

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

Université Ferhat Abbas–SETIF

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Physique du Solide

Par

BEDJAOUI Abdelhak

THEME

**Contribution à l'étude des propriétés structurales,
élastiques et électroniques des composés**

AlX (X=N, P et As)

Soutenue Publiquement le JJ/MM/2011

Devant la commission d'examen :

Président :	D. MAOUCHE	Professeur	(UFAS – Sétif)
Rapporteur :	A. BOUHEMADOU	Professeur	(UFAS – Sétif)
Examineur :	S. BOUCETTA	MC	(UFAS – Sétif)
Examineur :	B. GHEBOULI	MC	(UFAS – Sétif)

Dédicace

A mes chers parents

A mon épouse

A mes filles : Selma et Hadjer

A mes frères et mes sœurs

A toute ma famille

A tous mes amis

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, je dédie ce modeste travail.

A. Bedjaoui

Remerciements

Louange à Dieu tout puissant et clément qui m'a réussi de poursuivre mes études supérieures, et qui m'a offert la santé et la volonté pour réaliser ce travail.

Je tiens tout d'abord à exprimer toutes mes reconnaissances à monsieur Abdelmadjid BOUHEMADOU, Professeur à l'université de Sétif, d'avoir accepté de diriger et suivre ce travail.

Je remercie vivement monsieur Djamel MAOUCHE, professeur à l'université de Sétif, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.

Je remercie également les Docteurs : Saïd BOUCETTA, et Brahim GHEBOULI d'avoir accepté d'examiner mon travail, et d'être membres du jury.

Un très grand merci pour mon ami Khelifa HADDADI, pour sa précieuse assistance et son aide, avant et durant la réalisation de ce travail.

Enfin, mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Table des matières

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Première partie : Cadre théorique

1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	6
1.1 Introduction	6
1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	7
1.3 L'approximation à un électron	8
1.4 Le principe variationnel	9
1.5 Approximation de Hartree	9
1.6 Approximation de Hartree-Fock	11
1.7 La densité électronique, et le modèle de Thomas-Fermi	13
1.8 Théorie de la fonctionnelle de la densité	14
1.8.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	15
1.8.2 Les équations de Kohn et Sham	17
1.8.3 La fonctionnelle d'échange et corrélation, et ses approximations	19
1.8.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	19
1.8.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	20
1.8.4 La résolution des équations de Kohn et Sham	21
1.8.5 Le cycle autocohérent (self-consistent)	22
Bibliographie	24
2 La méthode du pseudopotentiel et ondes planes	26
2.1 Introduction	26
2.2 Ondes planes	27
2.2.1 Effet de la symétrie de translation des cristaux	27
2.2.2 Théorème de Bloch	28
2.2.3 Développement sur une base d'ondes planes	30
2.3 La méthode du pseudopotentiel	32
2.3.1 L'approximation du cœur gelé	32
2.3.2 Les pseudopotentiels	32
2.3.3 La formulation de Philips-Kleinman	34
2.2.4 Construction des pseudopotentiels	36
2.2.4.1 Pseudopotentiel à norme conservée	36
2.2.4.2 Pseudopotentiel ultra-soft (US-PP)	39
2.2.5 Génération des pseudopotentiels	41
Bibliographie	43

Deuxième partie : Résultats et discussions

3 Propriétés structurales	46
3.1 Détails de calculs	46
3.2 Les paramètres structuraux de l'état fondamental	50
3.3 Pression de la transition structurale	59
3.3.1 Nitrure d'aluminium (<i>AlN</i>)	60
3.3.2 Phosphure d'aluminium (<i>AlP</i>)	61
3.3.3 Arséniure d'aluminium (<i>AlAs</i>)	62
Bibliographie	66
4 Propriétés élastiques	68
4.1 Etude à pression nulle	68
4.1.1 Les propriétés élastiques des monocristaux <i>AlX</i>	68
4.1.1.1 Constantes élastiques et module de compression	68
4.1.1.2 Facteur d'anisotropie <i>A</i>	71
4.1.1.3 Critères de stabilité	72
4.1.1.4 Vitesses de propagation des ondes élastiques	72
4.1.2 Paramètres élastiques isotropes des polycristaux <i>AlX</i>	73
4.2 Etude à pression non nulle	75
4.2.1 Effet de la pression sur les propriétés élastiques des monocristaux <i>AlX</i>	76
4.2.1.1 Variation des constantes élastiques et du module de compression	76
4.2.1.2 Variation du facteur d'anisotropie <i>A</i>	80
4.2.1.3 Critères de stabilité	82
4.2.2 Effet de la pression sur les propriétés élastiques des polycristaux <i>AlX</i>	85
4.2.2.1 Variation de <i>E</i> , λ et <i>G</i> en fonction de la pression	85
4.2.2.2 Variation du coefficient de Poisson en fonction de la pression	88
4.3 Température de Debye	89
Bibliographie	92
5 Propriétés électroniques	94
5.1 Structure de bandes de la phase <i>B₃</i>	94
5.1.1 Structure de bandes à pression nulle	94
5.1.1.1 Structure de bandes du <i>AlN</i>	94
5.1.1.2 Structure de bandes du <i>AlP</i>	96
5.1.1.3 Structure de bandes du <i>AlAs</i>	98
5.1.2 Effet de la pression	100
5.2 Densité d'états de la phase <i>B₃</i>	104
5.2.1 Densité d'états du <i>AlN</i>	104
5.2.2 Densité d'états du <i>AlP</i>	105
5.2.3 Densité d'états du <i>AlAs</i>	107
5.3 Structures électronique de la phase <i>B₁</i>	108
5.3.1 Nitrure d'aluminium (<i>AlN</i>)	108
5.3.2 Phosphure d'aluminium (<i>AlP</i>) et Arséniure d'aluminium (<i>AlAs</i>)	110
Bibliographie	112
Conclusion générale	114

Annexes

A. Propriétés élastiques des matériaux	118
A.1 Tenseur des déformations	118
A.2 Tenseur des contraintes	121
A.3 Loi de Hooke	122
A.3.1 Cas général (matériaux anisotropes)	122
A.3.2 Matériaux isotropes	127
A.3.2.1 Modules isotropes d'élasticité	127
A.3.2.2 Loi de Hooke généralisé pour un corps isotrope	128
A.3.3.3 Compressibilité et module de compression	131
A.4 Ondes élastiques dans les cristaux cubiques	132
Bibliographie	134

Table des figures

1.1	Représentation schématique du cycle autocohérent dans le cadre de la DFT. La densité électronique constitue la quantité fondamentale qui gouverne la procédure itérative.	23
2.1	Représentation schématique des principaux choix d'implémentation de la DFT concernant la nature de la base et du potentiel, ainsi que le traitement d'énergie cinétique et celle d'échange-corrélation.	27
2.2	Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel. Les nœuds et les oscillations dues aux conditions d'orthonormalisation sont supprimés, ce qui permet de décrire les pseudofonctions d'onde avec un nombre réduit d'ondes planes.	33
2.3	Génération d'un pseudopotentiel par la première méthode.	42
3.1	Convergence de l'énergie totale du <i>AIP</i> , dans les phases structurales B_3 et B_1 , en fonction du nombre de points k .	48
3.2	Convergence de l'énergie totale du <i>AIP</i> , dans les phases structurales B_3 et B_1 , en fonction de l'énergie cinétique de coupure ($E_{\text{cut-off}}$).	49
3.3	La structure zinc blende (ZnS).	50
3.4	La structure NaCl.	51
3.5	La variation de la pression en fonction du volume relatif pour le composé <i>AlN</i> dans les deux phases structurales B_3 et B_1 .	52
3.6	La variation de la pression en fonction du volume relatif pour le composé <i>AIP</i> dans les deux phases structurales B_3 et B_1 .	53
3.7	La variation de la pression en fonction du volume relatif pour le composé <i>AlAs</i> dans les deux phases structurales B_3 et B_1 .	54
3.8	a) Paramètres de maille, b) Modules de compression, pour les composés <i>AlN</i> , <i>AIP</i> et <i>AlAs</i> dans la phase structurale B_3 en utilisant la LDA.	58
3.9	La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le composé <i>AlN</i> dans les deux phases B_3 et B_1 .	63
3.10	La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le composé <i>AIP</i> dans les deux phases B_3 et B_1 .	64
3.11	La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le composé <i>AlAs</i> dans les deux phases B_3 et B_1 .	65
4.1	Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et le module de compression B en fonction de la pression pour les composés <i>AlN</i> , <i>AIP</i> et <i>AlAs</i> dans la phase B_3 , en utilisant la LDA.	77
4.2	Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et le module de compression B en fonction de la pression pour les composés <i>AlN</i> , <i>AIP</i> et <i>AlAs</i> dans la phase B_1 , en utilisant la LDA.	79
4.3	La variation du facteur d'anisotropie en fonction de la pression pour les trois composés <i>AlN</i> , <i>AIP</i> et <i>AlAs</i> , dans les deux phases B_3 et B_1 .	81
4.4	La variation du facteur d'anisotropie en fonction de la pression pour le composé <i>AlN</i> dans la phase B_1 .	82

4.5	Variation des critères de stabilité en fonction de la pression pour les composés <i>AlN</i> , <i>AlP</i> et <i>AlAs</i> dans la phase B_3 , en utilisant la LDA.	83
4.6	Variation des critères de stabilité en fonction de la pression pour les composés <i>AlN</i> , <i>AlP</i> et <i>AlAs</i> dans la phase B_1 en utilisant la LDA.	84
4.7	L'évolution des paramètres élastiques isotropes en fonction de la pression pour les trois composés <i>AlN</i> , <i>AlP</i> et <i>AlAs</i> dans la phase B_3 .	86
4.8	L'évolution des paramètres élastiques isotropes en fonction de la pression pour les trois composés <i>AlN</i> , <i>AlP</i> et <i>AlAs</i> dans la phase B_1 .	87
4.9	L'évolution du coefficient de Poisson en fonction de la pression pour les trois composés <i>AlN</i> , <i>AlP</i> et <i>AlAs</i> , dans les deux phases B_3 et B_1 .	88
5.1	Structure de bandes du composé <i>AlN</i> dans la phase B_3 , selon les cinq lignes de haute symétrie.	95
5.2	Structure de bandes du composé <i>AlP</i> dans la phase B_3 , selon les cinq lignes de haute symétrie.	97
5.3	Structure de bandes du composé <i>AlAs</i> dans la phase B_3 , selon les cinq lignes de haute symétrie.	99
5.4	La variation des importants gaps en fonction de la pression pour les trois composés <i>AlN</i> , <i>AlP</i> et <i>AlAs</i> dans la phase B_3 , en utilisant la GGA.	103
5.5	Les densités d'états partielle PDOS et totale TDOS pour le composé <i>AlN</i> dans la phase B_3 en utilisant la GGA.	105
5.6	Les densités d'états partielle PDOS et totale TDOS pour le composé <i>AlP</i> dans la phase B_3 en utilisant la GGA.	106
5.7	Les densités d'états partielle PDOS et totale TDOS pour le composé <i>AlAs</i> dans la phase B_3 en utilisant la GGA.	107
5.8	La structure de bandes, et à son côté droit la densité d'états totale du composé <i>AlN</i> dans la phase B_1 , selon les lignes de haute symétrie, en utilisant la GGA.	109
5.9	La structure de bandes, et à son côté droit la densité d'états totale du composé <i>AlN</i> dans la phase B_1 , selon les lignes de haute symétrie, en utilisant la GGA.	111
5.10	La structure de bandes, et à son côté droit la densité d'états totale du composé <i>AlN</i> dans la phase B_1 , selon les lignes de haute symétrie, en utilisant la GGA.	111
A.1	Déformation unidimensionnelle d'un fil extensible.	118
A.2	cisaillement pur d'un carré ABCD, où [AB] est parallèle à x_1 et [AD] est parallèle à x_2 , se transforme en un losange AB'C'D', symétrique selon la première bissectrice du plan.	120
A.3	Déformation d'un cube unité dont les arêtes et les axes x_1 , x_2 et x_3 sont parallèles aux trois axes principaux de la déformation où les composantes de cisaillement sont disparues.	120
A.4	Les contraintes exercées sur les faces d'un cube d'arête infinitésimale à l'intérieur du corps, dont les arêtes sont parallèles aux axes Ox_1 , Ox_2 et Ox_3 .	121
A.5	Les contraintes exercées sur les faces perpendiculaires à Ox_1 et Ox_2 d'un cube élémentaire.	122
A.6	Un matériau soumis à une tension unidimensionnelle. Les parois de l'échantillon n'étant pas bloquées.	127
A.7	Essai de cisaillement.	128
A.8	Un matériau est soumis à une pression hydrostatique (C'est une généralisation de la notion de pression hydrostatique dans les liquides).	130
A.9	Les ondes élastiques longitudinales (L) et transversales (T) dans les directions de propagation principales des cristaux cubiques.	133

