



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

**Université de Labri Tébessi –Tébessa**

**Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie**

**Département des Sciences de la matière**

N° d'ordre : .....

Série : .....

## **THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**Doctorat en Sciences**

**Option: Physique des matériaux**

*Thème:*

**Contribution à l'étude des propriétés mécaniques,  
optoélectroniques et vibration du réseau des  
composés semi-conducteurs et leurs alliages**

*Présenté par:*

*Amira EL-HASSASNA*

*Devant le jury:*

Fella Benmakhlouf	Professeur	Univ. Tébessa	Président
Abderrachid Bechiri	Professeur	Univ. Tébessa	Directeur de thèse
Mourad Zaabat	Professeur	Univ. Oum El-Bouaghi	Examineur
Mamoun Fellah	MCA	Univ. Khenchela	Examineur
Hichem Farh	MCA	Univ. Tébessa	Examineur
Nadir Bouarissa	Professeur	Univ. M'sila	Invité

Soutenue le 24/07/2019

# *Table des matières*

## Table des matières

Dédicaces	
Remerciements	
Abstract	
الملخص	
Résumé	
Introduction générale .....	1
<b>Chapitre 01 : Notions théoriques et méthodes de calculs .....</b>	<b>4</b>
1-1 Introduction .....	4
1-1-1- L'approximation de Born-Oppenheimer .....	5
1-1-2 L'approximation de Hartree .....	5
1-1-3 L'approximation de Hartree-Fock .....	6
1-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT .....	7
1-2-1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	7
1-2-2 Les équations de Kohn-Sham .....	8
1-2-3 L'approximation de la densité locale (LDA) .....	9
1-2-4 L'approximation du gradient généralisé GGA .....	10
1-2-4-1 L'approximation WC- GGA .....	10
1-2-5 La résolution de l'équation de Kohn-Sham .....	10
1-3 Les méthodes de calcul .....	11
1-3-1 la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (Méthode de liaisons fortes LCAO) .....	11
1-3-2 le potentiel muffin-tin .....	12
1-3-3 La méthode des orbitales Muffin-tin (LMTO) .....	13
1-3-4 La méthode pseudo-potentiel .....	14
1-3-5 La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	14
Références .....	16
<b>Chapitre 2 : La méthode linéaire des ondes planes augmentées FP-LAPW .....</b>	<b>17</b>
2-1 Introduction .....	17
2-2 Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW .....	17
2-3 La linéarisation .....	18
2-4 Détermination des fonctions de base .....	19
2-4-1 Les fonctions radiales non relativistes .....	19

2-4-2 Les fonctions radiales relativistes.....	21
2-4-3 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	26
2-5 Représentation de la densité de charge et du potentiel .....	28
2-5-1 La construction des étoiles (stars) .....	29
2-5-2 La construction des harmoniques du réseau .....	31
2-6 Le potentiel coulombien.....	33
2-7 Le potentiel d'échange et de corrélation.....	35
2-8 Synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement .....	37
2-9 Traitement des effets spin-orbite .....	38
2-10 La structure du code WIEN2K.....	39
2-10-1 L'initialisation .....	39
2-10-2 Le cycle auto-cohérent (SCF).....	39
2-10-3 Le calcul des propriétés .....	40
Références .....	42
<b>Chapitre 3 : Les propriétés physiques des matériaux</b> .....	<b>43</b>
3-1 Introduction .....	43
3-2 La structure cristalline .....	43
3-2-1 Le paramètre de maille .....	43
3-3 La structure de bande .....	44
3-4 les propriétés élastiques.....	45
3-1 Introduction .....	43
3-2 La structure cristalline .....	43
3-2-1 Le paramètre de maille .....	43
3-3 La structure de bande .....	44
3-4 les propriétés élastiques.....	45
3-4-1 Les constantes élastiques .....	47
3-4-2 Le module de compressibilité et le module de cisaillement .....	48
3-4-3 Le module de Young, le coefficient de poisson et l'anisotropie.....	48
3-5 Les propriétés vibrationnelles.....	49
3-5-1 Modes normaux d'un réseau unidimensionnel.....	50
3-4-1-1 Modes normaux d'un réseau monoatomique unidimensionnel.....	50
3-4-1-2 Modes normaux d'un réseau diatomique unidimensionnel.....	51
Références .....	54
<b>Chapitre 4 : Résultats et discussions</b> .....	<b>55</b>

4-1 Introduction .....	55
4-2 Les composés binaires TIX (X=N, P, As et Sb) .....	55
4-2-1 Détail de calcul .....	55
4-2-2 Propriétés structurales .....	56
4-2-3 Les propriétés électroniques .....	58
4-2-3-1 Structure de bandes .....	58
4-2-3-2 Densités d'états .....	60
4-2-4 Les propriétés élastiques .....	64
4-2-4-1 Les constantes et les modules élastiques .....	64
4-2-4-2 La température de Debye .....	68
4-3 Les composés binaires XBi (X=B, Al, Ga et In) .....	70
4-3-1 Détail de calcul .....	70
4-3-2 Propriétés structurales .....	71
4-3-3 Les propriétés électroniques .....	72
4-3-3-1 Structures de bandes .....	72
4-3-3-2 Densités d'états .....	75
4-3-4 Les propriétés élastiques .....	78
4-2-4-1 Les constantes et les modules élastiques .....	78
4-3-4-2 La température de Debye .....	80
4-3-5 Les propriétés vibrationnelles .....	82
4-4 L'alliage $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ .....	82
4-4-1 Détail de calcul .....	82
4-4-2 Propriétés structurales .....	83
4-4-3 Les propriétés électroniques .....	89
4-4-3-1 Structures de bandes .....	89
4-4-3-2 Densités d'états .....	96
Références .....	103
Conclusion générale .....	105

*Je dédie cette Thèse de Doctorat*

*A mes très chers parents*

*A mon Mari et à mes deux Enfants*

*A mes frères et leurs épouses*

*A mes beaux parents*

*A mes beaux frères*

*A mes belles sœurs*

*A toute la famille et A tous mes amis*

# Remerciements

*A l'occasion de la présentation de ma thèse de Doctorat, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse **Dr. Abderrachid Bechiri** professeur à l'université Larbi Tébessi, Tébessa, de m'avoir encadré, orienté, aidé, conseillé et accordé sa confiance avec une large indépendance dans l'exécution et la réalisation de ce travail.*

*Je tiens également à remercier **Dr. Fella Benmakhlouf** professeur à l'université Larbi Tébessi, Tébessa, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury.*

*Je tiens à exprimer également ma reconnaissance à **Dr. Mourad Zaabat**, professeur à l'université Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi, d'avoir voulu s'intéresser à ce travail et participer au jury.*

*Je remercie sincèrement **Dr. Mamoun Fellah**, maître de conférences A à l'université Abbas Laghrour, Khenchela. Et **Dr. Hichem Farh** maître de conférences A à l'université Larbi Tébessi, Tébessa. Pour l'intérêt qu'ils ont apporté à cette thèse, en acceptant de l'examiner.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi au **Dr. Nadir Bouarissa** professeur à l'université Mohamed Boudiaf, M'Sila, de m'avoir aidé, conseillé et accepté l'invitation.*

*Je tiens aussi à remercier **Dr. R. Belghit** et **Dr. Y. Chaouche**, pour leur aide.*



*Abstract*



**Abstract:**

Using the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT), we have studied the structural, electronic, elastic and vibrational properties of binary compounds TlX (X = N, P, As and Sb) and XBi (X = B, Al, Ga and In) in zinc-blende structure and the structural and electronic properties of the  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  alloy with different concentrations  $0 \leq x \leq 1$ . The exchange and correlation potential is treated using the local density approximation (LDA), the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) and the generalized gradient approximation (WC-GGA) developed by Wu-Cohen. In addition, the Becke-Johnson approximation (mBJ) was used to calculate the electronic properties. The structural properties such as the lattice parameter, the bulk modulus and its derivative are in good agreement with the available results. The elastic and vibrational properties of the binary compounds were calculated and compared with other theoretical results found in the literature. Deviation of the lattice parameters as a function of the concentration with respect from Vegard law was observed for the calculation of band structures.

ملخص

باستخدام طريقة الامواج المتزايدة لخطيا (FP-LAPW) و التي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT)، قمنا بدراسة الخواص البنيوية والإلكترونية والمرونية و الاهتزازية للمركبات الثنائية  $TiX$  ( $X = N, P, As$  و  $Sb$ ) و  $BiX$  ( $X = B, Al, Ga$  و  $In$ ) في بنية زنك-بلاند والخصائص البنيوية والإلكترونية لسبيكة  $AlAs_{1-x}Bi_x$  بتركيزات مختلفة  $0 \leq x \leq 1$ . استخدمنا تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (PBE-GGA) وتقريب التدرج المعمم (WC-GGA) الذي طوره Cohen-Wu، لحساب كمون التبادل والترابط. بالإضافة إلى التقريبات اعلاه، تم استخدام تقريب (mBJ) Backe-Johnson لحساب الخصائص الإلكترونية. إن الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاط ومشتقه على توافق جيد مع النتائج المتاحة. تم حساب الخواص المرونية والاهتزازية للمركبات الثنائية ومقارنتها بالنتائج النظرية الأخرى الموجودة. كما لوحظ انحراف ثوابت الشبكة البلورية بدلالة التركيز بالنسبة لقانون Vegard لحساب عصابات الطاقة.

# *Résumé*

*Résumé*

En utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et vibrationnelles des composés binaires TIX (X=N, P, As et Sb) et XBi (X=B, Al, Ga et In) dans la structure zinc-blende et les propriétés structurales et électroniques de l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  avec différentes concentration  $0 \leq x \leq 1$ . Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE-GGA) et l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) développée par Wu-Cohen. En outre, l'approximation de Backe-Johnson (mBJ) a été utilisée pour calculer les propriétés électroniques. Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les résultats disponibles. Les propriétés élastiques et vibrationnelles des composés binaires ont été calculées et comparées avec d'autres résultats théoriques trouvés dans la littérature. La déviation des paramètres de maille en fonction de la concentration par rapport à la loi de Végard a été observée pour le calcul de des structures de bandes.

## Liste des Tableaux

<b>Tableau 4.2.1</b> : Le paramètre de maille $a$ ( $\text{\AA}$ ), le module de compression $B$ (GPa) et sa dérivée $B'$ pour les composés TiN, TiP, TiAs et TiSb dans la structure (ZB).....	57
<b>Tableau 4.2.2</b> : Valeurs calculées des constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ (GPa) et module de compressibilité $B$ (GPa), pour les composés TiN, TiP, TiAs et TiSb dans la structure (ZB). .....	65
<b>Tableau 4.2.3</b> : Valeurs de l'anisotropie $A$ , le module de cisaillement $G'$ , le module de Young $Y$ et le coefficient de Poisson $\nu$ pour les composés TiN, TiP, TiAs et TiSb dans la structure (ZB). ....	67
<b>Tableau 4.2.4</b> : Valeurs de la vitesse longitudinale ( $v_l$ ), transversale ( $v_t$ ) et La vitesse moyenne ( $v_m$ ) du son en (m/s), la température de Debye en (K) pour les composés TiN, TiP, TiAs et TiSb dans la structure (ZB). ....	69
<b>Tableau 4.3.1</b> : Le paramètre de maille $a$ ( $\text{\AA}$ ), le module de compression $B$ (GPa) et sa dérivée $B'$ pour les composés BBi, AlBi, GaBi et InBi dans la structure (ZB) avec les approximations LDA et WC-GGA. ....	71
<b>Tableau 4.3.2</b> : Valeurs calculées des constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ (GPa) et module de compressibilité $B$ (GPa), pour les composés BBi, AlBi, GaBi et InBi dans la structure (ZB). ....	78
<b>Tableau 4.3.3</b> : Valeurs de l'anisotropie $A$ , le module de cisaillement $G'$ (GPa), le module de Young $Y$ (GPa) et le coefficient de Poisson $\nu$ pour les composés BBi, AlBi, GaBi et InBi dans la structure (ZB).. ....	80
<b>Tableau 4.3.4</b> : Valeurs de la vitesse longitudinale ( $v_l$ ), transversale ( $v_t$ ) et La vitesse moyenne ( $v_m$ ) du son en (m/s), la température de Debye en (K) pour les composés BBi, AlBi, GaBi et InBi dans la structure (ZB). ....	81
<b>Tableau 4.3.5</b> : La fréquence optique longitudinale $\omega_{LO}$ et transversale $\omega_{TO}$ en $\text{cm}^{-1}$ , et la vitesse du son longitudinale $v_L$ et transversale $v_T$ en m/s des composés avec l'approximation WC-GGA .....	82
<b>Tableau 4.4.1</b> : Position atomique de l'alliage $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ .....	84
<b>Tableau 4.4.2</b> : Le paramètre de maille $a$ ( $\text{\AA}$ ), le module de compression $B$ (GPa) et sa dérivée $B'$ pour l'alliage $\text{AlAs}_{(1-x)}\text{Bi}_x$ avec les différentes concentration. ....	87
<b>Tableau 4.4.3</b> : Valeurs des différents gaps énergétiques (en eV) de l'alliages $\text{AlAs}_{(1-x)}\text{Bi}_x$ en utilisant WC-GGA et mBJ.....	94

## Table des Figures

<b>Figure 1.1</b> : Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham .....	11
<b>Figure 1.2</b> : Le potentiel muffin-tin.....	13
<b>Figure 2.1</b> : Construction des étoiles.....	31
<b>Figure 2.2</b> : Construction des harmoniques du réseau .....	33
<b>Figure 2.3</b> : La résolution de l'équation de poisson par la méthode de pseudo-charge. ....	35
<b>Figure 2.4</b> : Le potentiel d'échange et de corrélation.....	36
<b>Figure 2.5</b> : Les programmes du calcul auto-cohérent du code de code Wien2K.....	41
<b>Figure 3.1</b> : Paramètre de maille. ....	43
<b>Figure 3.2</b> : Zone de Brillouin.....	44
<b>Figure 3.3</b> : Gaps d'énergie.....	45
<b>Figure 3.4</b> : Effet de déformation sur les systèmes de coordonnées x, y, z .....	46
<b>Figure 3.5</b> : Vibration d'un réseau monoatomique unidimensionnel.....	50
<b>Figure 3.6</b> : Vibration d'un réseau diatomique unidimensionnel.....	52
<b>Figure 3.7</b> : Onde transverse optique dans un réseau linéaire diatomique .....	53
<b>Figure 3.8</b> : Onde transverse acoustique dans un réseau linéaire diatomique.....	53
<b>Figure 4.2.1</b> : Structure de bandes et la densité d'état totale du composé TIN en utilisant (a) l'approximation WC-GGA et (b) l'approximation mBJ .....	58
<b>Figure 4.2.2</b> : Structure de bandes et la densité d'état totale du composé TIP en utilisant (a) l'approximation WC-GGA et (b) l'approximation mBJ. ....	59
<b>Figure 4.2.3</b> : Structure de bandes et la densité d'état totale du composé TIAs en utilisant (a) l'approximation WC-GGA et (b) l'approximation mBJ. ....	59
<b>Figure 4.2.4</b> : Structure de bandes et la densité d'état totale du composé TISb en utilisant (a) l'approximation WC-GGA et (b) l'approximation mBJ.....	60
<b>Figure 4.2.5</b> : Densité d'état totale et partielle du composé TIN en utilisant (a) l'approximation WC-GGA et (b) l'approximation mBJ.....	62
<b>Figure 4.2.6</b> : Densité d'état totale et partielle du composé TIP en utilisant (a) l'approximation WC-GGA et (b) l'approximation mBJ .....	62
<b>Figure 4.2.7</b> : Densité d'état totale et partielle du composé TIAs en utilisant (a) l'approximation WC-GGA et (b) l'approximation mBJ .....	63
<b>Figure 4.2.8</b> : Densité d'état totale et partielle du composé TISb en utilisant (a) l'approximation WC-GGA et (b) l'approximation mBJ .....	63
<b>Figure 4.3.1</b> : Structure de bandes et la densité d'état totale du composé BBien utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.....	73

<b>Figure 4.3.2</b> :Structure de bandes et la densité d'état totale du composé AlBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.....	73
<b>Figure 4.3.3</b> :Structure de bandes et la densité d'état totale du composé GaBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.....	74
<b>Figure 4.3.4</b> :Structure de bandes et la densité d'état totale du composé InBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.....	74
<b>Figure 4.3.5</b> :Densité d'état totale et partielle du composé BBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ .....	76
<b>Figure 4.3.6</b> : Densité d'état totale et partielle du composé AlBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ .....	76
<b>Figure 4.3.7</b> :Densité d'état totale et partielle du composé GaBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ .....	77
<b>Figure 4.3.8</b> : Densité d'état totale et partielle du composé InBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ .....	77
<b>Figure 4.4.1</b> : Structures atomiques des différentes concentrations.....	86
<b>Figure 4.4.2</b> : Variation du paramètre du réseau ( <i>a</i> ) en fonction de la concentration .....	88
<b>Figure 4.4.3</b> : structure de bandes et la densité d'état totale du composé AlAs en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.....	89
<b>Figure 4.4.4</b> : Structure de bandes et la densité d'état totale de l'alliage AlAs <sub>(1-x)</sub> Bi <sub>x</sub> des différentes concentrations en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ..	93
<b>Figure 4.4.5</b> : Variation du gap énergétique de l'alliage AlAs <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> l'approximation WC-GGA. ....	96
<b>Figure 4.4.6</b> : Variation du gap énergétique de l'alliage AlAs <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> l'approximation TB-mBJ-GGA .....	96
<b>Figure 4.4.7</b> : Densité d'état totale et partielle du composé AlAs en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ .....	97
<b>Figure 4.7.8</b> : Densité d'état partielle de l'alliage AlAs <sub>(1-x)</sub> Bi <sub>x</sub> des différentes concentrations en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ .....	100
<b>Figure 4.4.9</b> : Densité d'état totale et partielle du composé AlBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ .....	101



## Liste des symboles

$\hbar$  : Constante de Planck réduite (appelée aussi constante de Dirac).

$H$  : L'Hamiltonien du système.

$\psi$  : La fonction d'onde du système.

$E_{tot}$  : L'énergie totale du système.

$m_k$  : La masse de noyau k.

$Z_k$  : La charge de noyau k.

$m_i$  : La masse de l'électron i.

$r_i$  : Le vecteur de position de l'électron.

$r_k$  : Le vecteur de position de noyau.

$H_i$  : L'Hamiltonien de chaque électron.

$U_i(r_i)$  : Potentiel produit par les noyaux.

$V_i(r_i)$  : Le potentiel moyen produit par les autres électrons.

$\psi_{el}$  : Fonction d'onde électronique.

$V_{ext}(r)$  : Potentiel externe unique.

$T$  : Somme des énergies cinétique de tous les électrons effectifs.

$V_{eff}(r)$  : Potentiel effectif.

$V_c(r)$  : Le potentiel coulombien.

$V_{xc}(r)$  : Le potentiel d'échange et corrélation.

$\varepsilon_{xc}$  : La densité d'énergie d'échange corrélation.

$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  : Energie de XC, LDA du système.

$E_{xc}^{GGA}$  : Energie de XC, GGA du système.

$R_{MT}$  : Représente le rayon de la sphère MT.

$\Omega$  : Le volume de la cellule élémentaire.

$C_G, A_{lm}$  : Les coefficients du développement.

$Y_{lm}$  : Représentant les harmoniques sphériques

$E_l$  : L'énergie linéarisation.

$V(r)$  : Le potentiel Muffin-Tin

$c$  : La vitesse de la lumière.

$p$  : L'impulsion.

$m$  : la masse des électrons.

$\sigma$  : La matrice de Pauli.

$k$  : Le numéro quantique relativiste donné par  $l$  et  $j$ .

$\chi_{k\mu}$  : L'opérateur de spin.

$\chi_s$  : L'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

$k$  : Le vecteur d'onde.

$k_n$  : Le vecteur du réseau réciproque.

$V_0$  : Le volume d'équilibre.

$B'$  : La dérivé du module de rigidité.

# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

Les composés III-V sont des matériaux semi-conducteurs constitués d'éléments chimiques des groupes III et V. Depuis un demi-siècle, Ces matériaux sont devenus les plus essentiels de la recherche scientifique. Ils présentent un très grand intérêt pour de nombreuses applications dans différents domaines, comme les applications microélectroniques et optoélectroniques [1]. Parmi les semi-conducteurs binaires III-V, le composé AlAs qui est un matériau avantageux pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques, tels que les diodes électroluminescentes [2-4]. Aussi ces dernières années, les composés binaires du thallium-V et du III-Bismuth ont attiré l'attention de la recherche scientifique et technologique.

Les composés du thallium-V ont été proposés comme des candidats prometteurs pour les systèmes de communication optique (diodes laser, détecteurs) dans la région la plus proche de l'infrarouge [5]. Tous les composés du thallium doivent avoir un petit ou négatif gap, alors ces composés présentent un caractère presque semi-métallique. Cependant, les composés III-Bismuth ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux à cause de leur utilité technologique et leurs applications, Les technologies à haut rendement telles que les cellules solaires, les transistors Bipolaires à hétérojonction aussi les composants optoélectroniques, en particulier dans les domaines infrarouge et visible.

Le développement des techniques de croissance d'épitaxie telles que l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) et l'épitaxie en phase vapeur, ont donné aux recherches la possibilité de fabriquer de nouveaux matériaux ayant la composition et la structure attendues des composés binaires III-V et leurs alliages [6].

Les alliages sont une combinaison de deux ou plusieurs matériaux, ils offrent la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin d'optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et optoélectronique [7]. En outre, les améliorations apportées aux méthodes de modélisation avancées et au développement des ordinateurs à hautes performances permettent de fournir des informations détaillées sur les propriétés statistiques et dynamiques des matériaux [8-10], qui constituent un complément indispensable aux données expérimentales. La connaissance des propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs est très utile dans la plupart des applications technologiques.

L'objectif de cette thèse est l'étude des propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité), électroniques (structure de bande, densité d'états DOS), élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , le module de cisaillement, le module de Young, le module de poisson, l'anisotropie et la température de Debye) des composés binaires thallium-V. on a calculé en plus des propriétés citées, les propriétés vibrationnelles (les fréquences des phonons) pour les composés binaires III-Bismuth, tous les composés étudiés sont dans la structure zinc-blende, utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec différentes approximations LDA, PBE-GGA et WC-GGA et la nouvelle approximation mBJ développée par Tran et Blaha connu pour le calcul des gaps énergétiques .

Le composé AlBi a acquérais une grande attention à cause de son petit ou négatif gap [11-13], pour cela on a combiné ce composé avec le composé binaire AlAs afin d'obtenir un nouveau matériau  $AlAs_{1-x}Bi_x$  (alliage ternaire). Ce dernier est un matériau optoélectronique éventuel pour les applications infrarouges et proche de l'infrarouge, tel que les détecteurs et les diodes laser [14,15].

On a étudié les propriétés structurales et électroniques de cet alliage  $AlAs_{1-x}Bi_x$  pour différentes concentrations allant de 0 jusqu'à 1 avec un pas de 0.125 utilisant les approximations WC-GGA et mBJ.

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous exposons le cadre théorique des calculs ab-initio qui est le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans le deuxième chapitre on a montré les principes de base de la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW). Le troisième chapitre est consacré à définir les propriétés physiques étudiées dans ce travail. Enfin, dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats des calculs effectués sur les différentes propriétés étudiées de nos composés binaires TlX (X=N, P, As et Sb), XBi (X=B, Al, Ga et In) et de l'alliage  $AlAs_{1-x}Bi_x$ . Nous avons terminé notre étude par une conclusion générale.

**Références**

- [1] S. Oktyabrsky, P. D. Ye (Eds.), *Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs*, Springer Science, 2010, New York, USA.
- [2] C. Frank-Rotsch, N. Dropka, P. Rotsch, *Single Crystals of Electronic Materials, Growth and Properties*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2019, pages 181-240.
- [3] C. Zhu, R. Yang, Q. Wei, D. Zhang, *Chin. J. Phys.* 56 (2018) 2119
- [4] N. Y. Aouina, F. Mezrag, M. Boucenna, M. El-Ferra, N. Bouarissa, *Mater. Sci. Eng. B* 123 (2005) 87.
- [5] N. S. Houat, A. Zaoui, A. Belabbes, M. Ferhat, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 106221.
- [6] P. Ruterana, S. Kret, A. Vivet, G. Maciejewski, P. Dluzewski, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8979.
- [7] C. Pain, J. R. Willis, R. Bulloch. *Adv. Phys.* 39 (1990) 127.
- [8] F. Gygi, G. Galli, *Materialstoday* 8 (2005) 26.
- [9] S. Saib, N. Bouarissa, *Phys. Status Solidi B* 244 (2007) 1063.
- [10] N. Bouarissa, *Mater. Sci. Eng. B* 86 (2001) 53.
- [11] N. A. Abdul Rahim, R. Ahmed, B. Ul Haq, M. Mohamad, A. Shaari, N. Ali, S. Goumri-Said, *Comput. Mater. Sci.* 114 (2016) 40.
- [12] B. G. Yalcin, S. Bagci, M. Ustundag, M. Aslan, *Comput. Mater. Sci.* 98 (2015) 136.
- [13] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. O. Ciftci, *AIP Conf. Proceedings* 899 (2007) 593.
- [14] C. Wang, L. Wang, X. Wu, Y. Zhang, H. Liang, L. Yue, Z. Zhang, X. On, S. Wang, *Semicond. Sci. Technol.* 34 (2019) 034003.
- [15] R. Alaya, M. Mbarki, A. Rebey, A. V. Postnikov, *Curr. Appl. Phys.* 16 (2016) 288.

# *Chapitre 1*

*Notions théoriques  
et méthodes de calculs*

## 1 Notions théoriques et méthodes de calculs :

### 1-1 Introduction :

Les solides sont une association d'un très grand nombre d'électrons et d'ions en interaction. Les informations que l'on peut obtenir sur ce genre de système fait toujours appelle à l'équation de Schrödinger, qui s'écrit pour les états stationnaires comme suit :

$$H\psi(r_i, R_\alpha) = E\psi(r_i, R_\alpha) \quad (1.1)$$

Où :

$E$  est l'énergie du système.

$\psi$  est la fonction d'onde du système.

$H$  est l'hamiltonien du système qui doit inclure toutes les interactions entre les particules constituant le système, donné par :

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} - \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (1.2)$$

Où :

$r_i$  : Le vecteur de position de l'électron  $i$ .

$R_\alpha$  : Le vecteur de position de l'ion.

$p_i$  : La quantité de mouvement de l'électron.

$p_\alpha$  : La quantité de mouvement de l'ion  $\alpha$ .

$m$  : la masse de l'électron.

$m_\alpha$  : La masse de l'ion.

$Z_\alpha$  : La charge de l'ion.

Les deux premiers termes sont les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, les trois derniers termes sont les opérateurs d'énergie d'interaction électron-électron, noyau-noyau et noyau-électron. La résolution analytique de l'équation de Schrödinger n'est possible que dans certains systèmes simples, vu le nombre important des paramètres qu'elle contient. Alors le recours à une certaine approximation s'avère absolument indispensable.



**1-1-1- L’approximation de Born-Oppenheimer :**

En 1927 Born et Oppenheimer [1] ont proposé une simplification de la résolution de l’équation (1.1) et qui consiste à découpler la partie électronique de la partie nucléaire. Elle est basée sur le fait que les électrons dont la masse se déplace beaucoup plus rapide que les noyaux. Ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons que des noyaux. Donc les termes dans l’hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés et cet opérateur s’écrit :

$$H = \left[ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right] \tag{1.3}$$

Cela permet aussi d’écrire la fonction d’onde  $\psi$  comme un produit de deux fonctions  $\phi$  pour les électrons et  $\psi$  pour les noyaux.

Alors l’équation de Schrödinger s’écrit :

$$\left[ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right] \phi_n = E_n \phi_n \tag{1.4}$$

Cette approximation ne suffit pas pour résoudre l’équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons (présence des interactions électron-électron).

**1-1-2 L’approximation de Hartree :**

Cette approximation introduite par Hartree en 1928 [2], qui consiste à remplacer le problème de N corps par celui d’un seul corps, considère que les particules sont indépendantes de telle sorte que chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux, donc la fonction  $\phi_i$  peut être écrite sous la forme d’un produit des fonctions d’ondes individuelles  $\phi_i$  de toutes les particules constituant le système.

$$\phi[\{r_i\}] = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n). \tag{1.5}$$

Ce produit mène à l’équation effective de Schrödinger, appelées équation de Hartree, pour chaque  $\phi_i$  s’écrite comme suit :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_{i \neq j} \int \frac{|\phi_j(r)|^2}{|r_i - r|} dr - e^2 \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \phi_i(r_i) = \varepsilon \phi_i(r_i) \tag{1.6}$$

Le premier terme représente l’énergie cinétique, le deuxième représente le potentiel coulombien généré par tous les autres électrons et le troisième est le potentiel d’attraction coulombien généré par les noyaux.

Les fonctions d'ondes ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli [3] (pas plus de deux électrons dans un même état). Pour cela il faut incorporer le spin dans la fonction d'onde ce qui est l'approximation de Hartree-Fock.

### 1-1-3 L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock est une généralisation de celle de Hartree [2]. Elle tient compte du principe de Pauli qui apparait naturellement par l'introduction des fonctions de spin dans la fonction d'onde. De façon générale le principe de Pauli exige que la fonction d'onde à plusieurs particules soit antisymétrique dans l'échangeur de toutes les coordonnées de deux électrons.

Hartree et Fock ont montré que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [4] de N fonction  $\phi_i$ .

$$\varphi(r_i) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \phi_1(r_n) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \phi_2(r_n) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_n(r_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1.7)$$

La minimisation de l'énergie de l'hamiltonien (2.4) par rapport à la variation des  $\phi_i$  nous donne un autre hamiltonien effectif :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_j \int \frac{|\phi_j(r_j)|^2}{|r_i - r|} dr_j - e^2 \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \phi_i(r_i) - e^2 \sum_\alpha \int \frac{\phi_j^*(r_i) \phi_j(r_i) \phi_i(r_\alpha)}{|r_i - r_j|} dr_j = \varepsilon \phi_i(r_i) \quad (1.8)$$

Le deuxième terme est l'énergie potentielle de l'électron j place dans le potentiel crée par tous les autres électrons, le troisième terme est l'énergie potentielle d'interaction entre l'électron j et les ions du système, le dernier terme est le terme d'échange, il est le résultat direct de la fonction d'onde antisymétrique et aussi de l'interaction coulombienne dans l'hamiltonien.

Malgré le terme d'échange, cette approximation ignore la corrélation qui existe entre les électrons, l'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

## 1-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postula proposé par Thomas et Fermi [5, 6, 7], qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelle de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène, mais ce postula manque de précision à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie et ajouter une énergie fonctionnelle de la densité électronique au modèle de Thomas et Fermi. Mais toujours le terme de corrélation électronique est absent dans cette approche.

### 1-2-1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8] ont formulé la théorie de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système a plusieurs corps.

#### Premier théorème :

Le premier théorème montre qu'il y a une correspondance entre le potentiel extérieur  $V_{ext}(r)$  et la densité électronique  $\rho(r)$ . Par conséquent, l'énergie  $E$  de l'état fondamental d'un système électronique en présence d'un potentiel externe est une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(r)$  et peut être écrite sous la forme :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F(\rho) \quad (1.9)$$

Le premier terme présente l'interaction noyaux-électrons, le deuxième terme est une fonctionnelle universelle de  $\rho$  qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

D'après l'approximation de Hartree,  $F(\rho)$  et donné par :

$$F(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}(\rho) \quad (1.10)$$

Où :

$T(\rho)$  : est l'énergie cinétique des électrons.

$\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr'$  : est l'énergie électrostatique de répulsion des électrons.

$E_{xc}(\rho)$  : est l'énergie d'échange-corrélation.

Cette énergie se présente comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree, d'autre part.

$$E_{xc}[\rho(r)] = (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (1.11)$$

Dans  $E_{xc}(\rho)$ , l'énergie d'échange provient du fait que la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons, qui sont des fermions, doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de n'importe quelle paire d'électrons. Cette antisymétrie produit une séparation spatiale entre les électrons du même spin, ce qui réduit l'énergie de Coulomb du système électronique.

C'est cette contribution qui est appelée énergie d'échange. L'énergie d'échange d'un gaz d'électrons uniforme est connue. L'énergie de Coulomb du système peut être réduite encore si les électrons de spin opposés sont aussi séparés spatialement. C'est cette différence qui est appelée énergie de corrélation. Il est très difficile de calculer l'énergie de corrélation d'un système complexe. En résumé,  $E_{xc}(\rho)$  est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie ainsi que la contribution provenant des interactions électrostatiques prises en compte dans  $T_s$  et  $E_H$ .

Finalement la seule inconnue de notre problème devient alors le terme d'échange et de corrélation  $E_{xc}(\rho)$  qui n'est pas plus facile à calculer.

### **Deuxième théorème :**

Dans le deuxième théorème, Hohenberg et Kohn ont montré que pour un potentiel  $V_{\text{ext}}$  et un nombre d'électrons  $N$  donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(r)$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ .

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1.12)$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin up et down.

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (1.13)$$

### **1-2-2 Les équations de Kohn-Sham :**

Des applications pratiques, ont été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham [9]. Ils ont écrit la densité électronique comme une somme des densités à une particule et ont utilisé un principe vibrationnel pour déterminer l'état fondamental du système. Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la résolution auto compatible (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, ces équations appelées les équations de Kohn Sham qui sont données par :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.14)$$

Où :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (1.15)$$

Et

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.16)$$

$V_{ion}$  : est le potentiel ionique qui est une fonction locale réelle de  $r$ .

L'énergie totale peut être déduite directement de la solution des équations de Kohn-Sham à l'aide de l'expression algébrique suivante :

$$E(\rho) = \sum_{ioccup} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc} - \int V_{xc}(r)\rho(r) dr \quad (1.17)$$

Où : la densité électronique est la somme des densités des particules libres sur l'ensemble des orbitales occupées.

Les équations de Kohn-Sham sont probablement les plus importantes de la DFT, mais il n'y a aucune façon pour obtenir les énergies d'échange et de corrélation et le potentiel d'échange et de corrélation, pour cette raison, il est nécessaire d'utiliser des expressions approchées.

### 1-2-3 L'approximation de la densité locale (LDA) :

Parmi les expressions utilisées pour résoudre le problème des équations de Kohn-Sham qui réside dans la construction de terme d'échange et de corrélation sont celle provenant de l'approximation de la densité locale (LDA) qui considère que  $E_{xc}$  dépend uniquement de la valeur locale de  $\rho$  [10].

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r)\varepsilon_{xc} dr \quad (1.18)$$

Cette approximation est valable dans les cas suivants :

- 1- L'échange et la corrélation sont dominés par la densité  $\rho(r)$  au voisinage du point  $r$ .
- 2- Cet effet ne varie pas beaucoup avec la position.

L'approximation LDA a été étudiée pour un système d'électrons en interaction avec une densité de charge constante (cette charge est nommée : gaz électronique uniforme). Mais elle a échoué pour les systèmes où la variation de la densité est rapide.

La généralisation du LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte, conduit naturellement à LSDA où  $S$  désigne le spin électronique alors la densité se décompose en deux parties  $\rho\uparrow$  et  $\rho\downarrow$  par conséquent l'énergie  $E_{xc}$  sera écrite sous la forme suivante :

$$E_{xc}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int dr \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow] \quad (1.19)$$

Plusieurs calculs ont révélé quelques inconvénients de l'approximation de la densité locale en comparaison avec les résultats expérimentaux. Par exemple, la LDA sous-estime les longueurs de liaisons, et par conséquent surestime le module de compressibilité B.

#### 1-2-4 L'approximation du gradient généralisé GGA :

Les difficultés rencontrées avec LDA nécessitent la recherche d'une autre approximation, cette approximation est celle du gradient généralisé GGA [10]. Cette approximation considère l'énergie d'échange et de corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient et elle s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \Delta\rho(r)] dr \quad (1.20)$$

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) dr \quad (1.21)$$

Il existe plusieurs versions de l'approximation du gradient généralisé (GGA) ; les plus utilisées celles de Perdew-Burke-Ernzerhof [11], Perdew et al [12] et WC (Wu et Cohn) [13].

