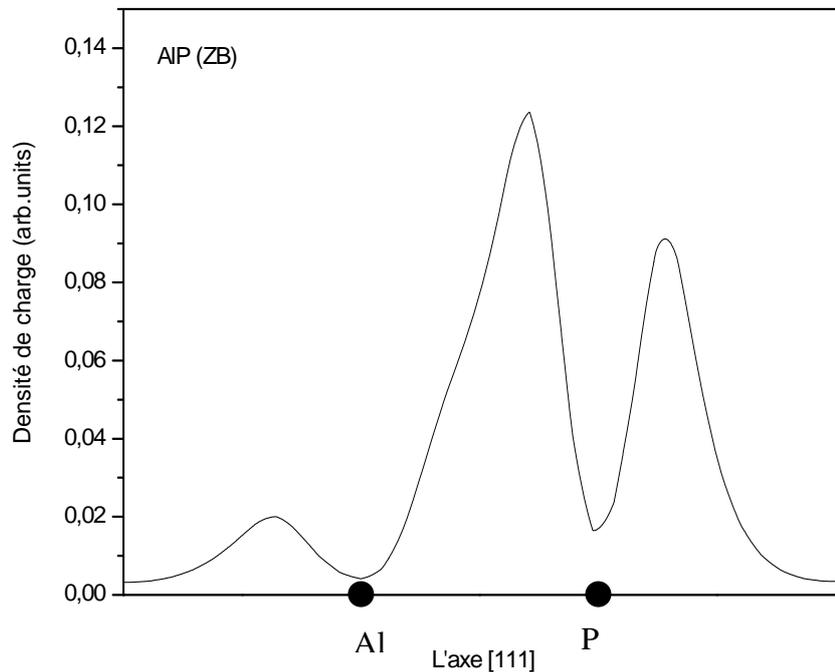


Figure IV-20 : Profil de la densité de charge de AIP dans la phase zinc blende à une pression nulle (l'unité de la densité de charge est arbitraire).

IV. 2. 1. 2. 2. Phosphure de Gallium :

La figure (IV-21) montre le profil de la densité de charge de GaP en phase zinc blende, dans la direction [111], à pression nulle. La courbe présente un seul maximum entre les atomes Ga et P localisé près de l'atome de phosphore. Ce qui montre la forte localisation de la densité dans cette région. Le comportement de P en tant qu'anion est dû au fait que P est plus électronégatif que Ga.

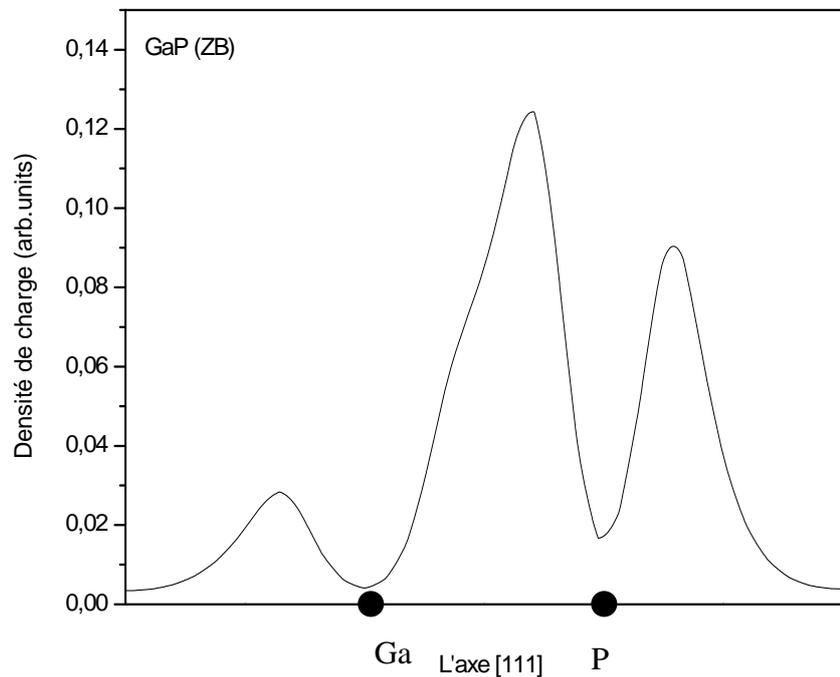


Figure IV-21 : Profil de la densité de charge de GaP dans la phase zinc blende à une pression nulle.

IV. 2. 1. 2. 3. Phosphure d'indium :

Le profil de la densité de la charge de InP dans la phase zinc blende, dans la direction [111], à pression nulle est tracé sur la figure (IV-22). La courbe possède un seul maximum entre les atomes de In et P, localisée près de l'indium, ce qui confirme la forte localisation de la densité de charge dans cette région. Cet effet provient des électrons (4d) de l'indium, qu'on a considéré dans le calcul, comme des électrons de valence, à cause de l'utilisation de pseudopotentiel type HGH, ce qui augmente le nombre de valence à 13 au lieu de 3.

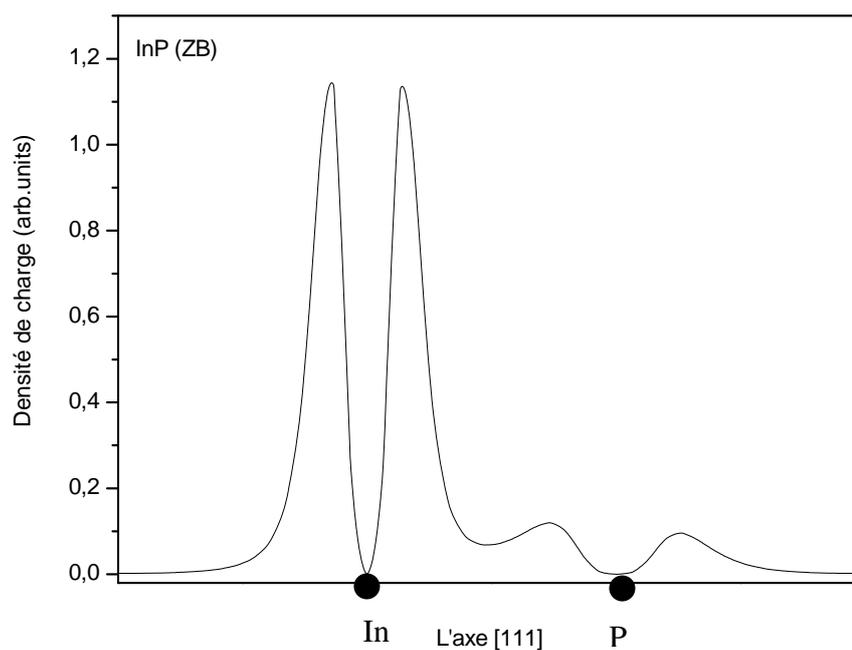


Figure IV-22 : Profil de la densité de charge de InP dans la phase zinc blende à une pression nulle.

IV. 2. 1. 2. 4. Phosphure de bore :

La figure (IV-23) montre le profil de la densité de BP en phase zinc blende, dans la direction [111], à pression nulle. On peut distinguer deux maximums dans la région de liaison très proche l'un et de l'autre en amplitude, c'est-à-dire la distribution de charge de BP est plus homogène que ceux des autres composés AlP, GaP et InP. On voit aussi, qu'il y a un décalage de la charge électronique vers l'atome de bore, qui est dans ce cas plus électronégatif, ce qui montre que les rôles de l'anion et du cation sont inversés dans le composé BP. Ce comportement est rare et il n'est pas une caractéristique des semi-conducteurs III-V. On note, que la distribution de charge de BP ressemble à celle du diamant [99].

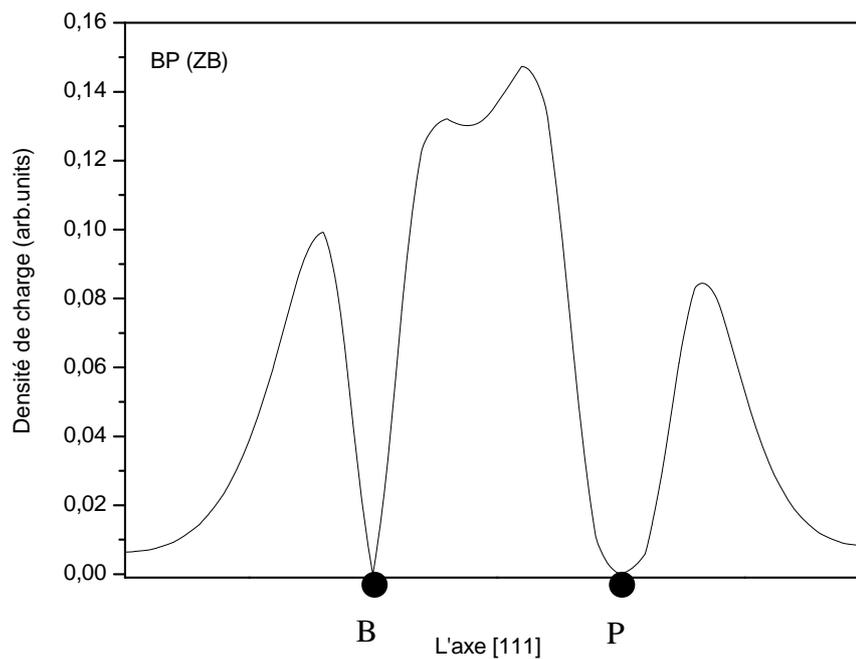


Figure IV-23 : Profil de la densité de charge de BP en phase zinc blende à une pression nulle.

IV. 2. 2. Propriétés électroniques de l'alliage ternaire $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$:

Dans les sciences des matériaux, les alliages semi-conducteurs ternaires sont fréquemment utilisés pour leurs structures de bandes et spécialement la variation de leurs gaps énergétiques en fonction de composition x .

IV. 2. 2. 1. Gaps énergétiques de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$:

Dans le tableau 10, nous avons listé les gaps direct $E^{\Gamma-\Gamma}$ et indirect $E^{\Gamma-X}$ de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la phase zinc blende, pour différentes concentrations x .

Notons qu'en absence des résultats théoriques et expérimentaux, nos résultats seront seulement pris pour référence.

x	$E^{\Gamma-X}$ (eV)	$E^{\Gamma-\Gamma}$ (eV)
0.1	1.411	3.028
0.2	1.40	3.00
0.3	1.399	2.946
0.4	1.389	2.921
0.5	1.381	2.890
0.6	1.368	2.872
0.7	1.354	2.862
0.8	1.337	2.857
0.9	1.315	2.866

Tableau 10 : Gaps direct $E^{\Gamma-\Gamma}$ et indirect $E^{\Gamma-X}$ de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la phase zinc blende avec $0 < x < 1$.

Le tableau 10 montre qu'en fonction de la concentration x du Gallium, les gaps direct et indirect décroissent de 3.028 à 2.866 eV et de 1.411 à 1.315 eV, respectivement.

Dans la figure (IV-24), nous avons représenté cette variation des gaps énergétiques en fonction de la concentration x . Notons que le gap indirect $E^{\Gamma-X}$ est plus petit pour toutes les concentrations x , c-à-d l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la phase zinc blende reste à gap indirect pour les concentrations $0 < x < 1$. Ces variations des gaps en fonction de la concentration sont interpolées par les polynômes suivants :

$$E^{\Gamma-X} = 1.41 - 0.003x - 0.111x^2 \quad (\text{IV.5})$$

$$E^{\Gamma-\Gamma} = 3.09 - 0.571x + 0.355x^2 \quad (\text{IV.6})$$

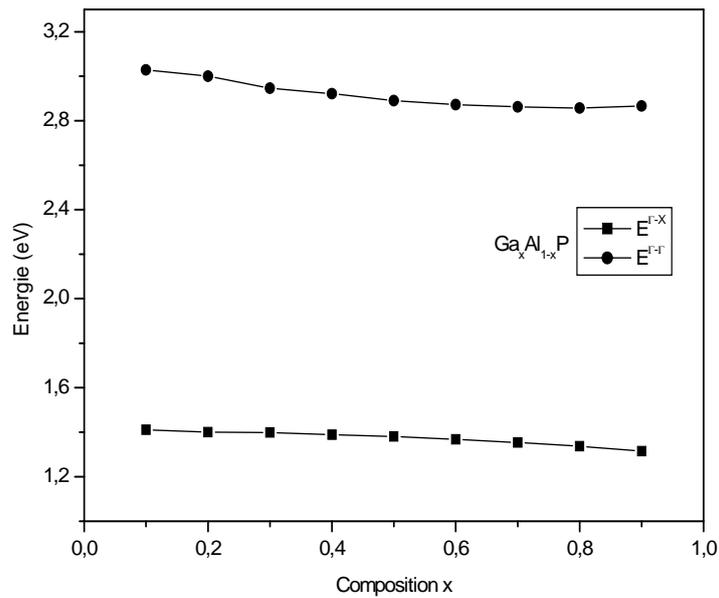


Figure IV-24 : Variation des gaps énergétiques directs et indirects de l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$ pour $0 < x < 1$.