Liste des tableaux

4.1	Nombre de points k et l'énergie de coupure ($E_{\text{cut-off}}$) inclus dans les calculs pour les composés AlN , AlP et $AlAs$ dans la phase B_3 et la phase B_1 .	47
4.2	Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre du réseau a_0 ; module de compression B_0 et son dérivé B' , pour les composés AlN , AlP et $AlAs$ dans la phase B_3 .	55
4.3	Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre du réseau a_0 ; module de compression B_0 et son dérivé B' , pour les composés AlN , AlP et $AlAs$ dans la phase B_1 .	56
4.4	Pression de transition (P_t) ; volumes correspondants à cette pression dans les phases B_3 et B_1 et changement de volume relatif, pour le composé AlN .	60
4.5	Pression de transition (P_t) ; volumes correspondants à cette pression dans les phases B_3 et B_1 et changement de volume relatif, pour le composé AlP .	61
4.6	Pression de transition (P_t) ; volumes correspondants à cette pression dans les phases B_3 et B_1 et changement de volume relatif, pour le composé $AlAs$.	62
4.1	Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa), le module de compression B (en GPa) et le facteur d'anisotropie A , en comparaison avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles, pour le composé AlN dans la phase B_3 à $P = 0$.	69
4.2	Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa), le module de compression B (en GPa) et le facteur d'anisotropie A , en comparaison avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles, pour le composé AlP dans la phase B_3 à $P = 0$.	69
4.3	Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa), le module de compression B (en GPa) et le facteur d'anisotropie A , en comparaison avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles, pour le composé $AlAs$ dans la phase B_3 à $P = 0$.	70
4.4	Les vitesses de propagation des ondes élastiques suivant les trois directions principales $[100]$, $[110]$ et $[111]$ à la pression nulle pour les trois composés AlN , AlP et $AlAs$ (en m/s).	72
4.5	Les paramètres d'élasticité isotrope : les constantes de Lamé λ et μ (G) (en GPa) ; le module de Young E (en GPa) et le coefficient de Poisson ν , calculées pour les composés AlN , AlP et $AlAs$ dans la phase B_3 à pression nulle.	74
4.6	Le fit linéaire et quadratique des constantes élastiques C_{ij} ainsi que du module de compression B pour les trois composés AlN , AlP et $AlAs$ dans la phase B_3 .	76
4.7	Les coefficients de pression des constantes élastiques C_{ij} ainsi que du module de compression des trois composés AlN , AlP et $AlAs$ dans la phase B_3 .	78
4.8	Les résultats du fit linéaire et quadratique de C_{ij} ainsi que du module de compression B pour les trois composés AlN , AlP et $AlAs$ dans la phase B_1 .	78
4.9	Les coefficients de pression des constantes élastiques C_{ij} ainsi que du module de compression B des trois composés AlN , AlP et $AlAs$ dans la phase B_1 .	80

4.10	La densité volumique (ρ en g/cm^3) ; la vitesse longitudinale, transversale et moyenne du son (v_l , v_t et v_m en m/s) calculée à partir des modules élastiques d'un matériau polycristallin, et la température de Debye (θ_D en K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour les composés <i>AlN</i> , <i>AlP</i> et <i>AlAs</i> dans la phase B_3 .	91
5.1	Les valeurs calculées pour l'énergie du gap E_g (en eV) pour le composé <i>AlN</i> dans la phase B_3 , en comparaison avec les autres résultats théoriques disponibles.	96
5.2	Les valeurs calculées pour l'énergie du gap E_g (en eV) pour le composé <i>AlP</i> dans la phase B_3 , en comparaison avec les autres résultats théoriques disponibles.	98
5.3	Les valeurs calculées pour l'énergie du gap E_g (en eV) pour le composé <i>AlAs</i> dans la phase B_3 , en comparaison avec les autres résultats théoriques disponibles.	100
5.4	Les valeurs calculées pour α (en eV.GPa^{-1}) et $\beta/2$ (en eV.GPa^{-2}) des importantes énergies de gaps pour les trois composés <i>AlN</i> , <i>AlP</i> et <i>AlAs</i> , en utilisant la GGA dans la phase B_3 .	102
5.5	Les valeurs calculées pour l'énergie du gap E_g (en eV) pour le composé <i>AlN</i> dans la phase B_1 , en comparaison avec les autres résultats théoriques disponibles.	109

Introduction générale

Les semi-conducteurs ont une importance considérable en technologie. Ils forment la base de la plupart des dispositifs électroniques et optoélectroniques modernes pour le traitement de l'information et de la communication. Leur importance est née avec la découverte en 1948, du transistor [1]. Les propriétés physiques (électroniques, structurales, ...) des systèmes complexes ont attiré l'intérêt considérable pour la physique fondamentale et appliquée ; alors qu'une grande quantité de travail a été concentrée sur la compréhension théorique d'une variété de semi-conducteurs composés et de leurs propriétés relatives.

Les semi-conducteurs binaires de la famille III-V qui font apparaître des éléments des colonnes III et V du tableau périodique, sont récemment intensivement étudiés et ils sont devenu le sujet de plusieurs recherches expérimentales et théoriques, soit à des conditions ambiantes ou à haute pression, en raison qu'ils sont largement utilisés pour la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Les cristaux III-V ont un caractère moins ionique que ceux de type I-VII et II-VI. Ils adoptent presque tous la structure de la blende caractéristique des cristaux covalents. La plupart se comportent comme des semi-conducteurs plutôt comme des isolants ; autrement dit, leurs bandes interdites sont relativement petites. Les composés III-V sont donc de bons exemples de substances qui sont partiellement ioniques et partiellement covalentes [2].

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques des matériaux binaires à base d'aluminium AlX appartenant au groupe III-V des semi-conducteurs, à pression nulle et sous l'effet de la pression hydrostatique. Les matériaux objets d'étude dans ce mémoire sont le nitrure d'aluminium AlN , le phosphure d'aluminium AlP et l'arséniure d'aluminium $AlAs$. Dans les conditions ambiantes, ces composés peuvent se cristalliser dans la phase structurale cubique de type zinc blende (phase B_3) avec le nombre de coordination (nombre de plus proche voisins) égal à 4. L'application d'une pression

hydrostatique suffisante permet pour ces composés de changer leur phase de type ZnS (B_3) au type NaCl (phase B_1) où nombre de coordination devient égal à 6. Notre étude est effectuée dans les deux phases.

Les recherches expérimentales effectuées sur ces matériaux indiquent que le nitrure d'aluminium AlN peut se cristalliser aux conditions ambiantes sous la forme cubique de zinc blende (B_3) ou la forme hexagonale de wurtzite (phase B_4) [3,4]. La phase hexagonale est la phase stable obtenue dans les conditions habituelle de croissance [3,5,6]. La phase métastable de zinc blende (B_3) a été synthétisée par la croissance épitaxiale sur les substrats appropriés [4,6]. La phase de zinc blende a plusieurs avantages pour des applications des dispositifs, y compris le fondage facile, un plus petit gap d'énergie, et de plus hautes mobilités de porteurs, par rapport à la phase hexagonale de wurtzite [4]. Le composé AlN est l'un des semi-conducteurs à grand gap d'énergie (d'environ 6.3 eV dans la phase de WZ) qui sont des matériaux utiles dans les dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions spectrales visibles et ultraviolets [7]. Il est encore l'un des meilleurs conducteurs thermiques existants et il est caractérisé par un bas coefficient de dilatation thermique, une résistivité électrique élevée aussi bien que la grande dureté. Il a été employé comme substrat parfait dans les dispositifs microélectroniques [8].

Les composés AlP et $AlAs$ sont stables dans la phase de zinc blende (B_3) dans les conditions ambiantes. Le phosphure d'aluminium AlP est le plus exotique et moins étudié. Cependant, ces dernières années, une attention particulière est portée sur l'étude de son incorporation dans les hétérostructures basées sur $AlAs/AlP$ et de GaP/AlP [9]. L'arséniure d'aluminium $AlAs$ est l'un des semi-conducteurs électroniques et optoélectroniques les plus importants. Ce matériau présente les excellentes propriétés physiques qui le rendent attrayant pour l'application de dispositifs, en raison de son utilisation fréquente dans les hétérostructures basées sur $GaAs$ [10,9,11].

Dans ce mémoire, notre étude est effectuée par une des méthodes *ab initio*¹ (de premier principe) qui reposent entièrement sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique.

¹ **ab initio** : Ce terme dérive du latin et veut sommairement dire : "à partir des premiers principes". On note que les méthodes de calculs peuvent être subdivisées en trois groupes : 1. Les méthodes empiriques, qui utilisent les données expérimentales pour trouver les valeurs des paramètres. 2. Les méthodes semi-empiriques, qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées. 3. Les méthodes *ab-initio* (de premier principe), qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Ces méthodes sont un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. La méthode *ab initio* que nous avons utilisé dans ce mémoire est la méthode du *pseudopotentiel et ondes plane* (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT : Density functional theory), implémentée dans le code CASTEP. La fonctionnelle d'échange et corrélation est traitée dans l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE).

Ce mémoire est organisé comme suit :

- Introduction générale.
- Première partie : "*Le cadre théorique*". Cette partie comporte les deux chapitres suivants :
 - Chapitre 1 : *La théorie de la fonctionnelle de la densité.*
 - Chapitre 2 : *La méthode du pseudopotentiel et ondes plane.*
- Deuxième partie : "*Résultats et discussions*". Cette partie comporte les trois chapitres suivants :
 - Chapitre 3 : *Propriétés structurales.*
 - Chapitre 4 : *Propriétés élastiques.*
 - Chapitre 5 : *Propriétés électroniques.*
- Conclusion générale.
- Annexe A : *Propriétés élastiques des matériaux.*

Bibliographie

- [1] C. Ngo et H. Ngo, Les semiconducteurs, Dunod, Paris, 2003.
- [2] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Physique du solide, EDP Sciences, France, 2002.
- [3] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 5^e édition, Dunod, Paris, 2004.
- [4] H.Y. Xiao, X.D. Jiang, G. Duan, Fei Gao, X.T. Zu, W.J. Weber, Comput. Mater. Sci. **48**, 768 (2010).
- [5] W. Feng, S. Cui, H. Hu, W. Zhao, Z. Gong, Physica. **B 405**, 555 (2010).
- [6] M.B. Kanoun, A.E. Merad, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, Solid-State Electronics **48**, 1601(2004).
- [7] B.G. Yacobi, Semiconductor Materials, Kluwer Academic Publishers, New York, 2003.
- [8] D. Varshney, G. Joshi, N. Kaurav, R.K. Singh, J. Phys. Chem. Solids. **70**, 451 (2009).
- [9] F. Annane, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, Comput. Mater. Sci. **50**, 274 (2010).
- [10] J. Singh, Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures, Cambridge University Press, New York, 2003.
- [11] B. Amrani, Superlatt. Microstruct. **40**, 65 (2006).

Première partie

Cadre théorique

Chapitre 1

Théorie de la fonctionnelle de la densité

1.1 Introduction

Tout solide se compose d'un très grand nombre de particules en interaction, les électrons et les noyaux. Dans les solides cristallins les noyaux des atomes se disposent aux nœuds du réseau cristallin qui possède une périodicité spatiale. Les propriétés de ces systèmes sont gouvernées par celles des électrons qui baignent dans un potentiel périodique créé par les ions. Selon la mécanique quantique, tout état stationnaire d'un système quantique est décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

où E et Ψ sont respectivement l'énergie totale et la fonction d'onde totale du système. H est l'hamiltonien total du système qui tient compte de toutes les formes d'énergies mises en jeu dans le système :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (1.2)$$

avec : $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \vec{\nabla}_i^2$: terme d'énergie cinétique des électrons.

$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K \vec{\nabla}_K^2$: terme d'énergie cinétique des noyaux.

$V_{ee} = \frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: terme d'interaction électrons-électrons.

$V_{en} = -ke^2 \sum_{i,K} \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|}$: terme d'interaction électrons-noyaux.

$$V_{nn} = \frac{ke^2}{2} \sum_{K,L \neq K} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} : \text{terme d'interaction noyaux- noyaux.}$$

où les indices i, j et K, L se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux [2] ; M_K et Z_K représentent respectivement la masse et la charge du $K^{\text{ème}}$ noyau ; m la masse d'un électron ; $k = 1/4\pi\epsilon_0$: constante de Coulomb.

La fonction d'onde Ψ dépende des coordonnées de toutes les particules, c'est-à-dire :

$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \Psi(\vec{r}, \vec{R})$ par notation, où N : le nombre des électrons, et $\mathcal{N}$: le nombre des atomes.