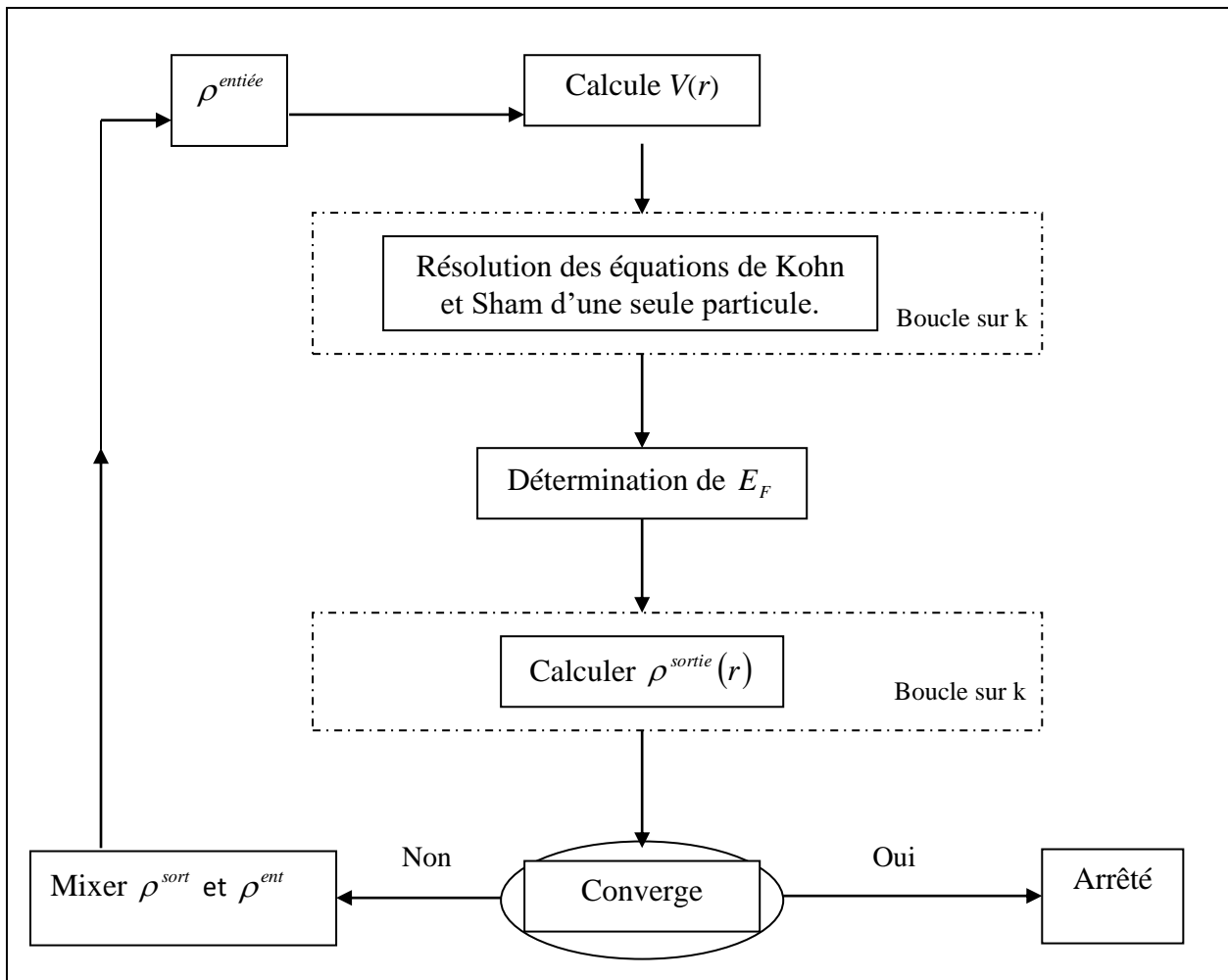
##### 1-2-4-1 L'approximation WC- GGA :

Z. Wu et R. E. Cohen (WC) [13] ont proposé une amélioration significative par rapport aux PBE-GGA notamment dans les paramètres de réseau et les modules de compressions des solides. La fonctionnel WC est une approximation intéressante généralement parce que c'est une fonctionnelle de GGA, facilement informatisée et implémentée d'une manière efficace et ne contient pas de paramètre ajustable.

#### 1-2-5 La résolution de l'équation de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière auto cohérente (self consistent), c'est-à-dire, on commence par construire une densité de charge de départ, trouver le potentiel, résoudre les équations de Kohn-Sham, mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge de départ.

Le cycle de calcul se répète jusqu'à la vérification de certains critères de convergence, il est illustré dans la figure 1.1.



**Figure 1.1 :** Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

### 1-3 Les méthodes de calcul :

Il existe plusieurs méthodes qui peuvent résoudre les équations de Kohn-Sham pour calculer les différentes propriétés des solides (structure de bandes, l'énergie de cohésion et la densité de charge.....etc.). Ces méthodes se diffèrent surtout dans leur vitesse de calcul, la précision et leurs applications. Parmi les méthodes qui donnent les solutions plus au moins exactes des équations de Kohn-Sham, on cite quelques-unes ci-dessous.

#### 1-3-1 la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (Méthode de liaisons fortes LCAO) :

Block [14] était le premier qui a proposé l'approximation des liaisons fortes (LCAO), elle consiste à construire une combinaison linéaire d'orbitales atomiques situées sur différents atomes du cristal.

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{R_i} e^{i\vec{k}\vec{r}} \varphi_a(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (1.22)$$

Où  $\vec{R}_i$  est le vecteur de position de l'atome  $i$  et  $a$  indique les nombres quantiques  $n, l$ , et  $m$ .

Cette fonction est appelée la sommation de Block, elle permet de décrire les électrons fortement liés aux atomes du réseau dans lequel le potentiel périodique est faible par rapport au potentiel atomique.

L'hamiltonien à un électron de l'ensemble du cristal est donné par :

$$H = H_{at} + \Delta u(\vec{r}) \quad (1.23)$$

Le premier terme est l'hamiltonien atomique pour l'atome centré en  $R=0$  et le deuxième terme est l'opérateur de perturbation.

Où

$$H_{at} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u_{at}(\vec{r}) \quad (1.24)$$

$$\Delta u(\vec{r}) = u(\vec{r}) - u_{at}(\vec{r}) \quad (1.25)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$[H_{at} + \Delta u(\vec{r})] \psi_k(\vec{r}) = E(\vec{k}) \psi_k(\vec{r}) \quad (1.26)$$

$E(\vec{k})$  : est l'énergie d'un électron résultante des interactions entre seulement les premiers proches voisins séparés par  $R$  est donné par :

$$E(\vec{k}) = E_\alpha - \alpha - \beta \sum_R e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad (1.27)$$

Où

$E_\alpha$  : L'énergie de l'atome isolé.

$\alpha$  : représente l'énergie électrostatique de l'électron.

$\beta$  : L'énergie de l'interaction entre les premiers proches voisins.

La méthode LCAO est bien adaptée au calcul des bandes profondes, moins adapté au calcul des bandes de valence et de conduction.

### 1-3-2 le potentiel muffin-tin :

L'idée générale exprimée dans cette approximation est que le cristal est divisé en deux régions, une région sphérique et une autre interstitielle, comme il est montré dans la figure 1.2. Cette approximation simple est efficace pour résoudre l'équation de Schrödinger.



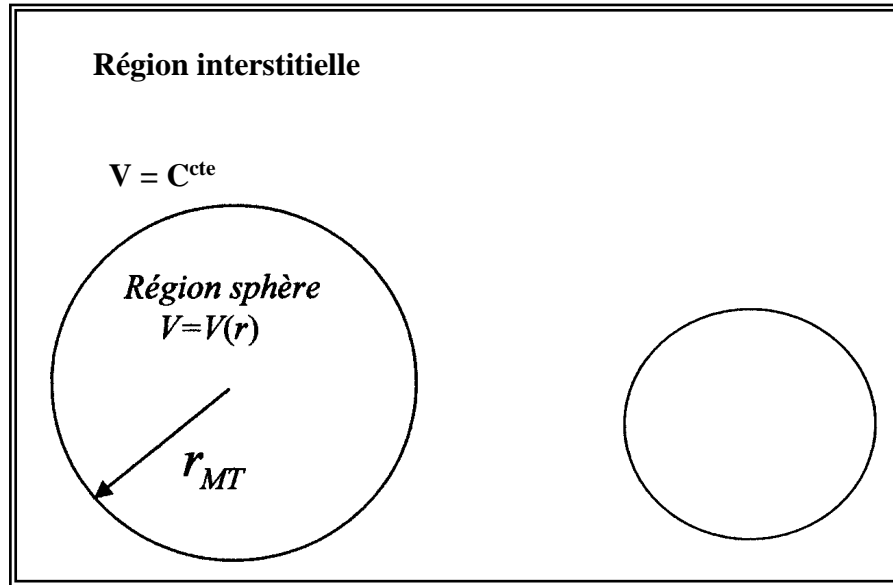


Figure1.2 : Le potentiel muffin-tin.

### 1-3-3 La méthode des orbitales Muffin-tin (LMTO) :

La méthode LMTO est basée sur l'approximation Muffin-tin le potentiel utilisé est sphérique à l'intérieur de la sphère MT, est constant dans la région interstitielle. Cette méthode a été développée par Anderson en 1975 [15].

Les fonctions de base sont des combinaisons linéaires de la fonction radial est sa dérivée dans la région sphérique, et des solutions de Laplace dans la région interstitielle.

$$\nabla^2 \tilde{\chi}_{lm} = 0 \quad (1.28)$$

Où  $\tilde{\chi}_{lm}$  est représentée par les harmoniques sphériques :

$$\tilde{\chi}_{lm} = r^{-l-1} i^l Y_{lm}(\vec{r}) \quad (1.29)$$

La fonction  $\chi_{lm}$  est utilisée dans la région sphérique de rayon  $r_s$ ,  $\tilde{\chi}_{lm}$  et  $\chi_{lm}$  sont égaux à la limite des sphères, donc  $\chi_{lm}$  s'écrit sous la forme :

$$\chi_{lm}(\vec{r}) = \chi_{lm}(\vec{r}) + [\chi_{lm}(\vec{r}) - \tilde{\chi}_{lm}(\vec{r})]\theta(\vec{r}) \quad (1.30)$$

Avec

$$\theta(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & r < r_b \\ 0 & r > r_b \end{cases} \quad (1.31)$$

La densité de charge électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \sum_{lm, l'm'} A_{l'm'}^* A_{lm} \left[ \tilde{\chi}_{l'm'}^* \tilde{\chi}_{l'm'} + (\chi_{l'm'}^* \chi_{lm} - \tilde{\chi}_{lm}^* \tilde{\chi}_{lm}) \theta(\vec{r}) \right] \quad (1.32)$$

En résumé, cette méthode est utilisée pour présenter numériquement le potentiel et la densité de charge pour des solides de symétrie périodique. Elle est très précise en raison du procédé d'augmentation qui donne à la fonction d'onde une forme correcte près du noyau.

### 1-3-4 La méthode pseudo-potential :

La méthode pseudo-potential est basée sur le concept que la contribution des électrons de cœur est introduite dans un potentiel effectif et qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœurs sont éliminés. Cette méthode se base principalement sur le fait que la majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépend que du comportement des électrons de valence.

L'approche pseudo-potential est largement utilisée pour déterminer les structures de bande de plusieurs matériaux, la pression et la dépendance de la température avec la structure électronique...etc.

### 1-3-5 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode des ondes planes augmentées (APW) est introduite par Slater en 1937 dans son article [16]. L'idée de base est de diviser l'espace en sphères continues entourant chaque atome et une région interstitielle entre ces sphères (l'idée du potentiel Muffin-tin).

Le potentiel est développé sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r < r_{MT} \\ 0 & r > r_{MT} \end{cases} \quad (1.33)$$

Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée. Solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et des ondes planes dans la région interstitielle.

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi^{(1)} = \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_{MT} \\ \phi^{(2)} = \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_{MT} \end{cases} \quad (1.34)$$

Où :

$\Omega$  est le volume de la cellule élémentaire,  $C_G$  est le coefficient de développement en ondes planes et  $A_{lm}$  sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

Une fois cette base est définie, la solution correspondante à un potentiel quelconque doit être représentée comme une superposition des fonctions de cette base.

La fonction  $u_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (1.35)$$

$V(r)$  : est le potentiel muffin-tin.

$E_l$  : est l'énergie de linéarisation.

La recherche des coefficients  $A_{lm}$ , se fait avec la condition de continuité des fonctions d'ondes  $\phi(r)$  à la limite des sphères MT.

Pour vérifier cette condition on développe les ondes planes en fonction des harmoniques sphériques, sachant que :

$$\exp i[\vec{K} + \vec{g}] \cdot \vec{r} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(|\vec{K} + \vec{g}|) Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}}) \quad (1.36)$$

Où  $|\vec{K} + \vec{g}|$ ,  $(\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}})$  : sont les coordonnées sphériques du vecteur  $(\vec{K} + \vec{g})$ .

$j_l$  : sont les fonctions de Bessel sphériques.

Insérons l'équation (1.36) dans l'équation (1.34) en faisant  $r = r_{MT}$  et  $\phi^{(1)} = \phi^{(2)}$  on peut déterminer les coefficients  $A_{lm}$  :

$$A_{lm} = \frac{2\pi i^l}{\Omega^2 u_l(r)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (1.37)$$

Donc les solutions prennent la forme :

$$\phi_g^{(2)}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\Omega_0^2} \sum_{l,m} i^l \frac{j_l(|\vec{K} + \vec{g}|r)}{u_l(\varepsilon, r)} u_l(\varepsilon, r) Y_{lm} Y_{lm}^*(\theta_{\vec{g}}, \varphi_{\vec{g}}) \quad (1.38)$$

La solution (1.34) est appelée l'onde plane augmentée, à l'intérieur des sphères, elle représente des solutions de l'équation de Schrödinger qui n'est pas le cas dans la région interstitielle, par conséquent la fonction ne représente pas une solution de cette équation pour le cristal entier.

La méthode APW présente des difficultés liées à la fonction  $u_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (1.38). Plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [17] et par Anderson [15].

Les modifications consistent à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $u(r)$ . Ces modifications ont donné naissance à la méthode FP-LAPW.

## Références

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87,457 (1927).
- [2] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. Soc. 24, 89 (1928).
- [3] W. Pauli. Phys. Rev 58, 719 (1940).
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev 81, 385 (1951).
- [5] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Phil. Soc 23, 452 (1927).
- [6] L.H. Fermi. Phys 48,73 (1928).
- [7] Á. Nagy, Density functional theory and application to atoms and molecules. PHYSICS REPORTS, ELSEVIER (1998).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136, 864 (1964).
- [9] W. Kohen, L. J. SHAM, Phys. B. 140, 1133 (1965).
- [10] J. P. Perdew and Y. Wang. Phys. Rev.B. 45,13244 (1992).
- [11] J. P. Perdew, S, Burke. M. Ernzerhof, Phys.Rev. lett 77, 3865 (1996).
- [12] J. P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B ,23, 5048 (1981).
- [13] Z. Wu and R.E. Cohen, Phys. Rev. B **73** (2006) 235116-235121.
- [14] F. Bloch, Z, Phys. 52, 555 (1928).
- [15] O. K. Anderson, Phys, Rev. B 12, 3060 (1975).
- [16] C. Slater, Phys, Rev, 51, 846 (1937).
- [17] D. D. Koelling, B. NHormon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).

## *Chapitre 2*

*La méthode linéaire des ondes  
planes augmentées FP-LAPW*

## 2- La méthode linéaire des ondes planes augmentées FP- LAPW :

### 2-1 Introduction :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) [1], est une modification de la méthode APW pour résoudre les problèmes rencontrés dans cette dernière. Parmi ces problèmes on cite :

- Le manque de liberté variationnelle : les APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger seulement pour  $E = \varepsilon_l$ .
- Les expressions des coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U$  au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie  $\varepsilon$  à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction  $U$  s'annule, dans ce cas les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.
- L'utilisation d'un potentiel du cristal est une tâche très difficile, puisque les bandes ont des caractères orbitaux très différents dans les sphères, donc elles leur correspondent des potentiels effectifs différents, ceci diffère de la moyenne sphérique utilisée dans la détermination des fonctions radiales.

### 2-2 Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW :

La méthode LAPW propose que pour résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW, il faut modifier les fonctions de base.

En 1957 Anderson [2] a proposé la méthode LAPW, il a ajouté à la fonction radiale sa première dérivée par rapport à l'énergie dans la région sphérique,

Les fonctions  $u_l$  sont définies comme dans la méthode APW. Par contre la fonction  $\dot{u}_l$  doit satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (2.1)$$

Ces fonctions radiales  $u_l$  et  $\dot{u}_l$  assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'ondes sont définies comme des ondes planes augmentées linéairement (LAPW) s'écrivent :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G \exp[i(K+G)r] & r > r_{MT} \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm} & r < r_{MT} \end{cases} \quad (2.2)$$

Les coefficients  $B_{lm}$  sont déterminés de la même manière que celle utilisée pour obtenir les coefficients  $A_{lm}$ .

A l'intérieur des sphères les fonctions LAPW décrivent l'état du système mieux que les fonctions APW. Si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire produira mieux la fonction radiale. Alors, on peut écrire la fonction  $u_l$  en fonction de sa dérivée  $\dot{u}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$u_l(r) = u_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) r \dot{u}_l(r) + 0((\varepsilon - E_l)^2) \quad (2.3)$$

Où :

$0((\varepsilon - E_l)^2)$  Représente l'erreur quadratique énergétique.

Malgré que La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT, mais le calcul perd sa précision par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement. Alors les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande sont respectivement  $(\varepsilon - E_l)^2$  et  $(\varepsilon - E_l)^4$ .

### 2-3 La linéarisation :

Avant de détailler la méthode LAPW, on doit parler du rôle de L'énergie de linéarisation  $E_l$ , cette énergie joue un rôle très important dans la méthode FP-LAPW, mais le choix de ce paramètre n'est pas toujours facile, par ce que dans certains cas les état semi-cœur (présence des états du cœur étendus) pose un problème et les calculs vont échouer.

Les fonctions  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  sont orthogonales pour les états du cœur complètement confinés dans les sphères s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire  $l$ . Si cette condition n'est pas satisfaite il y aura un composant des états de cœur étendus et contenus dans la fonction d'onde des états de valence, donc ces états ne sont

pas orthogonaux. Dans certains cas il y aura un chevauchement entre les fonctions de la base LAPW et les états du cœur, et il apparaît ce qu'on appelle la bande fantôme dans le spectre d'énergie. La meilleure solution de ce problème à est augmenté les rayons des sphères Muffin-tin.

## 2-4 Détermination des fonctions de base :

Comme nous avons vu dans la section précédente, la méthode FP-LAPW utilise différentes représentations pour différentes régions. Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle et des fonctions radiales et leurs dérivées à l'intérieure de la sphère MT.

La construction des fonctions de base de cette méthode revient à déterminer :

- les fonctions radiales  $\dot{U}_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ .
- les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ .

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

### 2-4-1 Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $u_l(r)$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec un potentiel sphérique et une énergie de linéarisation  $E_l$ . Si on utilise les unités atomiques on aura :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (2.4)$$

Où :

$V(r)$  est la partie radiale du potentiel dans la sphère MT  $l=0$ .

En appliquant la condition aux limites  $ru_l(r) = 0$ , la dérivée par rapport à l'énergie  $E_l$  satisfait l'équation :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (2.5)$$



Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère muffin-tin (MT).

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 u_l^2(r) dr = 1 \quad (2.6)$$

$u_l$  : est une solution homogène de l'équation inhomogène (2.5).

$R_\alpha$  : le rayon de la sphère Muffin-tin.

$$h_l \dot{u}_l - E u_l = u_l \quad (2.7)$$

D'après la condition de normalisation (2.6), il est bien clair que la fonction et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 u_l^2(r) \dot{u}_l(r) dr = 0 \quad (2.8)$$

La fonction  $\dot{u}_l$  est normalisée :

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} \left[ r \dot{u}_l(r) \right]^2 dr = 1 \quad (2.9)$$

Cette équation peut être remplacée par :

$$R_\alpha^2 \left[ u_l'(R_\alpha) \dot{u}_l(R_\alpha) - u_l(R_\alpha) \dot{u}_l'(R_\alpha) \right] = 1 \quad (2.10)$$

Avec :

$$u_l'(E, r) \equiv \left( \frac{\partial u_l(E, r)}{\partial r} \right) \quad (2.11)$$

$$\dot{u}_l(E, r) \equiv \left( \frac{\partial u_l(E, r)}{\partial E} \right) \quad (2.12)$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $u_l$  et  $\dot{u}_l$ .

On peut développer  $u_l$  sous la forme :

$$u_l(E + \delta) = u_l(E) + \delta \dot{u}_l(E) + \dots \quad (2.13)$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{u}_l$ , soit  $\|\dot{u}_l\|$  qui indique l'ordre de grandeur de l'énergie de linéarisation est acceptable selon Anderson [2] quand :

$$\|\dot{u}_l\| |E_l - E| \leq 1 \quad (2.14)$$

Si un tel choix n'est pas disponible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_l$  appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales.
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à la norme de la dérivée de  $u_l(r)$ .

Les deux premières options sont les plus utilisées.

#### 2-4-2 Les fonctions radiales relativistes :

Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieure de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle [3], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des K [4].

Donc on peut dire que Les modifications sont introduites seulement dans les sphères muffin-tin, et par cons équant les fonctions radiales et les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (2.5) et (2.6) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = c\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (2.15)$$

Où :

$c$  : est la vitesse de la lumière.

$p$  : est l'impulsion.

$m$  : La masse des électrons.

$\alpha$  et  $\beta$  : sont deux matrices données par :

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}; \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Où :  $\sigma$  est la matrice de Pauli.

Si  $\psi$  sont les vecteurs propres de  $H_D$ , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions  $\phi$  et  $\chi$  :

$$\psi = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

$\phi$  est appelée la grande composante de la fonction d'onde et  $\chi$  la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (2.18)$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (2.19)$$

A partir de ces deux équations, on obtient :

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mV^2}\right)^{-1}(\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad (2.20)$$

En utilisant l'approximation :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mV^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (2.21)$$

Avec :

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (2.22)$$

Et

$$(\sigma \nabla V)(\sigma p) = (\sigma \nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (2.23)$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par  $\phi$  :

$$\left[ \left( 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \right) \frac{p^2}{2m} - V \right] \phi - \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} (\nabla V \nabla \phi) + \frac{\hbar^2}{4m^4 c^2} (\sigma [\nabla V, p] \phi) = \varepsilon \phi \quad (2.24)$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (2.24) devient :

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3 c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \vec{s}) \right] \phi = \varepsilon \phi \quad (2.25)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent de la correction de masse et celle de Darwin [3] respectivement. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. À cause de ce dernier terme,  $\psi$  n'est pas plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère devient :

$$\psi_{nk} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{nk} \\ -f_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

Et les fonctions  $f_k$  et  $g_k$  vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} = f'_k = \frac{1}{c} (V - E) g_k + \left( \frac{k+1}{r} \right) f_k \quad (2.27)$$

$$\frac{dg_k}{dr} = g'_k = - \left( \frac{k+1}{r} \right) g_k + 2Mcf_k \quad (2.28)$$

Où :

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (2.29)$$

$k$ , est le nombre relativiste donné par  $l$  et  $j$ ,  $\chi_{k\mu}$  est l'opérateur de spin.

Le traitement des deux équations couplées (2.27) et (2.28) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right)\left[g_k'' + \frac{2}{r}g_k' - \frac{l(l+1)}{r}g_k\right] - \frac{V'g_k'}{4M^4c^2} + Vg_k - \frac{k+1}{r} \frac{V'g_k'}{4M^4c^2} = E g_k \quad (2.30)$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de  $k$  ( $k=l$ ) ou ( $k=-(l+1)$ ) est négligé dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Pour résoudre ces équations pour un potentiel sphérique on utilise une technique présentée par Koelling et Harmon, Macdonald et al [4]. Dans cette technique on utilise une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g_k' \quad (2.31)$$

Qui donne, compte tenu de l'équation (2.28) :

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mcr}(k+1)g_k' \quad (2.32)$$

A partir de l'équation (3.30), en néglige le dernier terme et en remplaçant  $g_k'$  par sa valeur, on obtient l'expression

$$\phi_l' = \frac{-2}{r}\phi_l' + \left[\frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c}(V-E)\right]g_l \quad (2.33)$$

Dans laquelle on remplace l'indice  $k$  par  $l$ . les équations (2.31) et (2.32) forment un système d'équations couplées dont la résolution est la même que celle utilisée pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (2.26) devient :

$$\psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} \tilde{\phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{l\mu k} \\ -i \left( -\phi_l + \frac{k+1}{2Mcr} g_l \right) \sigma_r \chi_{l\mu k} \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

Et l'équation (4.34) écrite avec les nombres quantiques  $l, m$  :

$$\psi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2mc} \sigma_r \left( -g_l' + \frac{1}{r} g_l \sigma L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

Où  $\chi_s$  est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (2.32) et (2.33) Louks [5] définit les fonctions suivantes

$$\begin{cases} P_l = r g_l \\ Q_l = r c \phi_l \end{cases} \quad (2.36)$$

Qui donne :

$$P'_l = 2MQ - \frac{1}{r} P_l \quad (3.37)$$

$$Q'_l = \frac{1}{r} Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_l \quad (3.38)$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que celle utilisée pour l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[ l(l+1) + 1 - \left( \frac{2Z}{c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1}{\left( \frac{2Z}{c} \right)} \quad (2.39)$$

Le terme du spin-orbite :  $\left( \frac{V'}{4M^2 c^2} \right) (k+1) p$  est alors ajouté à l'équation (2.38).

La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste :

$$P'_l = 2 \left( \dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l \right) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (2.40)$$

$$\dot{Q}_l = \frac{-1}{r} \dot{Q}_l \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_L) \right] \dot{P}_l - \left[ \frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (2.41)$$

On détermine les composantes  $g_l$  et  $f_l$  à partir des solutions de  $P_l$  et  $Q_l$ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité  $U^2$  est remplacée dans l'équation (3.6) par  $g_l^2 + f_l^2$ . Cependant, à la surface de la sphère, la composante  $f_l$  disparaît et ne reste que la composante  $g_l$  et sa dérivée.

Dans le cas où on tient compte des effets spin-orbite, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle lms|H|l'm's'\rangle = \varepsilon_{lms}\langle lms|l'm's'\rangle + \delta_{\mu'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left( \frac{1}{r} V' \right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{s'}) \quad (2.42)$$

$$N_l \equiv \int drr^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ g_l' + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (2.43)$$

Et :

$$s_l \equiv \int drr^2 \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ 2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right] \quad (2.44)$$

En conclusion, le deuxième terme des équations (3.42) et (3.43) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

### 2-4-3 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ :

Dans la méthode FP-LAPW les fonctions de base et leurs dérivées sont continues aux limites des sphères MT, ceci permet de déterminer les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  pour chaque vecteur d'onde plane et pour chaque atome [5].

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (2.45)$$

Avec :  $k_n = k + K_n$

Et

$\Omega$  : est le volume de la cellule élémentaire.

$k$  : est le vecteur d'onde.

$k_n$  : est un vecteur du réseau réciproque.

Dans la région sphérique, elles s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques :

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_{lm}(E_l) + B_{lm} \dot{U}(E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (2.46)$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh [4].

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (2.47)$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (2.48)$$

$$a_l = \frac{\dot{u} \left( \frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - \left( \frac{d \dot{u}}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left( \frac{du_l}{dr} \right) \dot{u}_l - u_l \left( \frac{d \dot{u}}{dr} \right) \right]} \quad (2.49)$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (2.50)$$

$$b_l = \frac{\left( \frac{du_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - u_l \left( \frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left( \frac{du_l}{dr} \right) \dot{u}_l - u_l \left( \frac{d \dot{u}}{dr} \right) \right]} \quad (2.51)$$

Et compte tenu de l'équation (3.13), les équations (3.48, 3.49, 3.50 et 3.51) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (2.52)$$

$$a_l(k_n) = \left[ \dot{u}_l j'_l(n) - u_l j_l(n) \right] \quad (2.53)$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (2.54)$$



$$b_l(k_n) = [u_l' j_l(n) - u_l j_l'(n)] \quad (2.55)$$

où :  $j_l(k_n R_\alpha)$  et remplacé par  $j_l(n)$ .

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

### 2-5 Représentation de la densité de charge et du potentiel :

La résolution des équations de Kohn-Sham [6], nécessite un bon choix du potentiel effectif, qui contient le terme coulombien  $V_C(r)$  et le terme d'échange et de corrélation, De plus dans la méthode LAPW le potentiel est à tous électrons (Full-potential) [7] :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \end{cases} \quad (2.56)$$

Cette forme assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin.

Afin de simplifier la construction de la densité de charge et réduire la matrice de l'hamiltonien ainsi que le temps de calcul ; l'utilisation des symétries du réseau est nécessaire dans la présentation de la densité de charge et du potentiel.

Dans la méthode LAPW on considère que la densité de charge :

- 1- Possède la symétrie du site à l'intérieur des sphères ;
- 2- Possède la symétrie du groupe d'espace dans la région interstitielle ;
- 3- La densité est une quantité réelle ;
- 4- La densité est identique à l'intérieur des atomes équivalents (atomes reliés par opération de symétrie).

Pratiquement on tient compte de ces considérations par l'utilisation des étoiles dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau à l'intérieur des sphères.

### 2-5-1 La construction des étoiles (stars) :

L'ensemble des vecteurs non équivalents forme ce qu'on appelle l'étoile (star) du vecteur d'onde en question [8].

Les étoiles sont données par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R \exp[iRG(r - t_r)] = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m \exp[iR_m Gr] \quad (2.57)$$

Où :

$R$  : sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial.

$N_{op}$  : est le nombre des opérations du groupe d'espace.

$m_s$  : est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile, et qui peut être inférieur à  $N_{op}$ .

$\varphi_m$  : est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

On peut noter par la suite :

- Une onde plane donnée se produit seulement dans une étoile à cause des propriétés du groupe.
- Dans le cas d'un réseau à haute symétrie, les étoiles sont nombreuses par rapport aux ondes planes.
- Toutes les composantes de l'étoile ont le même  $|G|$ , mais l'inverse n'est pas toujours juste c'est-à-dire que toutes les ondes planes qui ont le même  $|G|$  ne sont pas forcément tous de la même étoile.
- Toute fonction qui possède la symétrie du réseau peut être développée en étoiles.

En plus les étoiles sont aussi orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_{s'} d^3 r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (2.58)$$

Où  $\Omega$  : est le volume de la cellule élémentaire.

La boîte qui contient toutes les ondes planes jusqu'à  $G_{\max}$  (le vecteur d'onde de coupure) et qui vérifie la condition  $|G_i| \leq G_{\max}$  est construite dans l'espace réciproque. Après l'examinassions tous les  $G_i$ , en les classes dans des listes selon leur longueur (on note que les éléments de la même étoile ont la même longueur). Chaque liste est déviée en sous listes, chacune contient des ondes planes dont les vecteurs d'onde ont la même longueur.

Ensuite, chaque sous liste est devisée en listes des ondes planes reliées par la symétrie en appliquant les opérations du groupe sur les ondes planes. Ceci forme les étoiles  $\phi_s$ . Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations du groupe spatial.

$$\left\{ \frac{R}{t} \right\} r = Rr + t \quad (2.59)$$

D'après l'équation (3.58) on a :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} \exp[-iR.Gt] \quad (2.60)$$

La somme est sur toutes les opérations du groupe spatial qui transforment  $G$  en  $RG$ .

Pour les réseaux possédant l'inversion, l'origine de la cellule élémentaire peut être choisie sur le site d'inversion, et dans ce cas, les phases sont choisies tel que les étoiles sont des fonctions réelles, par conséquent les coefficients de la densité et du potentiel sont aussi réels. Pour les réseaux qui n'ont pas d'inversion ceci est impossible, car l'étoile qui contient  $G$  ne contient pas  $-G$ , alors les coefficients de développement de l'étoile sont complexes. La construction des étoiles montrées dans la figure 2.1.

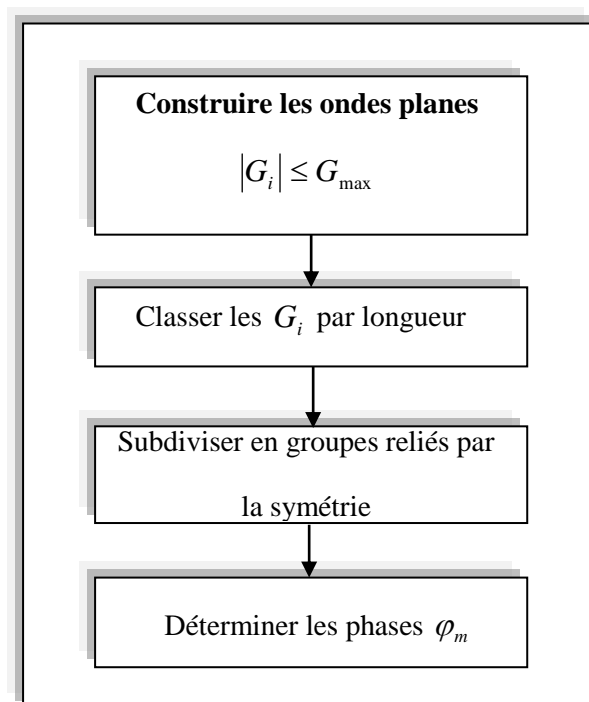


Figure 2.1 : Construction des étoiles.

### 2-5-2 La construction des harmoniques du réseau :

Les harmoniques du réseau  $K_v$  sont de symétrie sphérique symétrique, elles sont référencées au centre de sphère MT car elles sont construites en exploitant la symétrie du site (l'opération qui conserve la position atomique). Elles sont données par :

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (2.61)$$

$R_\alpha$  : est la position du centre de l'atome  $\alpha$

Il faut que les harmoniques sphériques soient orthogonales, réelles et invariantes sous les opérations de rotation correspondantes au site considéré, afin de déterminer les coefficients  $C_{v,m}^\alpha$ .

Les  $K_v$  sont construits à partir de la matrice de rotation suivante :

$$D(R) = (-1)^p D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2.62)$$

$\alpha, \beta, \gamma$  : sont les angles d'Euler.

$p$  : est le déterminant de  $R$  qui peut prendre une des deux valeurs  $\pm 1$ .

L'harmonique du réseau  $l=0$  est toujours présente, et elle possède un seul coefficient. Pour les composantes avec  $l \neq 0$  on peut les négligées.

Les éléments de matrice  $D$  sont données par :

$$D_{m,m'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{m,m'}(B) e^{-im'\alpha} \quad (2.63)$$

Avec

$$d_{m,m'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l+m')!]^{\frac{1}{2}}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!(t+m'-m)!} \times \left[ \cos \frac{B}{2} \right]^{2l+m-m'-2t} \left[ \sin \frac{B}{2} \right]^{2t+m'-m} \quad (2.64)$$

La sommation sur  $t$  est limitée aux arguments non négatifs des factoriels dans le dénominateur.

Les harmoniques du réseau sont obtenues par l'application de toutes les opérations de rotations aux harmoniques sphérique réelles et la sommation sur tous les  $R$ .

$$C_m^M = \begin{cases} \sum R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum R^i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M \leq 0 \end{cases} \quad (2.65)$$

$C_m^M$  : sont les coefficients de Gramm-Schmidt orthogonalisés et ceux qui ont une norme nulle sont écartés et les coefficients restants sont exactement les  $C_\nu$  Où  $\nu$  est juste un nombre séquentiel des  $C_m^M$  restant.

Les densités de charge sphériques sont développées en harmoniques de réseau dans une maille radiale  $r_i$  qui est la même que celle des fonctions d'ondes.

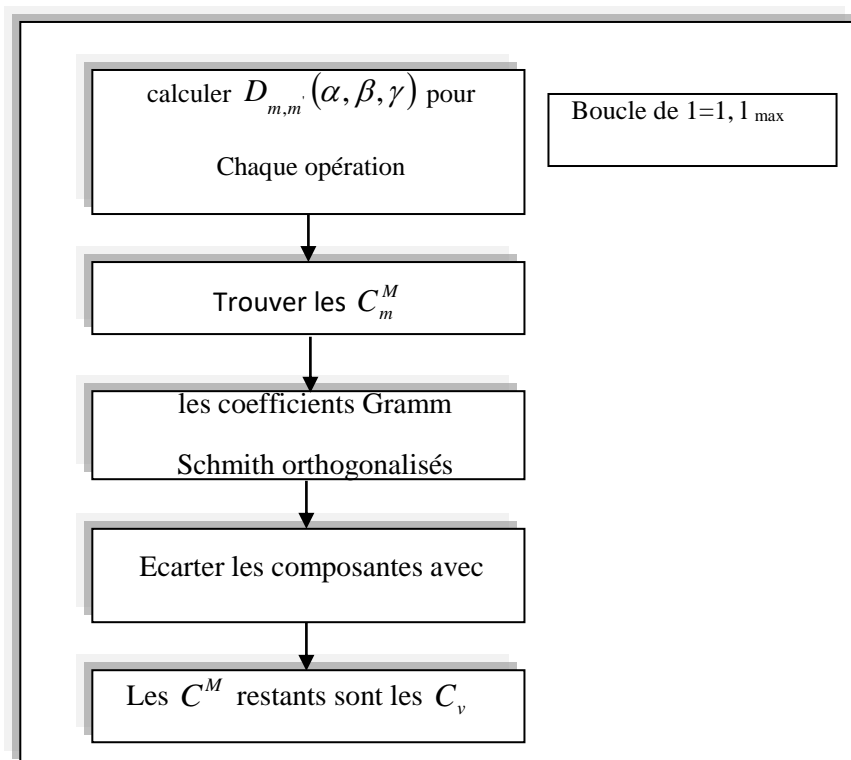
La représentation des harmoniques sphériques nécessite un nombre suffisant d'harmoniques sphériques et une maille radiale suffisamment dense.