IV. 2. 2. 2. Densité de charge de l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$:

Dans la figure (IV-25), nous avons représenté la densité de charge totale de la somme des bandes de valences dans la direction [111] pour différentes concentrations.

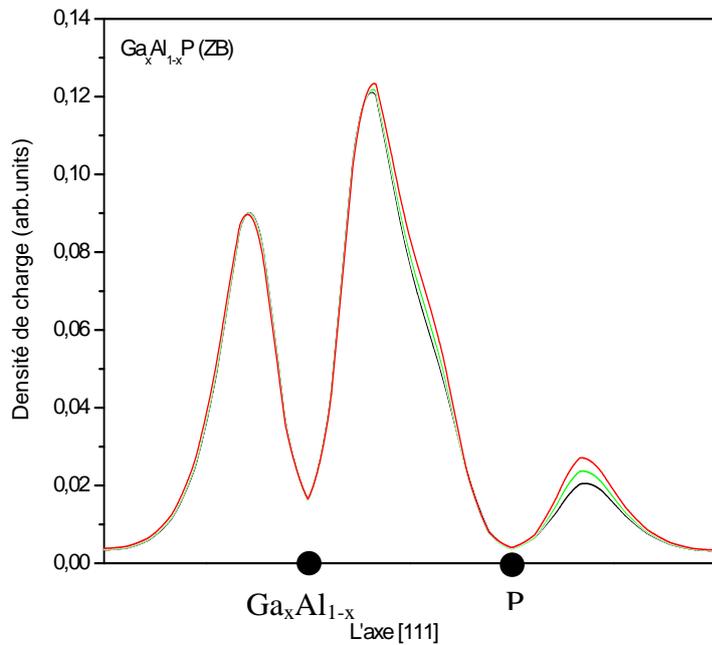


Figure IV-25 : Variation de densité de charge de l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$ pour $x=0.1$ (le noir), $x=0.5$ (le vert) et $x=0.9$ (le rouge).

Nous constatons que la plupart de la charge est distribuée du côté de cation Ga_xAl_{1-x} . Nous remarquons aussi, que l'intensité de densité de charge autour de l'atome Ga_xAl_{1-x} est presque la même, par contre l'intensité de la densité de la charge autour de l'atome de phosphore augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration x .

IV. 3. Propriétés élastiques :

IV. 3. 1. Propriétés élastiques de composés binaires III-P :

IV. 3. 1. 1. Constantes élastiques :

Les propriétés élastiques des solides ont un grand intérêt pour connaître des informations importantes sur la mécanique et les propriétés dynamiques des matériaux. Les propriétés élastiques sont également liées thermodynamiquement avec la chaleur spécifique, la température de Debye, point de fusion, etc. Elles jouent un rôle très important dans la détermination de la résistance des matériaux. Différentes techniques expérimentales sont disponibles, aujourd'hui, pour mesurer ces constantes élastiques, tels que la propagation des ondes ultrasonore, la diffusion neutronique et de diffusion de Brillouin [100,101] etc.

Toutefois, le calcul théorique de ces constantes est également indispensable en raison de les difficultés dans la préparation des échantillons appropriés de nombreux matériaux, le cas de AIP est un exemple. Les calculs de premier principe ont fait leur preuve dans l'étude théorique des propriétés élastiques [102,103].

Il existe différentes méthodes de premier principe pour obtenir les constantes élastiques, à partir de savoir les structures cristallines des matériaux. La plus largement utilisée est celle de Nielsen et Martin [104] qui est basée sur la déformation du cristal dans différentes directions et de calculer la déformation résultante à l'aide de la mécanique quantique. Les relations entre la contrainte et la déformation sont résolues par la décomposition en valeurs singulière pour obtenir les constantes élastiques.

Récemment, Hamman et al. [105] ont développé une méthode de tenseur réduite pour la réponse linéaire des perturbations de contrainte, qui pourraient être calculée à l'aide de la théorie perturbative de la densité fonctionnelle (DFPT).

Les deux méthodes précédentes ont montrés leurs succès pour le calcul des constantes élastiques et peuvent être utilisées pour prédire les propriétés élastiques qui ne sont pas encore établies expérimentalement.

Les constantes élastiques calculées dans le présent travail sont obtenues par la méthode de Hamman implémentée dans le code ABINIT.

D'après la notation de Young et en raison de la symétrie, le tenseur de constantes élastiques de nos composés, a différents indépendants composantes. Trois composants (C_{11} , C_{12} et C_{44}) pour la structure cubique (zinc blende et rocksalt), six (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66}) pour la structure NiAs et sept (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66}) pour la structure Cmcm.

Dans le tableau 11, nous avons listé, les constantes élastiques (C_{ij}) des composés AlP, GaP, InP et BP dans la phase zinc blende et les autres phases correspondantes à chaque composé, en comparaison avec d'autres résultats théoriques disponibles. Toutes les valeurs des C_{ij} en GPa.

Composé	La structure	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
AlP	Notre calcul ZB	132.28	68.46	-	-	62.15	-	-
	Exp.[57]	132	63	-	-	61.5	-	-
	Réf [95]	132.25	67.5	-	-	76.55	-	-
	Notre calcul NiAs	229.95	106.38	78.53	274.84	71.71	-	61.78
GaP	Notre calcul ZB	155.64	72.88	-	-	75.37	-	-
	Réf [62]	150.7	62.8	-	-	76.3	-	-
	Exp. [57]	140.5	62.03	-	-	70.3	-	-
	Notre calcul Cmc	420.04	28.62	82.23	485.02	117.9	158.5	35.9
InP	Notre calcul ZB	100.17	55.95	-	-	45.39	-	-
	Exp. [57]	101.1	56.1	-	-	45.6	-	-
	Réf [106]	102.2	57.6	-	-	46.0	-	-
	Notre calcul RS	88.24	127.25	-	-	22.99	-	-
BP	Notre calcul ZB	359.16	81.09	-	-	196.7	-	-
	Réf [82]	357	87	-	-	150	-	-
	Exp. [107]	315.0	100	-	-	160	-	-

Tableau 11 : Constantes élastiques (C_{ij}) des composés AlP, GaP, InP et BP à pression nulle pour la phase zinc blende, à P=8.59 GPa pour la phase NiAs de AlP, à P=18.89 GPa pour la structure Cmc de GaP, et à P= 7.51 GPa pour la phase RS de InP.

On remarque d'après ce tableau, que nos valeurs pour les C_{ij} de tous les composés considérés, dans la phase zinc blende, sont en très bon accord avec les résultats des autres calculs ab initio. Nous constatons aussi que ces valeurs pour AlP et InP sont en excellent

accord avec les valeurs expérimentales [57]. Pour GaP et BP, l'accord est raisonnable entre nos calculs et les valeurs trouvées expérimentalement [57,107], respectivement. Les déviations qui existent peuvent être dues aux différences entre les approximations utilisées.

Il est à noter que nous ne disposons ni de valeurs expérimentales ni théoriques des C_{ij} pour les phases NiAs, Cmcm et rocksalt de AIP, GaP et InP, respectivement. Notons que les C_{ij} de la phase NiAs de AIP et Cmcm de GaP sont plus grandes que ceux de la phase zinc blende du même composé.

IV. 3. 1. 2. Effet de la pression sur les constantes élastiques :

L'étude de la dépendance en pression des constantes élastiques peut nous donner des informations sur l'instabilité mécanique qui est associée avec la transition de phase. À partir d'une certaine valeur de pression, un nouveau arrangement atomique de vient impératif et nouvelle structure est plus appropriée que la structure initiale.

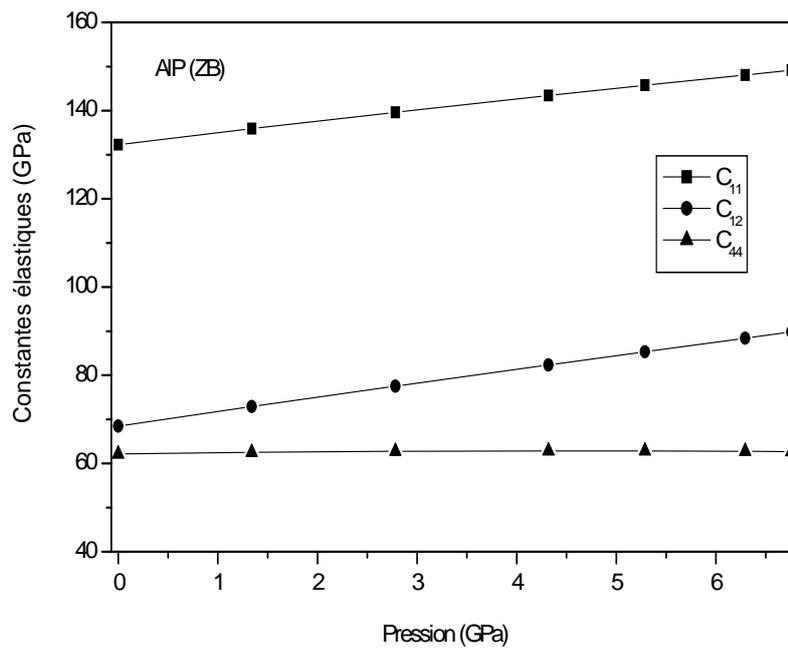
Les figures (IV-26), (IV-27), (IV-28) et (IV-25), nous montrent la variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la pression hydrostatique.

À travers la figure (IV-26), nous constatons que les constantes élastiques C_{ij} de AIP dans les deux phases (zinc blende et NiAs) augmentent presque linéairement avec l'augmentation de pression.

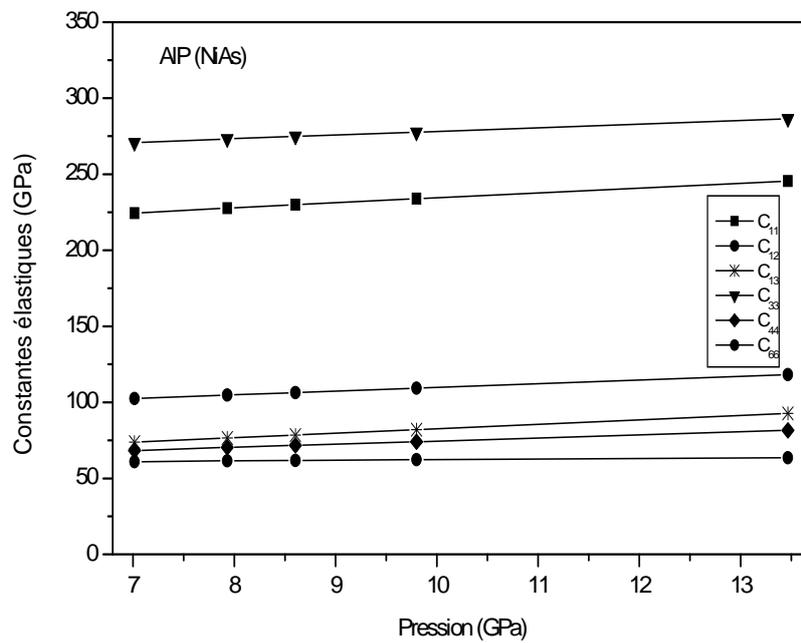
Sur la figure (IV-27), on voit que la variation de C_{11} et C_{12} de la phase zinc blende de GaP et C_{11} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} de la phase Cmcm, sont presque linéaires dans la gamme de pression considérée, alors que C_{44} dans la structure zinc blende présente une variation quadratique en fonction de la pression. Nous voyons aussi que C_{12} décroît avec la pression.