Le nombre des variables est donc $3(Z+1)\mathcal{N}$ (dans le cas où les atomes sont identiques), et comme il ya de l'ordre de 10^{23} atomes/cm³ le nombre de variables pour un cristal macroscopique est très grand ($\sim 10^{24}$ - 10^{25} variables) [3], ce qui est à nos jours la résolution de l'équation (1.1) est impossible, et on ne peut obtenir des solutions analytiques que pour quelques systèmes très simples (atome d'hydrogène, molécule d'hydrogène,...). La solution donc ne peut être qu'approchée, et le recours à un certain nombre d'approximations est indispensable.

1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [4] ou adiabatique est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (le rapport entre la masse d'un nucléon et la masse d'un électron est près de 2000), donc leur inertie est plus grande. Le mouvement des noyaux est par conséquent beaucoup plus lent que celui des électrons, et pour ces derniers les noyaux peuvent être considérés comme fixes ou ils sont aux repos. Dans ce cas les coordonnées $\vec{R}$ des noyaux apparaissent comme des paramètres notés $\vec{R}_0$, et compte tenu de cette hypothèse qui réduit le nombre de variables, l'équation de Schrödinger devient plus simple que l'équation (1.1). En effet, si les noyaux sont aux repos, leurs énergie cinétique s'annule ($T_n=0$), et l'énergie potentielle d'interaction des noyaux V_{nn} devient une certaine constante.

Pour un choix convenable de l'origine d'énergie potentielle on peut annuler V_{nn} . L'hamiltonien du système réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (1.3)$$

L'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit sous la forme:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (1.4)$$

où $\Psi_e = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0) = \Psi_e(\vec{r})$ représente la fonction d'onde des électrons, et E_e leurs énergie. Ψ_e et E_e ne dépendent que paramétriquement des coordonnées des noyaux $\vec{R}_0$.

L'équation (1.4) décrit le système des électrons plongés dans un champ externe des noyaux aux repos V_{en} . Dans la suite, on pose : $H_e = H$, $T_e = T$, $E_e = E$ et $\Psi_e = \Psi$. L'hamiltonien et l'équation de Schrödinger auront donc les forme suivantes :

$$H = T + V_{ee} + V_{en} \quad (1.5)$$

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.6)$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons (le nombre des variables reste très grand : $\sim 10^{23}$). Ces simplifications ne suffisent pas donc pour résoudre le problème, donc on recourt à d'autres approximations complémentaires.

1.3 L'approximation à un électron

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, l'approximation à un électron consiste à globaliser les interactions individuelles électron-électron et à écrire que chaque électron évolue dans un *potentiel moyen* (ou *champ moyen*) résultant de la présence de l'ensemble des autres électrons. Cette approximation donc ramène le problème de plusieurs électrons (N électrons) en interaction à celui d'un seul électron. Le modèle est qualifié de *particules indépendantes* car l'interaction entre deux particules (électrons) n'existe plus [3]. Toutes les méthodes qui adoptent l'approximation à un électron s'appuient sur le modèle de particules indépendantes pour écrire l'équation de Schrödinger à un seul électron (mono-électronique) [5]:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (1.7)$$

où $V_{eff}(\vec{r}_i)$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l' $i^{ème}$ électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons et $\phi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique.

1.4 Le principe variationnel

Le principe variationnel est un moyen traditionnel employé pour dériver l'équation de Schrödinger mono-électronique (1.7) dans les approximations à un électron, tel que : les équations de Hartree, Hartree-Fock et Kohn-Sham dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Prenons un ket quelconque $|\Psi\rangle$ de l'espace des états du système. La valeur moyenne de l'hamiltonien H dans l'état $|\Psi\rangle$ est telle que :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (1.8)$$

(où E_0 est la plus petite des valeurs propres de H), l'égalité se produisant si et seulement si $|\Psi\rangle$ est vecteur propre de H avec la valeur propre E_0 [6].

Le principe variationnel consiste à rechercher la meilleure fonction d'onde qui minimise l'énergie du système à partir d'une fonction d'onde d'essai. Le problème de la recherche de l'état fondamentale Ψ_0 d'énergie fondamentale E_0 revient ainsi à déterminer. Parmi des fonctions d'onde d'essai judicieusement choisies, celle qui minimise l'énergie totale :

$$E_0 = E[\Psi_0] = \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (1.9)$$

Pour chercher un minimum de $E(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N)$, sachant que $\phi_i(\vec{r})$ liée à la condition :

$$\int |\phi_i(\vec{r})|^2 d^3r = 1 \quad (1.10)$$

on introduit N paramètres de *Lagrange* $\{\varepsilon_i\}$, et on minimise la quantité :

$$E' = E - \sum_i \varepsilon_i \int |\phi_i(\vec{r})|^2 d^3r \quad (1.11)$$

Les meilleurs ϕ_i conduisent à $dE' = 0 \Rightarrow \frac{\partial E'}{\partial \phi_i} = 0$.

Les paramètres $\{\varepsilon_i\}$ sont des énergies propres apparaissant dans l'équation (1.7).

1.5 Approximation de Hartree

En 1928, Hartree [7] a proposé une méthode, dans celle-ci, la fonction d'onde à N électrons $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron (mono-électroniques):

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \quad (1.12)$$

Avec cette approximation, l'énergie totale du système :

$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{en} | \Psi \rangle$ sera [8]:

$$\begin{aligned} E = & \underbrace{\sum_i \langle \phi_i(\vec{r}) | \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_r^2 | \phi_i(\vec{r}) \rangle}_T + \underbrace{\sum_i \langle \phi_i(\vec{r}) | V_{ext}(\vec{r}) | \phi_i(\vec{r}) \rangle}_{E_{ext}} \\ & + \underbrace{\frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \langle \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') \rangle}_{E_H} \end{aligned} \quad (1.13)$$

avec:

$T = \langle \Psi | T | \Psi \rangle$: l'énergie cinétique totale des électrons.

$E_H = \langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle$: l'énergie coulombienne entre les électrons (énergie de Hartree).

$E_{ext} = \langle \Psi | V_{en} | \Psi \rangle$: l'énergie d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

où:

$$V_{en} = -ke^2 \sum_{i,K} \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|} = \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (1.14)$$

La méthode variationnelle basée sur la fonction d'onde, nous permet d'extraire l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_r^2 + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.15)$$

où $V_H(\vec{r})$ est le potentiel moyen représentant l'interaction coulombienne de l' $i^{ème}$ électron avec les autres électrons. Il s'appelle le *potentiel de Hartree* (terme locale). $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel extérieur de l' $i^{ème}$ électron dans le champ de tous les noyaux.

$$V_H(\vec{r}) = ke^2 \sum_j \int |\phi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (1.16)$$

$$V_{ext}(\vec{r}) = -ke^2 \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r} - \vec{R}_K|} \quad (1.17)$$

Bien que la fonction d'onde proposée par Hartree soit une solution de l'équation (1.7) de Schrödinger, elle ne tient pas en compte de la nature des électrons comme des *fermions*, et elle ne respecte pas aussi le *principe d'exclusion de Pauli*, parce qu'elle n'est pas *antisymétrique* par rapport à l'échange de deux particules quelconques.

En dépit de ces manques, l'approximation de Hartree peut être très utile, par exemple quand appliqué aux atomes à plusieurs électrons. Elle est aussi utile pour gagner une compréhension brute de pourquoi le modèle des électrons quasi libres de métaux a quelques-uns validité. Finalement, c'est plus facile de comprendre la méthode de Hartree-Fock aussi bien que la théorie de la fonctionnelle de la densité par lentement formation les idées requises. L'approximation de Hartree est une première étape [9].

1.6 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [10] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli et la nature fermionique des électrons. La fonction d'onde à N électrons donc doit être *antisymétrique*, et elle est remplacée par un déterminant de Slater [11] des fonctions d'onde mono électroniques :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \phi_2(\vec{r}_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.18)$$

où : $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de cette fonction d'onde. L'énergie totale avec cette fonction d'onde est [8]:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{en} | \Psi \rangle \\ E &= \underbrace{\sum_i \langle \phi_i(\vec{r}) | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 | \phi_i(\vec{r}) \rangle}_T + \underbrace{\frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \langle \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') \rangle}_{E_H} \\ &\quad - \underbrace{\frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \langle \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \phi_j(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') \rangle}_{E_x} \end{aligned} \quad (1.19)$$

On note ici que : $\langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle = E_H + E_x$, où E_x est dite : *énergie d'échange*. Les expressions des énergies : T , E_{ext} , E_H , et E_x sont :

$$\begin{aligned} T &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int |\nabla \phi_i(\vec{r})|^2 d^3r \\ E_{ext} &= \sum_i \int |\phi_i(\vec{r})|^2 V_{ext}(\vec{r}) d^3r \end{aligned}$$

$$E_H = \frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \iint |\phi_i(\vec{r})|^2 |\phi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'$$

$$E_x = -\frac{ke^2}{4} \sum_{i,j \neq i} \iint \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_i(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}) d^3r d^3r'$$

L'énergie de Hartree E_H est la contribution électrostatique des électrons à l'énergie totale. Le terme d'échange E_x rend compte du fait que des électrons de même spin ont tendance à s'éviter en raison du principe d'exclusion de Pauli, des électrons de spins opposés ne sentent pas cette interaction. Ceci a donc pour effet de faire décroître l'énergie totale puisque la répulsion électrostatique diminue [12].

Le principe variationnel permet d'obtenir les équations de Hartree-Fock à une particule :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.20)$$

Cette équation diffère de celle de Hartree d'un terme supplémentaire *non local* $V_x(r)$ qui s'appelle : *terme d'échange*. Il corrige le défaut de l'approximation de Hartree, mais il complique considérablement les calculs. Il provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Son expression est donnée par :

$$V_x(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) = -ke^2 \sum_j \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) d^3r' \quad (1.21)$$

Les deux termes $V_H(\vec{r})$ et $V_x(\vec{r})$ représentent un potentiel effectif subi par chaque électron de la part de tous les autres.

Remarque : Les énergies propres ε_i ne sont pas des énergies mono-électroniques [13]. D'après le théorème de Koopman, ε_i est l'énergie qu'il faut fournir au système pour extraire l'électron dans l'état $\phi_i(\vec{r})$ (énergie d'ionisation ou d'affinité électronique du système) : $\varepsilon_i = E^{(N)} - E^{(N-1)}$ où $E^{(N)}$ et $E^{(N-1)}$ sont respectivement l'énergie totale du système à N électrons et à $(N-1)$ électrons, avec : $N \gg 1$.

La résolution de l'équation (1.19) de Hartree-Fock reste encore un problème mathématique très difficile dans la mesure où elle nécessite une approche auto-cohérente. En effet, les fonctions propres sont fonction de l'hamiltonien qui est lui-même fonction des fonctions propres par ses composantes $V_H(\vec{r})$ et $V_x(\vec{r})$ [2].

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Mais elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Le traitement des systèmes étendus comme les solides, reste difficile. On peut l'améliorer en incluant des effets de corrélation au-delà de l'approximation : c'est ce qu'on appelle l'interaction de configurations. Cette méthode conduit, en principe, à la fonction d'onde exacte mais elle est extrêmement coûteuse car le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre des électrons. Elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Ces limitations ont été contournées en partie par la DFT, où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'ondes, que l'équation de Schrödinger est résolue [14]. La méthode de Hartree-Fock reste malgré tout un point de repère indispensable.

1.7 La densité électronique, et le modèle de Thomas-Fermi

Soit un système de N électrons, on définit l'opérateur de densité :

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^N |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \quad (1.22)$$

avec ϕ_i : l'état occupé par l'électron i . Dans la représentation de position, on définit la

$$\text{densité électronique mixte :} \quad \rho(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}') \quad (1.23)$$

$$\text{et la densité électronique locale :} \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.24)$$

$\rho(\vec{r})$ possède notamment les propriétés suivantes :

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 ; \int \rho(\vec{r}) d^3r = N ; \rho(\vec{r}) \geq 0 \quad (1.25)$$

L'expression de l'énergie totale obtenue dans l'approximation de Hartree-Fock en fonction de la densité sera :

$$\begin{aligned} E = & \underbrace{\int \tau(\vec{r}) d^3r}_T + \underbrace{\int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r}_{E_{\text{ext}}[\rho(r)]} + \underbrace{\frac{ke^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'}_{E_H[\rho(r)]} \\ & - \underbrace{\frac{ke^2}{4} \iint \frac{|\rho(\vec{r}, \vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'}_{E_x[\rho(r, r')]} \end{aligned} \quad (1.26)$$

avec $\tau(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i |\nabla \phi_i(\vec{r})|^2$: est la densité d'énergie cinétique.