Pratiquement, on utilise la maille logarithmique :  $r_{i+1} = r_j e^{\delta x} = r_i e^{\delta x}$

Avec  $r_{im} = R_\alpha$  est le dernier point de la maille.

Un degré élevé de convergence est atteint avec  $\delta_x \approx 0.03$ .

On utilise cette maille logarithmique pour l'intégration et les solutions numériques des équations différentielles. La construction des harmoniques du réseau est montrée dans la figure 2.2.



**Figure 2.2 :** Construction des harmoniques du réseau.

### 2-6 Le potentiel coulombien :

La somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire, le terme coulombien  $V_c(r)$  est déterminée par l'équation de poisson à partir de la densité de charge.

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (2.67)$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de pseudo charge [4], basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue, elle varie rapidement dans la région sphérique et lentement dans la région interstitielle.

- Dans la région interstitielle, le potentiel coulombien dépend à la fois de la charge interstitielle et des multipôles de la charge.

A l'intérieur de la sphère l'intégration de l'équation de poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (2.68)$$

Les ondes planes sont exprimées en termes des fonctions de Bessel  $j_l$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(G_r) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(G_r)}{G_r} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (2.69)$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r-r_\alpha) \quad (2.70)$$

Où :  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  est la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$  est son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (2.71)$$

Le potentiel interstitiel  $V_{pw}$  est donné par :

$$V_{pw} \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (2.72)$$

Soit :

$$K_V(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (2.73)$$

$K_V(r)$ , sont les harmoniques sphériques symétriques (les harmoniques du réseau).

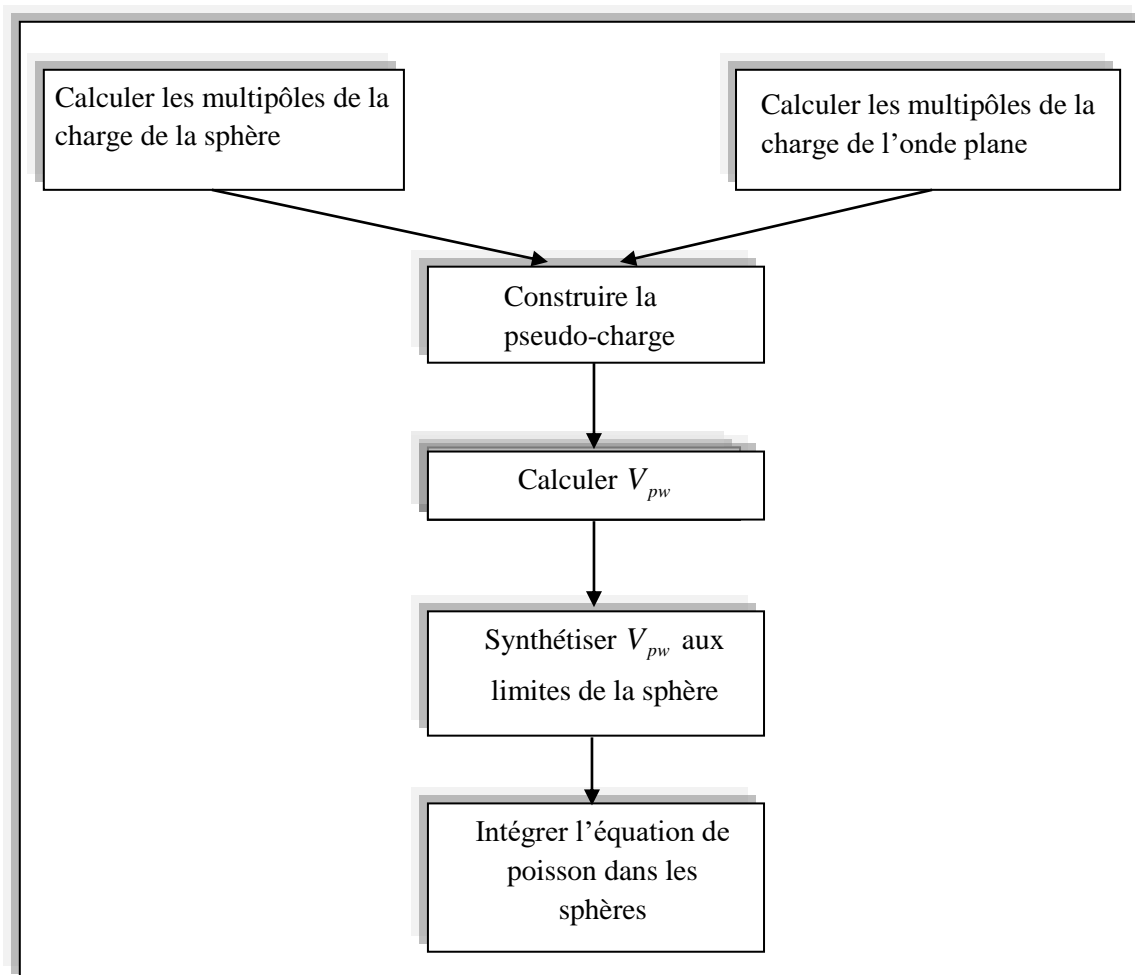
Donc :

$$V_V^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (2.74)$$

On utilise la fonction de Green pour déterminer le potentiel à l'intérieur de la sphère MT

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r' \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v \right\} \quad (2.75)$$

Où  $\rho_v(r)$  : est la partie radiale de la densité de charge.



**Figure 2.3** : La résolution de l'équation de poisson par la méthode de pseudo-charge.

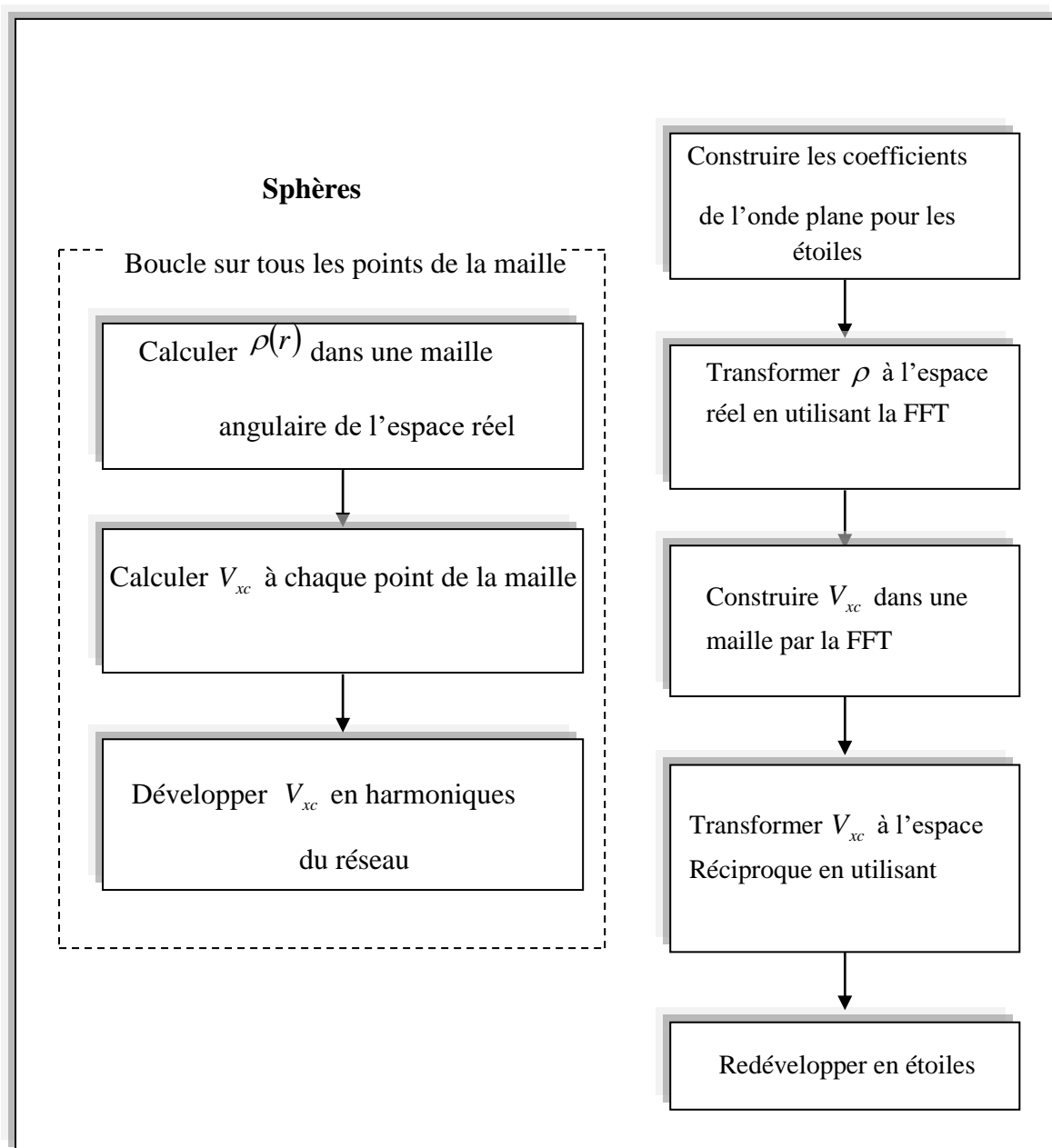
### 2-7 Le potentiel d'échange et de corrélation :

On peut résoudre le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), ce potentiel qui est différent du potentiel coulombien. Donc il doit calculer dans l'espace réel ou il est diagonal. La procédure est illustrée dans la figure 2.4, où on transforme la densité de charge dans l'espace réel pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  et par la suite on le transforme par la représentation LAPW.

Mais dans le cas des matériaux magnétique, on généralise la procédure précédente avec l'introduction de spins polarisées. Cette dernière consiste à transformer les deux densités



de spin haut (up  $\uparrow$ ) et spin bas (down  $\downarrow$ ) à l'espace réel, en calculant les deux composantes de  $V_{xc}$  et les transformant par l



**Figure 2.4 :** Le potentiel d'échange et de corrélation.

Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à chaque point de la maille, en utilisant la transformé de fourrier rapide (FFT) pour obtenir la représentation de l'espace réel de la charge interstitielle et par la suite pour transformer  $V_{xc}$  de l'espace réel à la représentation d'onde plane, dans laquelle les coefficients des étoiles sont obtenues.

A l'intérieur des sphères la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de  $\rho$  et un potentiel à symétrie sphérique.

La transformation directe ( $K_v$  dans l'espace réel) est faite en évaluant l'équation (3.61) à chaque point de la grille radiale. La transformation inverse pour obtenir la représentation harmonique du réseau de  $V_{xc}$  en utilisant un ajustement par la méthode des moindres carrés.

### 2-8 Synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement :

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait par la méthode variationnelle en utilisant la solution générale :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (2.76)$$

Cette solution satisfait à la fois les conditions aux limites des cellules et aux conditions de liaison à la surface des sphères muffin-tin.

La solution de l'équation :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (2.78)$$

Revient à résoudre le déterminant séculaire dont les éléments de matrice,  $S_{GG'}$  et  $H_{GG'}$  sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (2.79)$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (2.80)$$

Où :

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (2.81)$$

Le premier terme correspond à la région interstitielle, et le deuxième terme correspond à la région sphérique.

Pour  $HH_{GG'}$  est :

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G'-G)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'-G)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (2.82)$$

Le premier terme représente les régions interstitielles, T et l'opérateur énergie cinétique,  $\Theta(r)$  une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro dans la région sphérique et à un dans la région interstitielle, le second terme représente la somme de l'hamiltonien  $H$  et le potentiel non sphérique  $V^{SN}$ .

Pour simplifier les calculs on choisit l'origine de la maille primitive au centre d'inversion pour rendre les matrices  $H$  et  $S$  des matrices réelles symétriques.

### 2-9 Traitement des effets spin-orbite :

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bandes et les propriétés électroniques des matériaux surtout les semi-conducteurs.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés comme suit :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_G^{\sigma} | H^{SO} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle &= \sum_{lm'l'm'} [A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^{\sigma} | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle] + \\ & B_{LM}^*(g) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^{\sigma} | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\ & A_{LM}^*(g) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^{\sigma} | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\ & B_{LM}^*(g) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^{\sigma} | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \quad (2.82)$$

Soit :

$$\langle U_{lm}^{\sigma} | H | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi \delta_{ll'} (\chi_{lm}^+ Y_{lm}^* \sigma L Y_{l'm'} \chi_{\sigma'}) \times \int dr P_l P_{l'} \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (2.83)$$

$P_l$  : Est la partie la plus importante de la fonction radiale  $U_l$  et V la partie sphérique du potentiel.

## 2-10 La structure du code WIEN2K :

Les simulations numériques permettent aujourd'hui de connaître les propriétés structurales et électroniques de la matière étudiée, parmi ces méthodes ab-initio on a la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui est l'une des méthodes les plus précises pour calculer les structures électroniques des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité.

Cette méthode est introduite dans le code wien2k qui est développé par Blaha et ces collaborations [9].

Les différentes étapes de ce programme sont montrées dans la figure 2.5, le calcul se fait en trois étapes :

### 2-10-1 L'initialisation :

Après que le dossier d'entrée de base ait été créé (case.struct) qui contient le paramètre du réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline, l'initialisation du calcul est faite par une série des programmes.

- ***NN*** : Calcul de la distance entre les plus proches voisins jusqu'à une distance indiqué et aide aussi à déterminer les rayons atomiques des sphères muffin-tin.
- ***LSTART*** : donne les densités atomiques et détermine comment les orbitales sont tétées dans les calculs de structure de bande.
- ***SGROUP*** : calcul les groupes spatial et ponctuel pour la structure donnée.
- ***SYMMETRY*** : génération et vérification des opérations de symétrie spatiale.
- ***KGEN*** : génère des points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.
- ***DSTART*** : calcul de la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques produites dans le LSTART.

### 2-10-2 Le cycle auto-cohérent (SCF) :

Après que l'initialisation est établie, il faut lancer un cycle auto-cohérent (SCF). Ceci est exécuté à travers un script, avec les options désirées. Le SCF comprend les étapes suivantes :

- **LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité calculée par LSTART.
- **LAPW1** : calcul les valeurs et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : calcul la densité de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE** : calcul la densité et les états du cœur.

### **2-10-3 Le calcul des propriétés :**

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes suivants :

- **OPTIMISE** : ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre de réseau et le module de compressibilité.
- **LAPW5** : ce programme génère la densité de charge.
- **TETRA** : ce programme détermine la densité d'état totale et partielle.
- **SPAGHETTI** : ce programme calcul la structure de bandes.
- **OPTIC** : calcule les propriétés optiques.

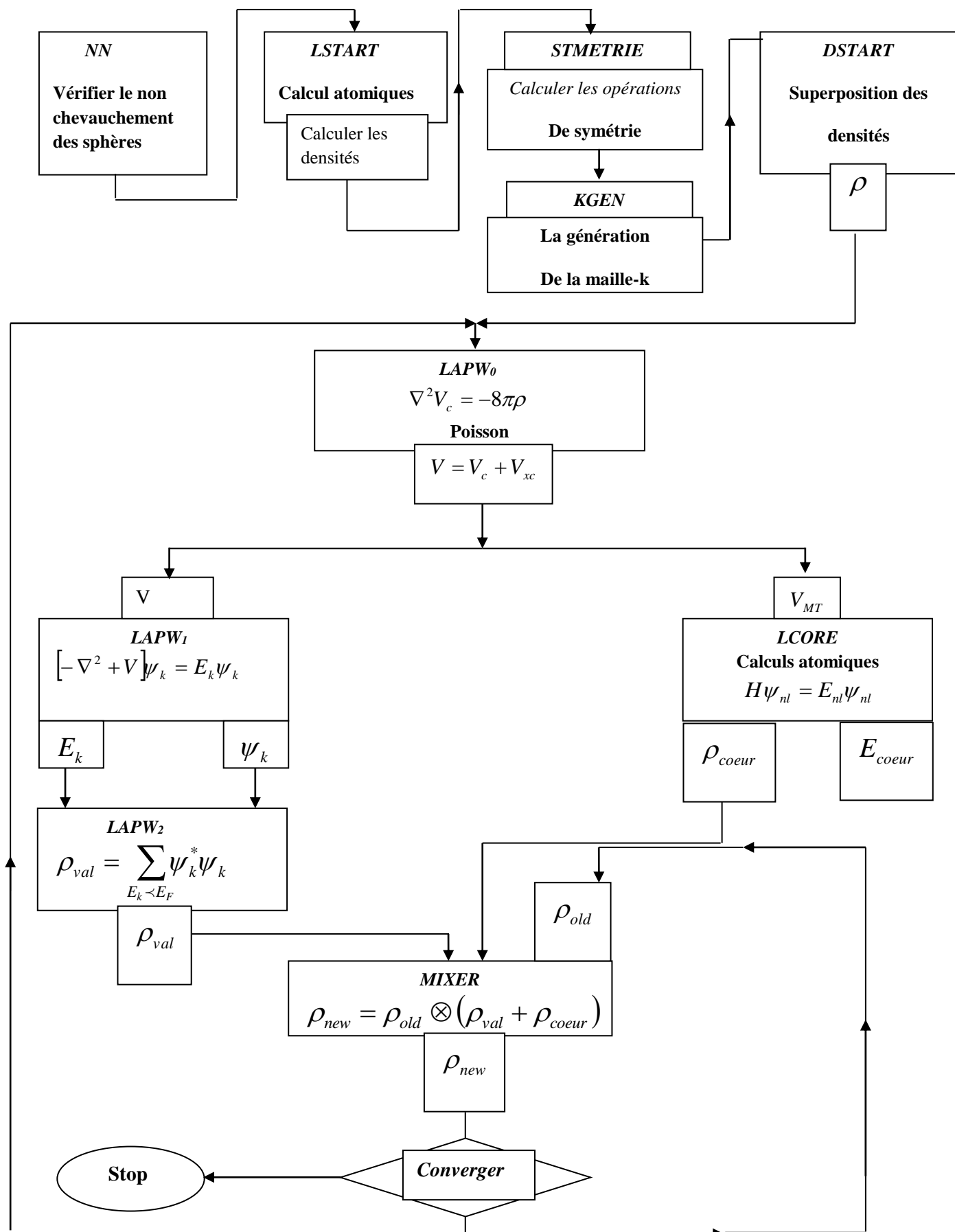


Figure 2.5: Les programmes du calcul auto-cohérent du code de code Wien2K.

**Références :**

- [1] D. Singh, planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method, Klumar Academic Publishers (1994).
- [2] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12,3060 (1975).
- [3] P. Novak. “Calculation of spin-orbit coupling”, Institute of physics, Cukrovanick 10, 16253 praha 6, Gzech Republic.
- [4] El haj Hassan. Fouad, thèse de doctorat Metz, France (2000).
- [5] T. L. Louks “The Augmented plane Wave Method “(Benjamin, New York) (1967).
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, Phy. Rev. B140, 1133 (1965).
- [7] M. Petersen, F. Wanger, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwrz, Computer Physic Communication 126, 294 (2000).
- [8] A. W. Joshi. Element of group theory for physics, 3ieme édition, (Wiley Easten Limited) (1975).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, P. I Sorantin, S. B. Trickey, Compt. Phy. Commun, (WIEN2K c’est le mis ajour du code WIEN).

# *Chapitre 3*

## *Les propriétés physiques des matériaux*



### 3 Les propriétés physiques des matériaux

#### 3-1 Introduction :

##### 3-1 La structure cristalline :

Dans notre travail, on a étudié les matériaux dans la structure zinc-blende. Cette structure consiste en deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés l'un par rapport à l'autre, d'une translation de  $(1/4, 1/4, 1/4)$  suivant la direction  $(111)$ , l'un étant occupé par l'anion et l'autre par le cation, l'arrêt de cube est le paramètre de maille du matériau.

##### 3-1-1 Le paramètre de maille :

Le paramètre de maille est la distance qui sépare deux mailles consécutives (noté  $a$ ) figure 3.1. Lors de la réalisation d'alliage avec des semi-conducteurs différents, le paramètre de maille de l'alliage peut être considéré comme évoluant linéairement en fonction de la composition des différents binaires suivant la loi de Végard [1], par exemple pour un alliage ternaire de type  $AB_{1-x}C_x$ , le paramètre de maille s'écrit sous la forme :

$$a(AB_{1-x}C_x) = xa_{AC} + (1-x)a_{AB} \quad (3.1)$$

Où  $a_{AC}$  et  $a_{AB}$  sont respectivement les paramètres de maille pour les deux binaires  $AB$  et  $AC$ .

Cette loi possède une limite d'application, c'est à dire qu'il est nécessaire qu'aucun des binaires impliqués ne soit en trop faible proportion (moins de 4%).

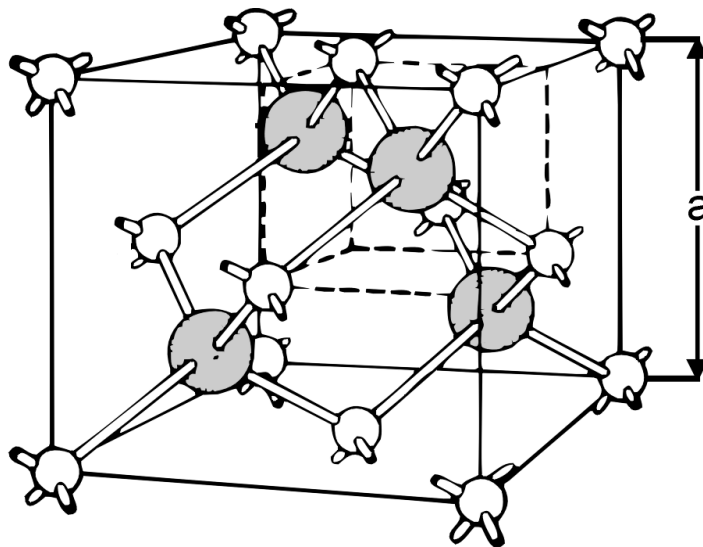


Figure 3.1 : Paramètre de maille.

**3-2 La structure de bande :**

La structure de bande est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde  $k$  dans la direction de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Cette dernière est la maille de Wigner-Seitz dans le réseau réciproque. Pour la structure de zinc-blende, la première zone de Brillouin à la forme octaèdre tronqué figure 3.2. Elle présente un centre de symétrie à l'origine noté  $\Gamma$ , et des points de haute symétrie qui jouent un rôle majeur dans la théorie la structure de bande.

Les points de haute symétrie sont :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a^2} (0,0,0)$$

$$U = \frac{2\pi}{a^2} \left(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

$$X = \frac{2\pi}{a^2} (1,0,0)$$

$$W = \frac{2\pi}{a^2} \left(1, \frac{1}{2}, 0\right)$$

$$L = \frac{2\pi}{a^2} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$k = \frac{2\pi}{a^2} \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$$

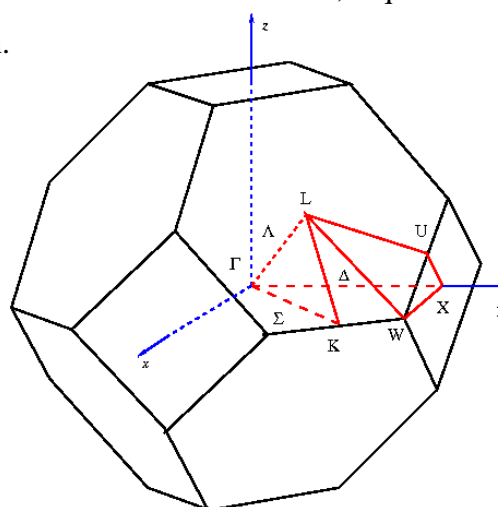
Les lignes de haute symétrie sont :

$\Delta$  : est la ligne qui présente la direction  $\langle 100 \rangle$ . Elle relie le centre  $\Gamma$  au point X.

$\Sigma$  : est un point appartenant au plan de symétrie  $k_x = k_y$  ou  $k_y = k_z$  ou  $k_x = k_z$ .

$\Lambda$  : est la ligne de la direction  $\langle 100 \rangle$ . Elle relie le centre de la zone ( $\Gamma$ ) au centre d'une face hexagonale qui et le point L.

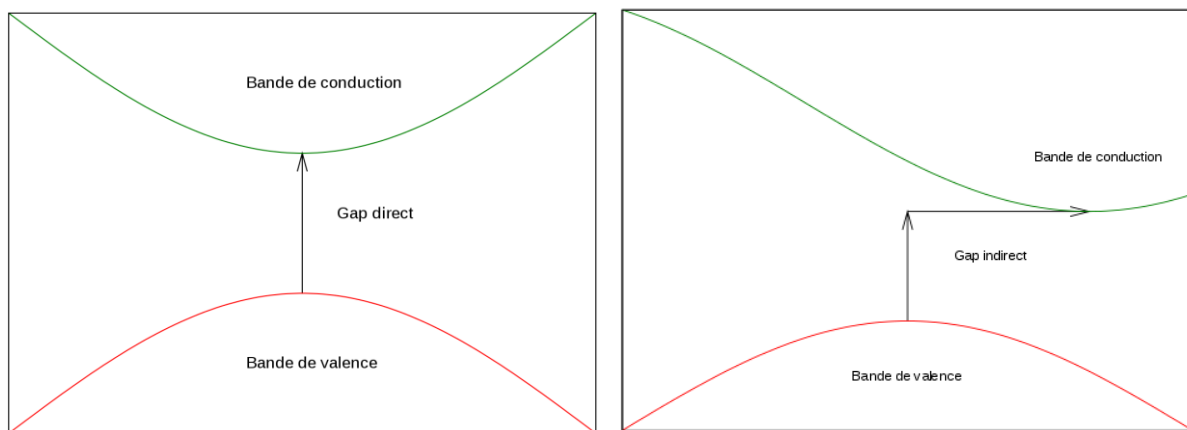
Le groupe spatial du réseau Zinc-blende est  $F\bar{4}3m$ , lequel inclut 24 opérations à l'exception de la symétrie d'inversion.



**Figure 3.2 :** Zone de Brillouin

Les bandes d'énergie composée en bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction et qui détermine principalement les propriétés électroniques des semi-conducteurs.

Si le minimum de la bande de valence et le maximum de la bande de conduction correspond à la même valeur de  $\vec{k}$ , on peut dire que le semi-conducteur a un gap direct. Mais lorsque le minimum de la bande de valence et le maximum de la bande de conduction correspond aux différentes valeurs de  $\vec{k}$ , alors le semi-conducteur a un gap indirect, comme le montre la figure 3.3.



**Figure 3.3 :** Gaps d'énergie.

### 3-3 les propriétés élastiques :

Lorsqu'on exerce une contrainte sur le matériau, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du matériau.

La théorie d'élasticité traite le comportement des matériaux qui ont la propriété de rendre leurs formes lorsque on supprime les forces qui produisent les déformations.

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 (la loi de Hooke), cette relation est définie par les constantes élastiques, ces constantes permettent aussi de définir la stabilité mécanique du matériau face aux déformations.

Supposons que trois vecteurs orthogonaux  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$  avec la longueur d'unité liés au solide non déformé, figure 3.4. Après une petite déformation uniforme du solide, les axes ont changé

d'orientation et de longueur. Lorsque la déformation est uniforme, chaque maille primitive se déforme de la même façon.

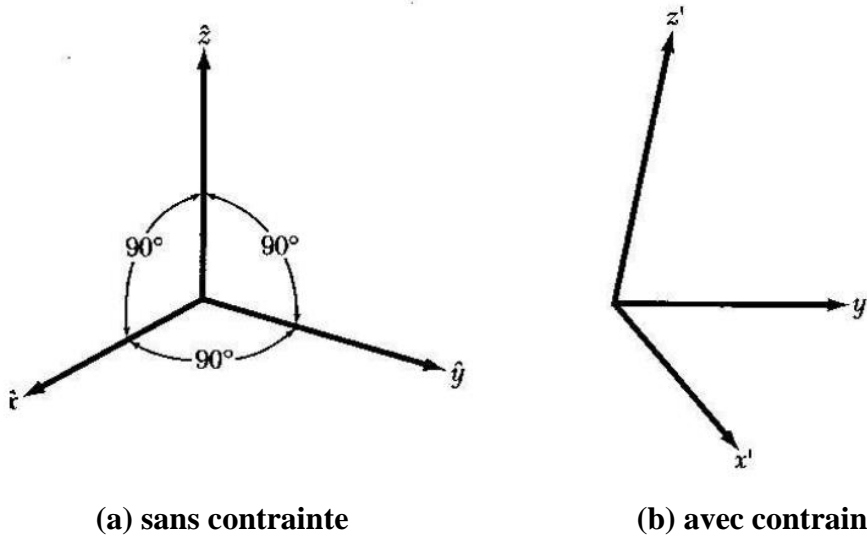


Figure 3.4 : Effet de déformation sur les systèmes de coordonnées x, y, z.

Alors les nouveaux vecteurs  $x', y', z'$  peuvent être écrites en termes des anciens vecteurs [2] :

$$\begin{aligned} x' &= (1 + \varepsilon_{xx})\hat{x} + \varepsilon_{xy}\hat{y} + \varepsilon_{xz}\hat{z} \\ y' &= \varepsilon_{xy}\hat{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\hat{y} + \varepsilon_{yz}\hat{z} \\ z' &= \varepsilon_{zx}\hat{x} + \varepsilon_{zy}\hat{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\hat{z} \end{aligned} \tag{3.1}$$

Les coefficients  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  définissent la déformation ; ils ont une valeur  $\ll 1$  pour les faibles contraintes et sont dimension.

Soit  $R$  le déplacement de la déformation donné par :

$$R = r' - r = x(x' - \hat{x}) + y(y' - \hat{y}) + z(z' - \hat{z}) \tag{3.2}$$

Où  $r$  et  $r'$  sont : l'effet de la déformation sur un point quelconque sans contrainte et avec contrainte respectivement.

$$r = (x\hat{x}) + (y\hat{y}) + (z\hat{z}) \tag{3.3}$$

$$r' = (x\hat{x}') + (y\hat{y}') + (z\hat{z}') \tag{3.4}$$

On peut écrire  $R$  :

$$R = (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx})\hat{x} + (x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy})\hat{y} + (x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz})\hat{z} \quad (3.5)$$

Ceci peut être écrit d'une manière générale en introduisant les quantités  $u, v, w$  par :

$$R = u(r)\hat{x} + v(r)\hat{y} + w(r)\hat{z} \quad (3.6)$$

Si la déformation n'est pas uniforme, on obtient :

$$x\varepsilon_{xx} = x \frac{\partial u}{\partial x}, \quad y\varepsilon_{yy} = y \frac{\partial v}{\partial y}, \quad z\varepsilon_{zz} = z \frac{\partial w}{\partial z}$$

Et les composantes de la déformations  $e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}$  sont définies par :

$$e_{xx} = \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad e_{yy} = \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad e_{zz} = \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}$$

Les autres composantes de la déformation  $e_{xy}, e_{yz}, e_{zx}$  sont définies par la variation des angles entre les axes.

### 3-3-1 Les constantes élastiques :

La contrainte est la force qui s'exerce sur l'unité de la surface du solide. La loi de Hooke définit que la déformation est proportionnelle à la contrainte, par conséquent, les composantes de la déformation sont définies par l'équation suivante :

$$[e] = [S][X] \quad (3.7)$$

Et

$$[X] = [C][e] \quad (3.8)$$

Où :

$[X]$  : Les contraintes de la déformation élastique.

$[e]$  : Les tenseurs de la déformation élastiques.

$[C]$  et  $[S]$  sont la rigidité et la conformité de tenseurs respectivement.

Dans les cristaux de symétrie cubique, le tenseur de rigidité  $[C]$  prend la forme suivante :

$$[C] = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

Où les conditions de stabilités sont :

$$c_{11} - c_{12} \geq 0 \quad (3.10)$$

$$c_{11} + 2c_{12} \geq 0 \quad (3.11)$$

$$c_{44} \geq 0 \quad (3.12)$$

### 3-3-2 Le module de compressibilité et le module de cisaillement :

Le module de compressibilité est défini par la relation :

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \quad (3.13)$$

Le module de cisaillement est lié aux constantes élastiques :

$$G' = \frac{(C_{11} - C_{12} + 2C_{44})}{4} \quad (3.14)$$

### 3-3-3 Le module de Young, le coefficient de poisson et l'anisotropie :

Le module de Young est utile pour la compression d'un matériau, tant que la contrainte est inférieure à la limite d'élasticité du matériau [3].

$$Y = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (3.15)$$

Où

$$G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (3.16)$$

Avec:

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (3.17)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (3.18)$$

$G_V$  est le module de cisaillement de Voigt et  $G_R$  est le module de cisaillement de Reuss.

Le coefficient de poisson est donné par la relation suivante :

$$\nu = \frac{1}{2} \left[ \frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \right] \quad (3.19)$$

Il y a aussi le facteur d'anisotropie  $A$  qui est lié aussi aux constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.20)$$

### 3-4 Les propriétés vibrationnelles :

Dans un métal ou un isolant à  $T \neq 0$  les ions doivent avoir une énergie thermique et par conséquent ils ont la possibilité de se déplacer autour de leur position d'équilibre, alors il faut prendre en compte ce déplacement dans la description des propriétés solides du matériau.

Ces vibrations, ont une grande importance pour l'étude des propriétés d'un solide qui ne sont pas dominées par la contribution des électrons (dilatation thermique des solides, chaleur spécifique), aussi les vibrations du solide jouent un rôle important dans la réponse du solide lorsqu'il y a une radiation (rayon X, lumière visible.), les vibrations permettent aussi de comprendre la variation de relaxation des électrons avec les phénomènes de transport dans les métaux.

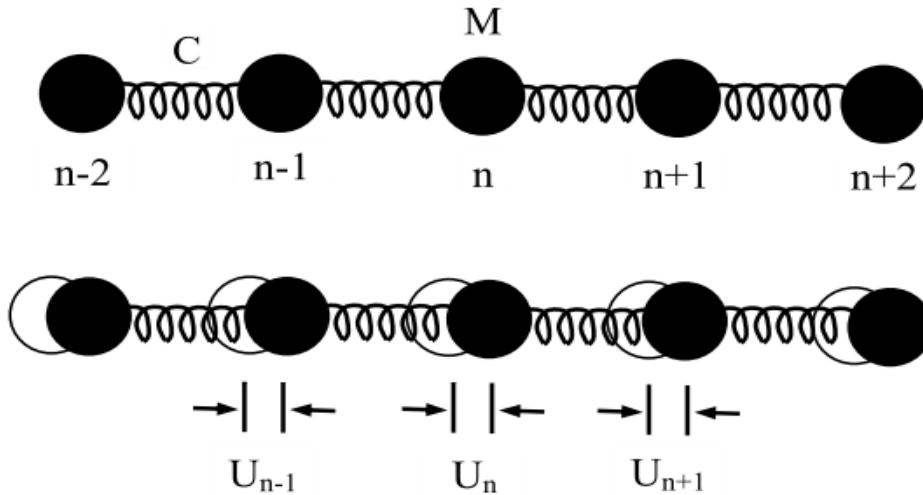
Alors on peut considérer que le cristal n'est plus statique, chaque atome, ion ou molécule est animé d'un mouvement oscillatoire autour d'une position d'équilibre. Des plans entiers se déplacent en phase, le mouvement est parallèle ou perpendiculaire.

Le déplacement du plan  $s$  par rapport à sa position d'équilibre est décrit par  $u_s$ , alors le problème est unidimensionnel, à chaque vecteur d'onde correspond trois modes : deux modes de polarisation transverse et un mode de polarisation longitudinale.