À travers la figure (IV-28), nous remarquons aussi que C_{11} et C_{12} du composé InP dans la phase zinc blende croient avec l'augmentation de pression d'une manière linéaire et quadratique dans la phase rocksalt. Nous observons clairement une diminution non linéaire de C_{44} avec l'augmentation de la pression pour les deux phases de InP considérées.

Un comportement particulier est observé pour le BP en phase zinc blende. D'après la figure (IV-29), toutes les courbes des constantes élastiques C_{ij} croient avec l'augmentation de pression. Notons que cette variation est quadratique.



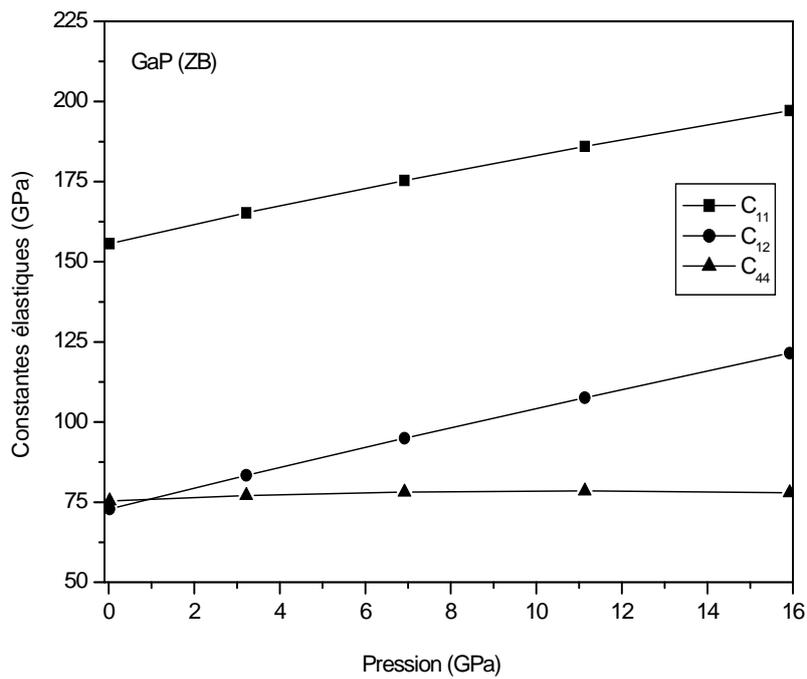
(a)



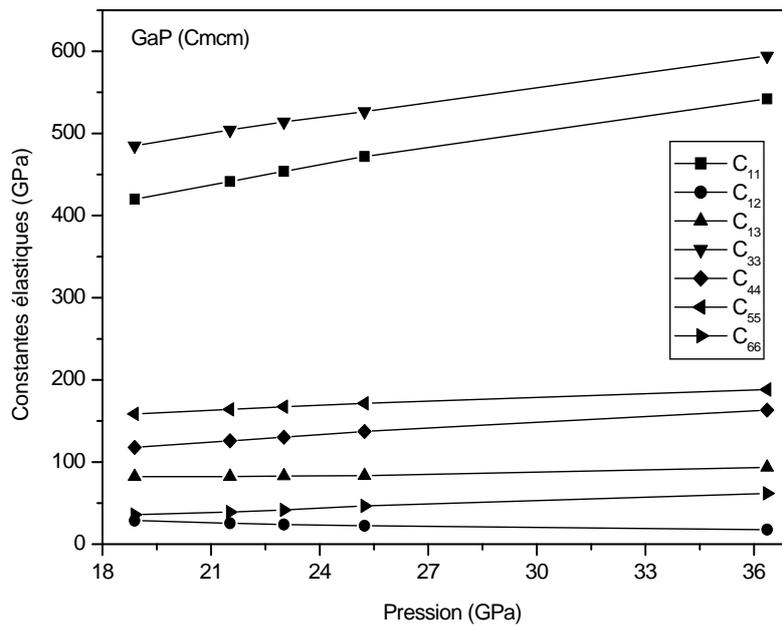
(b)

Figure IV-26 : Constantes élastiques (C_{ij}) en fonction de la pression pour AIP.

(a) phase zinc blende et (b) phase NiAs.

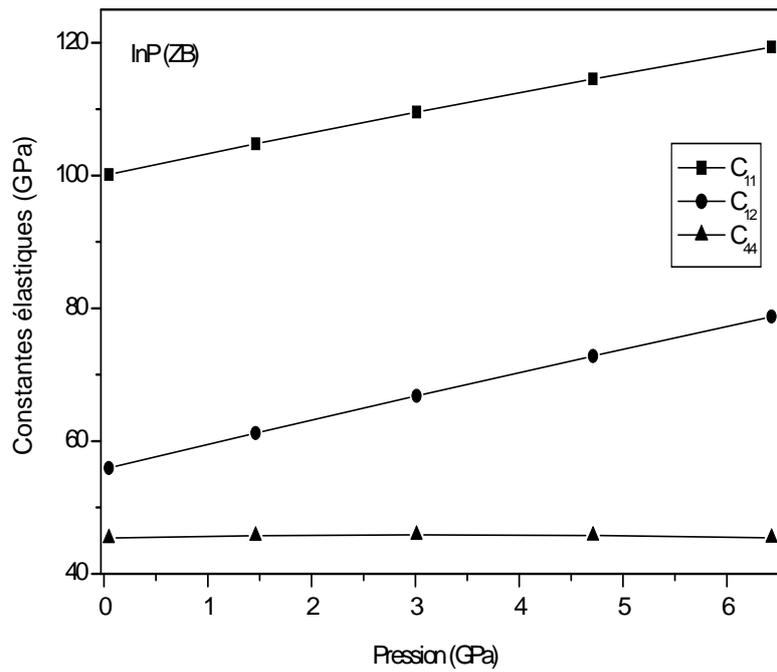


(a)

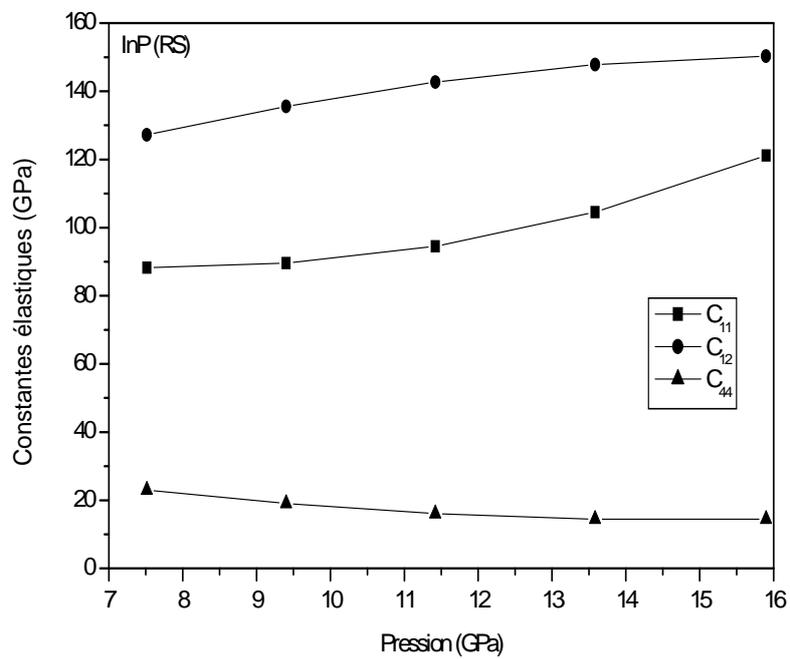


(b)

Figure IV-27 : Constantes élastiques (C_{ij}) en fonction de la pression pour GaP.
 (a) phase zinc blende et (b) phase Cmcm.



(a)



(b)

Figure IV-28 : Constantes élastiques (C_{ij}) en fonction de la pression pour InP.

(a) phase zinc blende et (b) phase rocksalt.

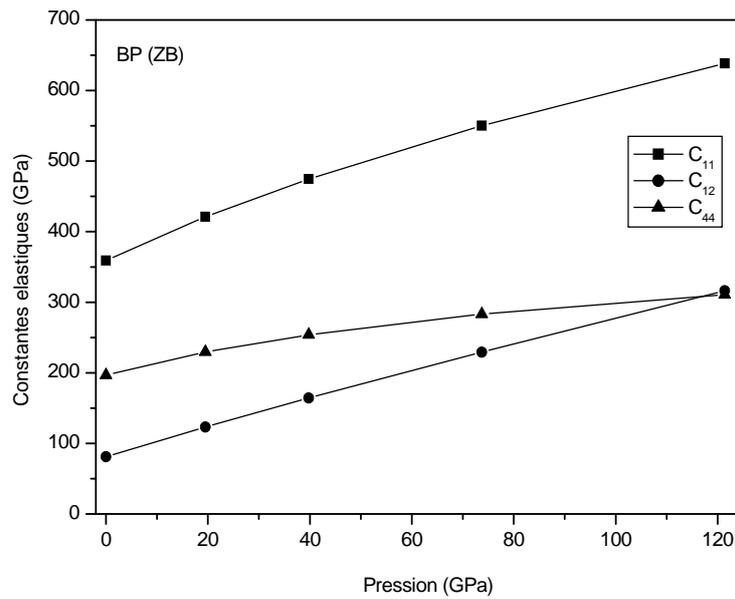


Figure IV-29 : Constantes élastiques (C_{ij}) en fonction de la pression pour BP dans la phase zinc blende.

IV. 3. 2. Propriétés élastiques de l'alliage ternaire $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$:

La compréhension de la concentration x de Gallium sur les propriétés élastiques de l'alliage ternaire est intéressante, surtout qu'aucun travail jusqu'à ce jour n'a été fait sur ce sujet. Dans le tableau 12, nous donnons les résultats de nos calculs pour les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la phase zinc blende avec différentes concentration x .

x	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
0.1	132,57	67,42	62,80
0.2	135,02	68,66	63,82
0.3	136,04	68,08	64,71
0.4	138,25	68,70	65,86
0.5	140,29	68,96	67,07
0.6	142,74	69,49	68,43
0.7	145,48	70,13	69,94
0.8	148,45	70,80	71,59
0.9	151,95	71,82	73,45

Tableau 12 : Constantes élastiques de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la phase zinc blende avec $0 < x < 1$.

Cette dépendance est représentée dans la figure (IV-30). Notons que l'incorporation de Gallium fait croître les constantes élastiques. Ces courbes sont interpolées par les équations suivantes :

$$C_{11} = 131.74 + 10.95x + 12.57x^2 \quad (\text{IV.7})$$

$$C_{12} = 67.74 + 0.4x + 4.42x^2 \quad (\text{IV.8})$$

$$C_{44} = 62.16 + 6.52x + 6.63x^2 \quad (\text{IV.9})$$

Les coefficients quadratiques de C_{11} sont plus grands que ceux de C_{12} et C_{44} , en confirmant de ce fait que le taux d'augmentation de C_{11} est plus grand que ceux de C_{12} et C_{44} .

Ces expressions peuvent servir à déterminer les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ à n'importe quelle concentration x .

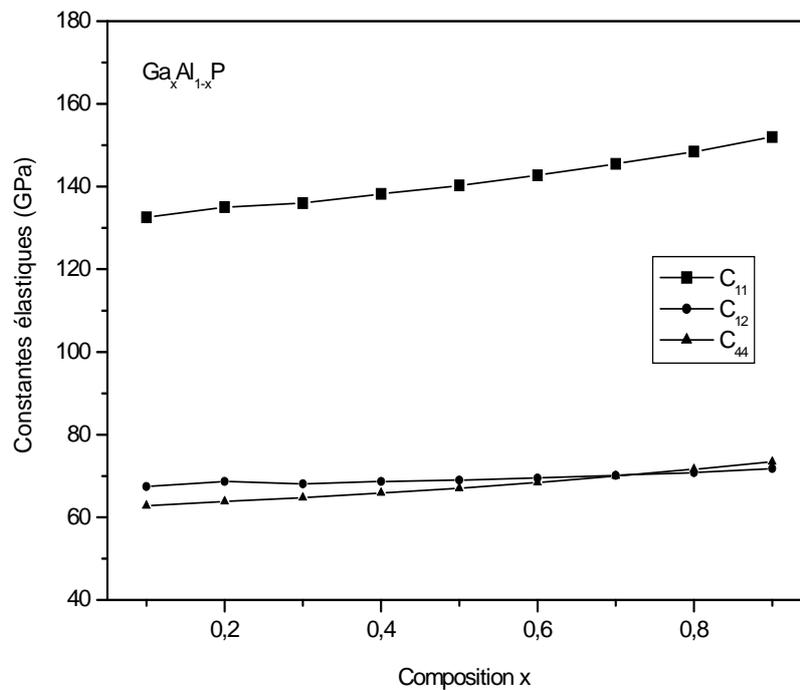


Figure IV-30 : Variation des constantes élastiques de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ pour $0 < x < 1$.