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi (1927,1928) [15,16] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique, et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante [14]. Le modèle de Thomas et Fermi consiste à traiter l'énergie cinétique basée sur le système d'un gaz homogène d'électrons libres (les fonctions d'ondes utilisées sont des fonctions d'ondes planes). L'expression de cette énergie sera :

$$T[\rho] = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d^3r \quad (1.27)$$

L'énergie de Thomas-Fermi en fonction de la densité est :

$$E_{TF}[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{ext}[\rho] \quad (1.28)$$

L'approximation de Thomas et Fermi est une approximation locale de la densité qui ne tient pas compte de la corrélation des électrons, car elle considère un gaz inhomogène comme étant localement homogène. Des améliorations ont été apportées à ce modèle en ajoutant d'autres effets tels que :

- L'effet d'échange introduit par Dirac qui se traduit par l'addition d'un terme supplémentaire dans l'énergie de Thomas-Fermi (modèle de Thomas-Fermi-Dirac) :

$$E_{TFD}[\rho] = E_{TF}[\rho] - C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3r \quad (1.29)$$

- L'effet de corrélation proposé par Wigner :

$$E_c[\rho] = -a \int \frac{\rho^{4/3}(\vec{r})}{b + \rho^{1/3}(\vec{r})} d^3r \quad (1.30)$$

Malgré ces améliorations, ce modèle qui est l'ancêtre de la DFT reste insuffisant.

1.8 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La naissance de la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density functional theory) vint avec la publication des deux articles de *Hohenberg et Kohn* en 1964 [17], et de *Kohn et Sham* en 1965 [18], qui fondèrent les bases de cette théorie. La DFT s'est donnée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre

fixé d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels. La théorie de la DFT constitue une théorie exacte des effets de corrélations électroniques.

1.8.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur les deux théorèmes fondamentaux, démontrées par Hohenberg et Kohn :

• Théorème 1

« Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$. »

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien et à travers de cette hamiltonien, les propriétés du système peuvent être calculées : la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable $\hat{O}$, est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamentale: $\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho]$.

Démonstration : Supposons le contraire, où la densité $\rho(\vec{r})$ correspond deux potentiels extérieurs différents : V_{en} et V'_{en} , qui conduisent deux hamiltoniens différents H et H' avec : $H = T + V_{\text{ee}} + V_{\text{ext}}$ et $H' = T + V_{\text{ee}} + V'_{\text{ext}}$. Soient Ψ et E l'état fondamentale et son énergie relatives à H ; Ψ' et E' ceux de H' .

Calculons l'énergie du système avec l'hamiltonien H dans l'état Ψ' qui n'est pas son état fondamental :

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | H - H' + H' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | V_{\text{en}} - V'_{\text{en}} | \Psi' \rangle + E' \\ &= \int \rho(\vec{r}) [V_{\text{ext}}(\vec{r}) - V'_{\text{ext}}(\vec{r})] d^3r + E' \end{aligned}$$

Comme Ψ' n'est pas l'état fondamental de H , alors : $E < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$, ce qui veut dire :

$$E < \int \rho(\vec{r}) [V_{\text{ext}}(\vec{r}) - V'_{\text{ext}}(\vec{r})] d^3r + E' \dots\dots\dots(1)$$

On fait la même chose avec l'hamiltonien H' dans l'état Ψ , on obtient :

$$E' < \int \rho(\vec{r}) [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] d^3r + E \dots\dots\dots(2)$$

L'addition des deux équations (1) et (2) à la contradiction suivante : $E + E' < E + E'$! Ce qui revient à dire que la densité $\rho(\vec{r})$ ne correspond qu'un seul potentiel extérieur.

D'après ce théorème, on écrit l'énergie totale du système sous forme d'une fonctionnelle unique de sa densité :

$$E = E[\rho] \quad (1.31)$$

Selon Hohenberg et Kohn cette fonctionnelle s'écrit :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (1.32)$$

avec:

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (1.33)$$

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$, est appelée *fonctionnelle de Hohenberg et Kohn*, elle contient les effets d'échange et de corrélation. Elle est dite : "*universelle*", car elle ne dépend pas du potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$; elle est donc commune à tous les systèmes électroniques. Cette fonctionnelle malheureusement n'est pas connue explicitement.

• Théorème 2

« Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale $E(\rho)$ du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel. »

$$E_0 = E(\rho_0) = \min_{\rho} E(\rho) \quad (1.34)$$

Pour trouver $\rho_0(\vec{r})$ correspondant à l'état fondamental, on doit minimiser $E(\rho)$, avec la condition $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \{E(\rho) - \lambda \int \rho(\vec{r}) d^3r\} = 0 \quad (1.35)$$

Démonstration : Soit $\rho_0(\vec{r})$ la densité exacte du système dans son état fondamental Ψ , on a donc : $\rho_0(\vec{r}) \rightarrow V_{ext}(\vec{r}) \rightarrow H \rightarrow \Psi$. Soit maintenant $\rho'(\vec{r})$ une autre densité différente de $\rho_0(\vec{r})$, avec $\int \rho'(\vec{r}) d^3r = N$, on a aussi : $\rho'(\vec{r}) \rightarrow V'_{ext}(\vec{r}) \rightarrow H' \rightarrow \Psi'$. Calculons l'énergie associée à H dans l'état Ψ' qui n'est pas son état fondamental :

$\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = E(\rho') > \langle \Psi | H | \Psi \rangle \Rightarrow E(\rho') > E(\rho_0)$, avec : $E(\rho_0) = E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$: l'énergie de l'état fondamental.

1.8.2 Les équations de Kohn et Sham

Le problème majeur pour traiter un système à N électrons provient de l'interaction entre les électrons. En fait, l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction est inconnue. Ce n'est qu'en 1965 que Kohn et Sham, en exploitant les propriétés du système d'électrons indépendants (sans interaction) qui admet une solution très simple, ont pu donner une forme générale et explicite pour $F_{HK}[\rho]$. Kohn et Sham ont proposés de remplacer le terme d'énergie cinétique du système réel de N électrons en interaction $T[\rho]$, par un terme $T_s[\rho]$ d'un système fictif de N électrons indépendants, mais ayant la même densité que le système réel ($\rho_s(r) = \rho(r)$).

Formellement :

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.36)$$

Comme on ne connaît pas l'expression de l'énergie cinétique d'électrons en interaction $T[\rho]$, Kohn et Sham ont proposés d'écrire :

$$T[\rho] = T_s[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) \quad (1.37)$$

où $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique d'électrons sans interaction et de même densité.

On définit l'énergie de corrélation $E_c[\rho]$, la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock :

$$E_c = E_{\text{exacte}} - E_{HF} \quad (1.38)$$

et comme l'approximation de Hartree-Fock est qualifiée de particules indépendantes, donc :

$$E_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (1.39)$$

Cette énergie provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendants. Il s'agit de la correction de *self-interaction*, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons [14].

On a vu précédemment que : $V_{ee}[\rho] = E_H[\rho] + E_x[\rho]$, alors :

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + \underbrace{E_x[\rho] + E_c[\rho]}_{E_{xc}} \quad (1.40)$$

où $E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$: est le terme d'échange et de corrélation.

Finalement, $F_{HK}[\rho]$ se sépare en trois parties :

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.41)$$

Le seul terme qui reste inconnu est le terme d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$, qui n'est pas facile à calculer, mais qui comme on le vérifie l'avantage d'être beaucoup plus petit devant les autres termes [19].

Ainsi l'énergie totale du système s'écrira :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{ke^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + E_{xc}[\rho] \quad (1.42)$$

En utilisant le principe variationnel, on obtient finalement *les équations de Kohn et Sham* pour un électron :

$$\left\{ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V_{eff}^{KS}(\vec{r})}_{H_{KS}} \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.43)$$

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (1.44)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.45)$$

où : $V_{eff}^{KS}(\vec{r})$ est le potentiel effectif de Kohn et Sham.

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = ke^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' : \text{le potentiel de Hartree.}$$

$$V_{ext}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = -ke^2 \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r} - \vec{R}_K|} : \text{le potentiel extérieur.}$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} : \text{le potentiel d'échange et de corrélation.}$$

ϕ_i et ε_i sont appelés respectivement, orbitales et énergies de Kohn et Sham.

Les trois équations interdépendantes de Kohn et Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente (*self-consistante*) afin de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations.

Remarque : Les orbitales de Kohn et Sham $\phi_i(\vec{r})$ n'ont pas de sens physique, ils sont des orbitales mathématiques mono-électroniques. Sauf la densité $\rho(\vec{r})$ représente la densité électronique exactement. Les ε_i ne sont pas aussi des énergies mono-électroniques [13].

1.8.3 Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation

Comme il est décrit au dessus, la DFT est au stade des équations de Khon-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ reste inconnu. Seul la fonctionnelle du système d'un gaz uniforme d'électrons était bien connue. Il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : *l'approximation de la densité locale* (LDA) et *l'approximation du gradient généralisé* (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

1.8.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (local density approximation), est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron de Tomas et Fermi. Elle constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et corrélation. Elle énonce que la densité électronique d'un gaz d'électrons inhomogène est localement identique à celle d'un gaz uniforme (homogène) d'électrons de même densité. La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est décrite comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (1.46)$$

où la fonction $\varepsilon_{xc}[\rho]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron de densité $\rho(\vec{r})$ d'un gaz homogène d'électrons. Elle peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho]$ et de corrélation $\varepsilon_c[\rho]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (1.47)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans cette approximation est donnée par la formule de Dirac [20]:

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (1.48)$$

où $r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3} \right)^{-1/3}$: est le rayon de Wigner-Seitz [21] (rayon de sphère qui contient un électron).

La contribution de corrélation pour les hautes densités ($r_s \rightarrow 0$), est donnée par la formule de Perdew et Zunger [22]:

$$\varepsilon_c[\rho] = C_0 \ln(r_s) - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s \dots \quad (1.49)$$

avec : $C_0 = 0.031091$, $C_1 = 0.046644$, $C_2 = 0.00664$, $C_3 = 0.01043$.

Et pour les faibles densités ($r_s \rightarrow \infty$), elle est donnée par la formule de Vosko, Wilk et Nusair [23]:

$$\varepsilon_c[\rho] = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (1.50)$$

avec : $d_0 = 0.4335$, $d_1 = 1.4408$ [24].

À ce moment, on peut s'attendre que l'approximation LDA, ne donne des bons résultats que pour les systèmes ayant la densité qui varie lentement, or l'expérience montre que même pour la plupart des autres cas, elle donne des résultats plus précises que celle de l'approximation de Hartree-Fock. Cependant, cette approximation atteint ses limites pour des systèmes où la densité électronique varie fortement et où les liaisons à longue portée (les liaisons hydrogène et les interactions de Vander Waals) sont présentés.

Les principales défaillances de l'approximation LDA sont d'une par, la tendance à surestimer l'énergie de liaison des systèmes stables et d'autre part, la sous-estimation de la bande interdite des systèmes cristallins [5].

1.8.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation de LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3 r \quad (1.51)$$

En pratique, les méthodes de GGA traitent séparément la partie d'échange et la partie de corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. Les méthodes plus utilisées sont celles proposées par Perdew, Becke, Perdew et Wang [25] (PW86 et PW91), et par Perdew, Burke et Ernzerhof [26] sous sa forme initiale (PBE) ainsi que sous sa forme modifiée (rPBE) [27].

Ces méthodes permettent d'améliorer dans de nombreux cas, des résultats de la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles, et des bandes interdites plus importants que la LDA [28].

L'erreur commise en GGA est alors le plus souvent une sous-estimation des énergies de cohésion. L'amélioration est nettement moins flagrante du point de vue des propriétés structurales, déjà très bien décrites en LDA, et il apparaît même dans certains systèmes que la GGA entraîne des erreurs plus élevées qu'en LDA. En règle générale, la correction entraînée par la GGA tend à surestimer légèrement les longueurs de liaison [12].

1.8.4 La résolution des équations de Kohn et Sham

En général, les équations de Kohn et Sham sont résolues en décomposant les orbitales de Kohn et Sham sur une base de fonctions ϕ_p sous forme d'une *série de Fourier* :

$$\phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p(\vec{r}) \quad (1.52)$$

$\phi_m(\vec{r})$ appartient à un espace des fonctions de dimension infinie, P est par conséquent en principe infini ; mais dans la pratique on travail avec une base limité qui peut produire une fonction proche à $\phi_m(\vec{r})$. Le problème devient alors un simple problème de diagonalisation, que l'on résout par des méthodes traditionnelles ou, par de nouvelles méthodes itératives [12]:

$$\sum_{j=1}^P (H_{ij} - \epsilon_m \delta_{ij}) \cdot c_j^m = 0 \quad (1.53)$$

où $H_{ij} = \langle \phi_i | H_{KS} | \phi_j \rangle$: élément de la matrice de l'hamiltonien de Kohn et Sham H_{KS} . On note ici que quand la dimension P augmente, on aura meilleur approximation, mais la difficulté sera augmentée (le temps consommé pour la diagonalisation augmente). Dans le chapitre suivant, l'indice m représente les nombres quantiques (n, k) .