**3-4-1 Modes normaux d'un réseau unidimensionnel :**

**3-4-1-1 Modes normaux d'un réseau monoatomique unidimensionnel :**

Un cristal monoatomique unidimensionnel est un cristal à une dimension qui avait deux atomes par maille élémentaire, et tous les atomes de ce cristal sont identiques d'une masse  $M$  et avec un espace d'équilibre  $a$  figure 3.5.



**Figure 3.5 :** Vibration d'un réseau monoatomique unidimensionnel.

La réponse élastique du cristal est une fonction linéaire des forces, donc la force dans un plan ( $n$ ) supposé est causée par un déplacement du plan ( $n+p$ ) et proportionnelle à la différence ( $u_{n+p}-u_n$ ) de leur déplacement.

La force totale dans le plan ( $n$ ) est donnée par la relation [4] :

$$F_n = C(u_{n+1} - u_n) + C(u_{n-1} - u_n) \tag{3.21}$$

Où :  $C$  est la constante des plans voisins les plus proches.

On a considéré les interactions des atomes voisins.

L'expression de la force est une fonction linéaire des déplacements et sous la forme de la loi de Hooke. Alors l'équation de mouvement du plan  $n$  est :

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \tag{3.22}$$

Où  $M$  est la masse d'un atome.



Tous les déplacements aient une dépendance en temps de la forme  $e^{-i\omega t}$ , alors on obtient

$$\frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\omega^2 u_n \text{ et l'équation (3.22) devienne :}$$

$$-M\omega^2 u_n = C(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (3.23)$$

Cette équation est admise pour solution de propagation de la forme :

$$u_{n\pm 1} = ue^{(inka)} e^{(\pm iKa)} \quad (3.24)$$

Où :

$K$  : le vecteur d'onde.

$a$  : la distance entre plans.

Lorsqu'on place l'équation (3.24) dans l'équation (3.23) :

$$-M\omega^2 ue^{iKan} = Cu \{ e^{[i(n+1)Ka]} + e^{[i(n-1)Ka]} - 2e^{(iKna)} \} \quad (3.25)$$

Après plusieurs simplifications de cette équation, elle s'écrit sous la forme :

$$M\omega^2 = -C[e^{(iKa)} + e^{(-iKa)} - 2] \quad (3.26)$$

Alors la relation de dispersion qui lié  $\omega$  et  $K$  est de la forme :

$$\omega^2 = \left( \frac{2C}{M} \right) (1 - \cos Ka) \quad (3.27)$$

$$\text{Où : } \frac{d\omega^2}{dK} = \left( \frac{2Ca}{M} \right) \sin Ka = 0 \quad (3.28)$$

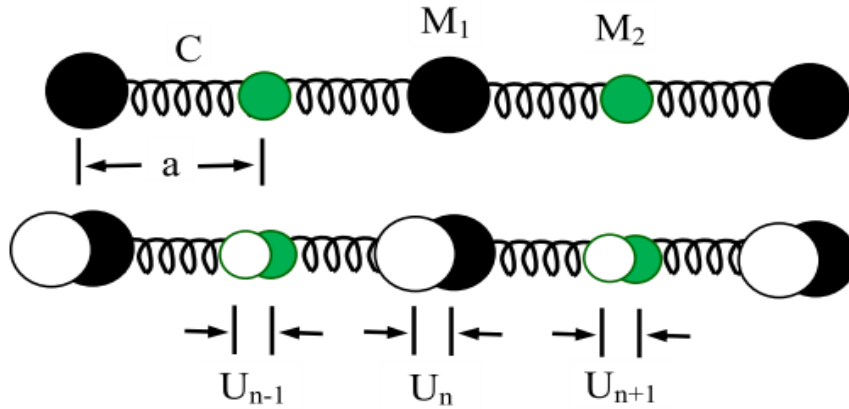
Alors on peut écrire  $\omega$  comme suit :

$$\omega = \omega_{\max} \left| \sin \frac{Ka}{2} \right| \quad (3.29)$$

Où :  $\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4C}{M}}$  qui est la relation de dispersion de phonon.

### 3-4-1-2 Modes normaux d'un réseau diatomique unidimensionnel :

Le cristal diatomique est un cristal qui a deux différents atomes par maille élémentaire comme la structure NaCl et la structure du diamant, les masses des deux atomes sont différentes  $M_1 > M_2$  respectivement, figure 3.6.



**Figure 3.6 :** Vibration d'un réseau diatomique unidimensionnel.

Dans ce réseau la relation de dispersion  $\omega$  en fonction de  $K$  donne deux types de branches, branches acoustiques où l'atome vibre presque en phase, et branches optiques où l'atome vibre en opposition de phase.

La distance entre deux atomes identiques successifs est  $a$ , les équations de mouvement s'écrivent sous la forme suivante :

$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \quad (3.30)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = C(u_{n+1} + u_n - 2v_n) \quad (3.31)$$

Où :  $u$  et  $v$  sont les amplitudes de deux plans successifs :

$$u_n = ue^{(inka)}e^{(-i\omega t)} \text{ et } v_n = ue^{(inka)}e^{(-i\omega t)}$$

Alors les équations de mouvement peuvent être écrites comme suit :

$$-M_1\omega^2 u = Cv(1 + e^{iKa}) - 2Cu \quad (3.32)$$

$$-M_2\omega^2 v = Cu(1 + e^{iKa}) - 2Cv \quad (3.33)$$

Si le déterminant des coefficients de  $u$  et  $v$  est nulle, les équations (3.32) et (3.33) admettent une solution non triviale.

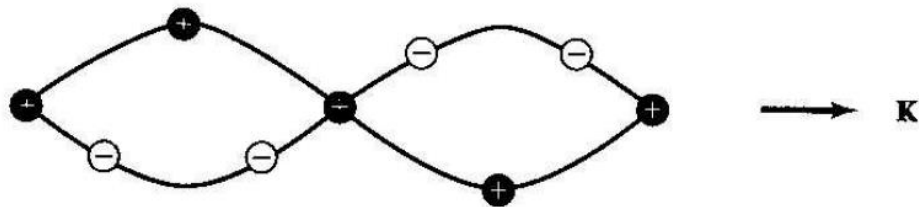
$$\begin{vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -C(1 + e^{-iKa}) \\ -C(1 + e^{iKa}) & 2C - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (3.34)$$

La résolution de l'équation (3.34) pour  $\omega^2$  donne :

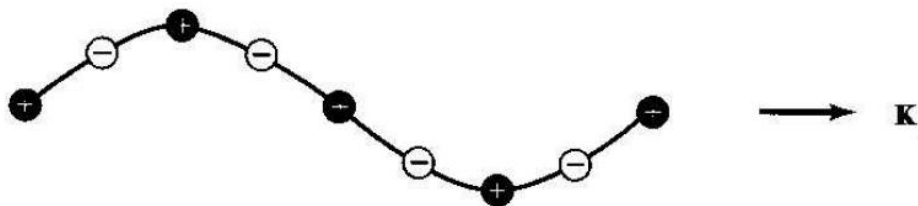
$$\text{(Branche optique)} \quad \omega^2 \cong 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (3.35)$$

$$\text{(Branche acoustique)} \quad \omega^2 \cong \frac{\frac{1}{2}C}{M_1 + M_2} K^2 a^2 \quad (3.35)$$

Si les deux différents atomes du réseau qui vibrent l'un par rapport à l'autre sont de charges opposées et leurs centres de masse est fixe, ça peut engendrer une vibration par le champ électrique d'une onde lumineuse, on appelle cette branche « branche optique » figure 3.7. Mais si les deux différents atomes et leurs centres de masse vibrent ensemble (vibration acoustique) de grande longueur d'onde figure 3.8, d'où l'appellation de « branche acoustique ».



**Figure 3.7 :** Onde transverse optique dans un réseau linéaire diatomique.



**Figure 3.8 :** Onde transverse acoustique dans un réseau linéaire diatomique.

***Références***

[1] L. Vegard, Z. Phys. 5 (1921) 17.

[2] J. D. Patterson, B. C. Bailey, Solid-State Physics Introduction to the theory, Springer (2007).

[3] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, P.C. Schmidt, Intermetallics 11, (2003) 23.

[4] C. Kittel, introduction to solid States Physics, 8<sup>th</sup> ed, John Wiley and Sons (2005).

# *Chapitre 4*

## *Résultats et discussions*

#### 4-1 Introduction :

Dans ce chapitre nous allons interpréter les résultats obtenus par les calculs des propriétés structurales, électroniques, élastiques et vibrationnelles. On a divisé ce chapitre en trois parties, la première partie concerne les composés binaires à base de Thallium TIX (X=N, P, As et Sb), tandis que la deuxième partie est focalisée sur les composés binaires à base de Bismuth XBi (X=B, Al, Ga et In). La dernière partie s'intéresse à l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ .

#### 4-2 Les composés binaires TIX (X=N, P, As et Sb) :

##### 4-2-1 Détail de calcul

Dans ce travail, on a utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) [1], décrite dans le chapitre précédent, comme elle est implantée dans le code Wien 2K [2], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation est évalué en utilisant différentes approximations, l'approximation de la densité locale (LDA) [4], l'approximation du gradient généralisé Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE-GGA) [5] et la récente approximation du gradient généralisé (WC-GGA) développée par Wu-Cohen [6]. Pour calculer les propriétés électroniques nous avons utilisé l'approximation (WC-GGA) et la nouvelle approximation développée par Tran et Blaha [7] notée mBJ (modified Becke-johnson). Dans cette méthode (FP-LAPW) l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) non chevauchées séparées par une région interstitielle, dans ce contexte les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont développés en combinaisons des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin jusqu'à  $l_{max}=10$ . Tandis que la densité de charge est développée en série de Fourier jusqu'à  $G_{max}=12$  (Ry)<sup>1/2</sup>. Le paramètre  $R_{MT}K_{max}$  ( $R_{MT}$  est le plus petit des rayons MT et  $K_{max}$  est le vecteur d'onde de coupure des ondes planes qui contrôle la taille des bases) est pris égal à 8. On a étudié les composés binaires TIN, TIP, TlAs et TlSb dans la structure Zinc blende, et les configurations électroniques des atomes sont les suivantes :

N :  $1s^2 2s^2 2p^3$

P : [Ne]  $3s^2 3p^3$

As: [Ar]  $3d^{10} 4s^2 4p^3$

Sb: [Kr]  $4d^{10} 5s^2 5p^3$

Tl : [Xe]  $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$

Les configurations des électrons de valence sont :

N ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ), P ( $3s^2 3p^3$ ), As ( $3d^{10} 4s^2 4p^3$ ), Sb ( $4d^{10} 5s^2 5p^3$ ) et Tl ( $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$ ).

Les rayons Muffin-tin sont choisis de telle sorte que les sphères ne chevauchent pas, ils sont : 1.4, 1.2, 2.2, 2.45 et 2.5 (ua) pour le N, P, As, Sb et Tl respectivement.

L'intégration dans la zone de Brillouin est effectuée avec une maille de  $11 \times 11 \times 11$  points k qui correspond à 56 points k dans la zone irréductible de Brillouin.

Il est important d'indiquer que dans tout calcul ab initio, le choix de certains paramètres est crucial pour l'obtention des bons résultats. Dans le but de vérifier la convergence de nos calculs, premièrement on a calculé la variation de l'énergie totale pour les matériaux binaires étudiés en fonction du nombre de points (Nkpt) utilisé pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin. Deuxièmement, on a calculé l'énergie en fonction de  $R_{MT}K_{max}$ .

#### 4-2-2 Propriétés structurales :

La première étape dans les méthodes du premier principe est la détermination des propriétés statiques d'équilibre, c'est-à-dire savoir le paramètre de réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ). Afin de les évaluer, on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre de réseau. Les courbes d'énergie totale en fonction du paramètre de réseau ont été ajustées à l'aide de l'équation de Murnaghan [8], donnée par :

$$E(v) = \frac{Bv}{B'} \left[ \frac{\left(\frac{v_0}{v}\right)^{B'}}{B' - 1} - 1 \right] + cst \quad (4.1)$$

Où  $v_0$  est le volume de la maille unitaire à l'état d'équilibre. Le paramètre de réseau  $a$  de l'équilibre est donné par le minimum de  $E_{tot}(a)$ , tandis que  $B$  est déterminé à partir de la relation

$$B = v \frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \quad (4.2)$$

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminée par :

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B(B' - 1)} \left[ \left(\frac{v_0}{v}\right)^{B'} - v_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (v - v_0) \quad (4.3)$$

Où  $E_0$  est l'énergie totale à l'équilibre.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour tous les composés binaires dans la structure zinc-blende est calculée avec les différentes approximations LDA, PBE-GGA et

WC-GGA. Les résultats numériques des propriétés structurales et d'autres résultats théoriques sont donnés dans le tableau 4.2.1.

En générale, on constate que nos résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles, malgré l'absence des résultats expérimentaux pour ces composés. Le module de compressibilité ( $B$ ) calculé avec l'approximation PBE-GGA est plus petit que celui calculé avec les approximations LDA et WC-GGA.

**Tableau 4.2.1** : Le paramètre de maille  $a$  ( $\text{\AA}$ ), le module de compressibilité  $B$  (GPa) et sa dérivée  $B'$  pour les composés TIN, TIP, TIAs et TISb dans la structure (ZB).

	Nos calculs			Autres calculs
	LDA	PBE-GGA	WC-GGA	
TIN				
$a_0$	5.175	5.297	5.219	5.153 <sup>a</sup> , 5.267 <sup>b</sup> , 5.13 <sup>b</sup> , 4.74 <sup>c</sup> , 4.882 <sup>d</sup>
$B$	122.124	89.723	106.342	100.2 <sup>a</sup> , 101.5 <sup>b</sup> , 115.8 <sup>b</sup> , 91.9 <sup>c</sup> , 141.1 <sup>d</sup>
$B'$	3.947	5.026	5.692	4.5 <sup>a</sup> , 3.9 <sup>b</sup> , 4.3 <sup>b</sup> , 3.3 <sup>c</sup> , 4.349 <sup>d</sup>
TIP				
$a_0$	5.971	6.135	6.033	6.001 <sup>a</sup> , 5.747 <sup>d</sup> , 6.124 <sup>e</sup> , 6.125 <sup>f</sup> , 5.747 <sup>f</sup> , 5.963 <sup>g</sup>
$B$	58.433	44.981	53.082	53.3 <sup>a</sup> , 71.3 <sup>d</sup> , 45.957 <sup>b</sup> , 46.75 <sup>e</sup> , 48.975 <sup>f</sup> , 57.53 <sup>f</sup> , 50.07 <sup>g</sup>
$B'$	5.382	4.8771	5.143	4.5 <sup>a</sup> , 4.847 <sup>d</sup> , 4.401 <sup>f</sup> , 4.857 <sup>f</sup> , 4.42 <sup>g</sup>
TIAs				
$a_0$	6.181	6.374	6.253	6.213 <sup>a</sup> , 5.946 <sup>d</sup> , 6.382 <sup>e</sup> , 6.359 <sup>f</sup> , 6.171 <sup>f</sup> , 6.27 <sup>h</sup>
$B$	50.044	37.196	44.976	43.8 <sup>a</sup> , 58.90 <sup>d</sup> , 44.37 <sup>e</sup> , 36.504 <sup>f</sup> , 48.824 <sup>f</sup> , 43.2 <sup>h</sup>
$B'$	5.374	4.910	5.151	4.8 <sup>a</sup> , 4.864 <sup>d</sup> , 5.017 <sup>f</sup> , 4.938 <sup>f</sup>
TISb				
$a_0$	6.584	6.802	6.663	6.356 <sup>d</sup>
$B$	39.767	29.137	35.514	45.5 <sup>d</sup>
$B'$	5.490	4.914	5.263	4.943 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>ref [9] utilise la méthode pseudopotentiel (GGA). <sup>b</sup>ref [10] utilise la méthode FP-LAPW (LDA) and (GGA). <sup>c</sup>ref [11] utilise la méthode pseudopotentiel (LDA). <sup>d</sup>ref [12] utilise la méthode pseudopotentiel (LDA). <sup>e</sup>ref [13,14] utilise la méthode FP-LAPW (GGA). <sup>f</sup>ref [15] utilise la méthode pseudopotentiel (GGA) et (LDA). <sup>g</sup>ref [16] utilise la méthode pseudopotentiel (LDA). <sup>h</sup>ref [17] utilise la méthode pseudopotentiel (LDA).



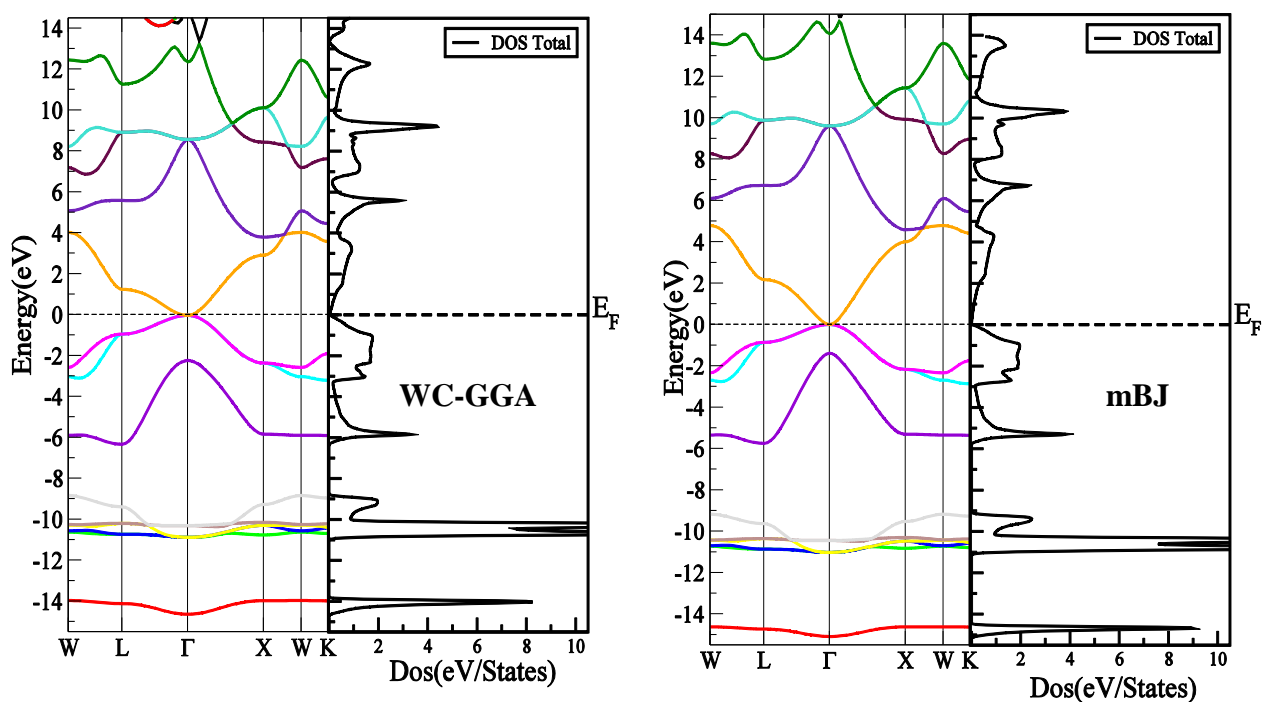
### 4-2-3 Les propriétés électroniques :

#### 4-2-3-1 Structure de bandes :

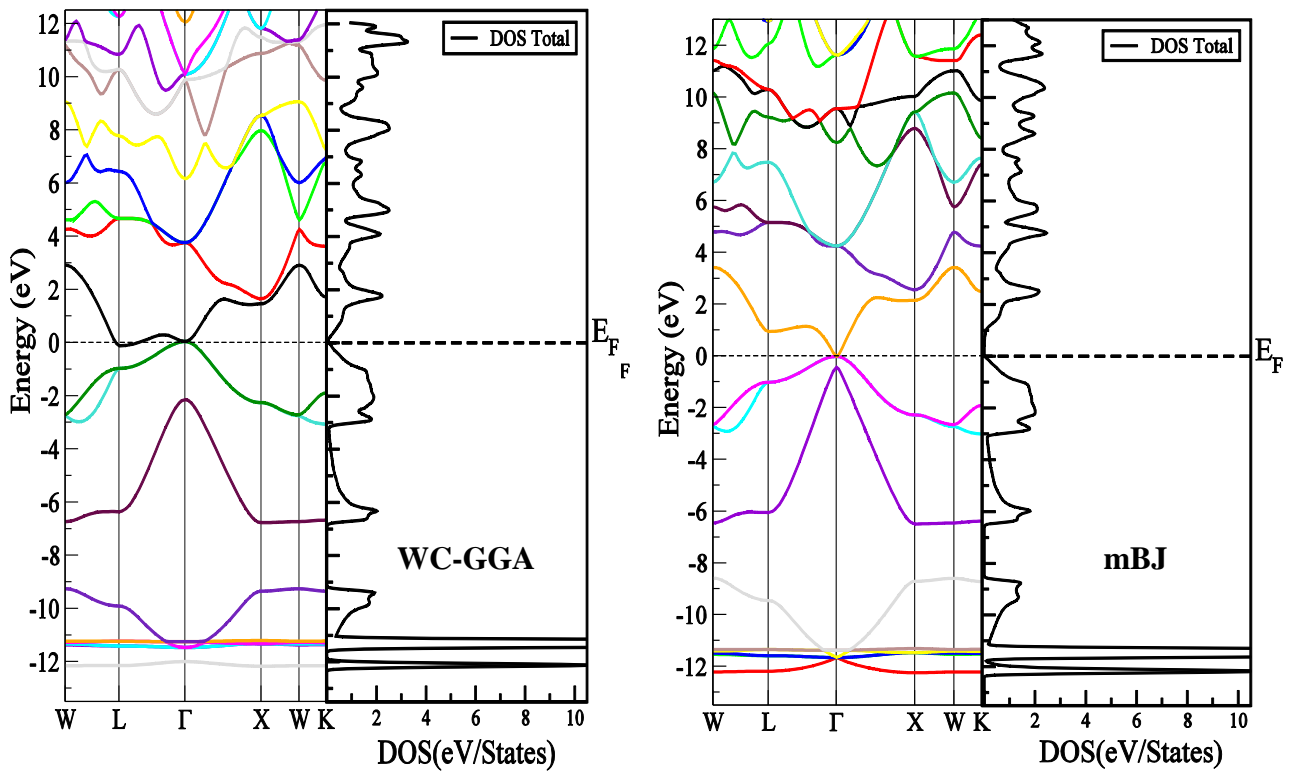
Les structures de bande des composés TIN, TIP, TIAs et TISb qui se cristallisent dans la structure zinc-blende ont été calculées avec le paramètre de réseau d'équilibre optimisés théoriquement avec l'approximation WC-GGA selon les lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin incluant les points W, L,  $\Gamma$ , X et K.

Les figures (4.2.1- 4.2.4) présentent les structures de bande et les densités d'états totales pour les composés TIN, TIP, TIAs et TISb respectivement avec les deux approximations WC-GGA et mBJ. On remarque que les structures de bandes obtenues pour chaque composé par les deux approximations ont presque la même allure.

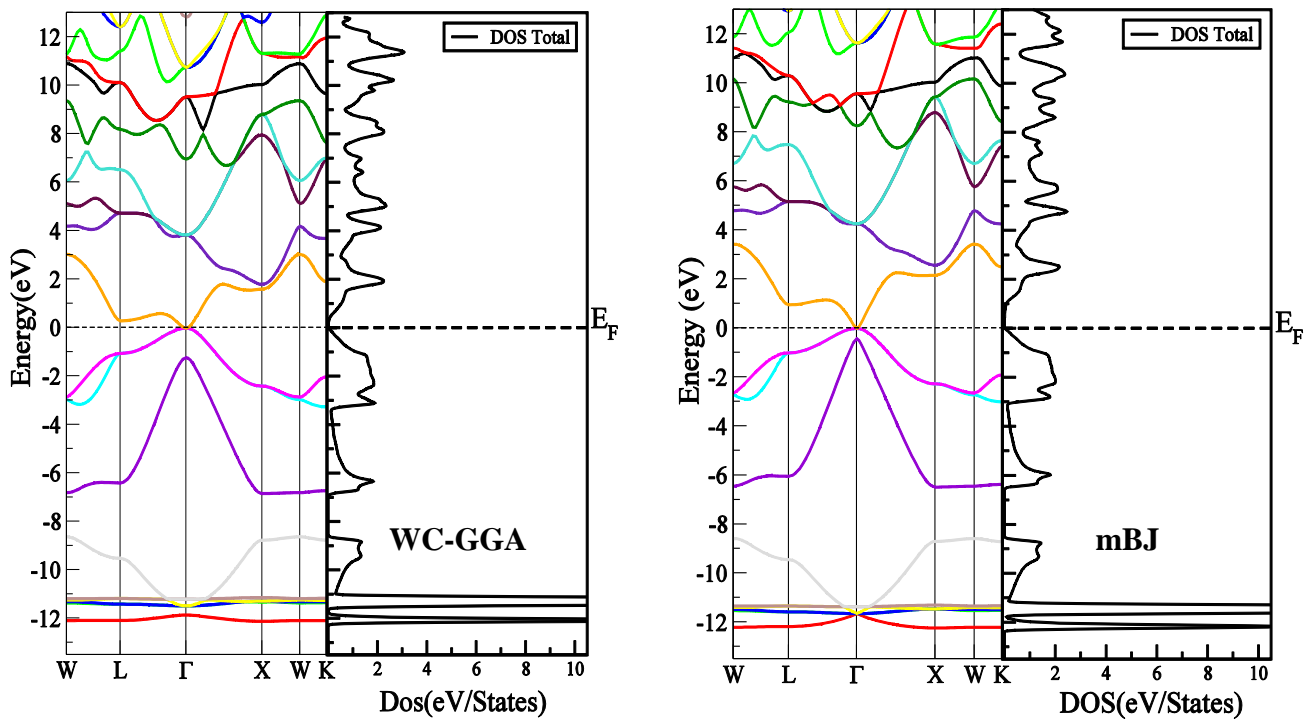
Tous les composés étudiés n'ont pas de gap d'énergie ; ces composés présentent un caractère d'un semi métal.



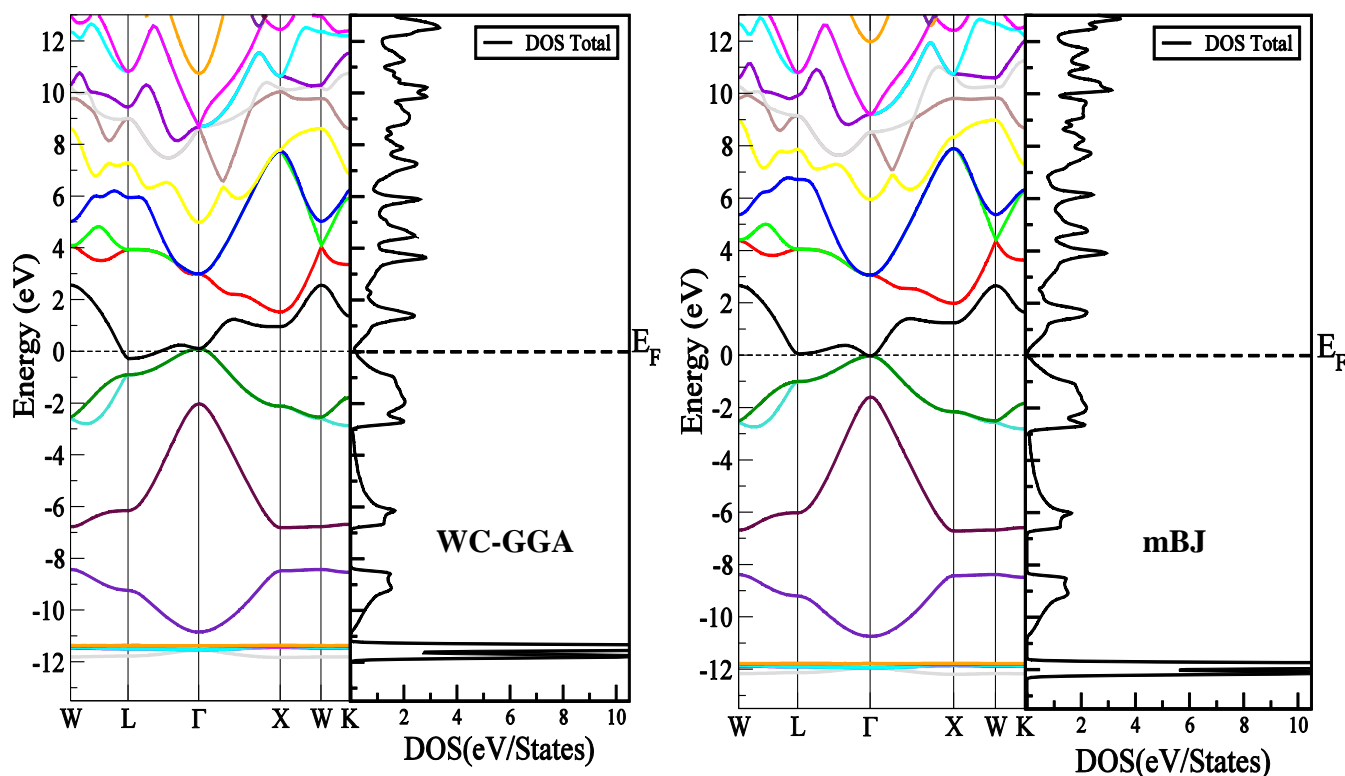
**Figure 4.2.1** : structure de bandes et la densité d'état totale du composé TIN en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.



**Figure 4.2.2 :** structure de bandes et la densité d'état totale du composé TIP en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.



**Figure 4.2.3 :** structure de bandes et la densité d'état totale du composé TIAs en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.



**Figure 4.2.4** : structure de bandes et la densité d'état totale du composé TlSb en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.

#### 4-2-3-2 Densités d'états :

Les densités d'états totales et partielles pour les composés TIN, TIP, TIAs et TlSb ont été présentées dans les figures (4.2.5- 4.2.8) avec les deux approximations WC-GGA et mBJ. Les densités d'états partielles sont déduites à partir des densités d'états totales projetées sur les orbitales atomiques de chaque composé. Le niveau de l'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies.

Pour le composé TIN : La première région de valence autour de (-14 eV) est composée principalement par les états s de l'atome N avec une faible contribution des états d de l'atome Tl. Autour de (-11 eV → -7 eV), elle est formée essentiellement des états d et f de l'atome Tl avec une faible contribution des états s de l'atome N. La seconde région de valence autour de (-6.5 eV → -3.5 eV) est dominée par les états s de l'atome Tl, pour le reste de la bande de valence autour de (-3.5 eV) est caractérisé par la contribution des états p de l'atome N. La bande de conduction est dominée par les états p des atomes Tl et N avec une faible contribution mixte des états s et d de l'atome Tl et des états s de l'atome N.

Pour le composé TIP : Les états d et f de l'atome Tl dominent la partie basse de la bande de valence autour de (-12.5 eV  $\rightarrow$  -11 eV) et une contribution des états s de l'atome P. Autour de (-11 eV  $\rightarrow$  -8.5 eV) elle est dominée par les états s de l'atome P et les états d de l'atome Tl, tandis que la région supérieure de la bande de valence autour de (-7 eV  $\rightarrow$  -3.5 eV) est dominée par des états s de l'atome Tl avec une faible contribution des états s et p de l'atome P. Le reste de la bande de valence autour de (-3.5eV) est formé des états p de l'atome P avec une faible contribution des états p de l'atome Tl. La bande de conduction est dominée par les états p des atomes de Tl et P avec une contribution mixte des états s et d de l'atome Tl et les états s de l'atome P.

Pour le composé TIAs : la partie basse de la bande de valence est localisée autour de (-12.5 eV  $\rightarrow$  -11 eV) et est formée essentiellement des états d et f de l'atome Tl avec une contribution des états s de l'atome As. Autour de (-11 eV  $\rightarrow$  -9 eV), elle est dominée par les états s de l'atome As et les états d de l'atome Tl, cependant la partie supérieur de la bande de valence autour de (-7 eV  $\rightarrow$  -3eV) est dominée par les états s de l'atome Tl avec une faible contribution des états s et p de l'atome As, le reste de la bande de valence autour de (-3 eV) est dérivé des états p de l'atome As avec une faible contribution des états p de l'atome Tl. La bande de conduction est formée par les états p des atomes de Tl et As avec une faible contribution mixte des états s de l'atome Tl et les états d de l'atome As.

Pour le composé TISb : la partie basse de la bande de valence est localisée autour de (-12 eV  $\rightarrow$  -11 eV) est dérivée des états d et f de l'atome Tl avec une faible contribution des états s de l'atome Sb. Autour de (-11 eV  $\rightarrow$  -9 eV) elle est dominée par les états s de l'atome Sb avec une faible contribution des états s et d de l'atome Tl, la partie supérieure de la bande de valence autour de (-6.5 eV  $\rightarrow$  -3eV) est formée des états s de l'atome Tl, pour le reste de la bande de valence autour de (-3 eV) est dérivé des états p de l'atome Sb avec une faible contribution des états p de l'atome Tl. La bande de conduction est formée des états p de l'atome Sb avec une contribution mixte des états s de l'atome de Tl et les états d de l'atome Sb.

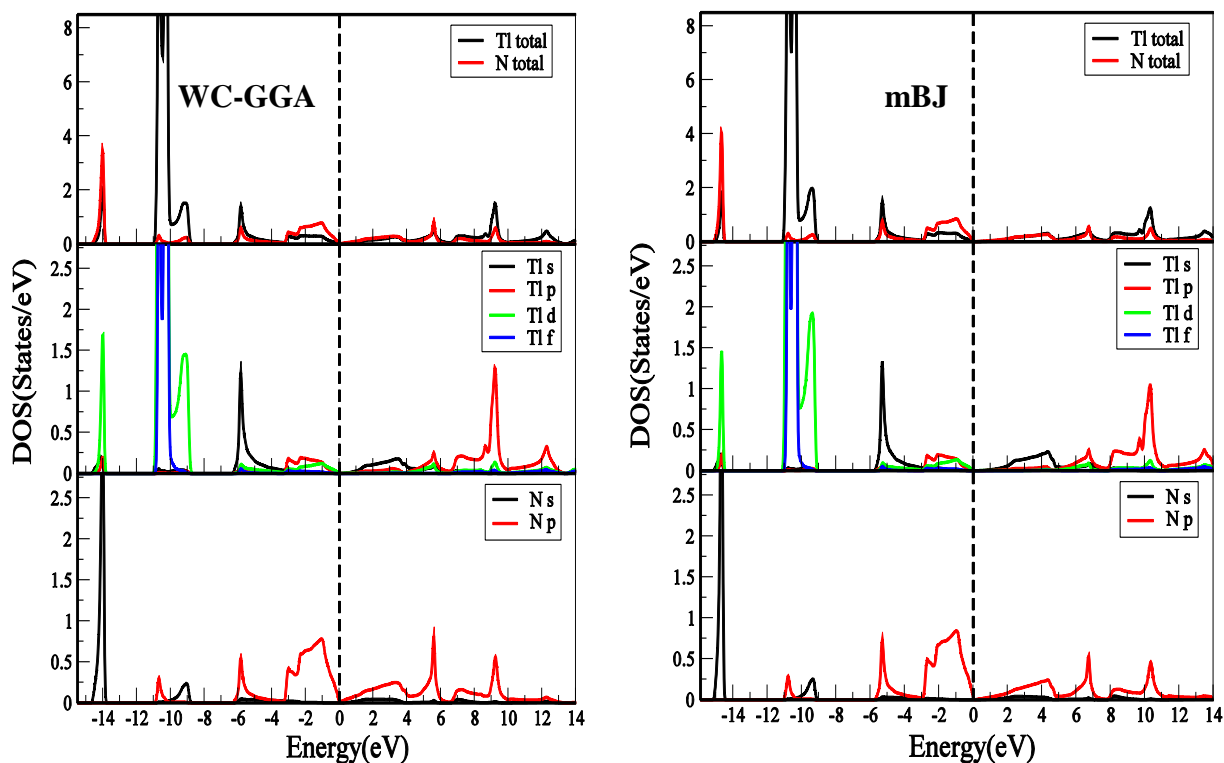


Figure 4.2.5 : densité d'état totale et partielle du composé TIN en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.