IV. 4. Propriétés dynamiques :

Le but de cette partie est d'étudier les propriétés diélectriques et vibrationnelles des semi-conducteurs III-V à base de phosphore.

IV. 4. 1. Propriétés dynamiques de composés binaires III-P :

IV. 4. 1. 1. Calculs ab initio :

Les calculs du premier principe dans le cadre de la théorie perturbative de la densité fonctionnelle (DFPT) se sont avérés comme l'une des méthodes les plus fiables pour obtenir les fréquences de vibration des modes de phonons pour les solides [108]. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé d'employer cette méthode. Les calculs ont été réalisés avec le code ABINIT. Le choix de ce code a été motivé par son développement ouvert et récent dans le champ des propriétés vibrationnelles des solides et par son adéquation très remarquable à ce type de calculs.

Comme nous l'avons présenté dans les chapitres précédents, ce code utilise un développement en ondes planes des orbitales de Kohn-Sham et utilise l'approximation de pseudopotentiel pour le potentiel d'interaction électrons-ion. Les pseudopotentiels choisis sont ceux qu'on a utilisés dans l'étude des propriétés précédentes. La base des ondes planes pour la description des fonctions d'onde électroniques possède une énergie de coupure E_{cutoff} de 60 Ry. Le nombre de points k utilisés pour l'échantillonnage des points Monkhorst-Pack est le suivant : $6 \times 6 \times 6$ pour AlP, GaP et InP dans la phase zinc blende, $4 \times 4 \times 4$ pour BP dans la phase zinc blende, $8 \times 8 \times 4$ pour la phase NiAs de AlP, $6 \times 6 \times 4$ pour la phase Cmc_m de GaP et pour la phase rocksalt de InP et BP on a utilisé $6 \times 6 \times 6$ et $4 \times 4 \times 4$, respectivement. Avec ces nombres des points k , les fréquences de phonons présentent une convergence de 2cm^{-1} .

Nos composés ont un caractère ionique : les atomes (Al, Ga, In et B) sont légèrement positifs et ceux de phosphore, par contre, un peu négatifs. Cela a pour conséquence que, dans la limite où $q \rightarrow 0$, il se produise un dédoublement dans les branches optiques de vibration longitudinale et transversal, LO-TO « splitting mode », dû à l'interaction de la vibration du mode longitudinal optique (LO) avec le champ électromagnétique induit \vec{E} par les charges électriques des atomes en vibration [108]. Cet effet doit être pris en compte dans le calcul de la matrice dynamique qui est donc corrigée par l'introduction du tenseur des charges effectives de Born des ions $Z_{\alpha\beta}^B$, et du tenseur de la constante diélectrique macroscopique $\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$. Pour les calculer, nous avons employé les outils du code ABINIT dans le cadre de la DFPT.

IV. 4. 1. 2. Propriétés diélectriques :

Dans le présent travail, nous avons calculé la charge effective de Born Z^B et la constante diélectrique macroscopique ε^∞ pour les composés GaP, AlP, InP et BP dans la structure zinc blende. Les résultats de nos calculs à pression nulle sont montrés dans le tableau 13, en comparaison avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales disponibles.

Composé	Structure	Z^B	ε^∞
AlP	Notre calcul ZB	2.20	8.40
GaP	Notre calcul ZB	2.14	9.98
	Réf [34]	2.11	10.2
	Réf [109]	2.04	-
	Réf [110]	-	9.236
InP	Notre calcul ZB	2.54	12.52
	Réf [111]	-	12.61
BP	Notre calcul ZB	0.65	9.33
	Réf [112]	0.31	-
	Réf [113]	1.34	-
	Exp. [57]	-	9.61

Tableau 13 : Charge effective de Born Z^B et constante diélectrique ε^∞ pour la structure zinc blende des composés AlP, GaP, InP et BP à pression nulle, en comparaison avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles.

On remarque de ce tableau que nos résultats de la constante diélectrique pour les composés GaP, InP et BP sont en excellent accord avec celles rapportées par les auteurs des références [34,109,110], [111] et [57], respectivement. Pour AlP, il n'y a pas de données expérimentales ni théoriques dans la phase zinc blende pour qu'on puisse faire la comparaison.

La valeur de notre calcul de la charge effective de Born de GaP est en très bon accord avec celles rapportées par les auteurs des références [34,109]. Nous constatons aussi, que

notre résultat de la charge effective de Born pour le BP est raisonnablement en accord avec ceux obtenus par Harrison [112] et B.A Weinstein et G. Piermarini [113].

On note qu'on n'a pas de données expérimentales ni théoriques de la charge effective de Born pour AlP et InP.

Les figures (IV-31), (IV-32), (IV-33) et (IV-34) représentent la variation de la charge effective de Born et la constante diélectrique des composés AlP, GaP, InP et BP, respectivement, dans la structure zinc blende en fonction de la pression hydrostatique.

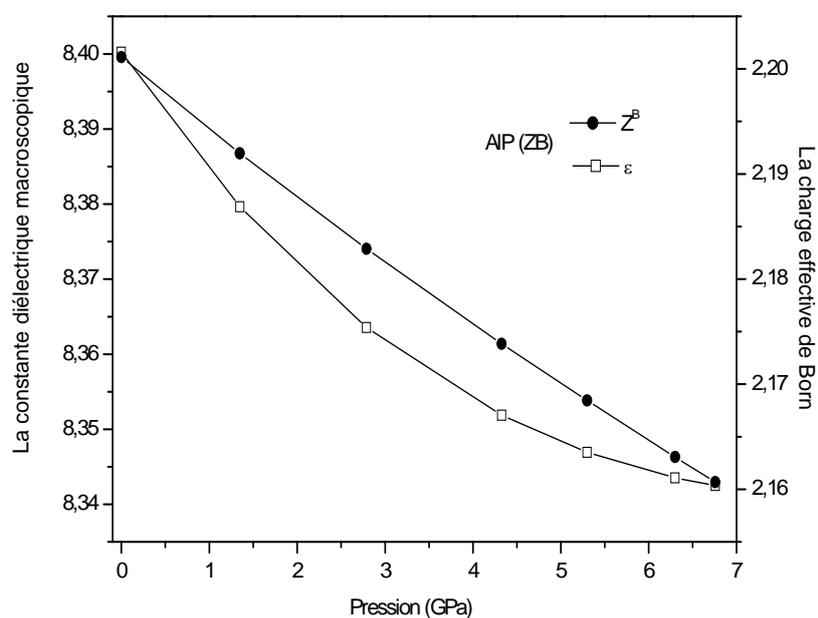


Figure IV-31 : Variation de la charge effective de Born Z^B et la constante diélectrique ϵ^∞ pour la structure zinc blende de AlP, en fonction de la pression.

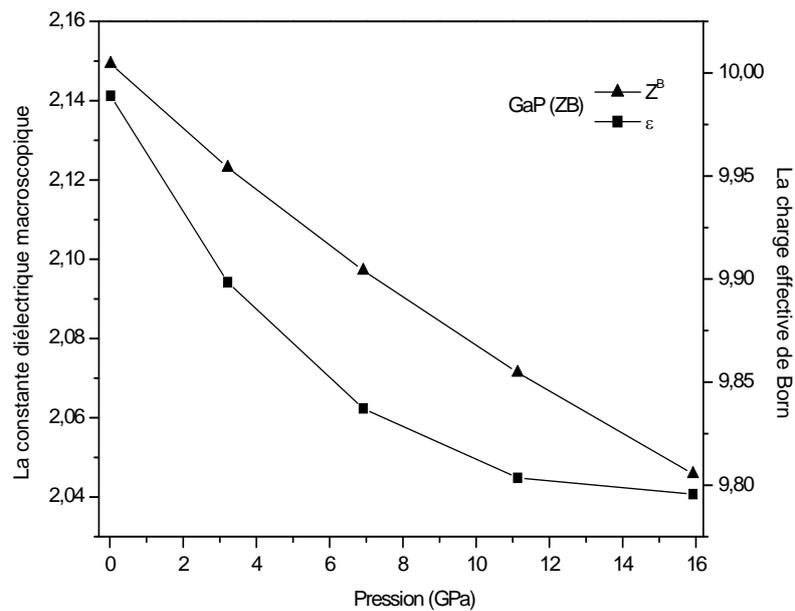


Figure IV-32 : Variation de la charge effective de Born Z^B et la constante diélectrique ε^∞ pour la structure zinc blende de GaP, en fonction de la pression.

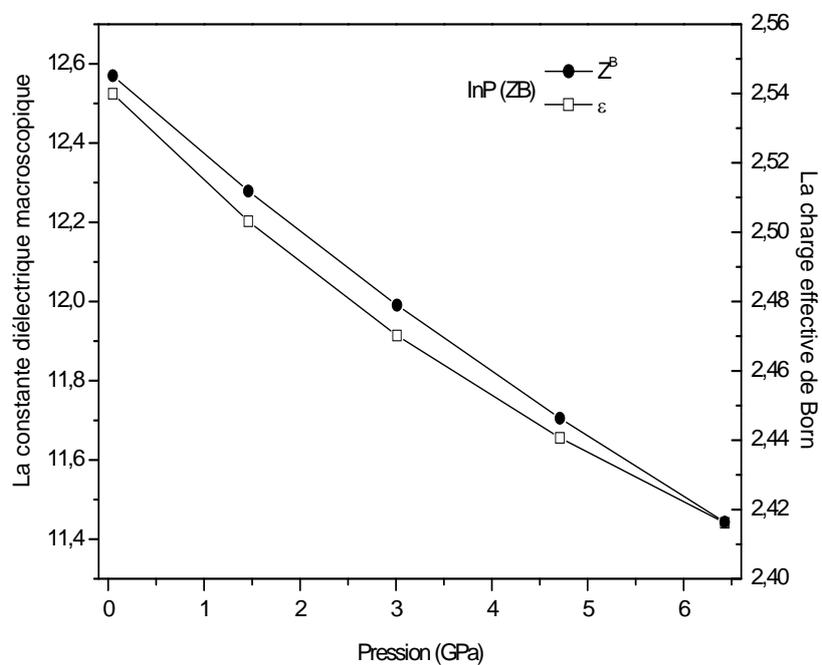


Figure IV-33 : Variation de la charge effective de Born Z^B et la constante diélectrique ε^∞ pour la structure zinc blende de InP, en fonction de la pression.

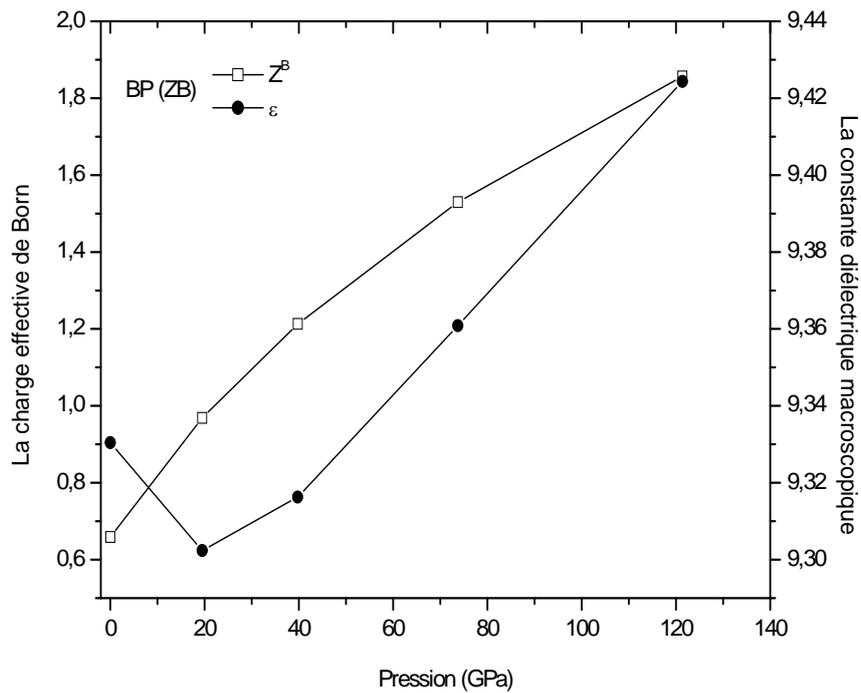


Figure IV-34 : Variation de la charge effective de Born Z^B et la constante diélectrique ε^∞ pour la structure zinc blende de BP, en fonction de la pression.