Les bases les plus courantes se divisent en deux catégories :

- Les ondes planes délocalisées qui sont particulièrement efficaces pour décrire des systèmes périodiques tels que les cristaux.

- Les orbitales atomiques localisées, qui sont plus particulièrement utilisées pour décrire les systèmes finis comme les molécules. Les fonctions propres sont écrites comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [29].

Pour obtenir une bonne base, il faut que les fonctions de cette base :

- sont *efficaces* : c'est à dire, les fonctions de la base ϕ_p sont très semblables à ϕ_m , où on a besoin seulement quelques d'eux pour décrire la fonction d'onde correctement, et d'où la dimension P est petit.
- ne sont pas *biaisées* : c'est à dire, elles sont valables pour décrire plusieurs problèmes (il ne faut pas que la capacité d'une base favorise une certaine région de l'espace plus que d'autre). Les fonctions de la base qui sont certainement non *biaisées* et simples sont des ondes planes [13].

1.8.5 Le cycle autocohérent (self-consistent)

L'équation (1.43) de Kohn et Sham doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle autocohérent comme elle est représentée sur la figure 1.1. L'objectif de cette méthode est de minimiser l'énergie totale en diagonalisant la matrice hamiltonienne par itérations successives.

La procédure débute par l'injection d'une densité de départ (ρ^{in}) correspondant à la superposition des densités atomiques du système :

$$\rho^{in} = \rho^{système} = \sum_{atome} \rho^{atome} \quad (1.54)$$

Après calcul du potentiel et résolution de l'équation séculaire : $(H - \varepsilon_i S) = 0$ (H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice des recouvrements), la nouvelle densité de charge ρ^{out} est construite par les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant l'équation

$$\rho^{out} = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2. \text{ Chaque itération est suivie par un test de convergence. Si la convergence}$$

souhaitée n'est pas obtenue, on mélange les deux densités ρ^{in} et ρ^{out} de la manière suivante pour accélérer la convergence :

$$\rho_{i+1}^{in} = (1 - \alpha)\rho_i^{in} + \alpha\rho_i^{out} \quad (1.55)$$

où α représente le paramètre de mélange (mixage) et i le nombre d'itération. Le calcul se termine lorsque la convergence est obtenue ; c'est-à-dire lorsqu'on obtient la charge réelle de l'état fondamentale qui minimise l'énergie totale. Les deux critères les plus communs de la

convergence sont basés sur la différence des énergies ou des densités totales de l'itération i et $(i-1)$, c.-à-d., le cycle est arrêté quand $E_i - E_{i-1} < \eta_E$ ou $\rho_i - \rho_{i-1} < \eta_\rho$, où E_i et ρ_i sont l'énergie totale et la densité électronique à l'itération i , et η_E et η_ρ sont des tolérances définies par l'utilisateur [24]. La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

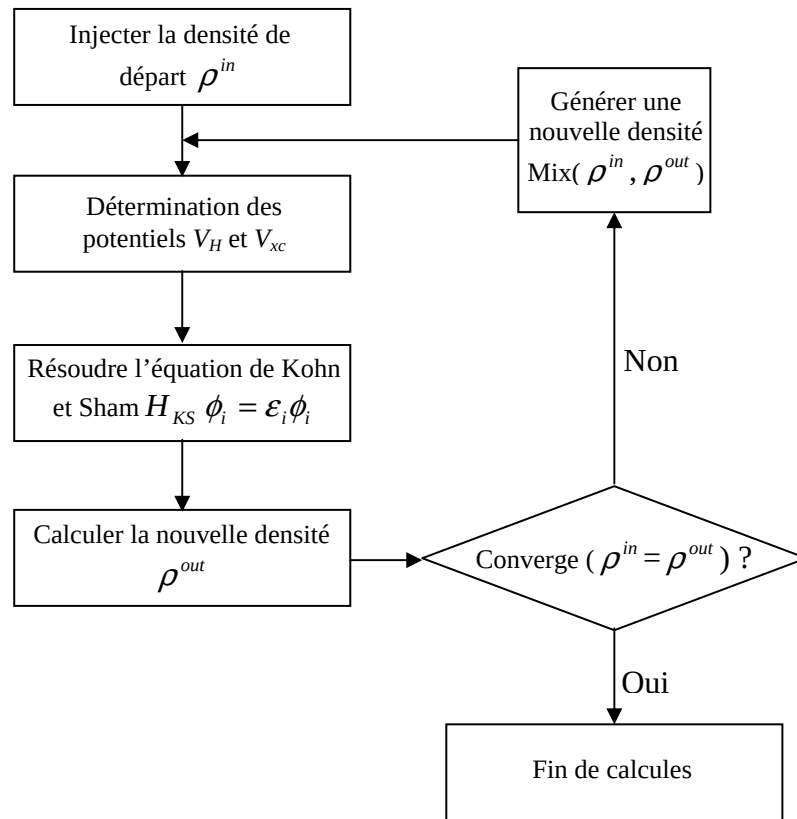


Figure 1.1 : Représentation schématique du cycle autocohérent dans le cadre de la DFT. La densité électronique constitue la quantité fondamentale qui gouverne la procédure itérative.

Bibliographie

- [1] J. Hladik et M Chrysos, Introduction à la mécanique quantique, Dunod, Paris, 2000.
- [2] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 5^e édition, Dunod, Paris, 2004.
- [3] C. Ngo et H. Ngo, Les semiconducteurs, Dunod, Paris, 2003.
- [4] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [5] I. Belabbas, Etude des propriétés physiques des défauts dans les matériaux nitrures-III, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2008.
- [6] C. Cohen-Tannoudji, B. Dieu, F. Laloë, Mécanique quantique, Tome II, Hermann, Paris, 1977.
- [7] D.R. Hartree. Proc. Cambridge. Philos. Soc. **24**, 328 (1928).
- [8] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids, Cambridge University Press, New York, 2003.
- [9] J.D. Patterson, B.C. Bailey, Solid-State Physics, Springer, Berlin, 2007.
- [10] V.A. Fock, Z. Phys. **15**, 126 (1930).
- [11] J.C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [12] S. Dennler, Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France, 2004.
- [13] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 2004.
- [14] Y. Pouillon, Propriétés structurales et électroniques d'agrégats CuO_n ($n=1-6$) et du composé solide $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$: une étude par la fonctionnelle de densité, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2002.
- [15] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc., 23, 542 (1928).
- [16] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864, (1964).
- [18] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133, (1965).
- [19] N. Richard, Actinides et terres rares sous pression : approche pseudopotentiel, Thèse de doctorat, CEA/DAM - direction ile -de- France, 2002.
- [20] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. **26**, 376 (1930).
- [21] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [22] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. **B 23**, 5048 (1981).

- [23] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [24] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, A Primer in Density Functional Theory, Springer, Berlin, 2003.
- [25] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. **B 34**, 13244, (1992).
- [26] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865, (1996).
- [27] Y. Zhang et W. Yang, Phys. Rev. Lett. **80**, 890, (1998).
- [28] E. Betranhandy, Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géométrisme structural Modélisation des propriétés physico-chimiques, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, 2005.
- [29] M. Bescond, Modélisation et simulation du transport quantique dans les transistors mos nanométriques, Thèse de doctorat, Université de Provence, France, 2004.

Chapitre 2

La méthode du pseudopotentiel et ondes planes

2.1 Introduction

Afin de résoudre l'équation de Kohn et Sham dans le cadre de la DFT, il faut choisir les implémentations de cette dernière qui sont utilisés pour décrire le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham (la nature de la base). Ces implémentations sont illustrées sur la figure (2.1).

Comme les matériaux concernés à l'étude dans ce mémoire sont des solides cristallins, donc des systèmes périodiques, nous avons utilisé la *base d'ondes planes* pour la fonction d'onde, car elle tire profit de la périodicité du cristal. Cette base est en général couplée à l'utilisation du *pseudopotentiel*. C'est la *méthode du pseudopotentiel et ondes planes* (PP-PW) [1].

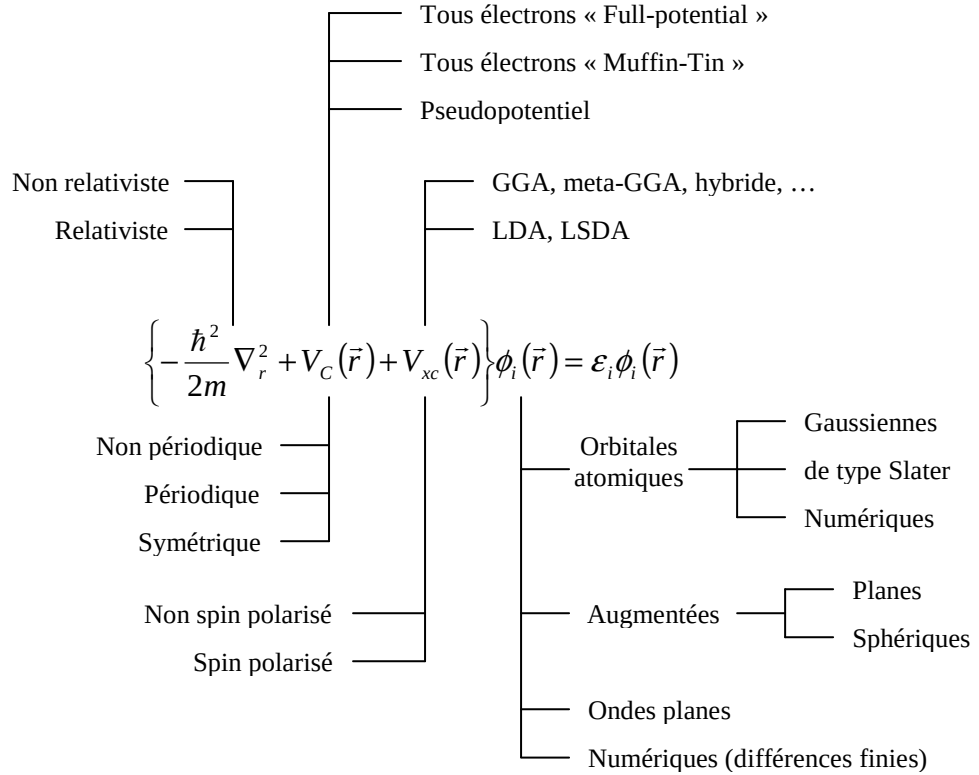


Figure 2.1: Représentation schématique des principaux choix d'implémentation de la DFT concernant la nature de la base et du potentiel, ainsi que le traitement d'énergie cinétique et celle d'échange-corrélation. Ce schéma est tiré des références [2] et [3].

2.2 Ondes planes

2.2.1 Effet de la symétrie de translation des cristaux

L'une des caractéristiques fondamentales des cristaux est la symétrie de translation due à leur périodicité où les ions sont disposés de manière régulière. Cette symétrie impose au potentiel effectif de Kohn et Sham d'être posséder l'invariance par translation, c'est-à-dire que :

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = V_{eff}^{KS}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.1)$$

où $\vec{R}$ est un vecteur de translation du réseau direct de Bravais correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires du réseau dans l'espace :

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (2.2)$$

Les électrons indépendants qui obéissent chacun à une équation de Schrödinger à un seul électron (c.-à-d. l'équation de Kohn et Sham) sont appelés *électrons de Bloch*. Les états stationnaires des électrons de Bloch ont une propriété très importante, conséquence générale de la périodicité du potentiel (V_{eff}^{KS}). Cette propriété va être développée dans ce qui suit [4].

2.2.2 Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [5] permet d'exploiter les propriétés de symétrie du système. Comme il y a invariance par translation d'un vecteur $\vec{R}$ du réseau direct, cela impose que l'hamiltonien de Kohn et Sham $\hat{H}^{KS}$ commute avec l'opérateur de translation $\hat{T}$. Ceci permet d'écrire la fonction d'onde mono-électronique de Kohn et Sham $\phi_i(\vec{r})$ sous forme de fonction de Bloch, comme il est énoncé dans le théorème :

Théorème : Les états propres $\phi_k^n(\vec{r})$ de l'hamiltonien à un électron $H = -\hbar^2/2m + V(\vec{r})$, où $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$ pour tout $\vec{R}$ appartenant au réseau de Bravais, peuvent être choisis sous forme d'ondes planes $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ que multiplie une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais $u_k^n(\vec{r})$:

$$\phi_k^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k^n(\vec{r}) \quad (2.3)$$

où

$$u_k^n(\vec{r} + \vec{R}) = u_k^n(\vec{r}) \quad (2.4)$$

pour tout $\vec{R}$ appartenant au réseau de Bravais [4].