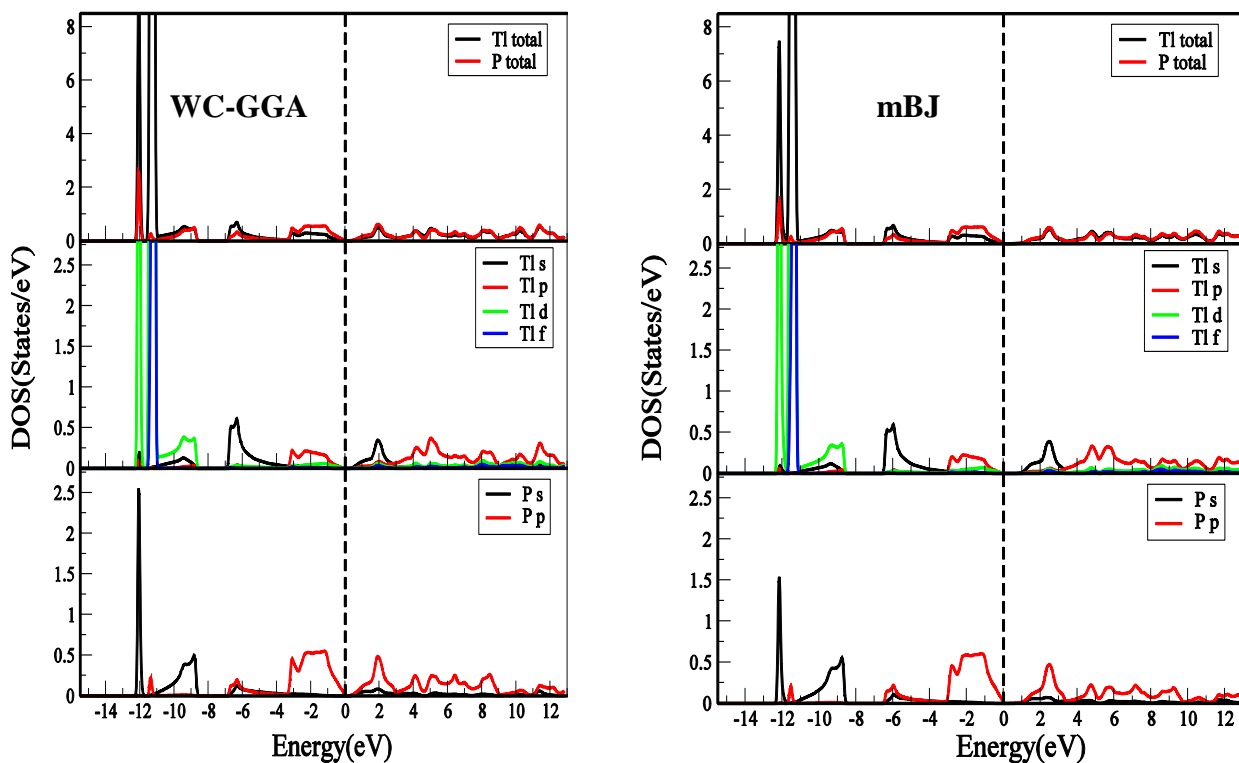


Figure 4.2.6 : Densité d'état totale et partielle du composé TIP en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ

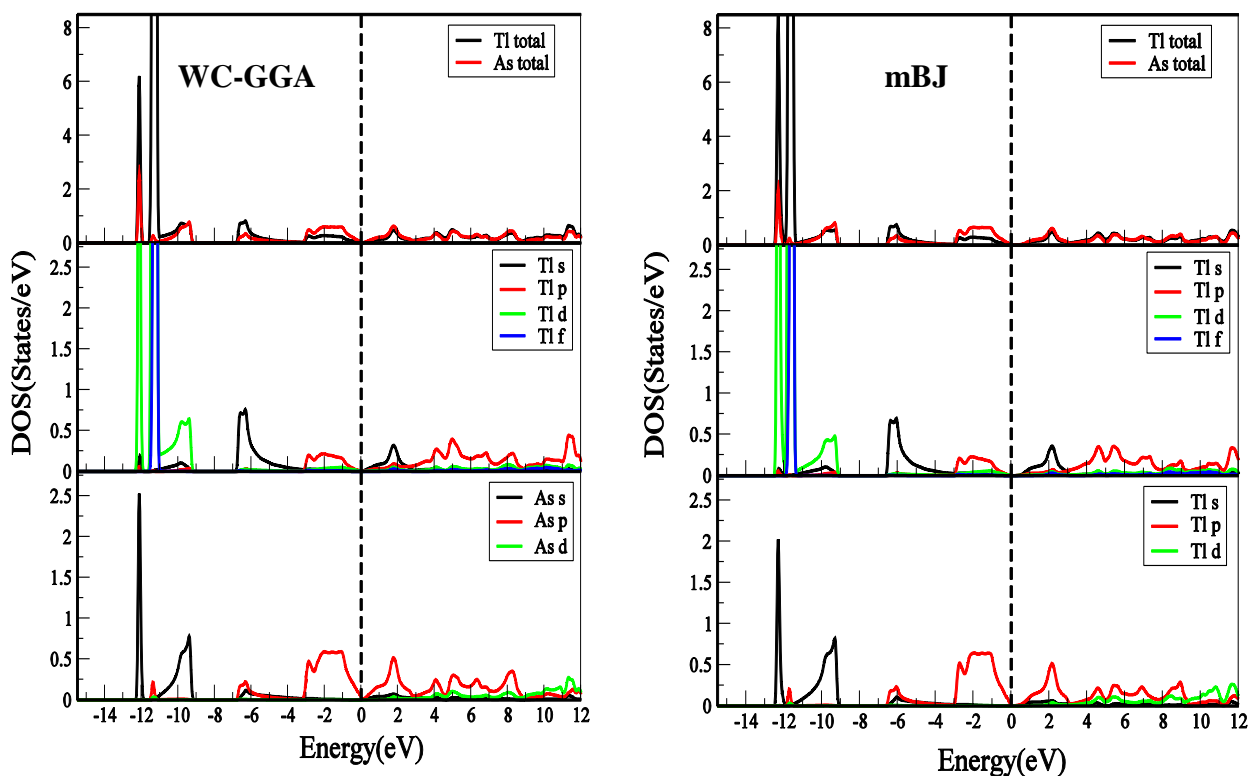


Figure 4.2.7 : Densité d'état totale et partielle du composé TIAs en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ

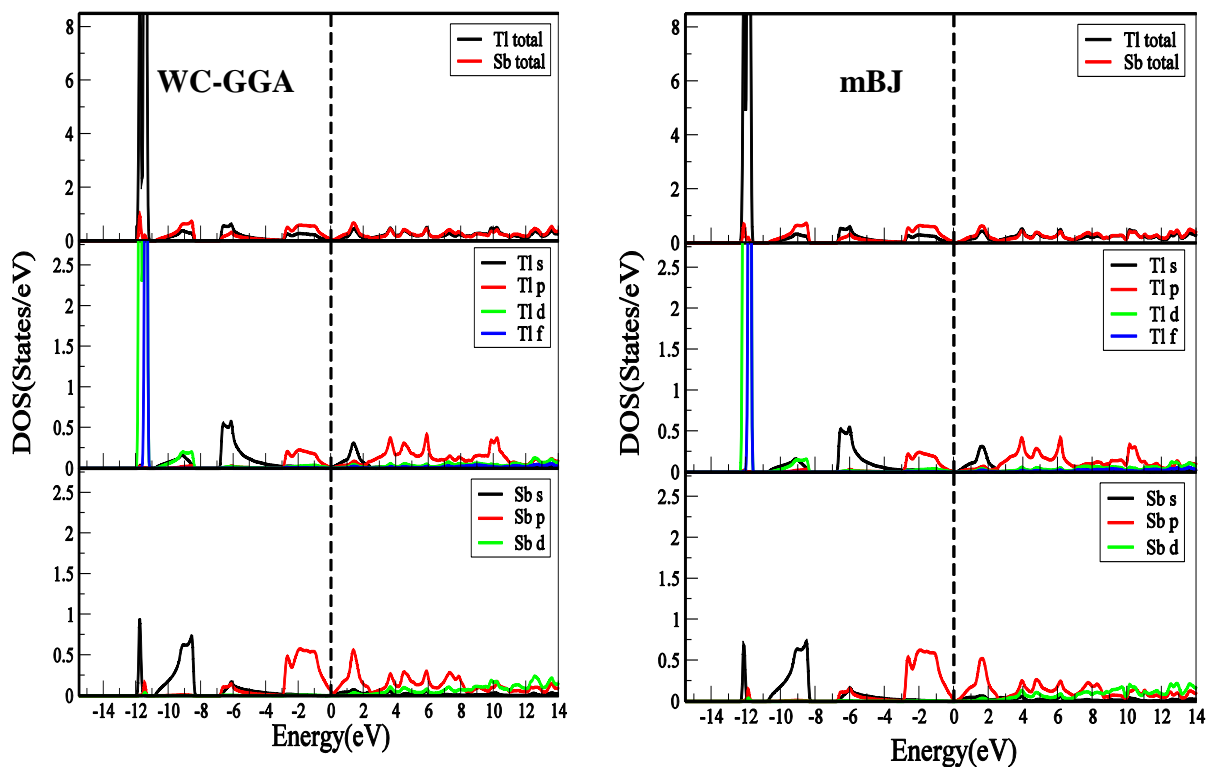


Figure 4.2.8 : Densité d'état totale et partielle du composé TISb en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ

#### 4-2-4 Les propriétés élastiques :

##### 4-2-4-1 Les constantes et les modules élastiques :

Les propriétés élastiques des solides ont un grand intérêt pour connaître des informations importantes sur les propriétés mécanique et dynamiques des matériaux. Elles définies aussi la capacité d'un matériau à subir des contraintes à la limite de l'élasticité et le retour à sa forme originale après sa relaxation. Les propriétés élastiques sont également liées à certaines propriétés de la physique des solides, telles que : l'équation d'états (EOS), la chaleur spécifique de la dilatation thermique, température de Debye, point de fusion, etc. ...

A partir des constantes élastiques, nous pouvons obtenir des informations précises sur le réarrangement entre les plans atomiques adjacents, le caractère anisotropique des liaisons et la stabilité structurale.

Les valeurs des constantes élastiques  $C_{ij}$  et le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques sont montrées dans le tableau 4.2.2 des composés TIN, TIP, TIAs et TISb dans la structure zinc blende avec les différentes approximations LDA, PBE-GGA et WC-GGA et comparées avec d'autres résultats théoriques.

Pour calculer les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , on a utilisé une déformation tétragonale à volume conservatif et une déformation rhomboédrique pour calculer la constante  $C_{44}$ .

On remarque d'après ce tableau, que nos valeurs  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  de tous les composés considérés, sont en bon accord avec les résultats des autres calculs et les valeurs obtenues avec les approximations PBE-GGA et WC-GGA est relativement inférieures de ceux calculées avec l'approximation LDA, ce qui prouve que les constantes élastiques dépendent fortement du module de compressibilité. La LDA surestime le module de compressibilité tandis que la GGA le sous-estime. On remarque aussi que le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques [18] est en bon accord avec le module de compressibilité calculé à partir du fit de l'équation de Murnaghan.

Les constantes élastiques sont positives et satisfont les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques :  $(C_{11}-C_{12})>0$  ;  $(C_{11}+2C_{12})>0$  ;  $C_{11}>0$  ;  $C_{44}>0$ . Le module de compressibilité satisfait aussi la condition  $C_{12}<B<C_{11}$ , et par conséquent nos composés sont considérés stables.

**Tableau 4.2.2** : Valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (GPa) et module de compressibilité  $B$  (GPa), pour les composés TIN, TIP, TIAs et TISb dans la structure (ZB).

	Nos calculs			Autres calculs
	LDA	PBE-GGA	WC-GGA	
TIN				
$C_{11}$	120.335	116.328	130.993	128.78 <sup>a</sup> , 194.3 <sup>b</sup> , 169.65 <sup>d</sup>
$C_{12}$	84.346	80.057	95.864	84.66 <sup>a</sup> , 114.5 <sup>b</sup> , 122.07 <sup>d</sup>
$C_{44}$	106.100	53.086	54.171	63.88 <sup>a</sup> , 103.2 <sup>b</sup> , 82.5 <sup>d</sup>
$B$	96.343	92.145	107.574	99.37 <sup>a</sup> , 137.93 <sup>d</sup>
TIP				
$C_{11}$	81.776	65.079	75.050	75.53 <sup>a</sup> , 107.6 <sup>b</sup> , 94.63 <sup>c</sup> , 117.85 <sup>d</sup>
$C_{12}$	49.484	36.100	44.046	39.79 <sup>a</sup> , 53.2 <sup>b</sup> , 50.75 <sup>c</sup> , 61.77 <sup>d</sup>
$C_{44}$	38.379	32.195	35.884	38.77 <sup>a</sup> , 53.6 <sup>b</sup> , 38.55 <sup>c</sup> , 88.4 <sup>d</sup>
$B$	60.248	45.760	54.381	51.70 <sup>a</sup> , 80.46 <sup>d</sup>
TIAs				
$C_{11}$	67.822	53.586	61.133	63.54 <sup>a</sup> , 88.5 <sup>b</sup> , 75.56 <sup>c</sup> , 74.26 <sup>d</sup>
$C_{12}$	43.660	30.895	39.024	34.65 <sup>a</sup> , 44.1 <sup>b</sup> , 36.28 <sup>c</sup> , 54.56 <sup>d</sup>
$C_{44}$	26.655	24.292	26.483	30.7 <sup>a</sup> , 44.1 <sup>b</sup> , 26.72 <sup>c</sup> , 51.14 <sup>d</sup>
$B$	51.714	38.458	46.394	44.28 <sup>a</sup> , 67.12 <sup>d</sup>
TISb				
$C_{11}$	54.945	44.275	48.154	69.2 <sup>b</sup>
$C_{12}$	32.177	26.223	31.966	33.6 <sup>b</sup>
$C_{44}$	17.619	15.759	18.024	34.1 <sup>b</sup>
$B$	39.766	32.240	37.362	/

<sup>a</sup>ref [9] utilise la méthode pseudopotential (GGA). <sup>b</sup>ref [19] utilise la méthode pseudopotential (LDA). <sup>c</sup>ref [15] utilise la méthode pseudopotential (LDA). <sup>d</sup>ref [20] utilise le modèle d'interaction du potentiel (IPM).

L'anisotropie  $A$ , le module de cisaillement  $G'$ , le module de Young  $Y$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ , qui sont des propriétés élastiques très intéressantes ont été calculés à partir des constantes élastiques en utilisant les équations suivantes [21] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (4.2.1)$$



$$\nu = \frac{1}{2} \left[ \frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \right] \quad (4.2.2)$$

$$Y = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (4.2.3)$$

Où :

$$G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (4.2.4)$$

Sachant que  $G_V$  est le module de cisaillement de Voigt correspondant à la limite supérieur de  $G'$  et  $G_R$  est le module de cisaillement de Reuss correspondant à la limite inférieure de  $G'$ .

$G_V$  et  $G_R$  sont donnés par les relations suivantes :

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (4.2.5)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (4.2.6)$$

Alors le module de cisaillement est égal à :

$$G' = \frac{(C_{11} - C_{12} + 2C_{44})}{4} \quad (4.2.7)$$

Nos résultats concernant l'anisotropie  $A$ , le module de cisaillement  $G'$ , le module de Young  $Y$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  en utilisant les différentes approximations LDA, PBE-GGA et WC-GGA sont montrés dans le tableau 4.2.3 et comparés avec d'autres résultats théoriques.

La valeur du rapport  $B/G$  est utilisée comme critère qui permet la séparation entre la ductilité et la fragilité des matériaux. Lorsque ce rapport  $B/G' \geq 1.75$ , on peut considérer le matériau comme ductile sinon il est fragile [22]. D'autres auteurs [23] prennent un rapport plus grand  $B/G' \geq 2.67$ .

Dans notre travail on a trouvé pour le composé TIN que le rapport  $B/G'$  est égal à 1.80, 2.667 et 3.115. Pour le composé TIP le rapport  $B/G'$  est égal à 2.221, 1.958 et 2.122, le rapport  $B/G'$  est égal à 2.665, 2.148 et 2.487, pour le composé TIAs et pour TISb le rapport  $B/G'$  est égal à

2.689, 2.558 et 2.858 avec les approximations LDA, PBE-GGA et WC-GGA respectivement. Alors on peut conclure que nos matériaux sont ductiles.

**Tableau 4.2.3 :** Valeurs de l'anisotropie  $A$ , le module de cisaillement  $G'$ , le module de Young  $Y$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  pour les composés TIN, TIP, TIAs et TISb dans la structure (ZB).

	Nos calculs			Autres calculs
	LDA	PBE-GGA	WC-GGA	
TIN				
A	5.8962	2.9271	3.0825	3.467 <sup>a</sup> , 2.586 <sup>c</sup>
Y	135.130	92.113	39.587	134.48 <sup>a</sup> , 109.40 <sup>c</sup>
$\nu$	0.266	0.333	0.355	0.337 <sup>a</sup> , 0.371 <sup>c</sup>
$G'$	53.359	34.541	34.534	24.7 <sup>a</sup> , 39.9 <sup>c</sup>
TIP				
A	2.377	2.2219	2.3148	3.152 <sup>a</sup> , 1.757 <sup>b</sup> , 1.971 <sup>c</sup>
Y	70.735	59.906	66.434	136.10 <sup>a</sup> , 86.473 <sup>b</sup> , 72.40 <sup>c</sup>
$\nu$	0.304	0.281	0.296	0.220 <sup>a</sup> , 0.249 <sup>b</sup> , 0.331 <sup>c</sup>
$G'$	27.116	23.368	25.623	28.0 <sup>a</sup> , 21.94 <sup>b</sup> , 27.2 <sup>c</sup>
TIAs				
A	2.2063	2.1411	1.4376	1.781 <sup>a</sup> , 1.363 <sup>b</sup> , 1.986 <sup>c</sup>
Y	51.735	46.478	49.345	70.28 <sup>a</sup> , 66.94 <sup>b</sup> , 59.2 <sup>c</sup>
$\nu$	0.333	0.298	0.322	0.308 <sup>a</sup> , 0.271 <sup>b</sup> , 0.333 <sup>c</sup>
$G'$	19.402	17.896	18.653	9.85 <sup>a</sup> , 19.64 <sup>b</sup> , 22.2 <sup>c</sup>
TISb				
A	1.5477	1.7459	2.2268	1.916 <sup>c</sup>
Y	39.471	33.445	35.115	47.2 <sup>c</sup>
$\nu$	0.334	0.327	0.343	0.327 <sup>c</sup>
$G'$	14.788	12.601	13.070	17.8 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>ref [20] utilise le modèle d'interaction du potentiel (IPM). <sup>b</sup>ref [15] utilise la méthode pseudopotential (LDA). <sup>c</sup>ref [19] utilise la méthode pseudopotential (LDA).

Afin de vérifier la crédibilité du rapport  $B/G'$  on peut dire que nos matériaux sont des matériaux ductiles.

#### 4-2-4-2 La température de Debye :

Nous avons estimé la température de Debye  $\theta_D$  à partir de la vitesse moyenne du son  $v_m$  calculée à partir des modules élastiques, en utilisant les relations suivantes [24] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (4.2.8)$$

Où :  $\hbar$  est la constante de Planck,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $\rho$  est la densité et  $n$  est le nombre d'atomes par unité de volume. La vitesse moyenne du son dans nos composés est donnée par l'équation :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (4.2.9)$$

Où :  $v_l$  et  $v_t$  sont les vitesses longitudinale et transversale du son obtenues en utilisant le module de cisaillement  $G'$  et le module de compressibilité  $B$  à partir des équations de Navier [25] :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (4.2.10)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (4.2.11)$$

Où :  $\rho$  est la densité des composés obtenue à partir des constantes du réseau et des masses moléculaires.

Le tableau 4.2.4 illustre les valeurs de la température de Debye  $\theta_D$  des composées TIN, TIP, TIAs et TISb dans la structure zinc-blende avec les différentes approximations comparées avec d'autres résultats théoriques disponibles.

**Tableau 4.2.4** : Valeurs de la vitesse longitudinale ( $v_l$ ), transversale ( $v_t$ ) et la vitesse moyenne ( $v_m$ ) du son en (m/s), la température de Debye en (K) pour les composés TIN, TIP, TIAs et TISb dans la structure (ZB).

	Nos calculs			Autres calculs
	LDA	PBE-GGA	WC-GGA	
TIN				
$v_l$	4000.8	3763.68	3880.87	3826.7 <sup>a</sup> , 5885 <sup>c</sup>
$v_t$	2258.18	1881.59	1840.05	1985.7 <sup>a</sup> , 2912 <sup>c</sup>
$v_m$	2511.84	2110.81	2070.19	2638.0 <sup>a</sup> , 3268 <sup>c</sup>
$\theta_D$	288.989	237.248	236.156	304.9 <sup>a</sup>
TIP				
$v_l$	3623.76	3371.22	3527.42	3521.5 <sup>a</sup> , 3547.3 <sup>b</sup> , 4760 <sup>c</sup>
$v_t$	1921.88	1858.17	1897.54	1983.2 <sup>a</sup> , 2049.4 <sup>b</sup> , 4760 <sup>c</sup>
$v_m$	2147.88	2070.82	2118.54	2583.4 <sup>a</sup> , 2155.5 <sup>b</sup> , 3161 <sup>c</sup>
$\theta_D$	214.171	200.965	209.065	256.4 <sup>a</sup> , 302 <sup>b</sup> , 259 <sup>d</sup>
TIAs				
$v_l$	3142.8	2949.46	3065.18	3097.0 <sup>a</sup> , 2929.7 <sup>b</sup> , 3505.7 <sup>c</sup>
$v_t$	1571.65	1580.55	1568.17	1702.4 <sup>a</sup> , 1640.8 <sup>b</sup> , 1790.85 <sup>c</sup>
$v_m$	1763.08	1765.12	1756.74	2231.4 <sup>a</sup> , 1737.4 <sup>b</sup> , 2005.4 <sup>c</sup>
$\theta_D$	169.835	164.891	167.265	213.9 <sup>a</sup> , 241 <sup>b</sup>
TISb				
$v_l$	2799.69	2669.51	2735.62	/
$v_t$	1395.94	1353.17	1336.13	/
$v_m$	1566.24	1516.76	1500.89	/
$\theta_D$	141.639	132.765	134.114	/

<sup>a</sup>ref [9] utilise la méthode pseudopotential (GGA). <sup>b</sup>ref [15] utilise la méthode pseudopotential (LDA). <sup>c</sup>ref [20] utilise le modèle d'interaction du potentiel (IPM). <sup>d</sup>ref [16] utilise la méthode pseudopotential (LDA).

À partir de nos résultats, on remarque que les valeurs de la température de Debye  $\theta_D$  calculées par l'approximation LDA pour les composés étudiés sont supérieures aux valeurs obtenues par les approximations PBE-GGA et WC-GGA.

### 4-3 Les composés binaires XBi (X=B, Al, Ga et In) :

#### 4-3-1 Détail de calcul :

Dans ce travail on a utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) [1], implémentée dans le code Wien 2K [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est évalué en utilisant différentes approximations, l'approximation de la densité locale (LDA) [4], et l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) développée par Wu-Cohen [6], pour les propriétés électroniques, en plus d'approximation (WC-GGA), nous avons utilisés l'approximation mBJ [7]. Cette approche a prouvé son efficacité par rapport aux approximations les plus utilisées telles que la LDA et la GGA.

Les densités des électrons et le potentiel sont développés en combinaisons des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin jusqu'à  $l_{max} = 10$ . Tandis que la densité de charge est développée en série de Fourier jusqu'à  $G_{max}=12$  (Ry)<sup>1/2</sup>. Le paramètre  $R_{MT}K_{max}$  ( $R_{MT}$  est le plus petit des rayons MT et  $K_{max}$  et le vecteur d'onde de coupure des ondes planes qui contrôle la taille des bases) est pris égal à 8.

Les configurations électroniques des atomes des composés binaires étudiés BBi, AlBi, GaBi et InBi dans la structure Zinc blende sont comme suit :

B:  $1s^2 2s^2 2p^1$

Al: [Ne]  $3s^2 3p^1$

Ga: [Ar]  $3d^{10} 4s^2 4p^1$

In: [Kr]  $4d^{10} 5s^2 5p^1$

Bi : [Xe]  $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$

Les rayons Muffin-tin utilisés sont : 1.8, 2, 2.25, 2.35 et 2.4 (ua) pour le B, Al, Ga, In et Bi respectivement. Ces rayons sont choisis de telle sorte que les sphères ne chevauchent pas.

L'intégration dans la zone de Brillouin est effectuée avec une maille de  $11 \times 11 \times 11$  points k qui correspond à 56 points k dans la zone irréductible de Brillouin. Le nombre de points et le paramètre  $R_{MT}K_{max}$  ont été variés pour assurer la convergence de l'énergie totale.

### 4-3-2 Propriétés structurales :

Dans cette partie, on va étudier les composés binaires BBi, AlBi, GaBi et InBi dans la structure zinc blende. Nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume des composés étudiés avec différentes approximations LDA et WC-GGA, à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [8], pour trouver le paramètre de maille  $a$ , le module de compressibilité  $B$  est sa dérivée  $B'$ . Les résultats sont donnés dans le tableau 4.3.1 et sont comparés avec les résultats des autres calculs.

**Tableau 4.3.1 :** Le paramètre de maille  $a$  (Å), le module de compression  $B$  (GPa) et sa dérivée  $B'$  pour les composés BBi, AlBi, GaBi et InBi dans la structure (ZB) avec les approximations LDA et WC-GGA.

	Nos calculs		Autres calculs
	LDA	WC-GGA	
<b>BBi</b>			
$a_0$	5.423	5.473	5.390 <sup>a</sup> , 5.416 <sup>b</sup> , 5.529 <sup>b</sup> , 5.371 <sup>d</sup> , 5.516 <sup>e</sup> , 5.456 <sup>e</sup>
$B$	86.073	79.721	87.7 <sup>a</sup> , 86.27 <sup>b</sup> , 72.209 <sup>b</sup> , 87.3 <sup>d</sup> , 76.44 <sup>e</sup> , 113.51 <sup>e</sup>
$B'$	4.772	4.674	5.542 <sup>a</sup> , 4.6 <sup>b</sup> , 4.73 <sup>b</sup>
<b>AlBi</b>			
$a_0$	6.298	6.354	6.266 <sup>a</sup> , 6.31 <sup>b</sup> , 6.46 <sup>b</sup> , 6.27 <sup>d</sup> , 6.303 <sup>e</sup> , 6.355 <sup>e</sup>
$B$	46.064	43.146	48.2 <sup>a</sup> , 45.58 <sup>b</sup> , 39.13 <sup>b</sup> , 46.1 <sup>d</sup> , 46.03 <sup>e</sup> , 43.09 <sup>e</sup>
$B'$	5.067	4.860	5.237 <sup>a</sup> , 4.23 <sup>b</sup> , 4.31 <sup>b</sup>
<b>GaBi</b>			
$a_0$	6.269	6.339	6.178 <sup>a</sup> , 6.28 <sup>b</sup> , 6.47 <sup>b</sup> , 6.33 <sup>c</sup> <sub>Expt</sub> , 6.186 <sup>d</sup> , 6.261 <sup>e</sup> , 6.334 <sup>e</sup>
$B$	45.689	41.927	46.1 <sup>a</sup> , 46.37 <sup>b</sup> , 35.96 <sup>b</sup> , 46.9 <sup>d</sup> , 43.66 <sup>e</sup> , 40.35 <sup>e</sup>
$B'$	5.076	4.840	4.577 <sup>a</sup> , 4.55 <sup>b</sup> , 4.87 <sup>b</sup>
<b>InBi</b>			
$a_0$	6.647	6.722	6.526 <sup>a</sup> , 6.696 <sup>c</sup> , 6.740 <sup>e</sup> , 6.867 <sup>f</sup>
$B$	39.196	35.750	39.8 <sup>a</sup> , 70.23 <sup>e</sup> , 55.14 <sup>e</sup> ,
$B'$	4.821	4.838	4.534 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>ref [12] utilise la méthode pseudopotentiel (LDA), <sup>b</sup>ref [26] utilise la méthode FP-LAPW (LDA) et (GGA), <sup>c</sup>ref [26], <sup>d</sup>ref [28] utilise la méthode FP-LAPW (LDA), <sup>e</sup>ref [29] utilise la méthode FP-LAPW (LDA) et (GGA), <sup>f</sup>ref [30] utilise la méthode FP-LAPW (GGA).

Le paramètre de réseau à l'équilibre calculé par l'approximation LDA pour le composé GaBi est sous-estimé par rapport à celui déterminé expérimentalement, par contre la valeur calculée avec l'approximation WC-GGA est surestimé par rapport à la valeur expérimentale, alors nous pouvons dire qu'il y a une amélioration des valeurs obtenues en utilisant l'approximation WC-GGA. Pour les autres composés nous n'avons pas de valeurs expérimentales existantes.

Mais en générale, on constate que nos résultats sont en bon accord avec les valeurs théoriques disponibles et les faibles différences sont dues aux paramètres utilisés dans le calcul.

### 4-3-3 Les propriétés électroniques :

#### 4-3-3-1 Structures de bandes :

Le calcul des structures de bandes des composées BBi, AlBi, GaBi et InBi a été effectué par l'utilisation respective des approximations WC-GGA et mBJ.

Tous les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés théoriquement par l'approximation WC-GGA. Les figures (4.3.1- 4.3.4) illustrent les structures de bandes et la densité totale calculées par les deux approximations WC-GGA et mBJ pour tous les composés binaires étudiés dans la structure zinc-blende, calculées le long des différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

On remarque que les structures de bandes obtenues avec l'approximation WC-GGA pour les composés AlBi, GaBi et InBi ont un gap négatif, alors on peut dire qu'ils ont un caractère d'un semi-métal, par contre le composés BBi a un gap direct suivant la direction  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  de valeur (0.33 eV). Mais les structures de bandes étudiées avec l'approximation mBJ montrent que les composés binaires BBi et AlBi devient des semi-conducteurs à gap direct de valeur (0.60 eV) suivant la direction  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  pour le composé BBi et un gap direct suivant la direction  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  de valeurs (0.40 eV) pour le composé AlBi.

L'approximation mBJ utilisée n'affecte pas la nature des bandes, mais elle a une influence sur les valeurs des gaps énergétiques. Nous remarquons qu'il y a une amélioration des gaps lorsque nous avons utilisé l'approximation mBJ.

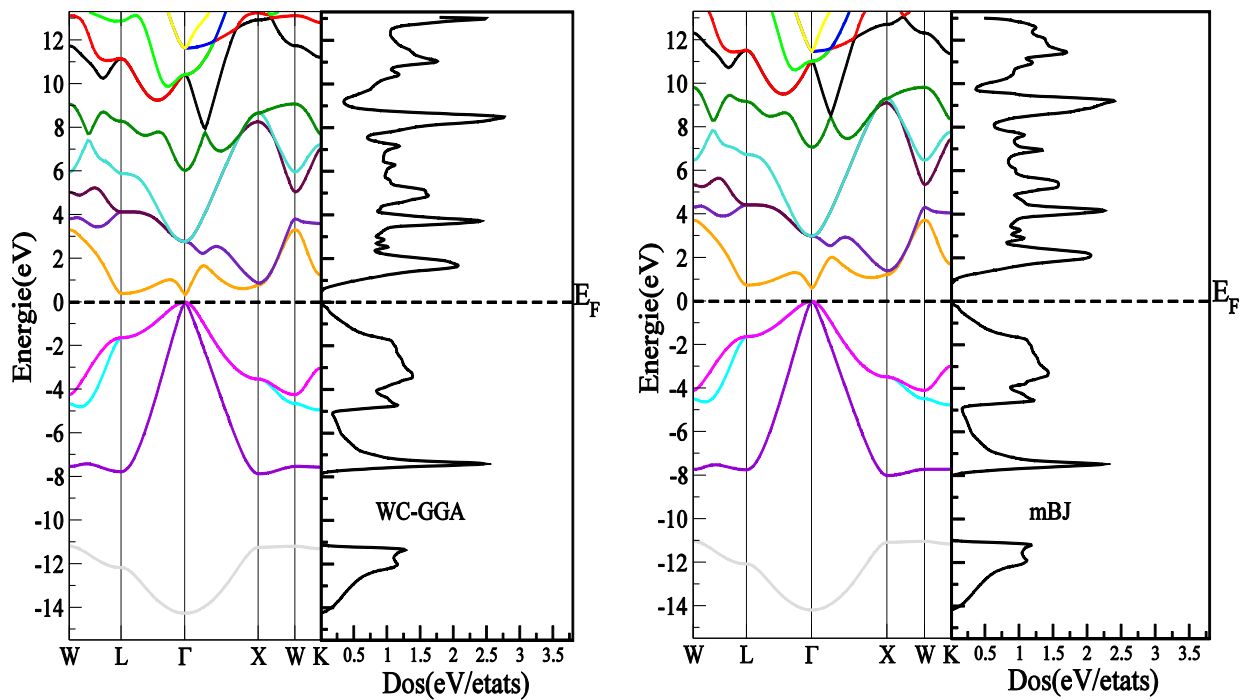


Figure 4.3.1 : Structure de bandes et la densité d'état totale du composé BBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.