Comme il est montré dans les figures (IV-31), (IV-32) et (IV-33), la charge effective de Born, des composés AlP, GaP et InP a le même comportement que dans d'autres semiconducteurs du type III - V. C'est-à-dire que la charge effective de Born diminue presque linéairement avec l'augmentation de pression. Dans les mêmes figures, on voit que la constante diélectrique diminue d'une manière quadratique avec l'augmentation de la pression.

Un comportement particulier est observé pour BP dans la phase zinc blende. D'après la figure (IV-34), la charge effective de Born et la constante diélectrique croient avec l'augmentation de pression. Notons que cette variation est quadratique pour Z^B et presque linéaire pour ε^∞ .

IV. 4. 1. 3. Propriétés vibrationnelles :

Les excitations des phonons jouent un rôle très important dans le transport électronique, le processus de relaxation des électrons non radiatif et autres propriétés ont un grand intérêt pour la caractérisation des matériaux et des dispositifs d'ingénierie [26,31].

IV. 4. 1. 3. 1. Fréquences de vibration et les courbes de dispersion :

Nous avons fait des calculs ab initio avec la DFPT dans l'approximation LDA pour déterminer les fréquences de vibration des phonons des composés GaP, AlP, InP et BP.

Dans les cristaux réels, il y a trois degrés de liberté par atome. Pour les composés de symétrie cubique (zinc blende ou bien rocksalt), il y a deux atomes par maille élémentaire, et donc il y a trois branches acoustiques et trois branches optiques, dont deux correspondent à des vibrations transversales (TO) et une vibration longitudinale (LO) pour chaque type de mode.

Les résultats des calculs des fréquences optiques de vibration au centre de la zone de Brillouin (point Γ), pour les structures cubiques des composés GaP, AlP, InP et BP, sont regroupés dans le tableau 14, en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Notons que, au centre de la zone de Brillouin, les fréquences des modes acoustiques sont nulles.

Composé	Structure	$\omega_{LO}(\Gamma)(cm^{-1})$	$\omega_{TO}(\Gamma)(cm^{-1})$
AlP	Notre calcul ZB	494.6	442.6
	Exp. [114]	501.2	439.4
GaP	Notre calcul ZB	419.69	383.69
	Réf [115]	403	365
InP	Notre calcul ZB	336.31	303.42
	Exp. [110]	345	303.7
	Notre calcul RS	212.20	212.11
BP	Notre calcul ZB	827.96	820.2
	Réf [116]	828.9	799
	Notre calcul RS	730.02	729.3

Tableau 14 : Fréquences des modes optiques longitudinales (LO) et transversales (TO), au centre de la zone de Brillouin, pour la structure zinc blende de AlP, GaP, InP et BP à pression nulle et pour la structure rocksalt de InP et BP à pressions de 7.51 GPa et de 154.22 GPa, respectivement.

Comme on peut le voir dans le tableau 14, l'accord entre les valeurs expérimentales rapportées par Onton [114] en utilisant la spectroscopie de Raman pour AIP et Lockwood et al. [110] utilisant la spectroscopie infrarouge, et les nôtres est très bon pour la plupart des modes, pour InP, GaP et BP, respectivement. De même, il y a aussi un bon accord avec les résultats théoriques rapportés par les références [115] et [116]. Ces valeurs de fréquences de modes optiques diminuent en fonction nombre atomique de B, Al, Ga et In. On remarque aussi, pour la structure rocksalt de InP et BP, qu'il y a un dédoublement des modes optiques longitudinal et transversal par le fait que les fréquences de ces modes sont presque les mêmes.

Les résultats de nos calculs des fréquences des modes optiques au centre de la zone de Brillouin, pour AIP dans la phase NiAs et GaP en phase Cmcm sont donnés dans les tableaux 15 et 16, respectivement.

Composé	Structure	Les fréquences de modes optiques (cm^{-1})					
		E_{2u}	E_{2g}	A_{2u}	B_{1g}	E_{1u}	B_{2u}
AIP	NiAs	236.31	295.38	310.43	348.90	378.97	467.74

Tableau 15 : Fréquences des modes optiques au centre de la zone de Brillouin pour AIP en phase NiAs à pression de 8.59 GPa.

Composé	Phase	Les fréquences de modes optiques (cm^{-1})								
		B_{1g}	B_{3g}	A_g	B_{1u}	B_{3u}	A_g	B_{2u}	B_{1g}	B_{3g}
GaP	Cmcm	56.51	82.01	155.5	282.0	310.9	324.8	331.5	334.7	336.0

Tableau 16 : Fréquences des modes optiques au centre de la zone de Brillouin pour GaP en phase Cmcm à pression de 18.89 GPa.

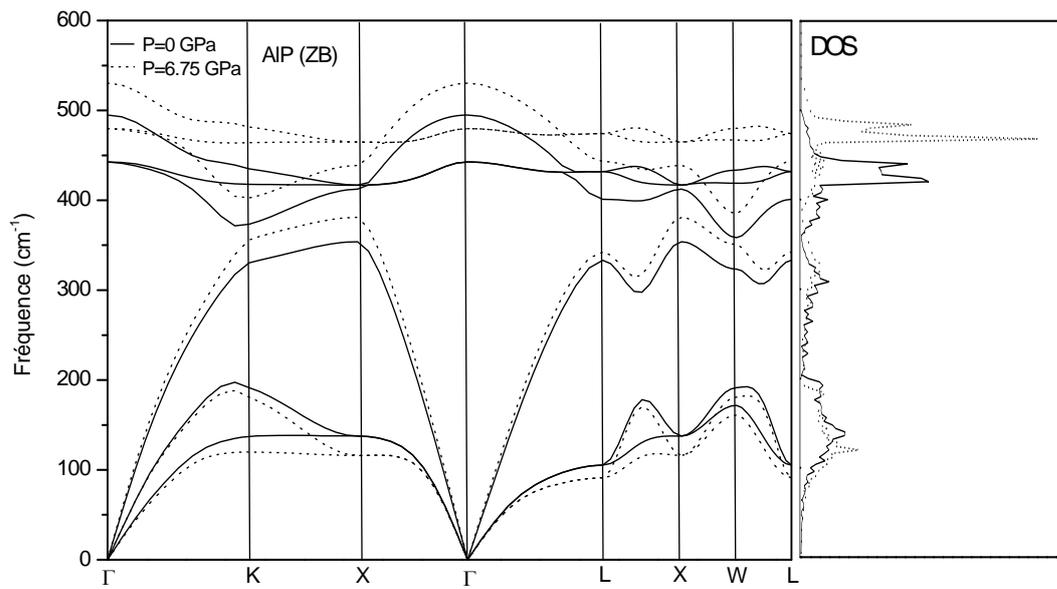
Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'AIP dans la phase NiAs et le GaP dans la phase Cmcm ont quatre atomes donc il y a douze modes de vibration : trois acoustiques et neuf optiques.

Pour AIP dans la phase NiAs et au centre de la zone de Brillouin, on a neuf modes de vibration optiques : E_{2u} , E_{2g} , A_{2u} , B_{1g} , E_{1u} et B_{2u} où E_{1u} et A_{2u} se sont des modes infrarouge actifs et E_{2g} est un mode Raman actif. On note que E_{2u} , E_{2g} et E_{1u} ont doubles dégénérés.

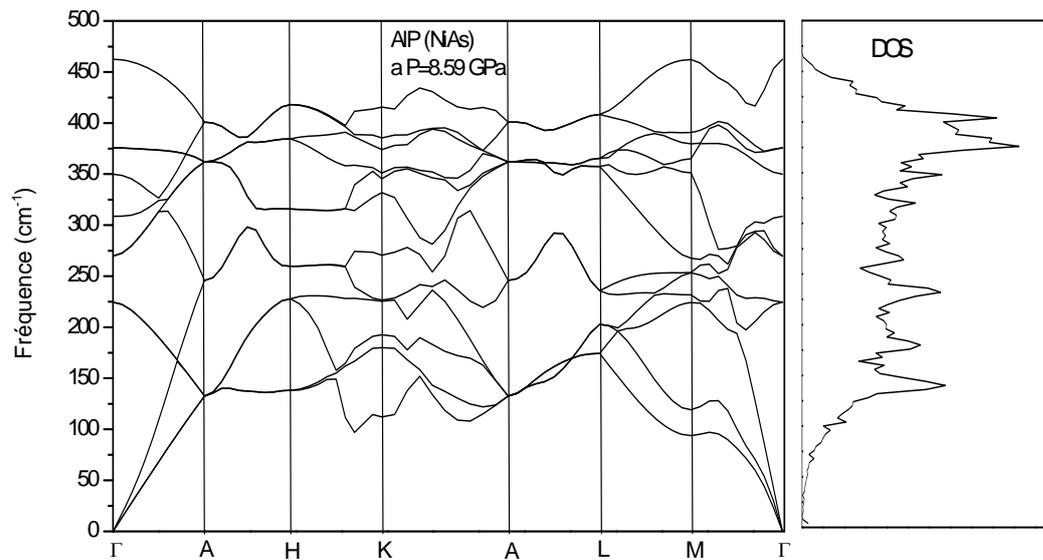
Pour GaP dans la phase Cmcm et au centre de la zone de Brillouin, on a aussi neuf modes de vibration optiques : $2A_g$, $2B_{1g}$ et $2B_{3g}$ sont des modes Raman actifs et B_{1u} , B_{2u} et B_{3u} sont des modes infrarouge actifs.

À notre connaissance, il n'existe pas des données expérimentales ou des calculs théoriques pour l'étude de fréquences de modes des structures NiAs, Cmcm et rocksalt de AlP, GaP, InP et BP, respectivement.

Les figures (IV-35), (IV-36), (IV-37) et (IV-38) reproduisent les courbes de dispersion des phonons de nos composés dans différentes directions de hautes symétries de la zone de Brillouin telles que nous avons mentionnés plus haut. Les densités d'états (DOS), correspondant à chacun des composés sont également présentées dans ces figures.