Le vecteur $\vec{k}$ représente un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande. Noter que les deux équations précédentes impliquent que :

$$\phi_k^n(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_k^n(\vec{r}) \quad (2.5)$$

La raison de prendre en compte seulement les vecteurs $\vec{k}$ appartenant à la première zone de Brillouin est que tout vecteur $\vec{k}'$ de l'espace réciproque qui n'appartient pas à la première zone de Brillouin peut s'écrire :

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K} \quad (2.6)$$

où $\vec{K}$ est un vecteur de réseau réciproque vérifie la relation $\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi m$, avec m entier. Puisque $e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1$, si la forme de Bloch est valable pour $\vec{k}'$, elle le sera aussi pour $\vec{k}$.

L'indice de bande n apparait dans le Théorème car, pour $\vec{k}$ donné, il existe plusieurs solutions de l'équation de Schrödinger [4] où chaque valeur de n correspond à un niveau de bande d'énergie. Il indique le nombre de la zone de Brillouin qui contient le vecteur $\vec{k}'$ de l'espace réciproque [6].

Physiquement, on peut dire que la fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un électron libre $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ modulée par le potentiel périodique du réseau d'ions à travers la fonction $u_k^n(\vec{r})$ [7].

Echantillonnage de la première zone de Brillouin

Les vecteurs $\vec{k}$ de l'espace réciproque sont déterminés en appliquant les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman qui montrent que les vecteurs $\vec{k}$ occupent l'espace réciproque d'une façon discrète mais presque continue (quasi-continue). Le nombre de vecteurs d'onde $\vec{k}$ permis dans la première zone de Brillouin est égal au nombre de sites dans le cristal.

En théorie, l'équation de Schrödinger doit être résolue pour chaque vecteur d'onde $\vec{k}$ de la première zone de Brillouin, mais en pratique les choses ne sont pas aussi simples à cause de nombre infini des points k .

Pour résoudre le problème de l'infinité des points k , la première zone de Brillouin doit être échantillonnée de façon à ne devoir calculer la structure électronique qu'en un nombre fini minimal de points k , et on suppose une évolution continue des bandes entre deux points k . C'est ce qu'on désigne par le terme *échantillonnage des points k* . Les points k choisis doivent tenir compte des symétries du cristal. En particulier, il est judicieux de regrouper dans la sommation les points k équivalents par symétrie, de telles méthodes réduisent significativement le nombre de points k à considérer, appelés *points spéciaux*, tout en offrant une très bonne précision [8]. Différentes méthodes d'échantillonnage ont été proposées pour calculer le potentiel électronique dans la première zone de Brillouin comme les méthodes de Chadi et Cohen, celle de Joannopoulos et Cohen, celle

d'Evarestov et Smirnov ou celle de Monkhorst et Pack [9]. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisé dans nos calculs.

2.2.3 Développement sur une base d'ondes planes

Les fonctions périodiques de Bloch $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peuvent être développées sur une base discrète d'ondes planes à l'aide de la série de Fourier :

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k},\vec{G}}^n e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.7)$$

où les vecteurs $\vec{G}$ sont des vecteurs du réseau réciproque du cristal correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires de ce réseau :

$$\vec{G} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3 \quad (2.8)$$

avec:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad (2.9)$$

où on en déduit la relation

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.10)$$

En substituant la forme (2.7) de $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ dans la relation (2.3), On peut alors écrire les fonctions d'onde $\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}}^n e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.11)$$

La base d'ondes planes de la fonction d'onde $\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ est $\{\phi_{\vec{k}+\vec{G}}^n(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}}\}$. Cette base ne dépend que de $\vec{k}$, c'est-à-dire tout les fonctions d'onde $\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ qui ont même $\vec{k}$ mais différents n seront représentées dans la même base qui dépend de ce vecteur $\vec{k}$. Pour des fonctions d'onde avec un autre $\vec{k}$, une nouvelle base doit être employée [6]. À ce stade les seules inconnues restant à déterminer sont les coefficients $c_{\vec{k}+\vec{G}}^n$.

Équation de Kohn et Sham et la densité électronique dans la base d'ondes planes

L'utilisation d'ondes planes pour décomposer les orbitales de Kohn et Sham mène à une forme particulièrement simple des équations aux valeurs propres de la matrice hamiltonienne (1.53) qui, après l'intégration sur r , s'écrivent :

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{\vec{k}+\vec{G}}^n = \epsilon_{\vec{k}}^n c_{\vec{k}+\vec{G}}^n \quad (2.12)$$

Dans cette forme, le terme d'énergie cinétique est diagonal, et les autres termes des différents potentiels sont calculés dans l'espace de Fourier. Ceci permet de les calculer au choix dans l'espace réel ou dans l'espace réciproque, selon la facilité des calculs respectifs; une simple transformée de Fourier permet alors de repasser dans l'autre espace. Les solutions de cette équation sont obtenues par la diagonalisation de la matrice hamiltonienne dont les éléments de matrice $H_{\vec{k}+\vec{G}, \vec{k}+\vec{G}'}$ sont donnés dans la partie entre crochets. La taille de la matrice est déterminée par le nombre de vecteurs $\vec{G}$ limité par l'énergie de coupure $E_{cut-off}$.

La densité électronique s'écrit alors comme une double sommation sur tous les états (n, k) occupés développés sur la base des ondes planes :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \sum_{n, k} c_{\vec{k}+\vec{G}}^n (c_{\vec{k}+\vec{G}'}^n)^* e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\vec{r}} \quad (2.13)$$

Energie de coupure $E_{cut-off}$

En principe, la base d'ondes planes est complète mais infini (le nombre de vecteurs $\vec{G}$ est infini) où on ne peut pas travailler avec eu. Cependant, les coefficients $c_{\vec{k}+\vec{G}}^n$ pour les ondes planes de faible énergie cinétique sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique. En pratique, on peut donc limiter la base et ne prendre en compte que les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie appelée *énergie de coupure* $E_{cut-off}$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut-off} \quad (2.14)$$

avec

$$E_{cut-off} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}_{max}|^2 \quad (2.15)$$

Cela revient à sélectionner une sphère de rayon G_{max} centrée à l'origine de l'espace réciproque en imposant la condition $|\vec{k} + \vec{G}| \leq G_{max}$. Le nombre d'ondes planes utilisés est :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{3/2} \quad (2.16)$$

où N_k est le nombre de vecteurs $\vec{k}$ à l'aide des quels la première zone de Brillouin est échantillonnée, et Ω est le volume de la cellule de simulation.

L'introduction de l'énergie de coupure $E_{cut-off}$ apportera une erreur sur le calcul de l'énergie totale du système, mais cette erreur peut être diminuée en augmentant la valeur de $E_{cut-off}$. Plus la fonction d'onde sera oscillante, plus l'énergie de coupure et par conséquent le nombre d'ondes planes devra être important pour en faire une bonne description. Donc, il est également facile de contrôler la convergence des propriétés physiques obtenues par les calculs, tout simplement en augmentant le nombre d'ondes planes. Cela consiste un des plus grands avantages des bases d'ondes planes. L'un des désavantages de ces dernières est la nécessité d'employer un grand nombre d'ondes planes pour décrire les états localisés qui ont des fortes oscillations de leurs fonctions d'onde. Une façon de contourner cette difficulté consiste à utiliser la *méthode du pseudopotentiel*.

2.3 La méthode du pseudopotentiel

2.3.1 L'approximation du cœur gelé

Les propriétés physiques et chimiques d'un matériau sont déterminées par la nature des liaisons chimiques qui assurent sa cohésion. Ces liaisons sont formées principalement par les *électrons de valence* car ceux du cœur, localisées autour des noyaux sont presque inertes, car ils sont très peu sensibles au changement de l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Nous pouvons donc considérer que la configuration des électrons de cœur dans le solide est équivalente à celle des atomes isolés.

Ces considérations permettent de séparer les électrons de valence aux électrons de cœur et de regrouper ces derniers avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est *l'approximation du cœur gelé* [10]. Le système que l'on traite à présent donc n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"ions" + électrons de valence}, où l'étude est limitée à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur.

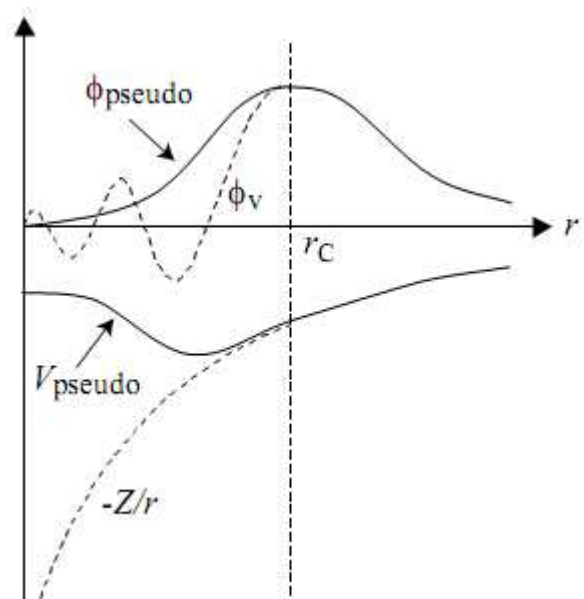
2.3.2 Les pseudopotentiels

La méthode des *pseudopotentiels* repose sur l'approximation du cœur gelé où l'idée principale est de geler les électrons de cœur et de ne traiter explicitement que les électrons

de valence. Cette méthode donc remplace le potentiel effectif réel dans les équations de Kohn et Sham par un *pseudopotentiel* plus faible, qui représente le potentiel ressenti par les électrons de valence, et qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur. Cette méthode réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds. L'idée introduite par Fermi en 1934 [11] est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur qui présentent des fortes oscillations.

En pratique, les fonctions d'onde réelles ϕ_v représentant les électrons de valence qui sont appelées fonctions d'onde de valence «*tous électrons*», sont remplacés par des «*pseudo-fonctions d'onde*» ϕ_v^{ps} (figure 2.2). Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus *lisses* ou *douces* que celles des fonctions d'onde réelles, et elles peuvent de ce fait être représentées d'un nombre d'ondes planes très inférieur à celui nécessité dans le traitement des fonctions d'onde réelles. On définit le *rayon de coupure* r_c , le rayon de la sphère qui délimite la région du cœur. À l'extérieur de cette sphère ($r > r_c$) l'égalité $\phi_v^{ps}(\vec{r}) = \phi_v(\vec{r})$ est imposée. À l'intérieur ($r < r_c$), la forme de ϕ_v^{ps} est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dus à l'orthogonalisation des fonctions d'onde avec les états de cœur.

Figure 2.2 : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel. Les nœuds et les oscillations dues aux conditions d'orthonormalisation sont supprimés, ce qui permet de décrire les pseudofonctions d'onde avec un nombre réduit d'ondes planes.



L'effet d'orthogonalisation aux états de cœur revient à extraire du potentiel réel la contribution rapidement variable de la région du cœur. Le pseudopotentiel est alors lentement variable [12]. La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [13]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur.

À l'extérieur de la région de cœur le pseudopotentiel et le potentiel réel doit être aussi identiques. Plus le rayon r_c sera élevé, plus les pseudo-fonctions d'onde et le pseudopotentiel seront lisses. La figure (2.2) illustre la « pseudisation » des fonctions d'onde de valence et du potentiel.

Il ya deux voies pour appliquer la méthode des pseudopotentiels :

- La première utilise des données expérimentales (gaps d'énergie, par exemple) pour ajuster un certain nombre de paramètres nécessaire à la résolution du problème. On qualifie cette méthode d'*empirique*.
- La seconde résout directement le problème à partir des principes fondamentaux, sans apport de données expérimentales. Ce sont les méthodes dites *ab initio* [14].

Nous allons utiliser dans ce mémoire la méthode du pseudopotentiel *ab initio* basée sur les premiers principes de la mécanique quantique, où l'ajustement à l'expérience est remplacé par une résolution auto-cohérente (self-consistante) de l'équation de Schrödinger, qui ne nécessite que des paramètres libres tels que, paramètre du réseau et les numéros atomiques pour générer les pseudopotentiels. Cette nouvelle approche donne une possibilité de prédiction théorique de certaines propriétés physiques inconnues auparavant.

2.3.3 La formulation de Philips-Kleinman

Malgré les simplifications introduites par la méthode des pseudopotentiels dans les calculs, elle est restée oubliée jusqu'aux années 50 en retard. Il est seulement en 1959 et grâce à Philips et Kleinman [15], les pseudopotentiels ont commencé à être employés intensivement [16]. Cette première formulation des pseudopotentiels, est fondamentalement un remaniement de l'approche des ondes planes orthogonalisées (OPW) [4] proposée par Herring en 1940 [17].