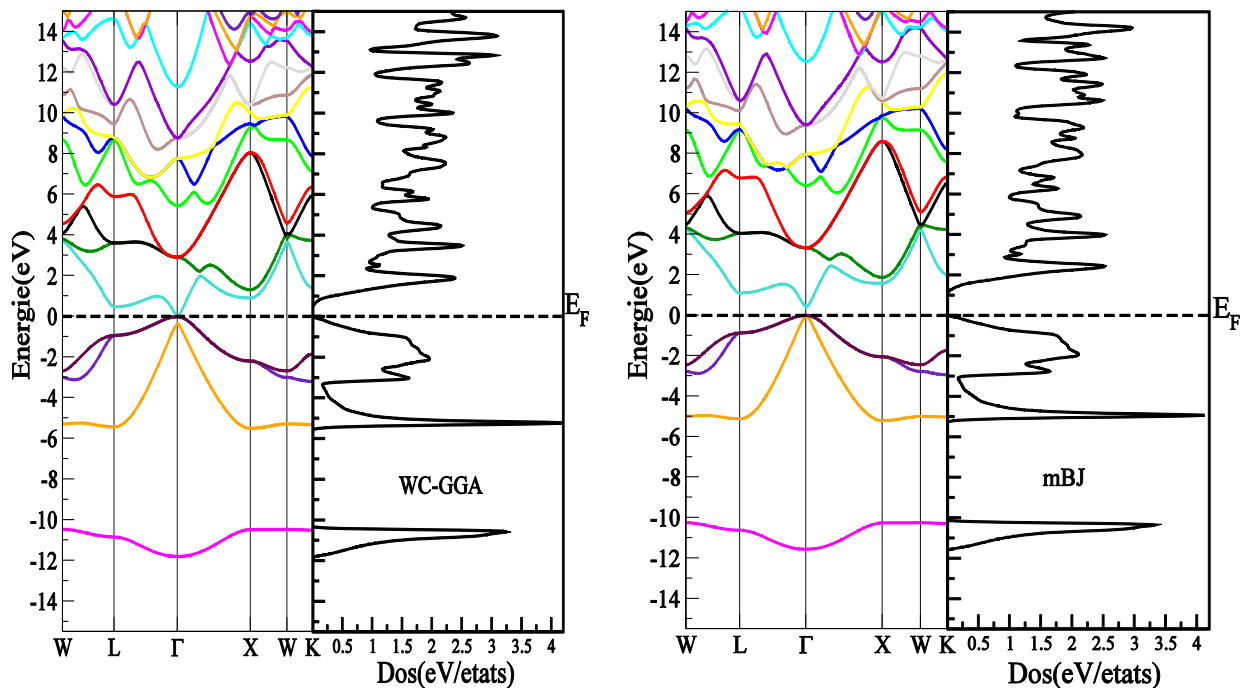
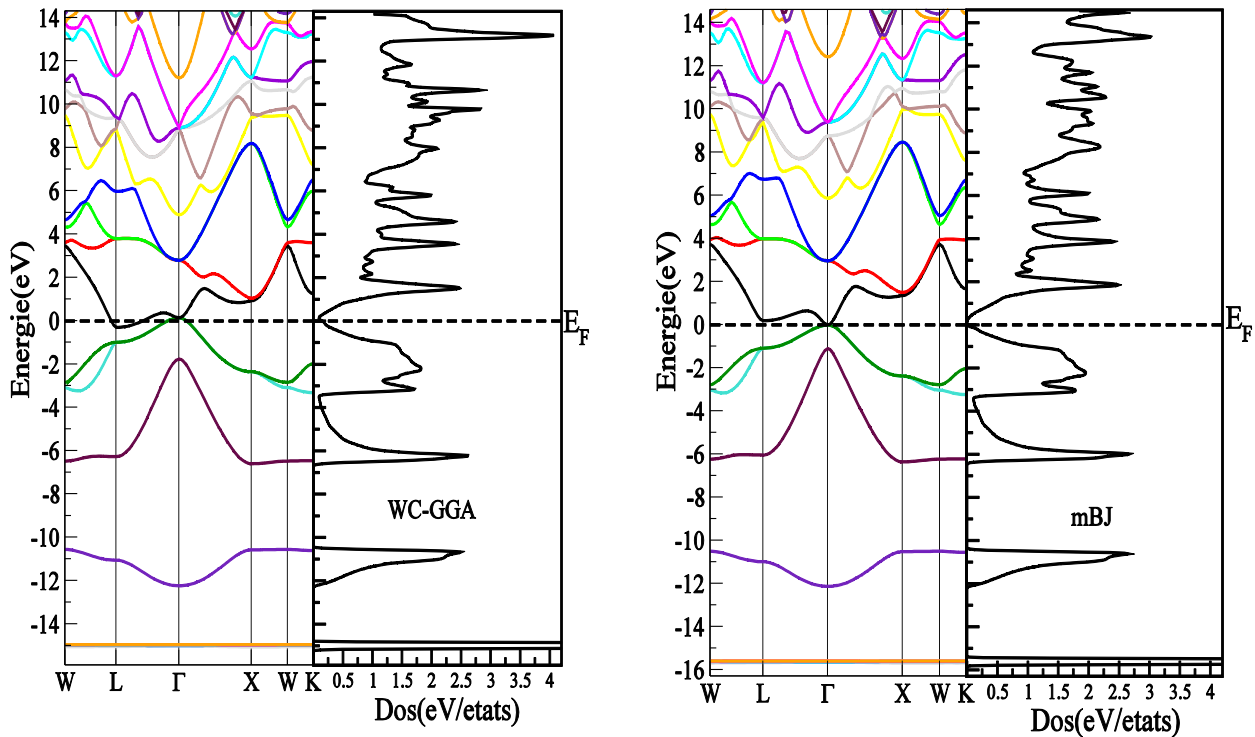
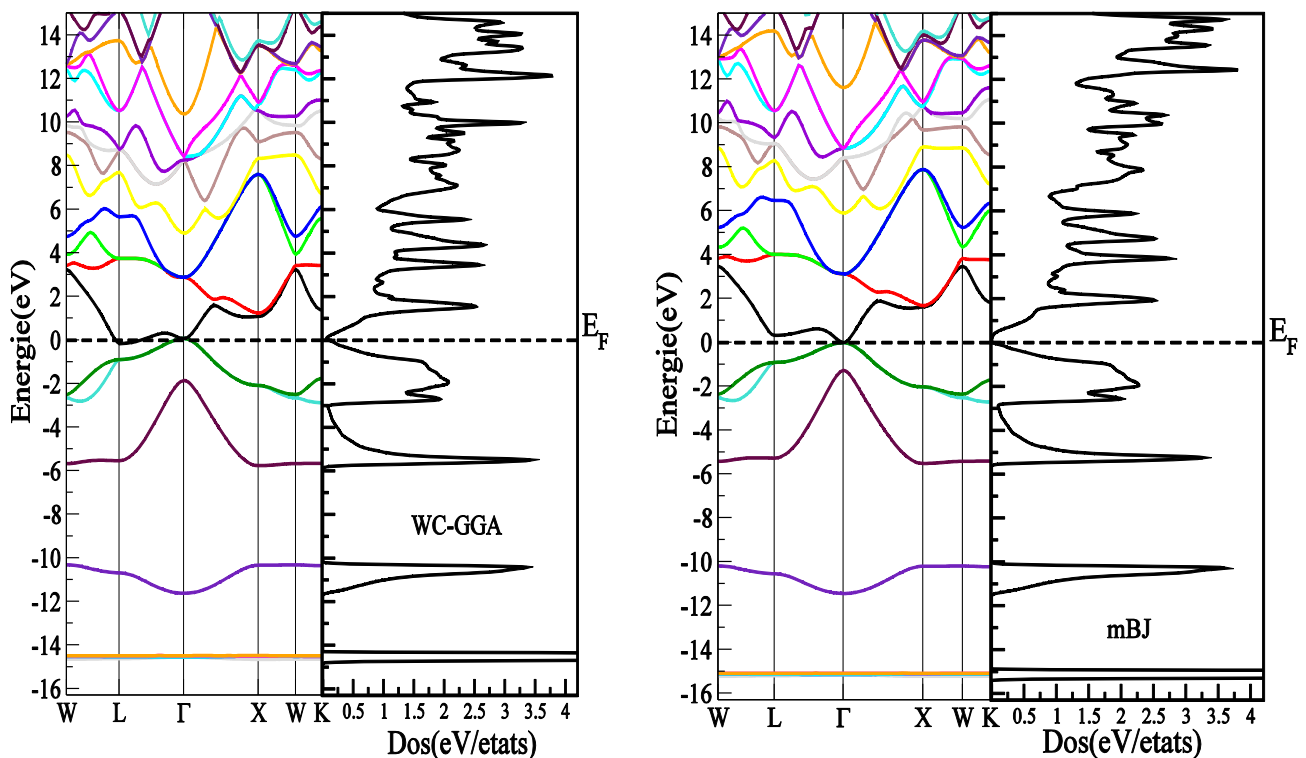


Figure 4.3.2 : Structure de bandes et la densité d'état totale du composé AlBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.





**Figure 4.3.3 :** Structure de bandes et la densité d'état totale du composé GaBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.



**Figure 4.3.4 :** Structure de bandes et la densité d'état totale du composé InBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.

#### 4-3-3-2 Densités d'états :

Les densités d'états totales et partielles pour les composés BBi, AlBi, GaBi et InBi ont été calculées en utilisant les paramètres du réseau optimisés. Les résultats obtenus des densités calculés par les approximations WC-GGA et mBJ sont illustrés sur les figures (4.3.5-4.3.8).

Nous pouvons distinguer deux régions importantes pour les bandes de valence à partir du sommet de la bande de valence.

Pour le composé BBi : nous pouvons distinguer deux régions importantes pour les bandes de valence, la première région autour de (-14 eV  $\rightarrow$  -11eV) est dominée principalement par les états s de l'atome de Bi avec une faible contribution des états s et p de l'atome de B. la deuxième région autour de (-8 eV  $\rightarrow$  -5 eV) est composée des états s de l'atome de B avec une petite contribution des états s et p de l'atome de Bi et les états s de l'atome de B, pour le reste de la deuxième région autour de (-5eV  $\rightarrow$  0) est dû aux états p des atomes B et Bi. La bande de conduction est formée par les états p de des atomes B et Bi avec une faible contribution mixte des états s et d de l'atome de B et les états s, d et f de l'atome de Bi.

Pour le composé AlBi : Les états s de l'atome de Bi contribuent à la partie basse de la bande de valence autour de (-12 eV  $\rightarrow$  -10 eV). La partie inférieure de la deuxième région de la bande de valence autour de (-5 eV  $\rightarrow$  -3 eV) est due aux états s de l'atome de Al et aux états p de l'atome de Bi. Autour de (-3eV  $\rightarrow$  0eV) elle est dérivée des états p de l'atome de Bi avec une faible contribution des états p de l'atome de Al. La bande de conduction est dominée par la mixture des états s, p et d des atomes Al et Bi.

Pour le composé GaBi : on distingue trois régions de valence, La première région autour de (-16 eV  $\rightarrow$  -15 eV) est dérivée essentiellement des états d de l'atome de Ga, la deuxième région autour de (-12 eV  $\rightarrow$  -10.5 eV) est formée des états s de l'atome de Bi. Cependant la partie basse de la troisième région autour de (-6.5 eV  $\rightarrow$  -3.5 eV) est formée des états s de l'atome de Ga avec une faible contribution des états s, p et d de l'atome de Bi, par contre la partie supérieure de la troisième région autour de (-3.5 eV  $\rightarrow$  0 eV) et due aux états p des atomes Ga et Bi. La bande de conduction est dominée par une mixture des états s, p et d des atomes Ga et Bi.

Pour le composé InBi : La partie basse de la bande de valence autour de (-15.5 eV  $\rightarrow$  -15 eV) est formée des états d de l'atome d'In, la deuxième région autour de (-11.5 eV  $\rightarrow$  -10 eV) est due aux états s de l'atome de Bi, tandis que la troisième région autour de (-5.5 eV  $\rightarrow$  -3 eV) est

formée des états s de l'atome de In avec une faible contribution des états p de l'atome de Bi et pour le reste de cette région autour de (-3 eV → 0 eV) est dérivé des états p de l'atome de Bi avec une contribution des états p de l'atome de In. La bande de conduction est dérivée des mixtures des états s, p et d des atomes In et Bi.

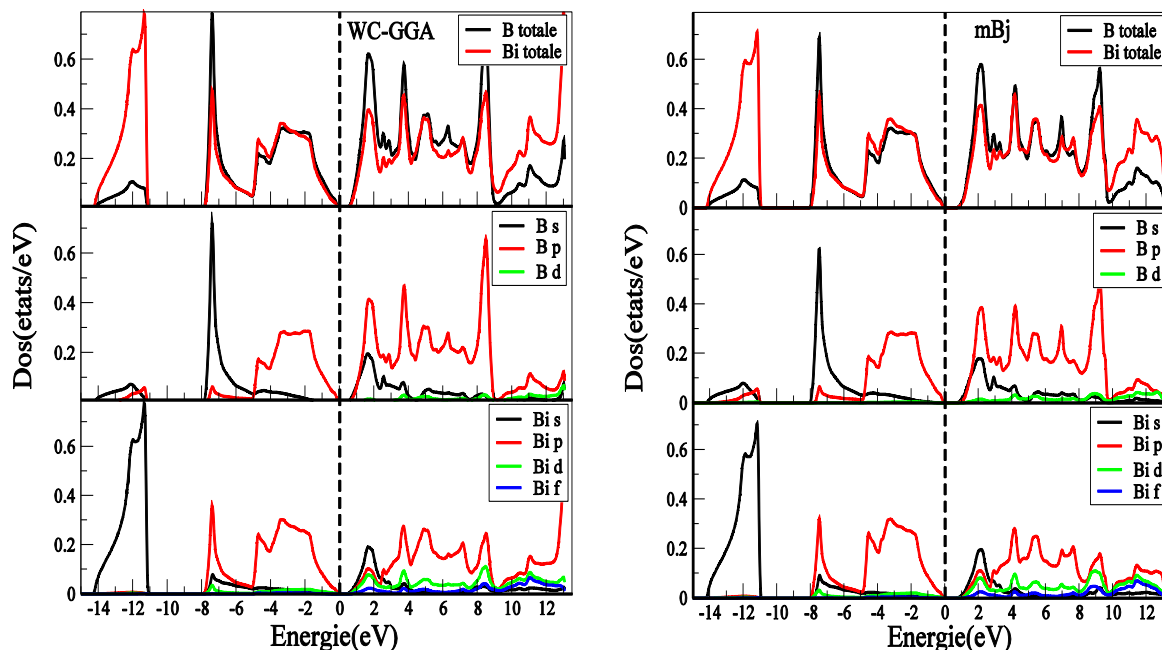


Figure 4.3.5 : Densité d'état totale et partielle du composé BBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.

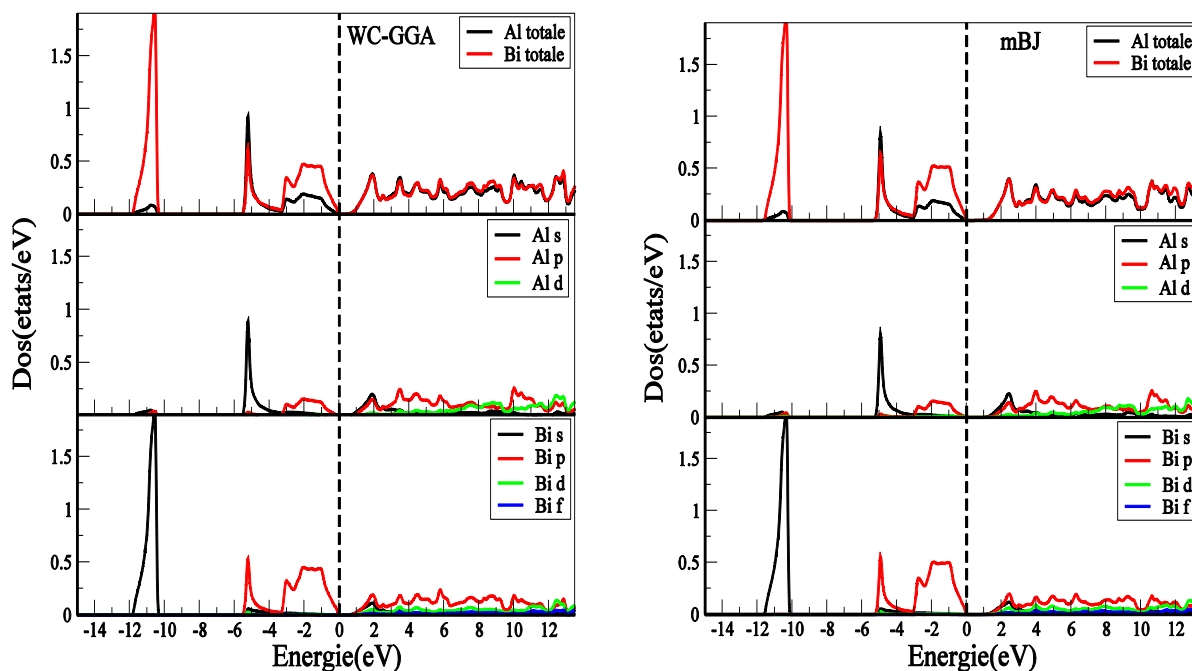


Figure 4.3.6 : Densité d'état totale et partielle du composé AlBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.

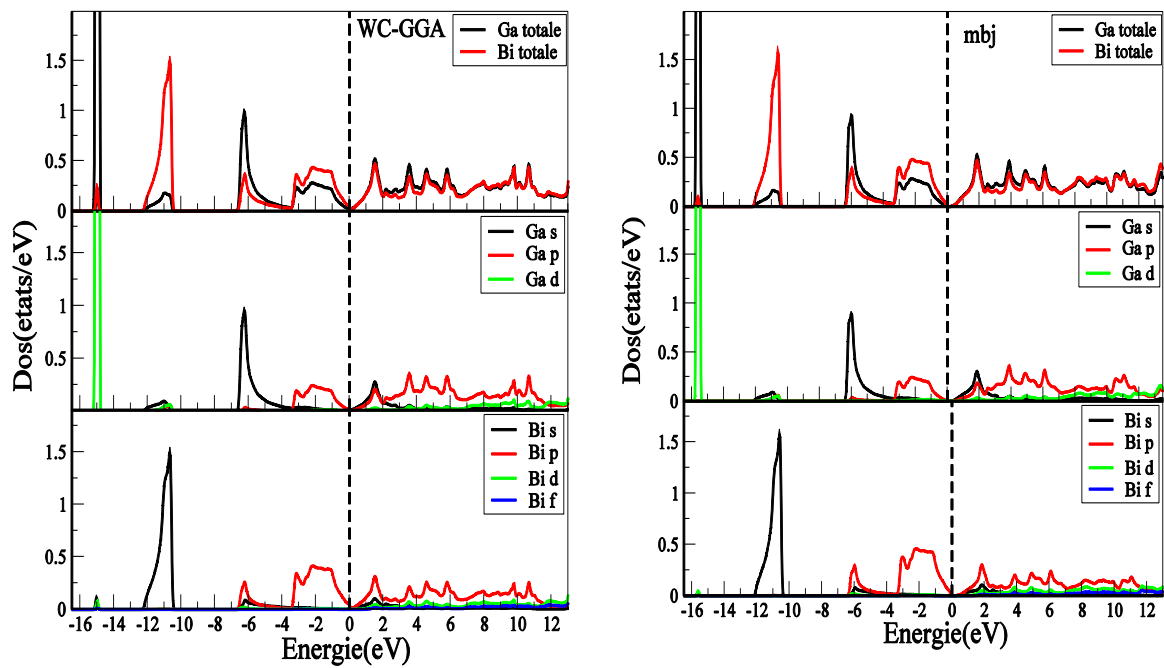


Figure 4.3.7 : Densité d'état totale et partielle du composé GaBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.

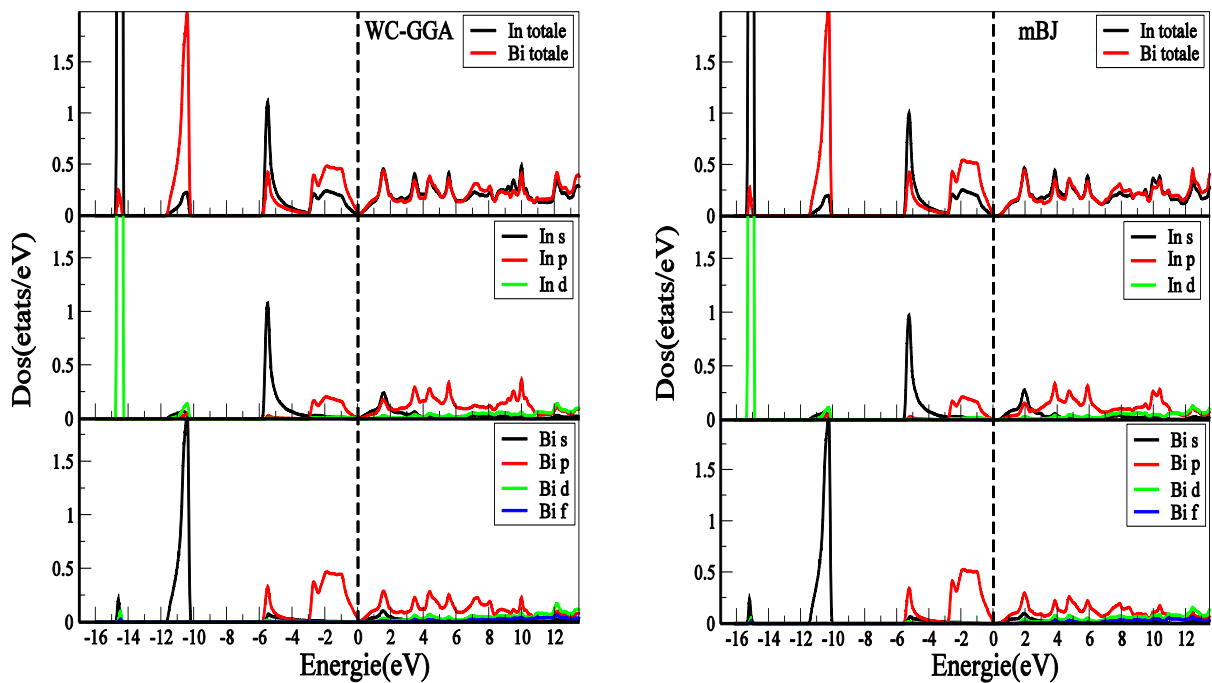


Figure 4.3.8 : Densité d'état totale et partielle du composé InBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ

#### 4-3-4 Les propriétés élastiques :

##### 4-3-4-1 Les constantes et les modules élastiques :

Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  et le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques sont montrés dans le tableau 4.3.2 des composés BBi, AlBi, GaBi et InBi dans la structure zinc blende avec les différentes approximations LDA et WC-GGA et comparés avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature.

**Tableau 4.3.2 :** Valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (GPa) et module de compressibilité  $B$  (GPa), pour les composés BBi, AlBi, GaBi et InBi dans la structure (ZB).

	Nos calculs		Autres calculs
	LDA	WC-GGA	
<b>BBi</b>			
$C_{11}$	152.253	143.719	160.2 <sup>a</sup> , 163.8 <sup>b</sup>
$C_{12}$	55.367	51.037	51.5 <sup>a</sup> , 28.3 <sup>b</sup>
$C_{44}$	78.574	72.690	87.4 <sup>a</sup> , 86.3 <sup>b</sup>
$B$	87.662	81.930	/
<b>AlBi</b>			
$C_{11}$	66.945	63.380	72.2 <sup>a</sup> , 76.8 <sup>b</sup>
$C_{12}$	35.685	33.785	36.2 <sup>a</sup> , 30.4 <sup>b</sup>
$C_{44}$	28.728	27.091	33.4 <sup>a</sup> , 68.8 <sup>b</sup>
$B$	46.105	43.650	/
<b>GaBi</b>			
$C_{11}$	63.705	59.259	73.0 <sup>a</sup> , 81.6 <sup>b</sup>
$C_{12}$	36.938	33.200	32.7 <sup>a</sup> , 28.1 <sup>b</sup>
$C_{44}$	30.134	24.261	36.3 <sup>a</sup> , 59.7 <sup>b</sup>
$B$	45.860	41.886	/
<b>InBi</b>			
$C_{11}$	53.585	49.603	58.5 <sup>a</sup>
$C_{12}$	34.807	28.944	30.4 <sup>a</sup>
$C_{44}$	19.666	13.441	27.5 <sup>a</sup>
$B$	41.066	35.830	/

<sup>a</sup>ref [19] utilise la méthode pseudopotentiel (LDA), <sup>b</sup>ref [26] utilise la méthode FP-LAPW (LDA).

On remarque que nos valeurs sont en bon accord avec les résultats des autres calculs, et les valeurs obtenues avec l'approximation WC-GGA sont inférieures à celles calculées avec l'approximation LDA. Aussi le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques [18] des composés binaires étudiés est en bon accord avec le module de compressibilité calculé à partir du fit de l'équation de Murnaghan.

D'après nos calculs on remarque aussi que Le module de compressibilité satisfait la condition  $C_{12} < B < C_{11}$  et les constantes élastiques satisfont les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques :  $(C_{11} - C_{12}) > 0$  ;  $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$  ;  $C_{11} > 0$  ;  $C_{44} > 0$ , alors on peut considérer nos composés comme stables.

On a aussi calculé l'anisotropie  $A$ , le module de cisaillement  $G'$ , le module de Young  $Y$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  à partir des constantes élastiques [21], les résultats sont illustrés dans le tableau 4.3.3 et comparés avec d'autres résultats théoriques.

A partir de nos résultats le rapport  $B/G'$  égale à 1.354, 1.350 pour le composé BBi et pour le composé AlBi le rapport  $B/G'$  égale à 2.05, 2.04. Pour le composé GaBi le rapport  $B/G'$  égale à 2.10, 2.21 et pour le composé binaire InBi le rapport  $B/G'$  égale à 2.80, 2.96 avec les approximations LDA et WC-GGA respectivement.

A partir du rapport  $B/G'$  [22-23] on peut dire que BBi est un matériau fragile, par contre les composés AlBi, GaBi et InBi sont des matériaux ductiles

**Tableau 4.3.3** : Valeurs de l'anisotropie  $A$ , le module de cisaillement  $G'$  (GPa), le module de Young  $Y$  (GPa) et le coefficient de Poisson  $\nu$  pour les composés BBi, AlBi, GaBi et InBi dans la structure (ZB).

	Nos calculs		Autres calculs
	LDA	WC-GGA	
<b>BBi</b>			
A	1.622	1.568	1.608 <sup>a</sup>
Y	155.814	146.006	135.1 <sup>a</sup>
$\nu$	0.203	0.202	0.24 <sup>a</sup>
$G'$	64.720	60.685	/
<b>AlBi</b>			
A	1.838	1.830	1.856 <sup>a</sup>
Y	58.055	54.855	48.0 <sup>a</sup>
$\nu$	0.290	0.290	0.33 <sup>a</sup>
$G'$	22.500	21.253	/
<b>GaBi</b>			
A	2.251	1.862	1.801 <sup>a</sup>
Y	56.356	49.293	52.8 <sup>a</sup>
$\nu$	0.295	0.303	0.309 <sup>a</sup>
$G'$	21.756	18.903	/
<b>InBi</b>			
A	2.094	1.301	1.957 <sup>a</sup>
Y	39.197	32.615	37.7 <sup>a</sup>
$\nu$	0.340	0.348	0.342 <sup>a</sup>
$G'$	14.616	12.095	/

<sup>a</sup>ref [19] utilise la méthode pseudopotentiel (LDA).

#### 4-3-4-2 La température de Debye :

Nous avons calculé la température de Debye  $\theta_D$  des composés binaires BBi, AlBi, GaBi et InBi dans la structure zinc-blende à partir de la vitesse moyenne du son  $v_m$  calculée à partir des modules élastiques [24-25]. Les résultats sont montrés dans le tableau 4.3.5.

**Tableau 4.3.4** : Valeurs de la vitesse longitudinale ( $v_l$ ), transversale ( $v_t$ ) et la vitesse moyenne ( $v_m$ ) du son en (m/s), la température de Debye en (K) pour les composés BBi, AlBi, GaBi et InBi dans la structure (ZB).

	Nos calculs		Autres calculs
	LDA	WC-GGA	
<b>BBi</b>			
$v_l$	4359.4	4276.69	/
$v_t$	2659.05	2610.74	/
$v_m$	2936.74	2883.13	/
$\theta_D$	322.448	313.653	/
<b>AlBi</b>			
$v_l$	3482.82	3432.74	/
$v_t$	1893.72	1865.19	/
$v_m$	2112.62	2080.9	/
$\theta_D$	199.738	194.998	/
<b>GaBi</b>			
$v_l$	3157.03	3038.8	/
$v_t$	1701.85	1613.02	/
$v_m$	1899.77	1802.59	/
$\theta_D$	180.427	169.305	/
<b>InBi</b>			
$v_l$	2875.51	2709.14	/
$v_t$	14412.72	1307.11	/
$v_m$	1586.41	1469.27	/
$\theta_D$	142.112	130.138	/

D'après le tableau si dessus on remarque que les valeurs de la température de Debye  $\theta_D$  calculées par l'approximation LDA sont supérieures aux valeurs obtenues par l'approximation WC-GGA.



### 4-3-5 Les propriétés vibrationnelles :

Les résultats obtenus de la fréquence optique longitudinale  $\omega_{LO}$  et transversale  $\omega_{TO}$  en  $\text{cm}^{-1}$  au point de haute symétrie  $\Gamma$ , X et L, sont présentés dans le tableau 4.3.5.

**Tableau 4.3.5 :** la fréquence optique longitudinale  $\omega_{LO}$  et transversale  $\omega_{TO}$  en  $\text{cm}^{-1}$  des composés étudiés avec l'approximation WC-GGA.

	$\omega_{LO}(\Gamma)$	$\omega_{TO}(\Gamma)$	$\omega_{LO}(X)$	$\omega_{TO}(X)$	$\omega_{LO}(L)$	$\omega_{TO}(L)$
BBi	5.6001	5.6001	3.2099	3.9564	3.6002	3.2330
AlBi	2.8325	2.8325	2.5437	2.8760	2.8765	2.6753
GaBi	2.0527	2.0527	2.3427	2.4320	2.4455	2.3453
InBi	1.7765	1.7765	2.0017	2.1120	2.0915	2.1003

On constate dans ce tableau que les fréquences longitudinales  $\omega_{LO}$  et transversales  $\omega_{TO}$  au centre de la première zone de Brillouin (au point de haute symétrie  $\Gamma$ ), sont les mêmes. Par contre au point de haute symétrie X, la fréquence optique transversale  $\omega_{TO}$  est plus grande que celle de la fréquence optique longitudinale  $\omega_{LO}$ . On remarque aussi que les fréquences  $\omega_{LO}$  et  $\omega_{TO}$  aux points de haute symétrie ( $\Gamma$ , X et L) diminuent en allant du composé BBi jusqu'à InBi.

### 4-4 L'alliage $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ :

#### 4-4-1 Détail de calcul

Nous avons effectué nos calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW [1], implémentée dans le code Wien2k [2]. Basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [3]. Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) développé par Wu-Cohen [6] et pour les propriétés électroniques en plus de l'approximation (WC-GGA) nous avons utilisés l'approximation mBJ [7]. La fonction d'onde, la densité de charge et le potentiel sont développés par des fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin jusqu'à  $l_{max} = 10$ . Tandis que la densité de charge est développée en série de Fourier j' jusqu'à  $G_{max}=12 \text{ (Ry)}^{1/2}$ . Le paramètre  $R_{MT}K_{max}$  ( $R_{MT}$  est le plus petit des rayons MT et  $K_{max}$  et le vecteur d'onde de coupure des ondes planes qui contrôle la taille des bases) est pris égal à 8.

Les valeurs de rayons Muffin-tin pour Al, As et Bi ont été choisies égales à 2.0, 2.2 et 2.4 (ua) respectivement. L'intégration de K dans la zone de Brillouin conduisant à 1331 k-points spéciaux pour les composés binaires AlAs et AlBi et 343 k-points spéciaux pour les alliages dans la zone irréductible de Brillouin.

#### 4-4-2 Propriétés structurales :

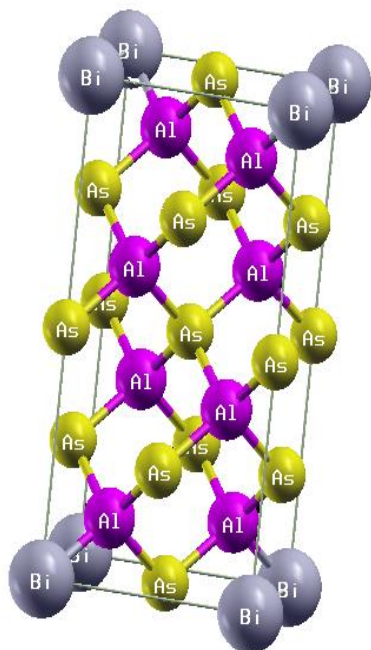
Décrire les alliages aléatoires par des structures périodiques introduit clairement des corrélations erronées au-delà d'une certaine distance. Pour prévenir ce problème, on a besoin d'une super cellule très grande. L'utilisation d'une telle cellule dans les calculs du premier principe, les rend impraticables. Afin de surmonter le problème de grande super cellule, Zunger et al. [41-42] ont implémenté une approche dite SQS (Special Quasirandom Structure) qui permet de réduire la taille de la super cellule et ainsi étudier de manière efficace de nombreuses propriétés des alliages.

On a optimisé le paramètre de réseau à l'équilibre  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivé  $B'$  de l'alliage ternaire  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  pour différentes concentrations allant de 0 jusqu'à 1. Les calculs ont été réalisés en prenant des super-cellules de 16 atomes  $\text{Al}_8\text{As}_{8-n}\text{Bi}_n$  qui correspond à  $1 \times 1 \times 2$  cellule zinc-blende, nous avons remplacé les atomes de As par des atomes de Bi pour obtenir la concentration voulue. Le tableau 4.4.1 résume les positions atomiques de l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  pour chaque concentration.

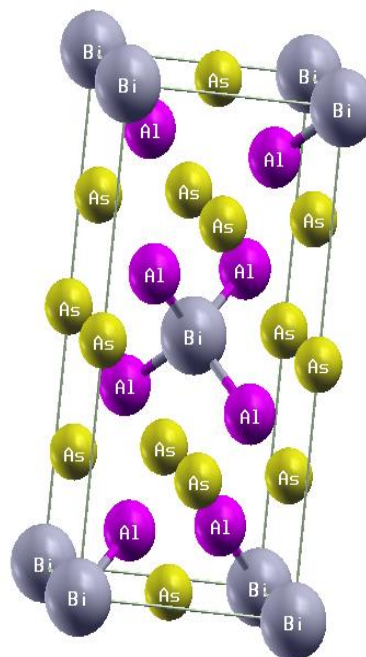
Tableau 4.4.1 : Position atomique de l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ 

X	Atom	Atomic positions
0.125	Al	$(1/4 \ 1/4 \ 1/8), (3/4 \ 3/4 \ 1/8), (3/4 \ 1/4 \ 7/8), (1/4 \ 3/4 \ 7/8), (1/4 \ 1/4 \ 5/8), (3/4 \ 3/4 \ 5/8), (3/4 \ 1/4 \ 3/8), (1/4 \ 3/4 \ 3/8).$
	As	$(0 \ 0 \ 1/2), (1/2 \ 1/2 \ 0), (1/2 \ 1/2 \ 1/2), (1/2 \ 0 \ 1/4), (1/2 \ 0 \ 3/4), (0 \ 1/2 \ 1/4), (0 \ 1/2 \ 3/4).$
	Bi	$(0 \ 0 \ 0).$
0.25	Al	$(1/4 \ 1/4 \ 1/8), (3/4 \ 3/4 \ 1/8), (3/4 \ 1/4 \ 7/8), (1/4 \ 3/4 \ 7/8), (1/4 \ 1/4 \ 5/8), (3/4 \ 3/4 \ 5/8), (3/4 \ 1/4 \ 3/8), (1/4 \ 3/4 \ 3/8).$
	As	$(0 \ 0 \ 1/2), (1/2 \ 1/2 \ 0), (1/2 \ 0 \ 1/4), (1/2 \ 0 \ 3/4), (0 \ 1/2 \ 1/4), (0 \ 1/2 \ 3/4).$
	Bi	$(0 \ 0 \ 0), (1/2 \ 1/2 \ 1/2).$
0.375	Al	$(1/4 \ 1/4 \ 1/8), (3/4 \ 3/4 \ 1/8), (3/4 \ 1/4 \ 7/8), (1/4 \ 3/4 \ 7/8), (1/4 \ 1/4 \ 5/8), (3/4 \ 3/4 \ 5/8), (3/4 \ 1/4 \ 3/8), (1/4 \ 3/4 \ 3/8).$
	As	$(0 \ 0 \ 1/2), (1/2 \ 0 \ 1/4), (1/2 \ 0 \ 3/4), (0 \ 1/2 \ 1/4), (0 \ 1/2 \ 3/4).$
	Bi	$(0 \ 0 \ 0), (1/2 \ 1/2 \ 1/2), (1/2 \ 1/2 \ 0).$
0.5	Al	$(1/4 \ 1/4 \ 1/8), (3/4 \ 3/4 \ 1/8), (3/4 \ 1/4 \ 7/8), (1/4 \ 3/4 \ 7/8), (1/4 \ 1/4 \ 5/8), (3/4 \ 3/4 \ 5/8), (3/4 \ 1/4 \ 3/8), (1/4 \ 3/4 \ 3/8).$
	As	$(1/2 \ 0 \ 1/4), (1/2 \ 0 \ 3/4), (0 \ 1/2 \ 1/4), (0 \ 1/2 \ 3/4).$
	Bi	$(0 \ 0 \ 0), (1/2 \ 1/2 \ 1/2), (1/2 \ 1/2 \ 0), (0 \ 0 \ 1/2).$
0.625	Al	$(1/4 \ 1/4 \ 1/8), (3/4 \ 3/4 \ 1/8), (3/4 \ 1/4 \ 7/8), (1/4 \ 3/4 \ 7/8), (1/4 \ 1/4 \ 5/8), (3/4 \ 3/4 \ 5/8), (3/4 \ 1/4 \ 3/8), (1/4 \ 3/4 \ 3/8).$
	As	$(1/2 \ 0 \ 1/4), (1/2 \ 0 \ 3/4), (0 \ 1/2 \ 1/4).$
	Bi	$(0 \ 0 \ 0), (1/2 \ 1/2 \ 1/2), (1/2 \ 1/2 \ 0), (0 \ 0 \ 1/2), (0 \ 1/2 \ 3/4).$
0.75	Al	$(1/4 \ 1/4 \ 1/8), (3/4 \ 3/4 \ 1/8), (3/4 \ 1/4 \ 7/8), (1/4 \ 3/4 \ 7/8), (1/4 \ 1/4 \ 5/8), (3/4 \ 3/4 \ 5/8), (3/4 \ 1/4 \ 3/8), (1/4 \ 3/4 \ 3/8).$
	As	$(1/2 \ 0 \ 3/4), (0 \ 1/2 \ 1/4).$
	Bi	$(0 \ 0 \ 0), (1/2 \ 1/2 \ 1/2), (1/2 \ 1/2 \ 0), (0 \ 0 \ 1/2), (0 \ 1/2 \ 3/4), (1/2 \ 0 \ 1/4).$
0.875	Al	$(1/4 \ 1/4 \ 1/8), (3/4 \ 3/4 \ 1/8), (3/4 \ 1/4 \ 7/8), (1/4 \ 3/4 \ 7/8), (1/4 \ 1/4 \ 5/8), (3/4 \ 3/4 \ 5/8), (3/4 \ 1/4 \ 3/8), (1/4 \ 3/4 \ 3/8).$
	As	$(0 \ 1/2 \ 1/4).$
	Bi	$(0 \ 0 \ 0), (1/2 \ 1/2 \ 1/2), (1/2 \ 1/2 \ 0), (0 \ 0 \ 1/2), (0 \ 1/2 \ 3/4), (1/2 \ 0 \ 1/4), (1/2 \ 0 \ 3/4).$

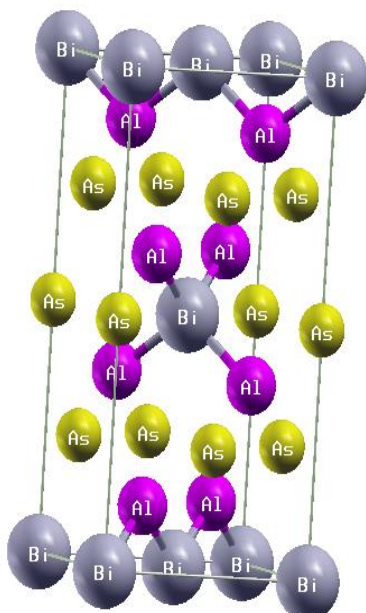
Les structures des atomes sont illustrées dans la **figure (4.4.1)**.