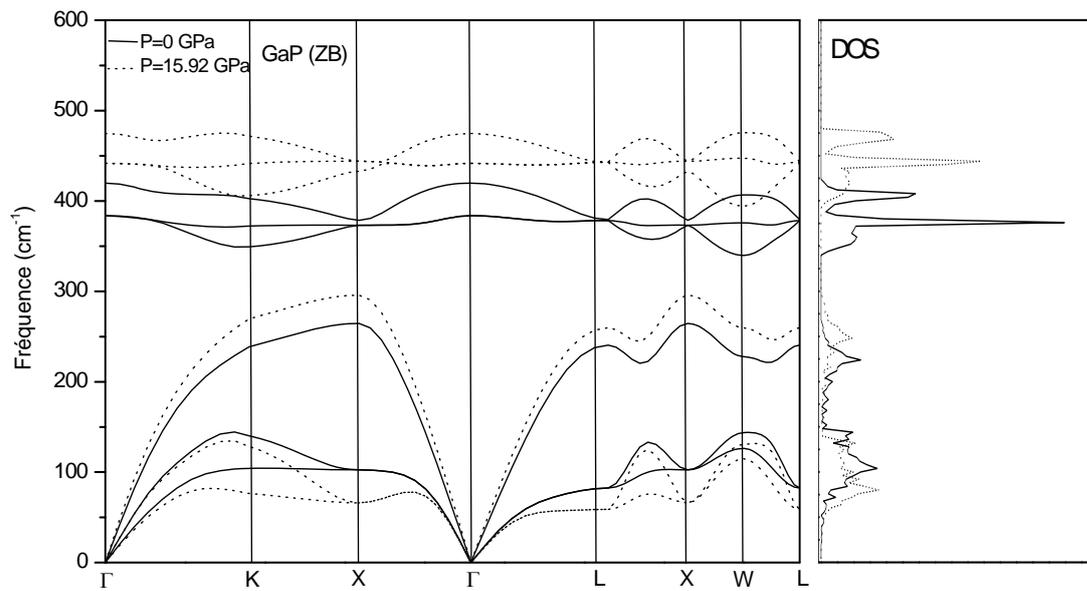


(a)

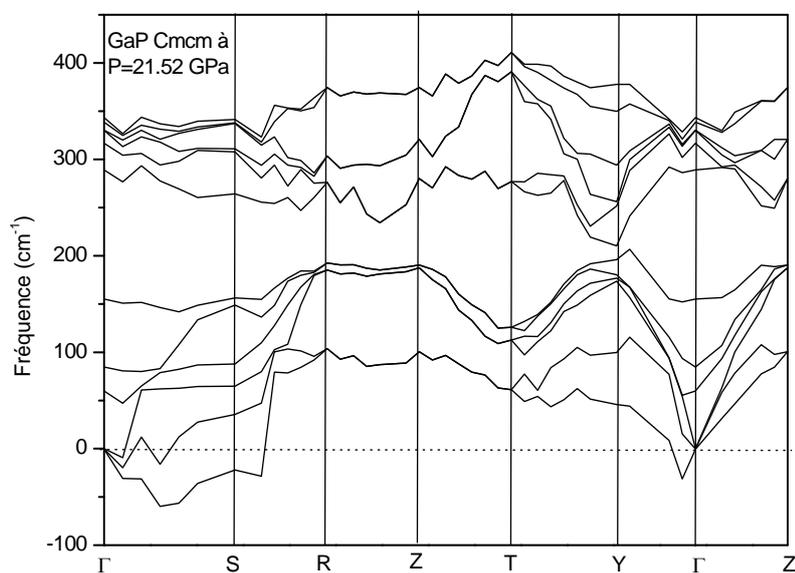


(b)

Figure IV-35 : Courbes de dispersion des phonons dans AlP et leur DOS :
 (a) structure zinc blende à $P=0$ GPa (ligne solide) et à $P=6.75$ GPa (lignes pointillées).
 (b) structure NiAs à $P = 8.59$ GPa.

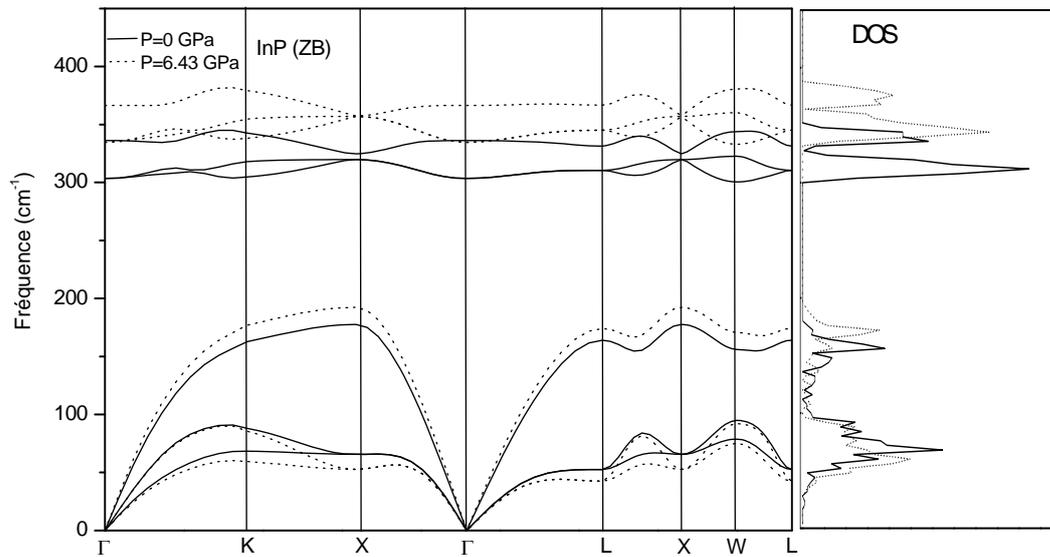


(a)

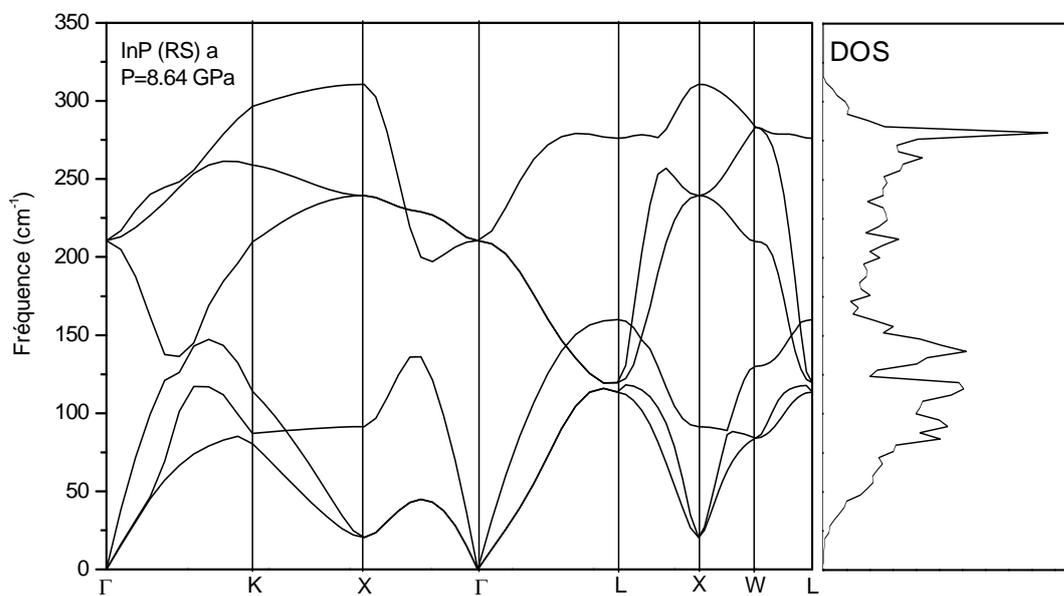


(b)

Figure IV-36 : Courbes de dispersion des phonons dans GaP et leur DOS :
 (a) structure zinc blende à $P=0$ GPa (ligne solide) et à $P=15.92$ GPa (lignes pointillées).
 (b) structure Cmcm à $P=21.52$ GPa.

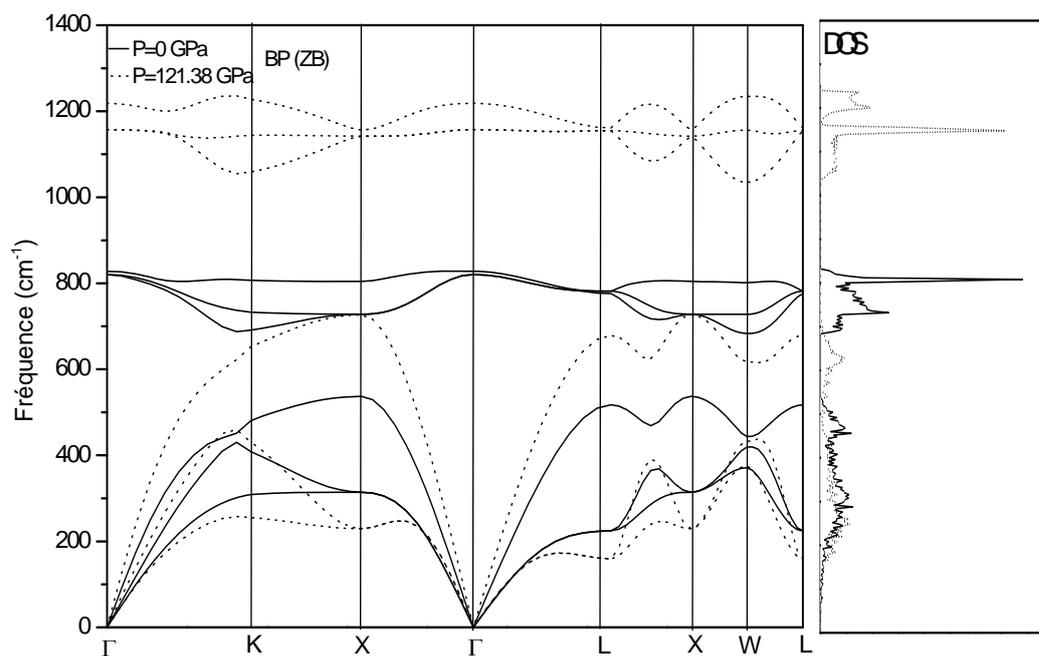


(a)

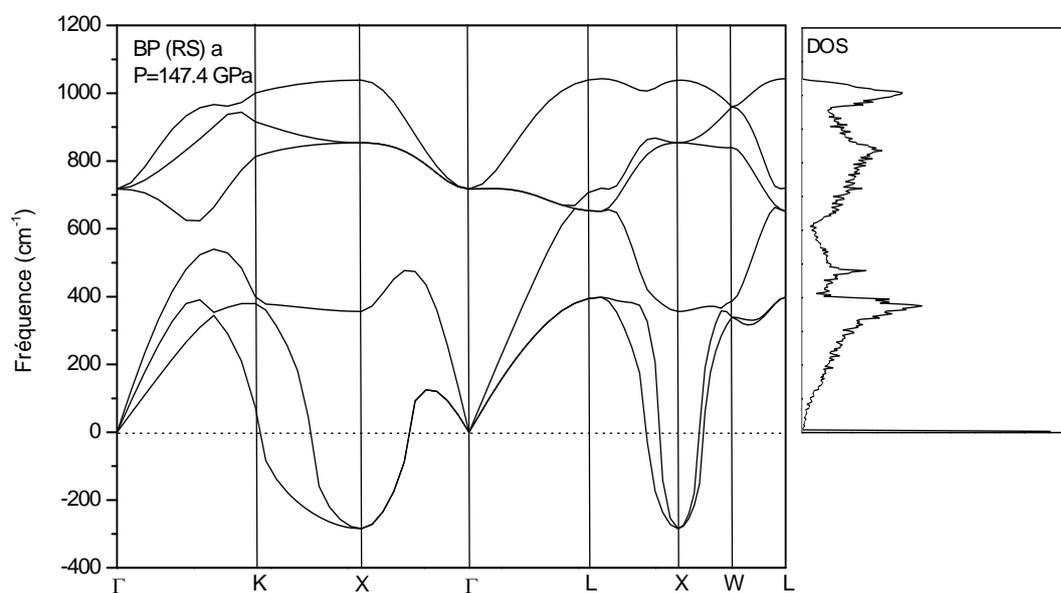


(b)

Figure IV-37 : Courbes de dispersion des phonons dans InP et leur DOS :
 (a) structure zinc blende à $P=0$ GPa (ligne solide) et à $P=6.43$ GPa (lignes pointillées)
 (b) structure rocksalt à $P=8.64$ GPa.



(a)



(b)

Figure IV-38 : Courbes de dispersion des phonons dans BP et leur DOS :(a) structure zinc blende à $P=0$ GPa (ligne solide) et à $P=121.38$ GPa (lignes pointillées)(b) structure rocksalt à $P=147.4$ GPa.

Comme nous le voyons sur les figures (IV-35) (a), (IV-36) (a), (IV-37) (a) et (IV-38) (a), (structure zinc blende), les courbes de dispersion des phonons ont presque la même allure. Les branches acoustiques sont bien séparées des branches optiques, vu clairement dans les DOS, avec des valeurs d'écart 4.4 cm^{-1} , 75.4 cm^{-1} , 122.8 cm^{-1} et 146.4 cm^{-1} pour AlP, GaP, InP et BP, respectivement. Ces valeurs de cet écart entre les branches croient avec la croissance des nombres atomiques de Al, Ga et In, qui n'est pas le cas pour l'atome de bore B. Les mêmes figures illustrent clairement, pour nos composés dans la phase zinc blende sous pression, le décalage vers le haut des branches optiques et la branche acoustique longitudinale alors que les branches acoustiques transversales sont décalées vers le bas. La forme de ces branches est la même que celle à pression nulle. On remarque aussi, que les modes transversaux, au point Γ centre de la zone de Brillouin, au point X et au point L, sont dégénérés ; aussi on ne voit que quatre branches : LO, TO, LA et TA. Cette dégénérescence des modes transverses est levée le long des directions $\Gamma \rightarrow K$, $K \rightarrow X$, $L \rightarrow X$, $X \rightarrow W$ et $W \rightarrow L$.