Considérons l'équation de Kohn et Sham à résoudre de la forme :

$$(T + V)|\phi_v\rangle = \varepsilon_v|\phi_v\rangle \quad (2.17)$$

Dans la méthode de Philips et Kleinman, les fonctions d'onde de valence (à une particule) d'énergies ε_v sont données par :

$$|\phi_v\rangle = \left(1 - \sum_c |\phi_c\rangle\langle\phi_c|\right) |\phi_v^{ps}\rangle = |\phi_v^{ps}\rangle - \sum_c |\phi_c\rangle\langle\phi_c|\phi_v^{ps}\rangle \quad (2.18)$$

où les $|\phi_c\rangle$ sont les états de cœur, $\sum_c |\phi_c\rangle\langle\phi_c|$ est l'opérateur de projection sur les états de cœur. $|\phi_v\rangle$ est automatiquement orthogonal aux états de cœur et le pseudo-état $|\phi_v^{ps}\rangle$ ne doit pas satisfaire à l'exigence d'orthogonalité. L'équation de Kohn et Sham devient :

$$(T + V) \left[1 - \sum_c |\phi_c\rangle\langle\phi_c|\right] |\phi_v^{ps}\rangle = \varepsilon_v \left[1 - \sum_c |\phi_c\rangle\langle\phi_c|\right] |\phi_v^{ps}\rangle \quad (2.19)$$

Si on prend en considération que $(T + V)|\phi_c\rangle = \varepsilon_c|\phi_c\rangle$, l'équation dernière peut s'écrire sous la forme :

$$\left[T + V + \underbrace{\sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\phi_c\rangle\langle\phi_c|}_{V^{ps}} \right] |\phi_v^{ps}\rangle = \varepsilon_v |\phi_v^{ps}\rangle \quad (2.20)$$

Par conséquent, les nouveaux états ϕ_v^{ps} , obéissent à une équation à une particule avec un potentiel modifié, mais ont les mêmes énergies propres ε_v que les états origines ϕ_v . Le potentiel modifié est le *pseudopotential* V^{ps} de la forme [18] :

$$V^{ps} = V + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\phi_c\rangle\langle\phi_c| \quad (2.21)$$

et le pseudo-hamiltonien H^{ps} qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde est :

$$H^{ps} = T + V^{ps} = H + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\phi_c\rangle\langle\phi_c| \quad (2.22)$$

où le nouveau terme $\sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\phi_c\rangle\langle\phi_c|$ a été introduit pour tenir compte des effets des états de cœur sur les états de valence. Puisque les énergies de valence se trouvent au-dessus des énergies de cœur ($\varepsilon_v > \varepsilon_c$), ceci est toujours positif. Donc, ce terme est répulsif, et leur addition au potentiel réel V qui est négatif conduit à un potentiel faible. En dehors de la région de cœur, V^{ps} devient égal à V parce que les fonctions d'onde de cœur s'annulent. Finalement l'équation de Schrödinger à résoudre selon Philips et Kleinman est :

$$(T + V^{ps}) |\phi_v^{ps}\rangle = \varepsilon_v |\phi_v^{ps}\rangle \quad (2.23)$$

2.3.4 Construction des pseudopotentiels

Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions : (i) les méthodes de conservation de la norme, (ii) les méthodes de non-conservation de la norme (pseudopotentiel ultra-soft).

Dans toutes ces méthodes, le pseudopotentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés :

- (i) il doit être **additif** : d'une part, il doit pouvoir être obtenu à partir de calculs sur l'atome, et d'autre part, le potentiel total doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.
- (ii) il doit avoir la plus grande **transférabilité** possible : c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents. La transférabilité du pseudopotentiel doit être vérifiée avant toute utilisation. La façon la plus simple d'augmenter la transférabilité d'un pseudopotentiel est de réduire le rayon de coupure r_c des fonctions d'onde.
- (iii) il doit avoir l'**efficacité** des calculs : c'est-à-dire la capacité du pseudopotentiel d'être évalué avec un effort de calcul minimal, notamment par la réduction du nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'onde.

2.3.4.1 Pseudopotentiel à norme conservée

Cette méthode a été proposée par Hamann, Schlüter et Chianget en 1979 (HSC) [19], puis en 1982 par Bachelet, Hamann et Schlüter (BHS) [20] et Hamann [21] dans la quelle ils ont proposés comment on peut extraire le pseudopotentiel à partir des calculs atomiques *ab-initio*, où ils sont arrivés à tabuler les pseudopotentiels de tous les éléments du tableau périodique.

Pour ce type des pseudopotentiels, on résout l'équation de Schrödinger pour un seul atome isolé, où la fonction d'onde est définie par trois nombres quantiques (n, l, m) :

$$\phi_{n,l,m}(\vec{r}, \theta, \varphi) = R_{n,l}(\vec{r}) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.24)$$

où $R_{n,l}$ est la partie radiale, et $Y_{l,m}$ les harmoniques sphériques. Or étant donné la symétrie sphérique de l'atome, on peut considérer une équation du type Schrödinger radiale où n'intervient que la partie radiale de la fonction d'onde $R_{n,l}$.

Les pseudopotentiels à norme conservée imposent les conditions suivantes :

1. Les valeurs propres des pseudo-fonctions d'onde $R_l^{ps}(\vec{r})$ et des fonctions d'onde réelles $R_{n,l}(\vec{r})$ sont égales :

$$\mathcal{E}_l^{ps} = \mathcal{E}_{n,l} \quad (2.25)$$

2. Les fonctions d'onde réelles et pseudo sont égales au-delà du rayon de coupure choisi r_c :

$$R_l^{ps}(\vec{r}) = R_{n,l}(\vec{r}) \text{ pour } r > r_c \quad (2.26)$$

3. La pseudo-fonction d'onde ne possède pas de nœuds.
4. Les dérivées premières et les dérivées secondes de la pseudo-fonctions d'onde et de la fonction d'onde réelle doivent être égales en $r = r_c$, ce qui permet d'obtenir un pseudopotentiel variant continûment.
5. Les orbitaux associés aux électrons de cœur et de valence ne se recouvrent pas. Il est possible donc de séparer les contributions des états de cœur et de valence dans tous les termes de l'énergie. En particulier, le terme d'échange-corrélation devient :

$$E_{xc}[\rho_c + \rho_v] = E_{xc}[\rho_c] + E_{xc}[\rho_v] \quad (2.27)$$

où ρ_c et ρ_v désignent respectivement les densités électroniques partielles associées aux états de cœur et de valence.

6. La *conservation de la norme* : c'est-à-dire, La densité de charge dans la région de cœur est la même pour les pseudo-fonctions d'onde et fonctions d'onde réelles pour chaque état de valence. Cela veut dire que :

$$\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(\vec{r})|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}(\vec{r})|^2 r^2 dr \quad (2.28)$$

Une fois les pseudo-fonctions d'onde sont déterminées en utilisant la condition de la conservation de la norme, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence et qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde se détermine par l'inversion de l'équation de Kohn et Sham radiale pour un atome isolé [16]:

$$V_{l,scr}^{ps}(\vec{r}) = \mathcal{E}_l^{ps} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(\vec{r})} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{ps}(\vec{r})] \quad (2.29)$$

Enfin, le pseudopotentiel ionique correspondant au moment orbital l est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudopotentiel écranté:

$$V_l^{ps}(\vec{r}) = V_{l,scr}^{ps}(\vec{r}) - V_H[\rho^{ps}(\vec{r})] - V_{xc}[\rho^{ps}(\vec{r})] \quad (2.30)$$

où $\rho^{ps}(\vec{r})$ désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'onde. Les pseudopotentiels V_l^{ps} ont une forme générale dite *semi-locale*, car bien que les V_l^{ps} soient locaux en r , ils dépendent de manière non-locale du moment angulaire, à travers le nombre quantique azimutal l . Donc, un pseudopotentiel V_l^{ps} étant généré pour chaque valeur de l . Le pseudopotentiel global, relatif à un atome, peut s'exprimer de la manière suivante [22]:

$$V^{ps}(\vec{r}) = \sum_l \sum_{m=-l}^l |Y_{l,m}\rangle V_l^{ps} \langle Y_{l,m}| \quad (2.31)$$

où $|Y_{l,m}\rangle$ sont les harmoniques sphériques et V_l^{ps} est la composante l du pseudopotentiel V^{ps} .

Lorsque plusieurs atomes sont en présence, le pseudopotentiel total est la somme des pseudopotentiels de chaque atome du système :

$$V_{tot}^{ps}(\vec{r}) = \sum_i V_i^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.32)$$

où V_i^{ps} et $\vec{R}_i$ sont respectivement le pseudopotentiel et la position associés à l'atome (i).

Séparation de Kleinmann-Bylander

Pour des raisons pratiques, le pseudopotentiel de la forme (2.31) est souvent séparé en deux parties : une partie locale à longue portée V_{loc}^{ps} , et une partie non-locale à courte portée V_{nloc}^{ps} . La première a une dépendance purement radiale, tandis que la deuxième, bien que possédant une dépendance radiale, contient une moyenne de toutes les contributions angulaires :

$$V^{ps}(\vec{r}) = V_{loc}^{ps}(\vec{r}) + V_{nloc}^{ps}(\vec{r}) \quad (2.33)$$

où:

$$V_{nloc}^{ps}(\vec{r}) = \sum_{L=0}^{L_{max}} |Y_{L,m}\rangle \Delta V_L^{ps}(\vec{r}) \langle Y_{L,m}| \quad (2.34)$$

avec $L = (l,m)$ et où :

$$\Delta V_L^{ps}(\vec{r}) = V_L^{ps}(\vec{r}) - V_{loc}^{ps}(\vec{r}) \quad (2.35)$$

ΔV_L^{ps} peut être vu comme une «correction» à la partie locale du pseudopotentiel dans la région du cœur. Loin de la région du cœur, les V_l^{ps} se réduisent aux potentiels de Coulomb

en $(-1/r)$, et perdent leur dépendance angulaire, et devenant ainsi locaux. C'est-à-dire la partie non-locale du pseudopotentiel va disparaître.

Le problème principal avec la forme semi-locale vue ci-dessus est que les calculs à manier deviennent vite trop lourds du point de vue informatique. Kleinman et Bylander [23] ont remplacé cette forme par une forme équivalente :

$$V_{KB}^{ps}(\vec{r}) = V_{loc}^{ps}(\vec{r}) + \sum_L \frac{|\Delta V_l^{ps} \phi_L^{ps}\rangle \langle \phi_L^{ps} \Delta V_l^{ps}|}{\underbrace{\langle \phi_L^{ps} | \Delta V_l^{ps} | \phi_L^{ps} \rangle}_{V_{nloc}^{ps}}} \quad (2.36)$$

Malgré son intérêt pratique, la forme de Kleinman-Bylander (KB) des pseudopotentiels présente l'inconvénient de conduire, dans certains cas, à des résultats non-physiques, comme des bandes fantômes dans certains cas [13].

Reformulation de l'énergie et du potentiel effectif :

L'énergie totale du système peut être reformulée pour tenir compte de l'utilisation des pseudopotentiels :

$$E_{tot}^{KS} = \sum_i \langle \phi_i^{ps} | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{nloc}^{ps} | \phi_i^{ps} \rangle + E_H + E_{ext} + E_{xc} \quad (2.37)$$

où le terme E_{ext} d'interactions noyaux-électrons, représente maintenant la partie locale :

$$E_{ext} = \int V_{ion,loc}^{ps}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{ke^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I^* Z_J^*}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.38)$$

Les Z_I^* et Z_J^* désignent ici la charge totale des ions, qui est celle des noyaux à laquelle on a retranché la charge des électrons de cœur.

Au niveau des équations de Kohn et Sham, le changement se traduit par une reformulation du potentiel effectif et l'ajout du potentiel non-local :

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{nloc}^{ps} + \underbrace{V_H(\vec{r}) + V_{ion,loc}^{ps}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})}_{V_{eff}^{ps}(\vec{r})} \right]}_{H_{NC}^{KS}} | \phi_i^{ps} \rangle = \epsilon_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (2.39)$$

2.3.4.2 Pseudopotentiel ultra-soft (US-PP)

Le pseudopotentiel ultra-soft est introduit par Vanderbilt en 1990 [24] pour traiter des cas où l'utilisation des pseudopotentiels à norme conservée est très coûteuse, comme par

exemple dans le cas des métaux de transition ou des terres rares qui possèdent des orbitales de valence localisées, et donc nécessitent un nombre d'ondes planes important (l'énergie de coupure est plus grande).

Dans le schéma proposé par Vanderbilt, les pseudopotentiels ne respectent pas la conservation de la norme où les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du cœur. C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés d'«ultra-soft ». Ce changement a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée. Néanmoins, ces fonctions d'onde ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'«augmenter» la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante [13].