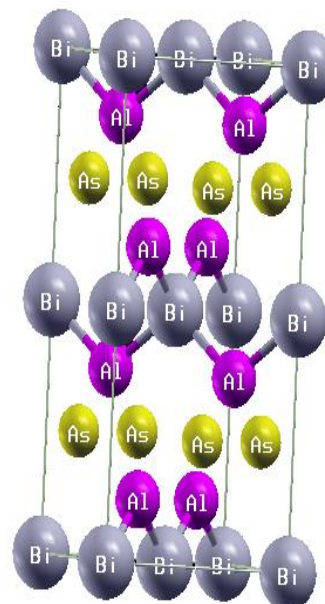
$\text{AlAs}_{0.875}\text{Bi}_{0.125}$



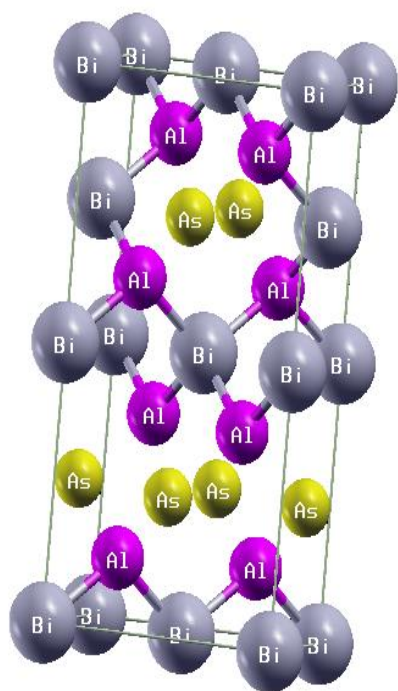
$\text{AlAs}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}$



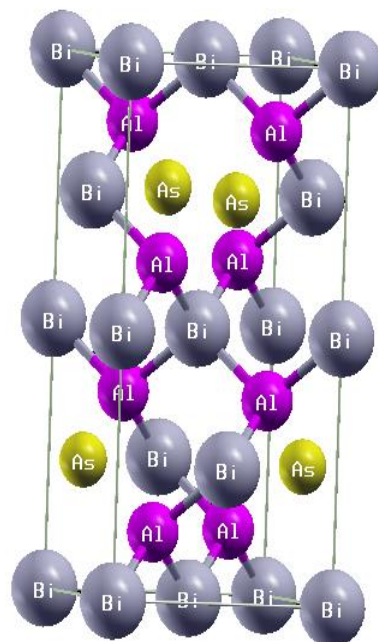
$\text{AlAs}_{0.625}\text{Bi}_{0.375}$



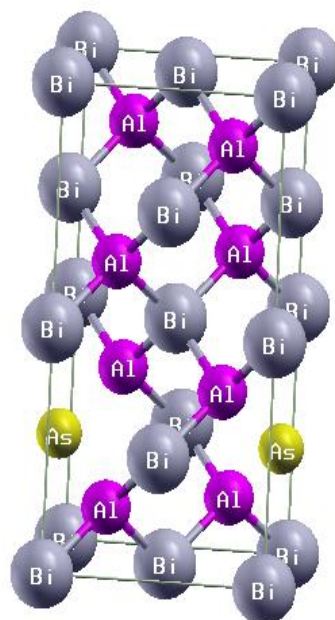
$\text{AlAs}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$



$\text{AlAs}_{0.375}\text{Bi}_{0.625}$



$\text{AlAs}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}$



$\text{AlAs}_{0.125}\text{Bi}_{0.875}$

**Figure 4.4.1** : Structures atomiques des différentes concentrations.

Les énergies totales sont calculées en fonction du volume et sont ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [8]. Les valeurs obtenues pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité pour les différentes concentrations sont illustrées dans le tableau 4.4.2 et comparées à d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

**Tableau 4.4.2 :** Le paramètre de maille  $a$  (Å), le module de compression  $B$  (GPa) et sa dérivée  $B'$  pour l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  avec les différentes concentrations.

x	$a_0$ (Å)		$B$ (GPa)		$B'$	
	Nos Cal.	Autres	Nos Cal.	Autres	Nos Cal.	Autres
0	5.678	5.66 <sup>a</sup> 5.74 <sup>b</sup> 5.731 <sup>c</sup>	70.702	82 <sup>a</sup> 66.8 <sup>b</sup> 67.732 <sup>c</sup>	4.175	4.47 <sup>b</sup> 3.891 <sup>c</sup>
0.125	5.774	-	65.638	-	4.416	-
0.250	5.867	-	60.299	-	4.455	-
0.375	5.957	-	56.222	-	4.526	-
0.500	6.043	-	52.659	-	4.592	-
0.625	6.124	-	49.613	-	4.731	-
0.750	6.203	-	46.983	-	4.786	-
0.875	6.279	-	44.787	-	4.871	-
1	6.354	6.355 <sup>d</sup> 6.26 <sup>e</sup>	43.146	43.09 <sup>d</sup> 48.2 <sup>e</sup>	4.860	5.23 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>ref [31] expérimentales, <sup>b</sup>ref [32] utilise la méthode FP-LAPW (GGA), <sup>c</sup>ref [33] utilise la méthode FP-LAPW (GGA), <sup>d</sup>ref [29] utilise la méthode FP-LAPW (GGA), <sup>e</sup>ref [12] utilise la méthode pseudopotentiel (LDA).

A partir des résultats du tableau, nous constatons une parfaite concordance de nos résultats du composé binaire AlAs avec ceux expérimentaux, on peut dire qu'il y a une amélioration des valeurs obtenues en utilisant l'approximation WC-GGA par rapport à celles que nous avons l'habitude de trouver en utilisant les autres approximations LDA et PBE-GGA. Aussi on remarque une concordance de nos résultats des composés binaires avec les autres travaux théoriques. Concernant les concentrations  $x=0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75$  et  $0.875$  nos résultats restent prédictifs vu l'absence de travaux expérimentaux et théoriques sur cet alliage. Mais on peut estimer que le comportement des résultats concernant les composés binaires est le même pour la précision des résultats pour l'alliage.

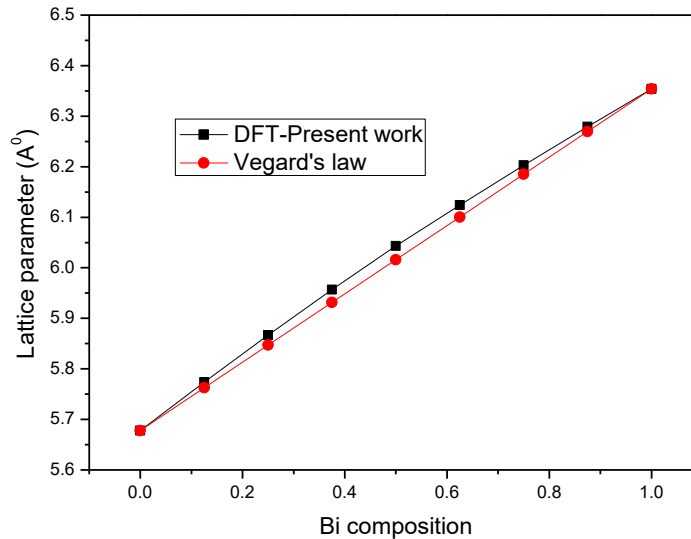
On remarque aussi que le paramètre du réseau croît avec la croissance de la concentration  $x$ , par contre le module de compressibilité diminue lorsque la concentration augmente.

Les résultats de l'étude du paramètre du réseau optimisé en fonction de la concentration ( $x$ ) pour l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  sont indiqués dans la figure (4.4.2). On constate que la courbe varie linéairement avec la concentration ( $x$ ), ces courbes sont comparées avec celles obtenues par la loi de Végard [34] qui suppose que la constante du réseau varie linéairement avec la composition de l'alliage. En effet pour un alliage  $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ , le paramètre du réseau s'écrit :

$$a(\text{AB}_{1-x}\text{C}_x) = xa_{\text{AC}} + (1-x)a_{\text{AB}} \quad (4.4.1)$$

Où  $a_{\text{AC}}$  et  $a_{\text{AB}}$  sont les paramètres cristallins des composés binaires AC et AB respectivement.

A partir de la figure (4.4.2) on remarque que le paramètre du réseau varie presque linéairement avec la composition Bi pour les concentrations étudiées, l'écart à la linéarité où le facteur de désordre (ce qu'on appelle fréquemment bowing) est faible et égale à  $-0.11 \text{ \AA}^0$ , alors on peut dire que notre alliage obéit à la loi de Végard. On peut expliquer ce comportement par le fait que les paramètres cristallins des composés binaires constituant l'alliage sont très voisins et par conséquent lors de la formation de l'alliage, le désordre est amoindri. Nous constatons aussi une concordance entre le calcul DFT et celui de Végard.



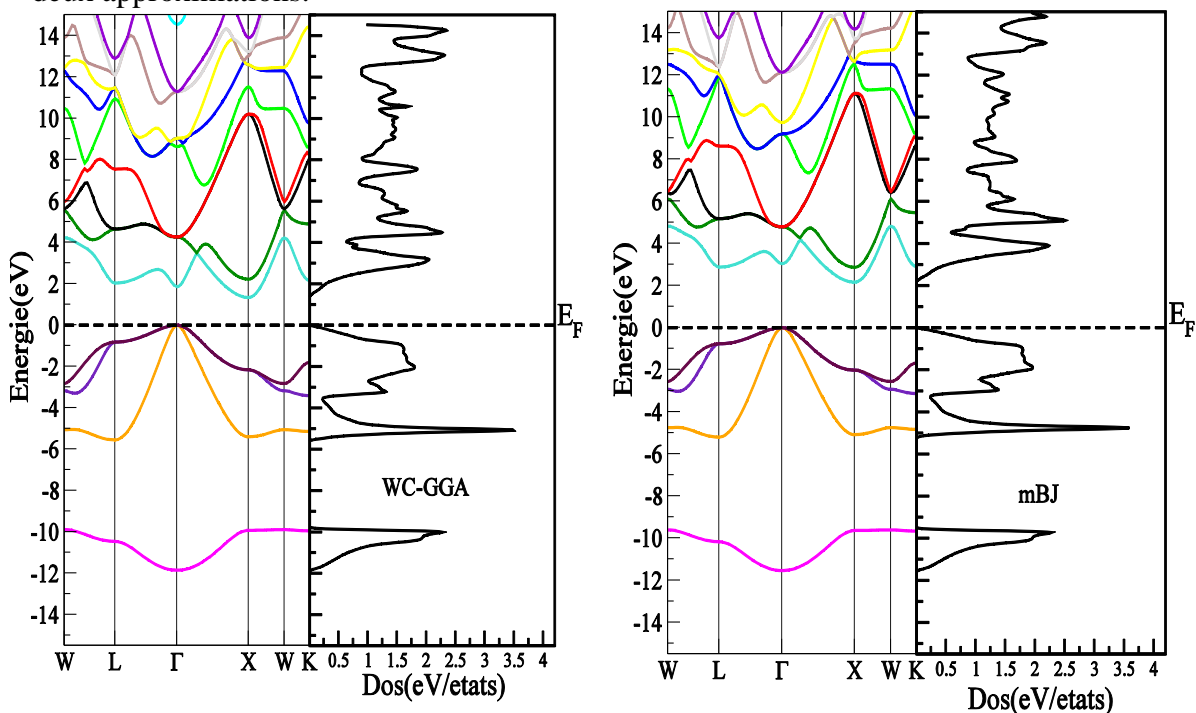
**Figure 4.4.2 :** Variation du paramètre du réseau ( $a$ ) en fonction de la concentration.

### 4-4-3 Les propriétés électroniques :

#### 4-4-3-1 Structures de bandes

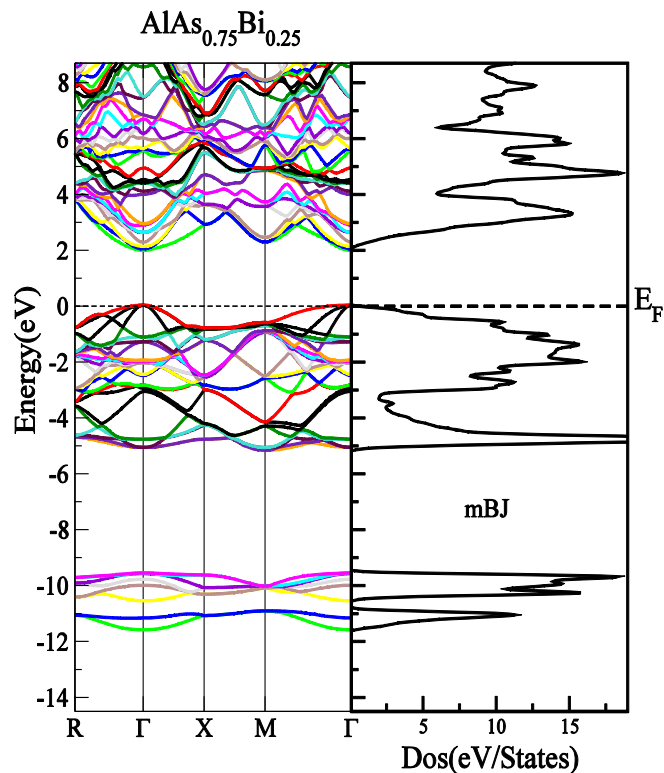
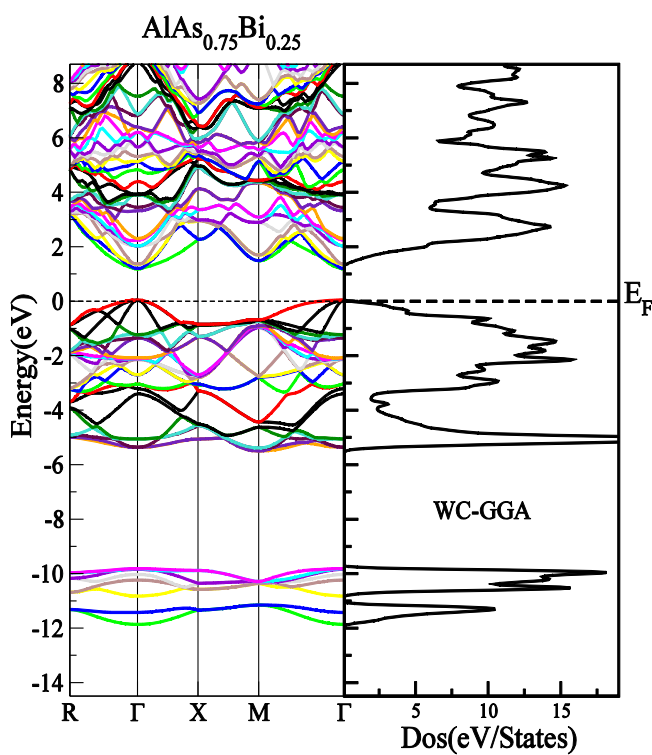
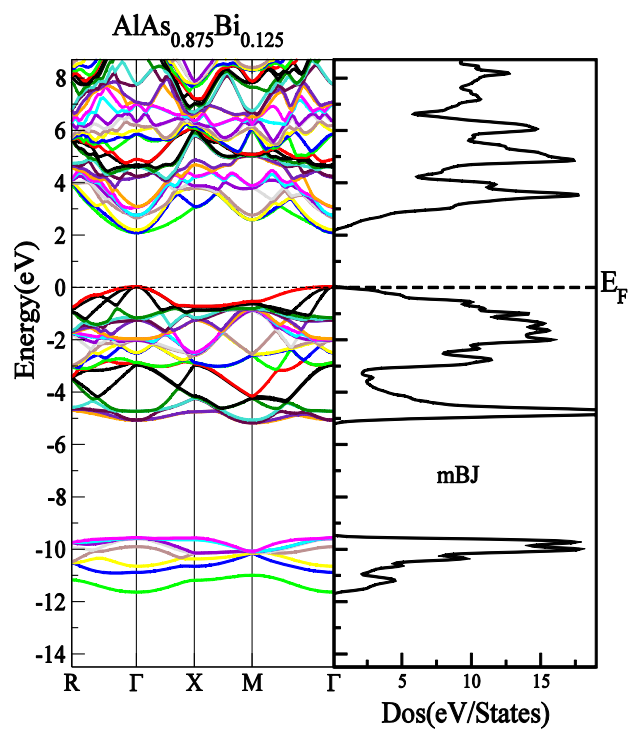
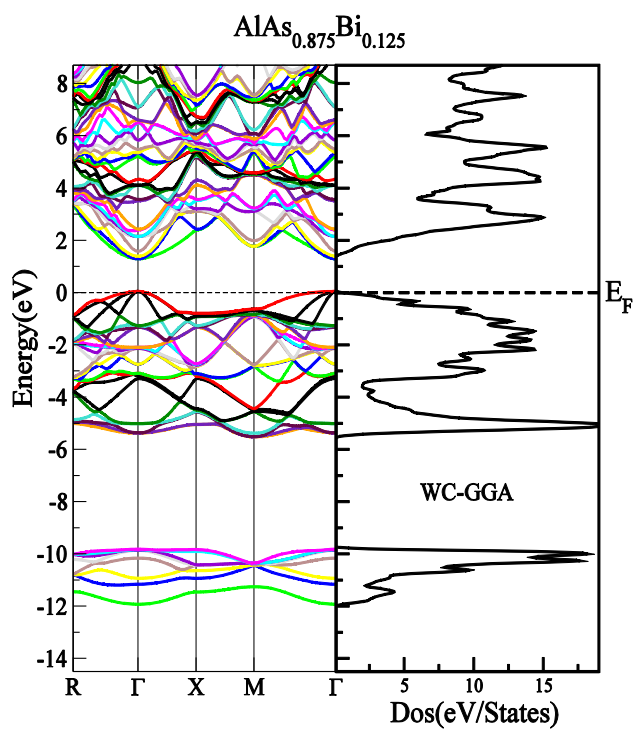
Le calcul des structures de bande des composés binaires AlAs et AlBi et leur alliage a été effectué par les approximations WC-GGA et mBJ. Tous les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés théoriquement par l'approximation WC-GGA et le long des différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Les figures (4.4.3-4.4.4) montrent les structures des bandes et les densités totales calculées par les deux approximations du composé binaire AlAs et l'alliage AlAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> pour les différentes concentrations de Bi. Pour le composé AlBi les structures de bande et les densités totales sont illustrées dans la partie étudiée précédemment.

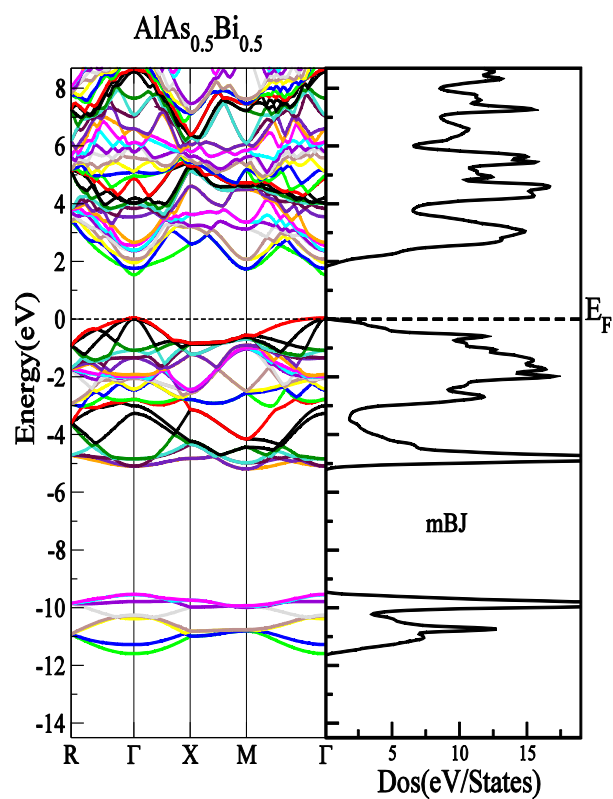
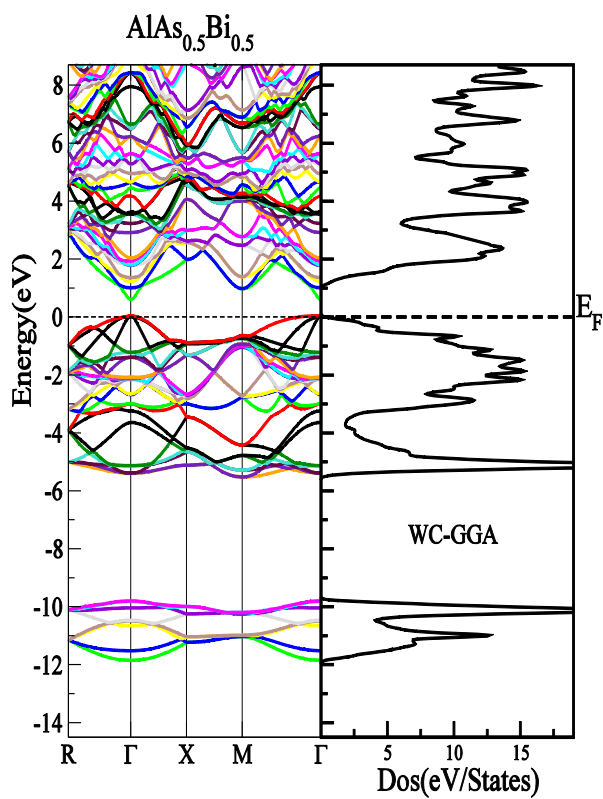
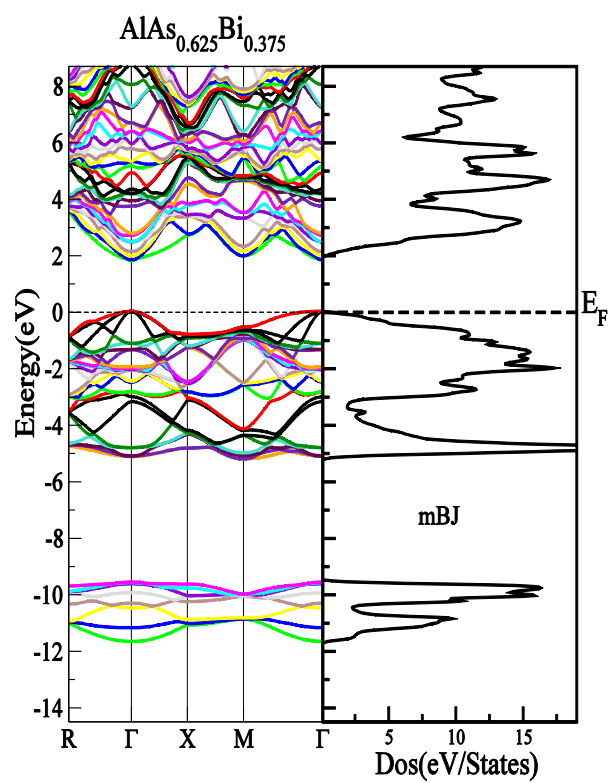
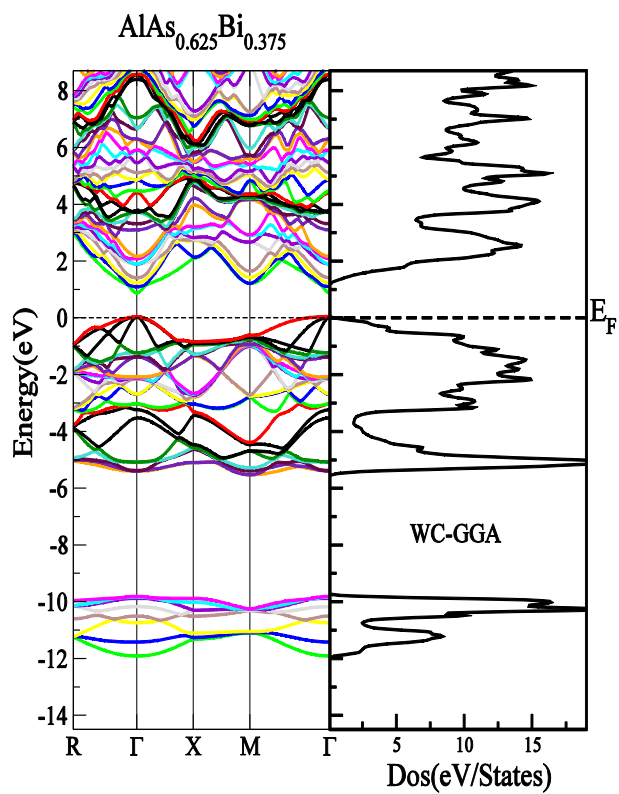
Le composé binaire AlAs est un semi-conducteur à gaps d'énergie indirect ( $\Gamma \rightarrow X$ ) de valeur égale à 1.342 eV avec l'approximation WC-GGA et de valeur égale à 2.164 eV avec l'approximation mBJ. Par contre le composé AlBi a un gap de valeur négative de -0.008 eV en utilisant l'approximation WC-GGA et possède un gap d'énergie directe ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) de valeur 0.400 eV avec l'approximation mBJ. D'après les structures de bandes d'énergies de l'alliage avec les différentes concentrations, on remarque que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction aux points  $\Gamma$ , alors ils possèdent donc un gap direct dans la direction ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) et on peut dire que l'alliage est un semi-conducteur à gap direct avec les deux approximations.

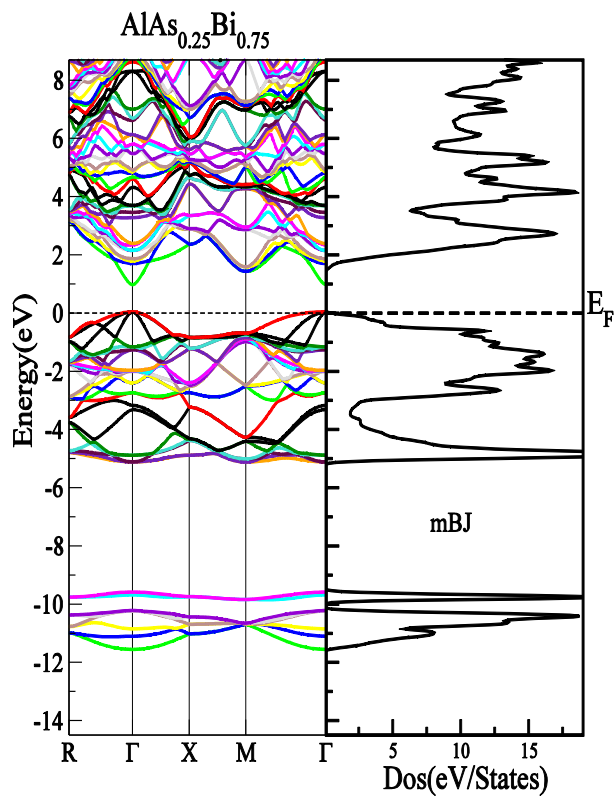
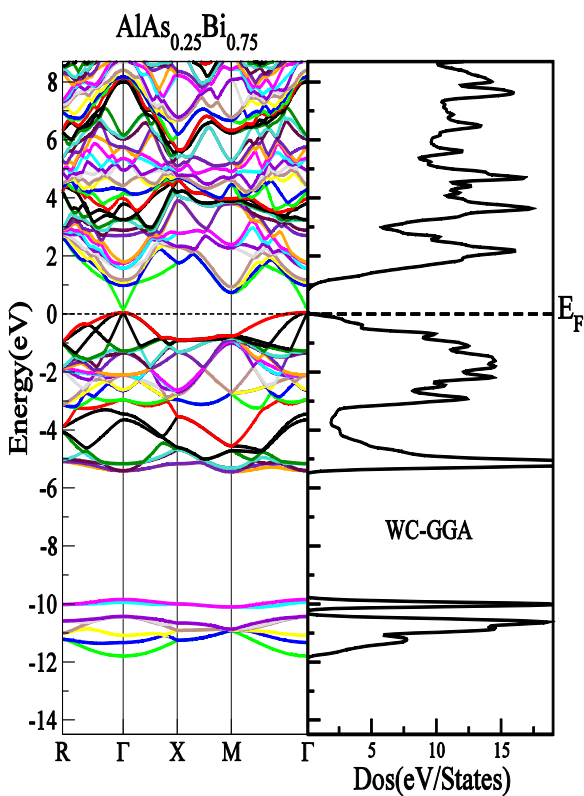
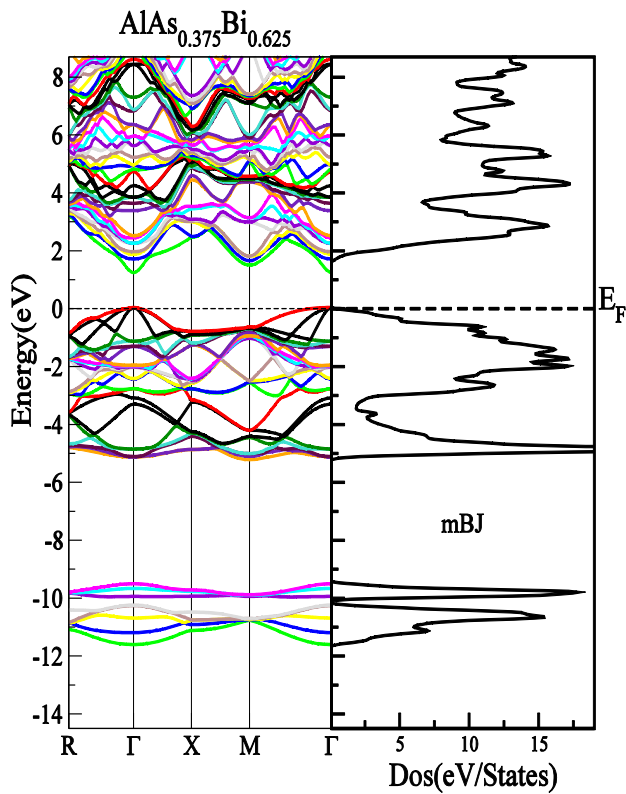
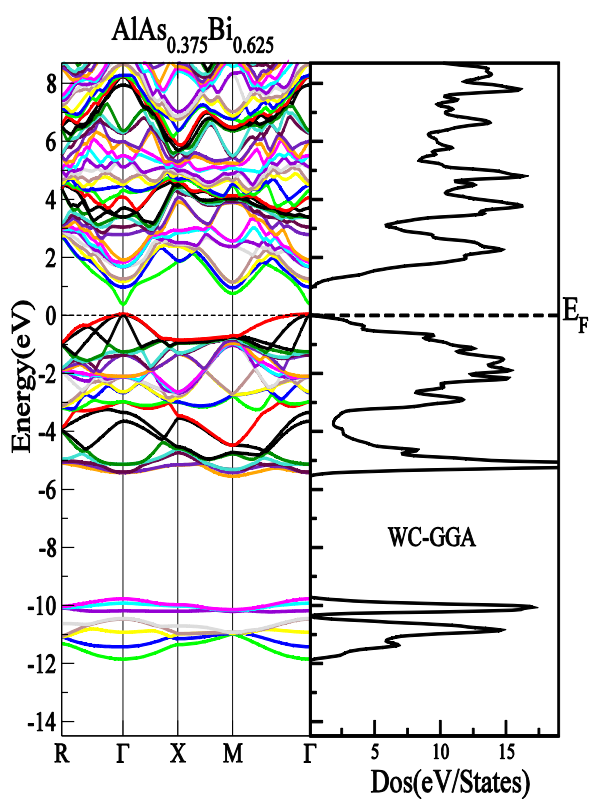


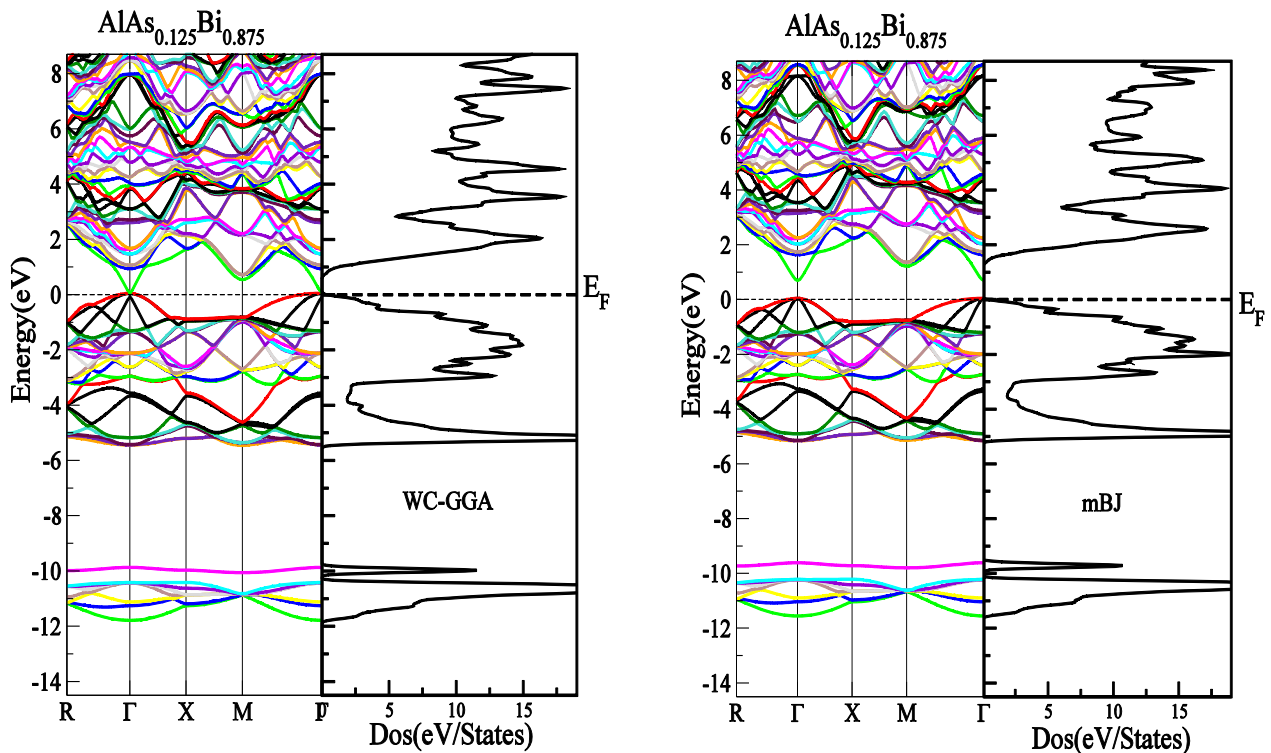
**Figure 4.4.3 :** structure de bandes et la densité d'état totale du composé AlAs en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.











**Figure 4.4.4** : Structure de bandes et la densité d'état totale de l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  des différentes concentrations en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.

Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques sont donnés dans le tableau 4.4.3 et comparés avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature pour les composés binaires, par ce que aucun résultat concernant les gaps énergétiques de l'alliage n'est disponible dans la littérature.

D'après nos résultats, nous remarquons que la valeur du gap énergétique obtenue par l'approximation WC-GGA du composé binaire AlAs est sous-estimées par rapport à l'expérimentale. Cependant, une amélioration des gaps est observée lorsque nous avons utilisé l'approximation mBJ, alors on peut dire que l'approximation mBJ s'accorde bien avec l'expérience. Concernant les autres travaux théoriques, nous constatons que ces derniers sont bien comparables à nos résultats.

**Tableau 4.4.3** : Valeurs des différents gaps énergétiques (en eV) de l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  en utilisant WC-GGA et mBJ.

AlAs <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub>	gap d'énergie (eV)					
	WC-GGA (Nos calculs)		mBJ (Nos calculs)		Autres calculs	
	$\Gamma-\Gamma$	$\Gamma-X$	$\Gamma-\Gamma$	$\Gamma-X$	$\Gamma-\Gamma$	$\Gamma-X$
0	1.860	1.342	3.040	2.164	3.01 <sup>a</sup>	2.24 <sup>b</sup>
0.125	1.247	2.348	2.052	3.028	-	-
0.250	1.128	2.223	1.958	2.889	-	-
0.375	0.825	2.055	1.799	2.700	-	-
0.500	0.553	1.940	1.491	2.569	-	-
0.625	0.320	1.813	1.204	2.428	-	-
0.750	0.100	1.717	0.934	2.320	-	-
0.875	0.00	1.590	0.658	2.177	-	-
1	-0.008	0.913	0.400	1.594	0.04 <sup>c</sup> 0.436 <sup>d</sup>	1.472 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>ref [35] expérimentales, <sup>b</sup>ref [36] expérimentales, <sup>c</sup>ref [12] utilise la méthode pseudopotentiel (LDA), <sup>d</sup>ref [37] utilise la méthode pseudopotentiel (LDA).