Dans cristaux, comme les composés III-V, la liaison entre atomes est partiellement ionique, et le cristal est alors qualifié de polaire. Les vibrations peuvent, en effet, induire un déplacement relatif de charges, équivalent à des dipôles oscillants qui se couplent aux ondes électromagnétiques de même fréquence [117] : c'est ainsi qu'un rayonnement infrarouge incident sur le cristal est absorbé, son énergie servant à exciter les vibrations du réseau. Ceci est particulièrement important pour le mode optique au centre de la zone de Brillouin, puisque les atomes de la maille vibrent en phase. Pour les vibrations transversales, le champ électrique induit par les vibrations est faible ; il est beaucoup plus grand pour les vibrations longitudinales, et il en résulte une polarisation macroscopique qui conduit à une levée de dégénérescence entre les fréquences transversale et longitudinale, et à des interactions de type coulombien avec les électrons libres du cristal. Ce caractère polaire des phonons optiques au centre de zone de Brillouin a donc répercussions importantes sur les propriétés de transport électronique.

Les figures (IV-35) (b), (IV-36) (b), (IV-37) (b) et (IV-38) (b) représentent les courbes de dispersion des phonons pour les structures NiAs, Cmcm et rocksalt de AlP, GaP, InP et BP, respectivement. Comme on peut le voir, il y a un chevauchement entre les branches acoustiques et optiques.

En ce qui concerne les courbes de densité d'état (DOS) des composés AlP, GaP, InP et BP dans toutes les structures, nous observons qu'il y a un pic le plus intense dans la gamme optique dû à la planéité des branches optiques transversales le long des directions de hautes

symétries de la zone de Brillouin. Nous notons, aussi, dans le cas des structures métalliques de AlP, GaP, InP et BP, les courbes de dispersion sont moins dispersives que ceux mêmes composés dans la phase initiale, ce qui implique la présence de plusieurs pics.

IV. 4. 2. Propriétés dynamiques de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$:

Nos calculs sont basés sur la méthode DFPT combiné avec la VCA.

IV. 4. 2. 1. Propriétés diélectriques de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$:

Dans le tableau 17, nous avons listés nos résultats de la charge effective de Born et la constante diélectrique de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la structure zinc blende, pour différentes concentrations $0 < x < 1$.

x	Z^B	ε^∞
0.1	2,197	8,78
0.2	2,194	8,94
0.3	2,192	9,12
0.4	2,188	9,29
0.5	2,185	9,48
0.6	2,180	9,67
0.7	2,173	9,86
0.8	2,166	10,06
0.9	2,156	10,27

Tableau 17 : Charge effective de Born Z^B et constante diélectrique ε^∞ de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la phase zinc blende avec $0 < x < 1$.

La variation de la charge effective de Born Z^B et la constante diélectrique ε^∞ de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la phase zinc blende en fonction de la concentration x est montrée dans la figure (IV-39). Notons que la charge effective de Born Z^B diminue avec l'augmentation de concentration x avec une variation non linéaire donnée par l'équation suivante :

$$Z^B = 2.20 + 8.0x - 0.05x^2 \quad (\text{IV.10})$$

Nous avons également constaté que la constante diélectrique augmente avec l'augmentation de concentration x , avec une variation presque linéaire donnée par l'équation suivante :

$$\varepsilon^\infty = 8.62 + 1.56x + 0.3x^2 \quad (\text{IV.11})$$

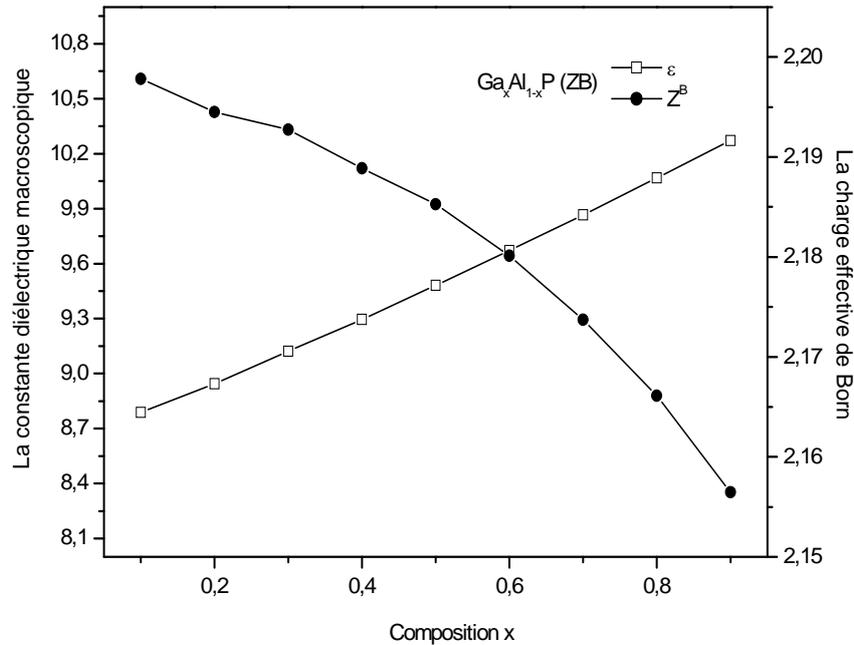


Figure IV-39 : Variation de la charge effective de Born Z^B et la constante diélectrique ε^∞ de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ pour $0 < x < 1$.

IV. 4. 2. 2. Propriétés vibrationnelles de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$:

Dans le tableau 18, nous présentons les résultats des calculs des fréquences des modes optiques au centre de la zone de Brillouin de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ dans la phase zinc blende pour différentes concentration x .

X	Modes optiques transversaux (TO) (cm^{-1})	Modes optiques longitudinaux (LO) (cm^{-1})
0.1	425,77	473,97
0.2	416,19	462,05
0.3	406,06	450,04
0.4	399,74	441,99
0.5	394,24	434,96
0.6	390,28	429,57
0.7	387,37	425,32
0.8	385,24	421,93
0.9	384,19	419,65

Tableau 18 : Fréquences des modes optiques transversaux (TO) et Longitudinaux (LO) au centre de la zone de Brillouin de l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$ dans la phase zinc blende avec $0 < x < 1$.

Dans la figure (IV-40), les fréquences des modes optiques transversaux et longitudinaux sont tracées en fonction de la concentration de gallium de l'alliage $Ga_xAl_{1-x}P$. On note que les fréquences des modes optiques (TO) et (LO) diminuent avec l'augmentation de la concentration x du gallium. En utilisant une interpolation quadratique on obtient les équations suivantes:

$$\omega_{TO}(cm^{-1}) = 436.72 - 118.79x + 67.78x^2 \quad (IV.12)$$

$$\omega_{LO}(cm^{-1}) = 486.94 - 141.32x + 74.73x^2 \quad (IV.13)$$

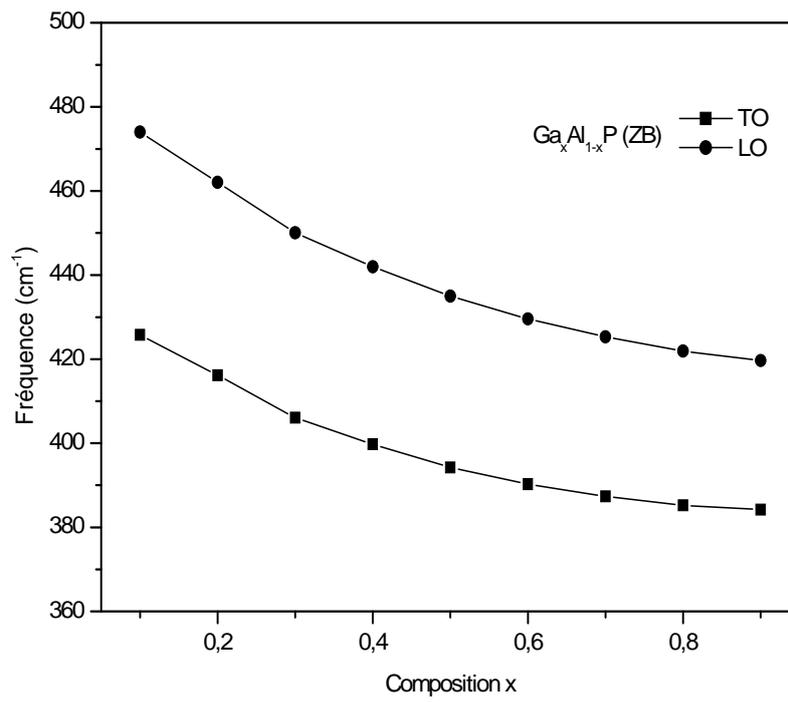


Figure IV-40 : Variation des fréquences des modes optiques (TO) et (LO) au point Γ de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ pour $0 < x < 1$.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques de composés de type III-V à base de phosphore (AlP, GaP, InP et BP) à l'équilibre et sous l'effet d'une pression hydrostatique. Nous avons déterminé, à partir de la structure zinc blende initiale, la nouvelle structure cristallographique la plus probable de chaque composé sous l'effet de la pression. Les mêmes propriétés ont été étudiées pour l'alliage ternaire $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ en fonction de la composition x .

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 pseudopotentiels (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 de la densité locale LDA. Le formalisme de la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT), nous a permis d'étudier les propriétés dynamiques de nos composés. Pour le traitement de l'alliage ternaire $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$, nous avons combiné tous ce que nous avons mentionnés (DFT, PP, PW, LDA et DFPT) avec la méthode du cristal virtuel (VCA).

Notre étude a nécessité un choix de l'énergie de coupure et un suffisant points k pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Dans ce cadre, nous avons effectué une première série de calculs ab initio afin d'avoir une bonne convergence de l'énergie totale pour nos composés dans les différentes structures. L'utilisation de ces choix essentiels avec le formalisme de (DFT+PP+PW) nous donne de bons résultats non seulement pour les paramètres d'équilibre et les modules de compressibilités des phases stables de nos composés mais sur les transitions de phases à température nulle. Nos valeurs de calculs de propriétés structurales dans la phase zinc blende pour tous nos composés, sont très semblables à celles trouvées expérimentalement ou dans des autres calculs théoriques disponibles, utilisant d'autres méthodes de calculs.

Nos résultats obtenus de l'étude de propriétés électroniques à pression nulle indiquent que la structure de bandes des composés (AlP, GaP, BP et l'alliage ternaire $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ pour les différentes concentrations x entre 0 et 1) est indirecte. C'est le cas contraire pour InP qui a un gap direct. Les valeurs de ces gaps malgré qu'elles sont raisonnablement en accord avec les

calculs théoriques (FP-LAPW) comme exemple, mais il existe des écarts par rapport à ceux fournis par l'expérience s'expliquent par le fait que la DFT-LDA, qui est une théorie bien indiquée pour l'étude de l'état fondamental, rend très mal compte des états de bord du gap qui sont des états excités. Sous l'effet de la pression, la phase primaire de nos composés, qui est zinc blende, transforme à des autres phases métalliques.

Le calcul des densités de charges dans la phase zinc blende, nous a renseigné sur la nature des liaisons chimiques de nos composés où le caractère ionique est plus prononcé.

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 existant. Nous avons étudié aussi l'effet de la pression sur ces constantes, à savoir que la plupart de ces dernières croient avec l'augmentation de la pression.

Dans le cadre de la théorie (DFPT), nous a permis d'étudier les propriétés diélectriques et vibrationnelles de nos composés à pression nulle et dans différentes gammes de pression. Nos résultats de calculs de la charge effective de Born et la constante diélectrique dans la structure zinc blende, sont excellent accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles. Nous avons ainsi déterminé les fréquences des modes de vibrations afin de tracer les courbes de dispersion des phonons et les densités d'états (DOS) de chaque structure de nos composés dans différentes directions de plus fortes symétries de la zone de Brillouin.