La variation des bandes interdites de l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  du gap indirecte ( $\Gamma-X$ ) au gap directe ( $\Gamma-\Gamma$ ) en fonction de la concentration de Bi, calculée à l'aide de la méthode WC-GGA est illustrée dans la figure (4.4.5).

Lorsque la concentration du Bi augmente, les énergies des gaps directes ( $\Gamma-\Gamma$ ) et indirectes ( $\Gamma-X$ ) diminuent à la fois. Néanmoins, la diminution du premier est monotone tandis que celle du second est non linéaire. Cette réduction de ces gaps est expliquée par la nature très localisée de la perturbation introduite par les atomes de Bismuth [38-40]. Il est intéressant de noter qu'il existe un chevauchement entre la courbe représentant les gaps directe ( $\Gamma-\Gamma$ ) et celle représentant les gaps indirecte ( $\Gamma-X$ ). Ce croisement se produit à une concentration de Bi d'environ  $x = 0,039$ , ce qui correspond à un gap d'énergie de 1,66 eV. On peut dire alors qu'il y a une transition du gap indirecte ( $\Gamma-X$ ) au gap directe ( $\Gamma-\Gamma$ ) dans l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  à cette concentration. Ainsi, sur la base de nos résultats obtenus par l'approche WC-GGA, on peut suggérer que l'absorption aux intervalles optiques dans l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  est indirecte dans la concentration de Bi  $0 \leq x \leq 0,039$  et directe pour  $0,039 \leq x \leq 1$ .

Nos conclusions concernant les gaps directes ( $\Gamma-\Gamma$ ) et indirectes ( $\Gamma-X$ ) obtenues par l'approche WC-GGA dans l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  sont ajusté par une fonction quadratique.

Les résultats obtenus sont :

$$E(\Gamma - \Gamma)(x) = 1.79 - 3.24x + 1.4x^2 \quad (4.4.2)$$

$$E(\Gamma - X)(x) = 1.66 + 2.44x - 3.14x^2 \quad (4.4.3)$$

Les termes quadratiques dans les équations (4.4.2) et (4.4.3) représentent respectivement les paramètres de bowing des gaps directs et indirects. L'origine de ce bowing des gaps peuvent être dû à la contribution provenant de la déformation du volume, du transfert de charge et de la relaxation de la longueur de la liaison [41,42].

La dépendance en concentration des gaps d'énergie directe ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) et indirecte ( $\Gamma$ - $X$ ) de l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  calculée à l'aide de l'approche mBJ est illustrée dans la figure (4.4.6). Nous observons que lorsque la concentration de Bi est augmentée, les énergies des gaps directes ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) et indirectes ( $\Gamma$ - $X$ ) diminuent. La tendance est qualitativement similaire à celle observée lorsqu'on a utilisé l'approximation WC-GGA.

Du point de vue quantitatif, le croisement entre les courbes des gaps directes ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) et indirectes ( $\Gamma$ - $X$ ) est différent de celui obtenu par l'approche WC-GGA. Ce croisement se produit à une concentration de Bi d'environ  $x = 0,059$ , ce qui correspond à un gap d'énergie de 2,54 eV, on remarque qu'il est beaucoup plus grand que celui obtenu par l'approximation WC-GGA. Dans ce cas, nos résultats obtenus par l'approche mBJ indiquent que l'absorption aux intervalles optiques dans l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  est indirecte dans la concentration de Bi  $0 \leq x \leq 0,059$  et directe pour  $0,059 \leq x \leq 1$ . Nos résultats concernant les gaps directes ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) et indirectes ( $\Gamma$ - $X$ ) obtenues en utilisant l'approche mBJ dans l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  sont également ajustées par une fonction des moindres carrés.

Les résultats obtenus sont :

$$E(\Gamma - \Gamma)(x) = 2.78 - 3.1x + 0.78x^2 \quad (4.4.4)$$

$$E(\Gamma - X)(x) = 2.46 + 1.84x - 2.67x^2 \quad (4.4.5)$$

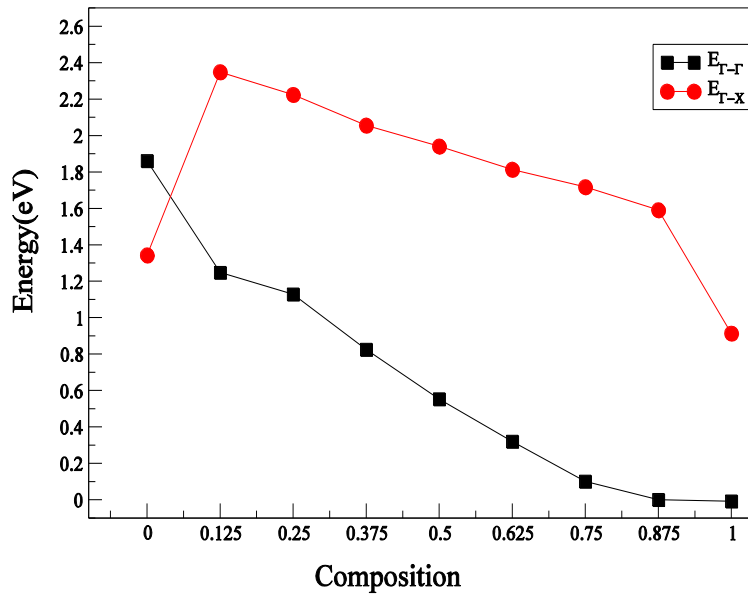


Figure 4.4.5 : Variation du gap énergétique de l'alliage  $AlAs_{1-x}Bi_x$  l'approximation WC-GGA.

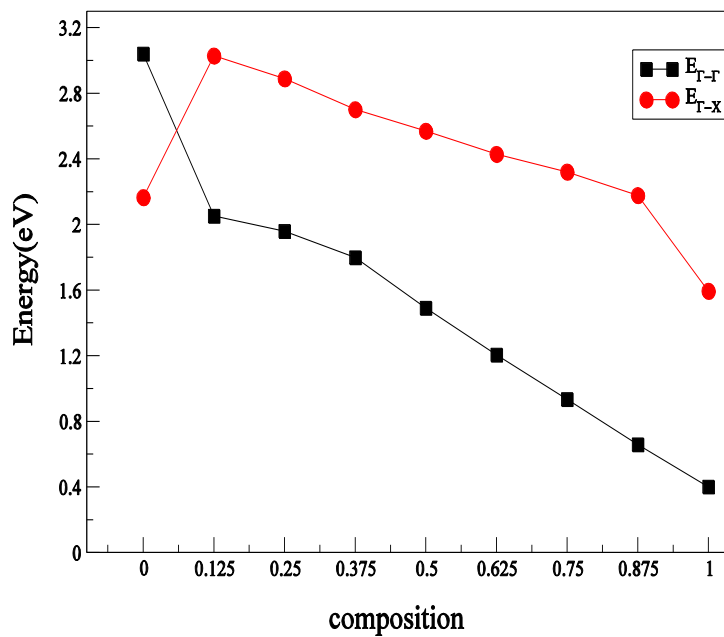
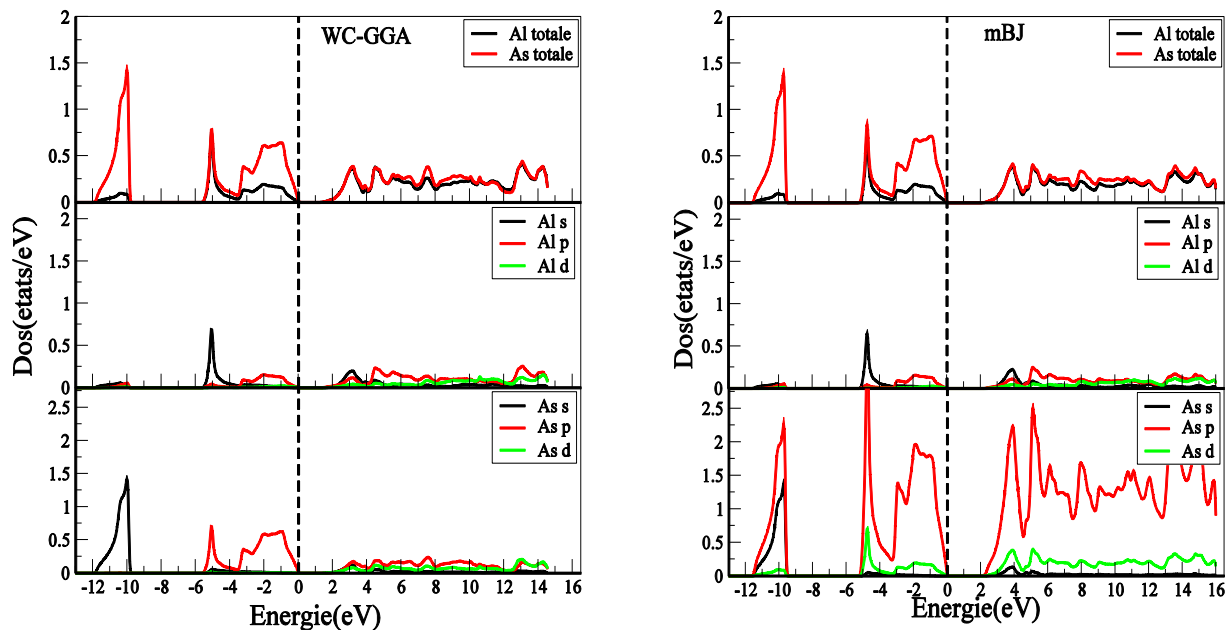


Figure 4.4.6 : Variation du gap énergétique de l'alliage  $AlAs_{1-x}Bi_x$  l'approximation TB-mBJ-GGA

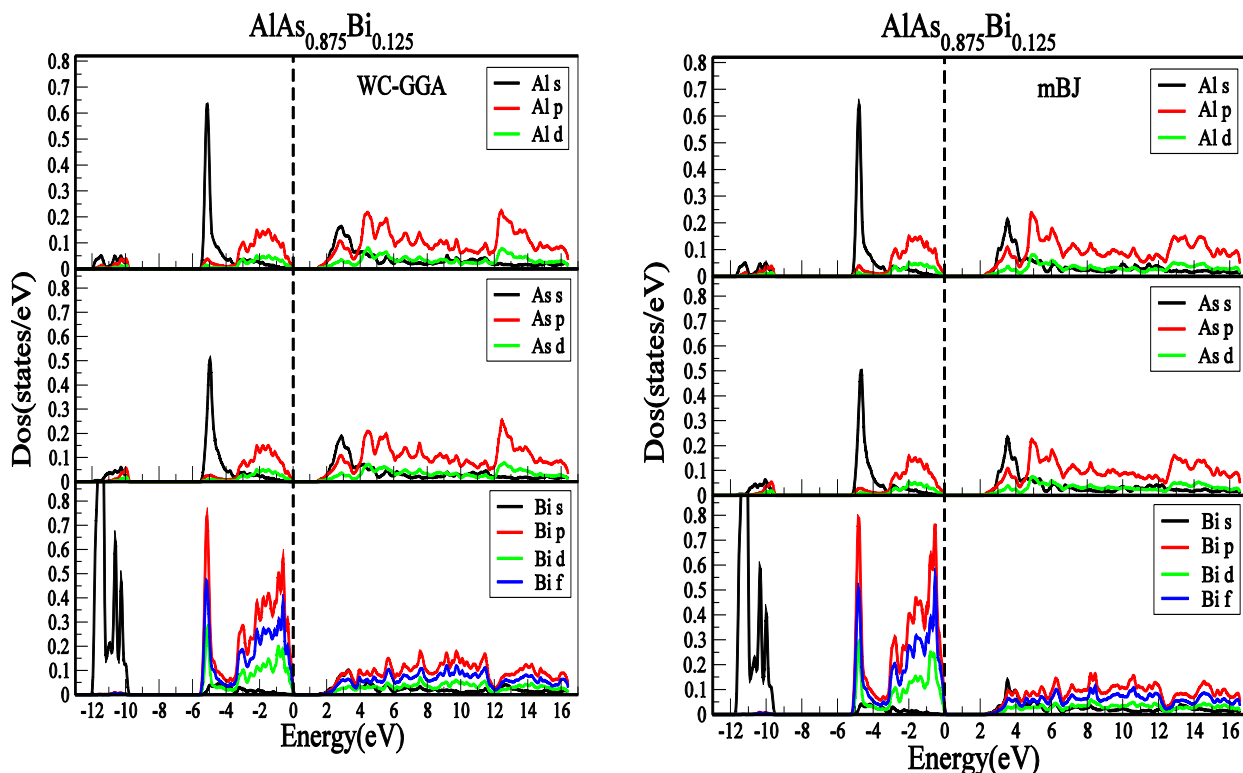
#### 4-4-3-2 Densités d'états :

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totale et partielle du matériau étudié.

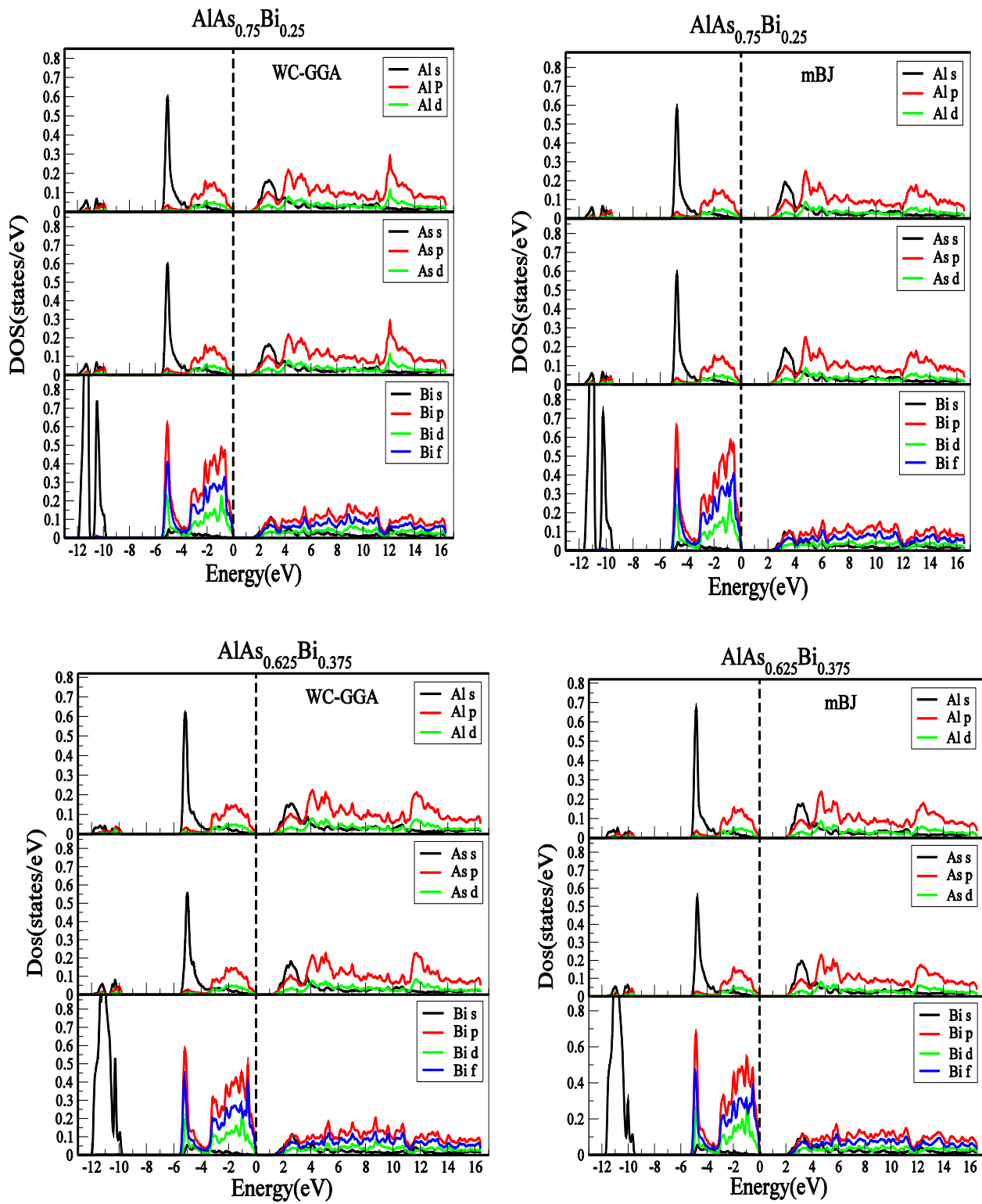
Dans notre étude, le calcul de la densité d'états totale et partielle du composé AlAs et l'alliage AlAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> à différentes concentrations de Bi est montré dans les figures (4.4.7- 4.4.9) respectivement avec les approximations WC-GGA et mBJ.

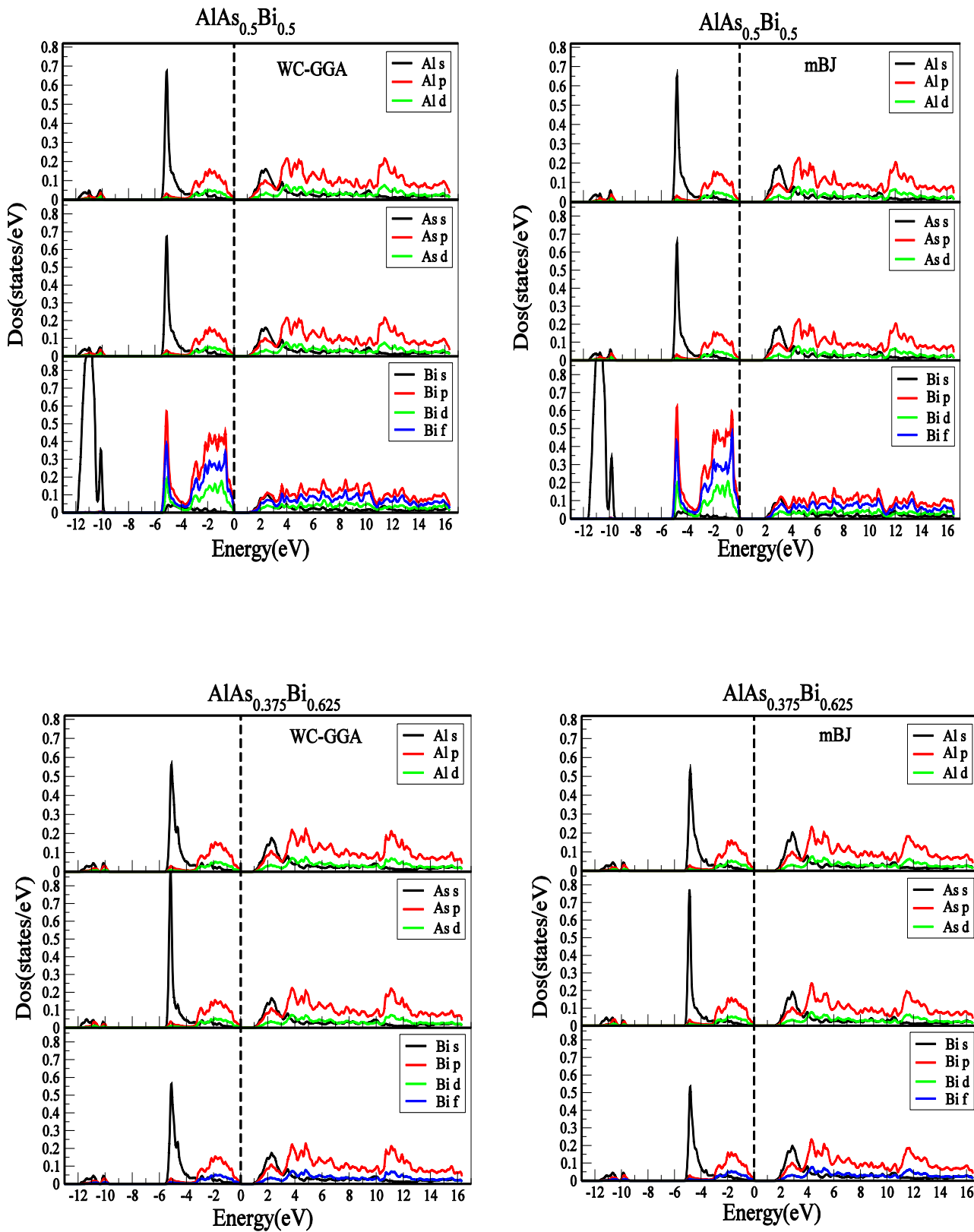


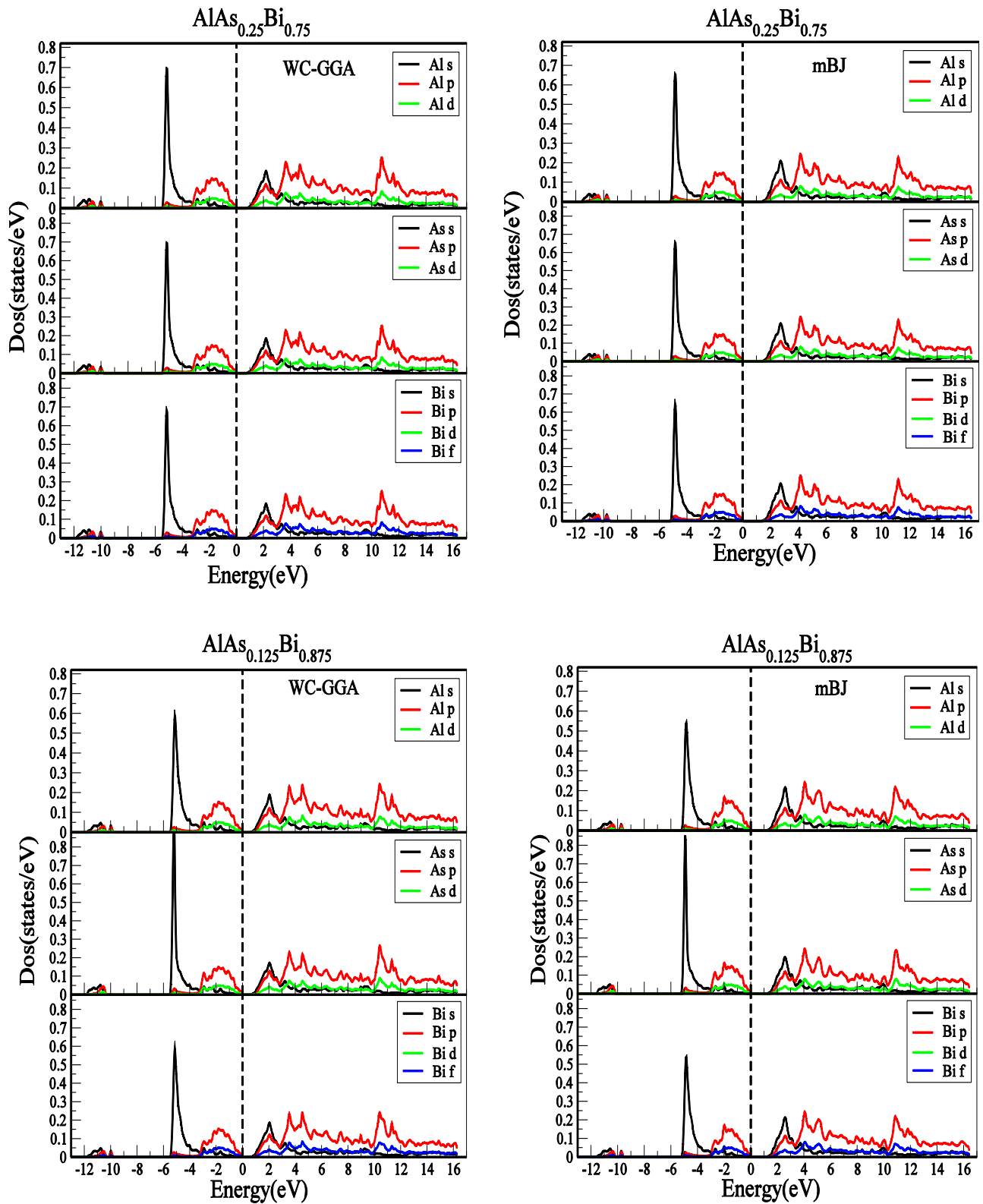
**Figure 4.4.7 :** Densité d'état totale et partielle du composé AlAs en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.



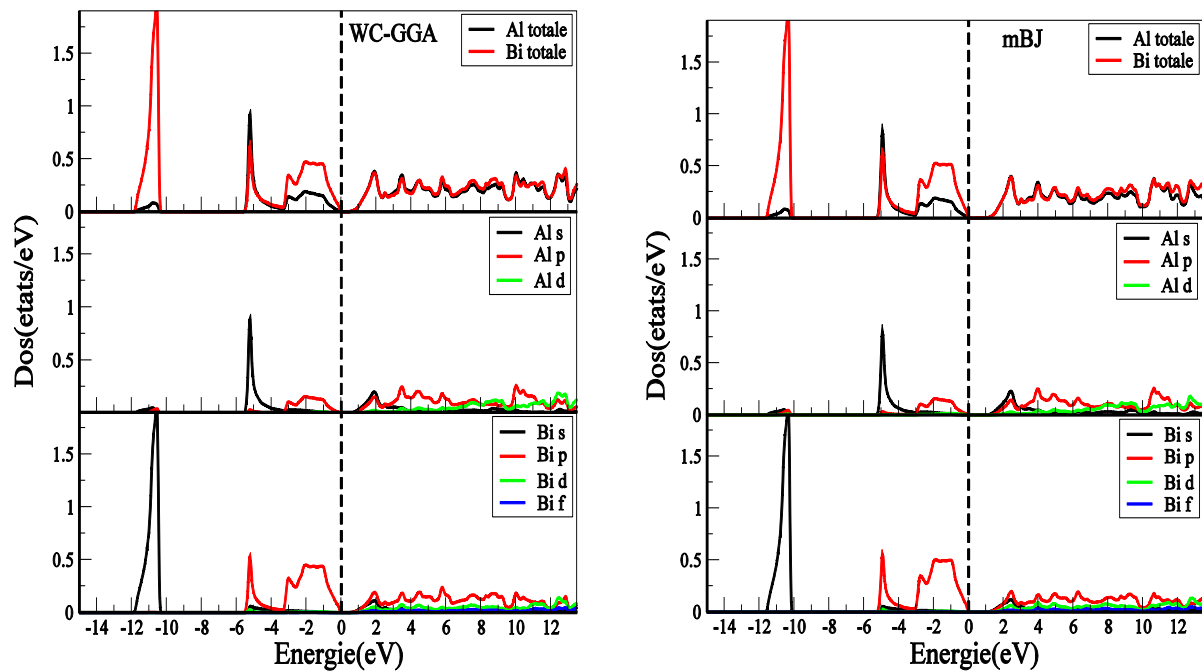








**Figure 4.4.8:** Densité d'état partielle de l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  des différentes concentrations en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.



**Figure 4.4.9** : Densité d'état totale et partielle du composé AlBi en utilisant l'approximation WC-GGA et l'approximation mBJ.

La figure 4.4.7 montre qu'on a deux régions de la bande valence du composé AlAs, la première région autour de (-12 eV  $\rightarrow$  -9.5 eV) est formée des états p de l'atome de As avec une contribution des états s du même atome. La partie basse de la deuxième région autour de (-6.2 eV  $\rightarrow$  -3 eV) est due aux états p de l'atome de As avec une faible contribution des états s de l'atome de Al et les états d de l'atome de As, La partie supérieure de la deuxième région autour de (-3 eV  $\rightarrow$  0 eV) est dominée essentiellement par les états p de l'atome de As avec une faible contribution des états p de l'atome de Al et les états d de l'atome de As. La bande de conduction est dérivée des états p de l'atome de As avec une faible contribution des états s, p et d de l'atome de Al et les états s et d de l'atome de As.

D'après la figure 4.4.8 de la densité d'états de l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ , les densités d'états partielles des alliages  $\text{AlAs}_{0.875}\text{Bi}_{0.125}$ ,  $\text{AlAs}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}$ ,  $\text{AlAs}_{0.625}\text{Bi}_{0.375}$  et  $\text{AlAs}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$  sont presque similaires. On observe trois régions, la première région basse de la bande de valence autour de (-12 eV  $\rightarrow$  -10 eV) dérive essentiellement des états s des atomes de Bi, la deuxième partie haute de la bande de valence autour de (-5 eV  $\rightarrow$  -4 eV) est formée des états p, d et f des atomes de Bi et les états s des atomes Al et As, et une petite contribution des états d des atomes de Bi, Pour le reste de la bande de valence autour de (-4 eV  $\rightarrow$  0 eV) est caractérisé par les états p, d et f des atomes de Bi et une petite contribution des états p et d des atomes de

Al et As. La bande de conduction est formée d'une mixture des états s, p et d des atomes Al et une petite contribution des états s, p, d et f des atomes de Bi.

On remarque aussi pour les figures de la densité d'états des concentrations  $\text{AlAs}_{0.375}\text{Bi}_{0.625}$ ,  $\text{AlAs}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}$  et  $\text{AlAs}_{0.125}\text{Bi}_{0.825}$  que leur topologie est similaire. On observe trois régions, les deux basses régions constituent la bande de valence et la haute région constitue la bande de conduction. La première région de valence localisée autour de  $(-12 \text{ eV} \rightarrow -10 \text{ eV})$  est dérivée des états s, p, d des atomes Al, As et Bi, la deuxième région de valence autour de  $(-5 \text{ eV} \rightarrow -3 \text{ eV})$  et dominée par les états s des atomes de As et une contribution des états s des atomes Al et Bi, le reste de la bande de valence autour de  $(-3 \text{ eV} \rightarrow 0 \text{ eV})$  est dérivé des états p des atomes Al, As et Bi et une faible contribution des états d des atomes Al, As et des états f des atomes de Bi. La bande de conduction est formée d'une mixture des états s, p et d des atomes Al et As et des états s, p et f des atomes de Bi.

*Références*

- [1] H. J. F Jansen and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 561-569.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k An Augmented Plane Wave Plus Local Or-bitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, 2008).
- [3] P. Henbeurg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
- [4] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phy. Rev. B* **45** (1992) 13244-13249.
- [5] P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865-3868.
- [6] Z. Wu and R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 235116-235121.
- [7] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 226401.
- [8] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30** (1944) 244-247.
- [9] L. Shi, Y. Duan, L. Qin, *Computational Materials Science* **50** (2010) 203-210.
- [10] N. S. Houat, A. Zaoui, A. Belabbes, M. Ferhat, *Mater. Sci. Eng. B* **162** (2009) 26-31.
- [11] A. Zaoui, *Mater. Sci. Eng. B.* **103** (2003) 258-261.
- [12] S. Q. Wang, H. Q. Ye, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 235111-235117.
- [13] M. Ferhat, A. Zaoui, *Applied Physics Letters* **88** (2006) 161902-161904.
- [14] N. S. Houat, A. Zaoui, A. Belabbes, M. Ferhat, *J. Phys. Condens. Matter* **19** (2007) 106221.
- [15] Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, E. Deligoz, *Cent. Eur. J. Phys.* **6** (2008) 802-807.
- [16] S. Daoud, N. Bioud, *International Journal of Physical Research* **2** (2014) 50-55.
- [17] S. Mankefors, S. P. Svenssson, *J. Phys. Condens. Matter* **12** (2000) 1223-1237.
- [18] Y. Duan, L. Qin, G. Tang, L. Shi, *Eur. Phys. J. B* **66** (2008) 201-209.
- [19] S. Q. Wang, H.Q. Ye, *Phys. Stat. Sol. (b)* **240** (2003) 45-54.
- [20] S. Singh, M. Sarwan, *J. Phys and Chemistry of solids* **74** (2013) 487- 495.
- [21] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, P.C. Schmidt, *Intermetallics* **11** (2003) 23.
- [22] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* **45** (1954) 823-843.
- [23] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, edit by I.N. Frantsevich, Naukova Dumka, Kiev, 1983, pp. 60-180.
- [24] O. L. Anderson, *J. Phys. Chen. Solid.* **24** (1963) 909-917.
- [25] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johnsson, J. Wills, O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 4891-4904.

- [26] M. Ferhat, A. Zaoui Phys. Rev. B. **73** (2006) 115107-115113.
- [27] S. Francoeur, M.-J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk T. Tiedje, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 3874.
- [28] A. Belabbes, A. Zaoui, M. Ferhat, J. Phys. Condens. Matter 20 (2008) 415221.
- [29] N. A. Abdul Rahim, R. ahmed, B. U. Haq, M. Mohamed, A. Shaari, N. Ali, S. Goumri-Said. Comput.matererials. Science 114 (2016) 40- 46.
- [30] A.Zaoui, D. Madouri, M. Ferhat, Phlios. Mag. Lett. **89** (2009) 807- 813.
- [31] S. Adachi, J. Phys. Appl. **58** (1985) R31
- [32] M. Briki, M. Abdelouhaba, A. Zaoui, M. Ferhat, Superlatt. Microstruct. **45** (2009) 80.
- [33] F. Annane, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, Computational Materials Science **50** (2010) 274-278.
- [34] L. Vegard, Z. Phys. **5** (1921) 17.
- [35] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V, and II-VI Semiconductors, Wiley, Chichester, (2005).
- [36] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [37] H. Zenasni, H. Aourag, S. R. Broderick, and K. Rajan, Phys. Status Solidi B **247** (2010) 115
- [38] S. Sakai, Y. Ueta, Y. Terauchi, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 4413
- [39] S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 664
- [40] J. A. Van Vechten, Phys. Rev. **182** (1969) 891
- [41] A. Zunger, S.-H. Wei, L.G. Feireira, J. E. Bernard, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 353.
- [42] S.H. Wei, L.G. Ferreira, J. E. Bernard, A. Zunger, Phys. Rev. B **42** (1990) 9622.

# *Conclusion générale*



## **Conclusion générale**

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et vibrationnelles des composés binaires TIX (X=N, P, As et Sb) et XBi (X=B, Al, Ga et In) dans la structure zinc-blende et les propriétés structurales et électroniques de l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  avec les différentes concentrations 0, 0.125, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875 et 1. Nous avons utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE-GGA) et l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) développée par Wu-Cohen.

Les propriétés structurales des composés binaires ont montré une bonne concordance de nos résultats avec ceux expérimentaux et ceux des autres méthodes théoriques disponibles. Le calcul des structure électroniques des composés TIN, TIP, TIAs et TISb montre que ces composés ont le caractère d'un semi-métal malgré l'utilisation de l'approximation mBJ, par contre ont utilisons l'approximation mBJ, les composés GaBi et InBi reste des semi-métal et le composé AlBi devient un semi- conducteur a gap direct  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ .

Nous avons calculé aussi les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , le module de cisaillement, le module de Young, le module de poisson, l'anisotropie et la température de Debye de ces composés binaires et les comparé avec d'autres résultats disponibles, à partir des constantes élastiques, nous avons pu conclure que les composés étudiés sont stables et ils sont des matériaux ductiles sauf le composé BBi qui est un matériau fragile. Les fréquences des phonons  $w_{LO}$  et  $w_{to}$  sont calculées et les comparées avec les résultats théoriques.

Concernant les propriétés structurales de l'alliage ternaire  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ , nous avons remarqué que la constante du réseau varie presque linéairement avec la concentration et montre une faible déviation par rapport à la linéarité ce qui concorde avec la loi de Vegard. Ce résultat explique que l'écart entre les paramètres cristallins des composés binaire parents est faible. L'investigation de la variation du gap énergétique en fonction de la concentration a montré celui-ci varié non linéairement ce qui est traduit par le facteur de désordre "bowing".

Nous avons aussi calculé la dépendance en concentration des gaps d'énergie directe ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) et indirecte ( $\Gamma$ -X) de l'alliage  $\text{AlAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ . La transition entre les courbes des gaps indirectes ( $\Gamma$ -X) au gap directes ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) se produit à une concentration de Bi d'environ  $x = 0,039$  ce qui correspond à un gap d'énergie de 1,66 eV avec le calcul par l'approximation WC-GGA et de valeur de concentration de Bi d'environ  $x = 0,059$ , qui correspond à un gap d'énergie de 2,54 eV avec le calcul par l'approximation mBJ.

Cependant pour l'alliage ternaire, nos résultats sont prédictifs et peuvent servir comme référence pour les futurs travaux.