La plupart des travaux menés dans cette thèse sont nouveaux et servent comme des prédictions. En outre, de nombreux progrès restent à faire dans l'étude d'autres propriétés, dont les applications pourront confirmer l'avenir de ces matériaux.

REFERENCES

Références

- [1] W. Heisenberg, Z. Physik 43, 172 (1927).
- [2] P. Kireev, la physique des semiconducteurs, 2^{ième} édition Mir Moscou (1975).
- [3] M. Born, R. J. Openheimer, Zur Quant en theorie der Molekeln, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [4] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci 76, 6062 (1979).
- [5] L. H. Thomas. The calculations of Atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc, 23, p 542 (1927).
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [7] E. Fermi. Rend. Accad. Lincei, 6, p 602 (1927).
- [8] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Roy. Soc, Vol 26, 376 (1930).
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [10] M. levy, Phy. Rev. A26, 1200 (1982).
- [11] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A 137, 1697 (1965).
- [12] J. Harris et R. O. Jones, J. Phys. F4, 1170 (1974).
- [13] R. A. Harris, J. Chem. Phys. 81, 2403 (1984).
- [14] O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
- [15] C. O. Alonbladh et A. C. Pedroza, Phys. Rev. A 29, 2322 (1984).
- [16] A. Savin, H. Stolle et H. Preuss, Theor. Chim. Acta. 70, 407 (1986).
- [17] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [18] D. M. Ceperely et B. J. Alder, Phys. Rev. Lett 45, 566 (1980).
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B. 23, p 5048 (1981).
- [20] G. Ortiz and P. Ballone, Phys. Rev. B. 50, p 1391 (1994).
- [21] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol 71, No. 5, p 1253 (1999)
- [22] A. D. Becke, Phys. Rev. A. 38, p 3098 (1988).
- [23] Y. Wang, J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).
- [25] S. Baroni, P. Pavone, P. Gianozzi, S. de Gironcoli and E. Molinari, in light scattering in Semiconductor Structure and Superlattices, ed. D. J. Lockwood and J. F. Young, Nato Advanced Study Institutes Ser. B, Plenum Press, New York (1990).
- [26] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, Phy.Rev.B. 43, 7231(1991).
- [27] P. D. De Cicco and F. A. Johnson, Proc. R. Soc. London Ser. A 310, 111 (1969).
- [28] R. Pick, M. H .Cohen and R. M. Martin, Microscopic theory of force constants in the adiabatic approximation, Phys. Rev. B 1, 910 (1970).

- [29] H. Hellmann, Einführung in die quantenchemie. Deticke, Leipzig, (1937).
- [30] R. P. Feynman, Forces in molecules. Phys. Rev 56, 340 (1939).
- [31] S. Baroni, P. Giannozzi and A. Testa, Green's-function approach to linear response in solids, Phys. Rev. Lett. 58, 1861 (1987).
- [32] X. Gonze, Adiabatic density-functional perturbation theory, Phys. Rev. A 52, 1096 (1995).
- [33] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso and P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density functional perturbation theory, Rev. Mod. Phys. 73, 515 (2001).
- [34] Alberto Debernardi, Phys. Rev. B 57, 12847 (1998).
- [35] D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang. Phys. Rev. Lett, 43. 1494 (1979).
- [36] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B. 41, 7892 (1990).
- [37] S. Geodecker, M. Teter and J. Hutter. Phys. Rev. B. 54, 1703 (1996).
- [38] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B. 58, 3641 (1998).
- [39] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B. 50 (24), 17953 (1994).
- [40] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [41] N. Troullier and J. L. Martins. Phys. Rev. B 43, p1993 (1991).
- [42] G. B. Bachelet, Hamman and M. L. Schluter, Phys. Rev. B 26, p 4199 (1982).
- [43] F. Bloch, Z. Phys. 59, 208 (1929).
- [44] D. J. Hadi and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 8, p5747 (1973).
- [45] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, J. Phys. C. 6, 1572 (1973).
- [46] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov. Phys. Status Solidi, 119, 9 (1983).
- [47] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Phys. Rev. B. 8, p5747 (1973).
- [48] J. Nye, Propriétés physiques des cristaux, Edition Dunod, Paris (1961).
- [49] R. K. Willardson, A. C. Beer, Semiconductors and Semimetals, Academic Press.
- [50] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, Dunod (1972).
- [51] J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 14, 556 (1976).
- [52] See URL <http://www.abinit.org>.
- [53] F. D. Murnaghan, Proc, Nat. Acad. Sci. USA 50, 697 (1944).
- [54] R. Gaudoin, W. M. Foulkes, Phys. Rev. B 66, 52104 (2002).
- [55] P. Rodriguez-Hernández and A. Muñoz, Semicond.Sci.Technol 7, 1437-1440 (1992).
- [56] V.N. Bessolov, S.G. Konnikov, V.I. Umanskii, Fiz.Tverd.Tela 24,1528 (1982).
- [57] Landolt-Börstein, semiconductors: Physics of Group IV Elements and IIIV compounds, vol III / 17a. Springer-Verlag, Berlin (1992).

- [58] R.G. Green, H. Luo and A.L. Ruoff, *J.Appl.Phys.* 76, 7296 (1994).
- [59] J. Wanagel, V. Arnold and A.L. Ruoff, *J.Appl.Phys.* 47, 2821 (1976).
- [60] R.G. Green., H. Luo, T. Li, and A.L. Ruoff, *Phys. Rev. Letter.* 72, 2045 (1994).
- [61] A. Mujica, A Rubio, A. Muñoz and R.J. Needs, *Rev. Mod. Phys.* 75, 863 (2003).
- [62] S. Q. Wang and H. Q. Ye, *J. Phys.: Condens. Matter.* 14, p 9579 (2002).
- [63] S. Kalvoda, B. Paulus and P. Fulde, *Phys. Rev. B* 55, 4027 (1997).
- [64] C. O. Rodríguez, R. A .Casali, E. L. Peltzer, O. M. Cappannini and M. Methfessel, *Phys. Rev. B* 40, 3975 (1989).
- [65] M. Levinstein, S. Rumyantsev and M. Shur, *Handbook Series on Semiconductor Parameters vols 1, 2* (London: World Scientific) (1999).
- [66] A. Onodera, N. Kawai, K. Ishizaki and I. L. Spain, *Solid State Communication.* 14, 803 (1974).
- [67] G. J. Piermarini and S. Block, *Rev. Sci. Inst* 46, 973 (1975).
- [68] F. P. Bundy, *Rev. Sci. Inst* 46, 1318 (1975).
- [69] C. E. Homan, D. P. Kendall, T. E. Davidson and Franckel, *J. Solid State Communication.* 17, 831 (1975).
- [70] R. J. Nelmes, M. I. McMahon and S. A. Belmonte, *Phys. Rev. Lett.* 79, 3668 (1997).
- [71] A. Mujica, R.J. Needs, *Phys. Rev. B.* 55, 9659 (1997).
- [72] S. H. Wei, A. Zunger *Phys. Rev. B.* 60, 5404 (1999).
- [73] Rashid Ahmed, E. A. fazal-e-Aleem, S. Javed Hashemifar, Hadi Akbarzadeh, *Physica B.* 403, 1876 (2008).
- [74] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Certier, *Condens. Matter* 12, 5655 (2000).
- [75] O. Madelung, M.. Schulz, *Londolt-Bornstein: numerical data and functional relationships in science and technology. Cryst Solid Sate Phys, 17 a.* Berlin: Springer-Verlag, (1987).
- [76] S. Minomura and H. G. Drickamer, *J. Phys. Chem. Solids.* 23, 451 (1962).
- [77] J. C. Jamieson, *Science.* 139, 845 (1963).
- [78] C. S. Menoni and I. L. Spain, *Phys. Rev. B.* 35, 7520 (1987).
- [79] M. I. McMahon, R. J. Nelmes, N. G. Wright and D. R. Allan, *High Pressure Science and Technology, AIP conf. Proc.* 309, 629 (1993).
- [80] F.El Haj Hassen., H. Akbarzadeh, Zoaeter, *J. Phys. Condens. Matter* 16, 293 (2004).
- [81] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures, second ed*, Krieger, Malabar, (1986).
- [82] H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhafs and A .Tadjer, *Phys. Stat. Sol.* (b), 1-5 (2004).
- [83] R. M. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L Cohen, *Phys. Rev. B* 34, 1071 (1986).

- [84] Q. Xia, H. Xia and A. L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* 73, 8198 (1993).
- [85] R. H. Parmenter, *Phys. Rev.* 97, 587 (1955).
- [86] V. Geist and C. Ascheron, *Crystal Research and Technology*, 19(9), 123 (1984).
- [87] H. Kalai, B. Khelifa, H. Badis, N. Amrane, B. Soudini and H. Aourag, *Materials Chemistry and Physics*. 39, 180 (1995).
- [88] J. E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 36, 3199 (1987).
- [89] L. Vegard, *Z. Phys.* 5, 17 (1921).
- [90] M. Z. Huang and W. Y. Ching, *J. Phys. Chem. Solids* 46 977, (1985).
- [91] A. H. Reshak, S. Auluck, *Physica B* 395 143 (2007).
- [92] L. H. Yu and al. *Solid. State. Communications* 135 (2005) 124-128.
- [93] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. RamMohan, *J. Appl. Phys.* 89 5815 (2001).
- [94] W. E. Pickett, *Comments Solid state Phys.* 12, 57 (1986).
- [95] M. J. Herrera-Cabrera, P. Rodríguez-Hernández and A. Muñoz, *Phys. Stat. Sol. (b)* 223, 411 (2001).
- [96] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, second ed, Krieger, Malabar (1986).
- [97] R. Archer, R. Y. Koyama, E. E. Leobner and R. C. Lucas, *Phys. Rev. Lett.* 12, 538 (1964).
- [98] N. Bouarissa, *Matter. Chem. Phys.* 73, 51 (2002).
- [99] R. Chellikowsky and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 29, 3470 (1984).
- [100] B. H. Lee, *J. Appl. Phys.* 44, 2984 (1970).
- [101] C. G. Hodgins, J. C. Irwin, *Phys. Status. Solidi. (a)*, 28, 647 (1975).
- [102] M. Causa, R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, *Phys. Rev. B* 33, 1308 (1986).
- [103] J. S. Tse, D. D. Klung, K. Uehara, Z. Q. Li, J. Haines, J. M. Lager, *Phys. Rev. B* 61, 10029 (2000).
- [104] O. H. Nielsen, and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* 50, 697 (1983).
- [105] D. R. Hamman, X. Wu, K. M. Rabe and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 71, 035117 (2005).
- [106] F. S. Hickernell, W. R. Gayton, *Appl. Phys.* 36, 2081 (1965).
- [107] W. Wetzling and J. Windscheif, *Solid State Commun.* 50, 33 (1984).
- [108] Y. Yu. Peter and Manuel Cardona, *Fundamental of semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin (1999).
- [109] G. Lucovsky, R. M. Martin and E. Burstein, *Phys. Rev. B* 4, 1367 (1971).
- [110] D. J. Lockwood, Yu. Guolin, N. L. Rowell, *Solid State Communications* 136, 404 (2005).

REFERENCES

- [111] M. Hass, B. W. Henvis, *Chem. Solids* 23, 451 (1962).
- [112] W.A. Harison, *Electronic Structure and Physic properties of solids* (freemen, San Francisco, (1980).
- [113] A. Weinstein and G. Piermarini, *Phys. Rev. B*, 12, 1172 (1975).
- [114] A. Onton, *Proc, 10 th Int. Conf. Phys. Semicond, Cambridge/ Mass. 1970, USAC, Oak Ridge* (1970).
- [115] *Numerical Data and Functional relationship in Science and technology*, edited by O. Madelung, *Landolt-Börastein, New Series, Vol. 17, Part a* (Springer, New York, (1982)).
- [116] J. A. Sanjurjo, E. López-Cruz, P. Vogl and M. Cardona, *Phys. Rev. B*. 34, 1071 (1986).
- [117] H. Poulet, J. P. Mathieu, *Spectre de vibration et symétrie des cristaux*, Gordon and Breach (1970).