Dans cette approche de Vanderbilt, la forme non-locale du pseudopotentiel est donnée sous la forme suivante :

$$V_{nloc}^{ps} = \sum_{nm,I} D_{nm}^0 |\beta_n^I\rangle\langle\beta_m^I| \quad (2.40)$$

où D_{nm}^0 est un coefficient qui caractérise cette partie non locale du pseudopotentiel, et les fonctions $\beta_n^I(\vec{r}) = \beta_n^I(\vec{r} - \vec{R}_I)$ se composent d'une fonction angulaire multipliée par une fonction qui s'annule hors de la région de cœur. Les indices n et m courent sur le nombre total de ces fonctions.

La densité électronique qui tient compte le terme d'augmentation est écrite sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \left\{ \left| \phi_i^{ps}(\vec{r}) \right|^2 + \sum_{nm,I} Q_{nm}^I(\vec{r}) \langle \phi_i^{ps} | \beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I | \phi_i^{ps} \rangle \right\} \quad (2.41)$$

où les fonctions $Q_{nm}^I(\vec{r})$ sont appelées *fonctions d'augmentation* et sont strictement localisées dans la région du cœur. Elles sont déterminées pendant la génération des pseudopotentiels. La densité électronique se compose ainsi d'une partie non-localisée et nécessitant peu d'ondes planes (premier terme de l'équation), à laquelle s'ajoute, à travers les fonctions $Q_{nm}^I(\vec{r}) = Q_{nm}^I(\vec{r} - \vec{R}_I)$, une contribution localisée et développée sur un grand nombre d'ondes planes.

On applique le principe variationnel à l'équation (2.37) en tenant compte de la nouvelle définition de la densité de charge. Cela donne les équations de Kohn et Sham qui prennent en compte des conditions d'orthonormalisation généralisées :

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{ps}(\vec{r}) + \sum_{nm,I} D_{nm}^I |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I| \right]}_{H_V^{KS}} \left| \phi_i^{ps} \right\rangle = \varepsilon_i S \left| \phi_i^{ps} \right\rangle \quad (2.42)$$

où $V_{\text{eff}}^{ps}(\vec{r})$ est le potentiel effectif local donné par :

$$V_{\text{eff}}^{ps}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{\text{ion},loc}^{ps}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.43)$$

et les coefficients D_{nm}^I sont définis par:

$$D_{nm}^I = D_{nm}^0 + \int V_{\text{eff}}^{ps}(\vec{r}) Q_{nm}^I(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.44)$$

S est une matrice dépend des positions des atomes dans laquelle, la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde est remplacée par une condition généralisée :

$$\langle \phi_i^{ps} | S(\{\vec{R}_I\}) | \phi_j^{ps} \rangle = \delta_{ij} \quad (2.45)$$

et s'exprime de la manière suivante :

$$S(\{\vec{R}_I\}) = I + \sum_{nm,I} q_{nm} |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I| \quad (2.46)$$

avec:

$$q_{nm} = \int Q_{nm}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.47)$$

et où I représente la matrice identité.

2.3.5 Génération des pseudopotentiels

La génération des pseudopotentiels débute avec des calculs atomiques pour une configuration de référence. À partir d'un élément choisi (numéro atomique, configuration électronique) et d'une forme donnée de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, la première étape est la détermination des énergies propres et les états propres de l'atome isolé. On peut alors choisir les orbitales que l'on va considérer comme des orbitales de valence. Il existe deux méthodes pour la génération du pseudopotentiel :

Dans la première méthode, le pseudopotentiel est généré à partir des pseudo-fonctions d'onde de valence. Ces dernières sont prises de telle sorte qu'elles coïncident avec les fonctions d'onde tous électrons AE de valence à l'extérieur du rayon de coupure r_c et respectent les conditions imposées dans la région de cœur. Les pseudo-fonctions d'onde de

valence sont aussi conditionnées d'avoir les mêmes énergies propres que celles associées avec les fonctions d'onde tous électrons de valence. Pour obtenir le pseudopotentiel, on fait l'inversion de l'équation de Schrödinger avec les pseudo-fonctions d'onde, puis, la soustraction des contributions de l'énergie de Hartree et l'énergie d'échange-corrélation pour les électrons de valence.

Pour la deuxième méthode, après la détermination des énergies propres et des états propres de valence de l'atome isolé, une forme paramétrée pour le pseudopotentiel est choisie. Les paramètres du pseudopotentiel (principalement les rayons de coupure) sont ajustés de telle sorte que les calculs sur le pseudo-atome donnent des pseudo-fonctions de valence égales aux fonctions d'onde tous électrons (AE) au-delà du rayon de coupure choisi, et des énergies propres égales a celles trouvées précédemment dans la première étape.

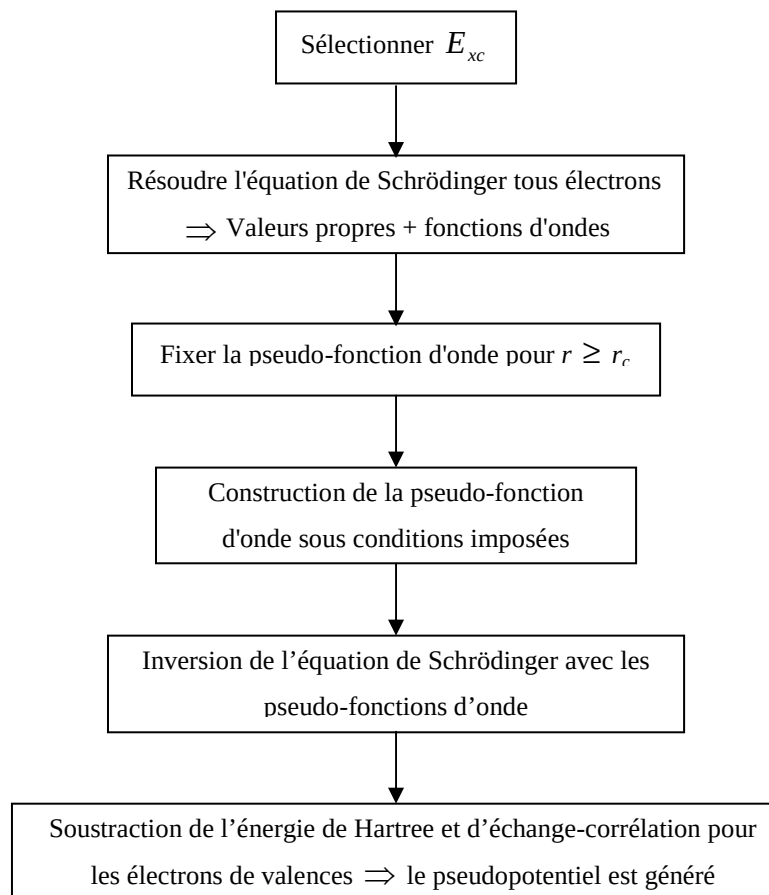


Figure 2.3 : Génération d'un pseudopotentiel par la première méthode.

Bibliographie

- [1] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [2] E. Betranhandy, Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géométrie structurale Modélisation des propriétés physico-chimiques, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (France), 2005.
- [3] C. Frayret, Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à la modélisation de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (France), 2004.
- [4] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Physique du solide*, EDP Sciences, France, 2002.
- [5] F. Bloch, *Z. Physic* **52**, 555, (1928).
- [6] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods*, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 2004.
- [7] H.T. Diep, *Physique de la matière condensée*, Dunod, Paris, 2003.
- [8] S. Dennler, Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France, 2004.
- [9] N. Richard, Actinides et terres rares sous pression : approche pseudopotentiel, Thèse de doctorat, CEA/DAM - direction ile -de- France, 2002.
- [10] U.V. Barth, C.D. Gelatt. Validity of the frozen-core approximation and pseudo-potential theory for cohesive energy calculations, *Phys. Rev.* **B 21**, 2222 (1980).
- [11] E. Fermi, *Il Nuovo Cimento* **11**, 157 (1934).
- [12] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 5^e édition, Dunod, Paris, 2004.
- [13] Y. Pouillon, Propriétés structurales et électroniques d'agrégats CuO_n ($n=1-6$) et du composé solide $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$: une étude par la fonctionnelle de densité, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2002.
- [14] C. Ngo et H. Ngo, *Les semiconducteurs*, Dunod, Paris, 2003.
- [15] J.C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [16] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, Springer, Berlin, 2003.
- [17] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).

- [18] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids, Cambridge University Press, New York, 2003.
- [19] D.R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [20] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. **B 26**, 4199. (1982).
- [21] D.R. Hamann, Phys. Rev. **B 40**, 2980 (1989).
- [22] J. Kahanoff. Electronic structure calculations and first principles molecular dynamics simulation. Italy. 16, 1998.
- [23] D. Kleinman and D.M. Bylander. Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [24] D. Vanderbilt, Phys. Rev. **B 41**, 7892 (1990).

Deuxième partie

Résultats et discussions

Chapitre 3

Propriétés structurales

3.1 Détails de calculs

Dans ce mémoire, les calculs *ab initio* sont effectués en utilisant la méthode du pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW) [1] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3], implémentée dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [4]. Les avantages majeurs de cette approche sont: la facilité de calculer les forces et les contraintes; le bon contrôle de la convergence en respectant tous les paramètres computationnels employés; la capacité d'économiser le temps de calculs en négligeant les électrons du cœur [5]. La fonctionnelle d'échange et corrélation est traitée dans l'approximation de la densité locale (LDA) de Ceperly et Alder et paramétrisée par Perdew et Zunger (CA-PZ) [6,7], et l'approximation du gradient généralisée proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [8]. Le type du pseudopotentiel utilisé est l'ultra-soft de Vanderbilt [9] qui réduit considérablement le nombre d'ondes planes exigées comparativement au pseudopotentiel à normes conservées. Les états: $Al (3s^2 3p^1)$, $N (2s^2 2p^3)$, $P (3s^2 3p^3)$ et $As (4s^2 4p^3)$, sont traités comme étant des états de valence.

La première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul, à savoir le nombre de points k dans la première zone de Brillouin et l'énergie de coupure $E_{cut-off}$.

On a vu dans le deuxième chapitre que les fonctions d'onde mono-électroniques $\phi_k^n(\vec{r})$ et la densité électronique développées dans l'espace réciproque $\rho(\vec{r})$, sont définies

en fonction des points k dans la première zone de Brillouin, et des vecteurs $\vec{G}$ du réseau réciproque. En pratique, deux considérations font obstacle : d'une part, il existe une infinité des vecteurs $\vec{k}$, et d'autre part, les vecteurs $\vec{G}$ sont aussi en nombre infini. L'implémentation pratique sur ordinateur requiert bien évidemment de travailler avec des ensembles finis, obligeant à tronquer le développement des fonctions d'onde $\phi_k^n(\vec{r})$ et à remplacer les sommes infinies sur $\vec{k}$ et $\vec{G}$ par des sommations finies.

Pour choisir le nombre de points k , il faudra trouver un compromis entre le temps de calculs et un nombre de points k qui donne une valeur convergée de l'énergie totale. Nous avons utilisé dans notre travail les grilles de Monkhorst-Pack [10].

L'énergie de coupure ($E_{cut-off}$) doit être ajusté afin d'obtenir la précision souhaitée sur les calculs. Comme le temps de calcul est proportionnel au nombre d'ondes planes utilisées, un compromis doit être aussi trouvée entre la précision et le coût calculatoire [11].

Nous avons effectué des testes de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés AlN , AlP et $AlAs$ en fonction de nombre de points k dans la première zone de Brillouin et en fonction du paramètre de coupure $E_{cut-off}$. Les figures 3.1 et 3.2 montrent un exemple de ces testes effectués sur l'énergie totale du composé AlP . Ces figures montrent qu'une $E_{cut-off}$ égale à 400 eV et 110 points k de la première zone de Brillouin sont suffisant pour une convergence de $5 \times 10^{-6} \text{ eV / atome}$ de l'énergie totale, de 0.01 eV / Å pour la force maximale et de 0.02 eV / Å³ pour la contrainte maximale.

L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs effectués sur les composés AlN , AlP et $AlAs$ sont rassemblés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Nombre de points k et l'énergie de coupure ($E_{cut-off}$) inclus dans les calculs pour les composés AlN , AlP et $AlAs$ dans la phase B_3 et la phase B_1 .

Composés	AlN (B_3)	AlN (B_1)	AlP (B_3)	AlP (B_1)	$AlAs$ (B_3)	$AlAs$ (B_1)
Nombre de points k	110 $\equiv$ 10 $\times$ 10 $\times$ 10	110 $\equiv$ 10 $\times$ 10 $\times$ 10	110 $\equiv$ 10 $\times$ 10 $\times$ 10	110 $\equiv$ 10 $\times$ 10 $\times$ 10	110 $\equiv$ 10 $\times$ 10 $\times$ 10	110 $\equiv$ 10 $\times$ 10 $\times$ 10
$E_{cut-off}$ (eV)	500	500	400	400	400	400

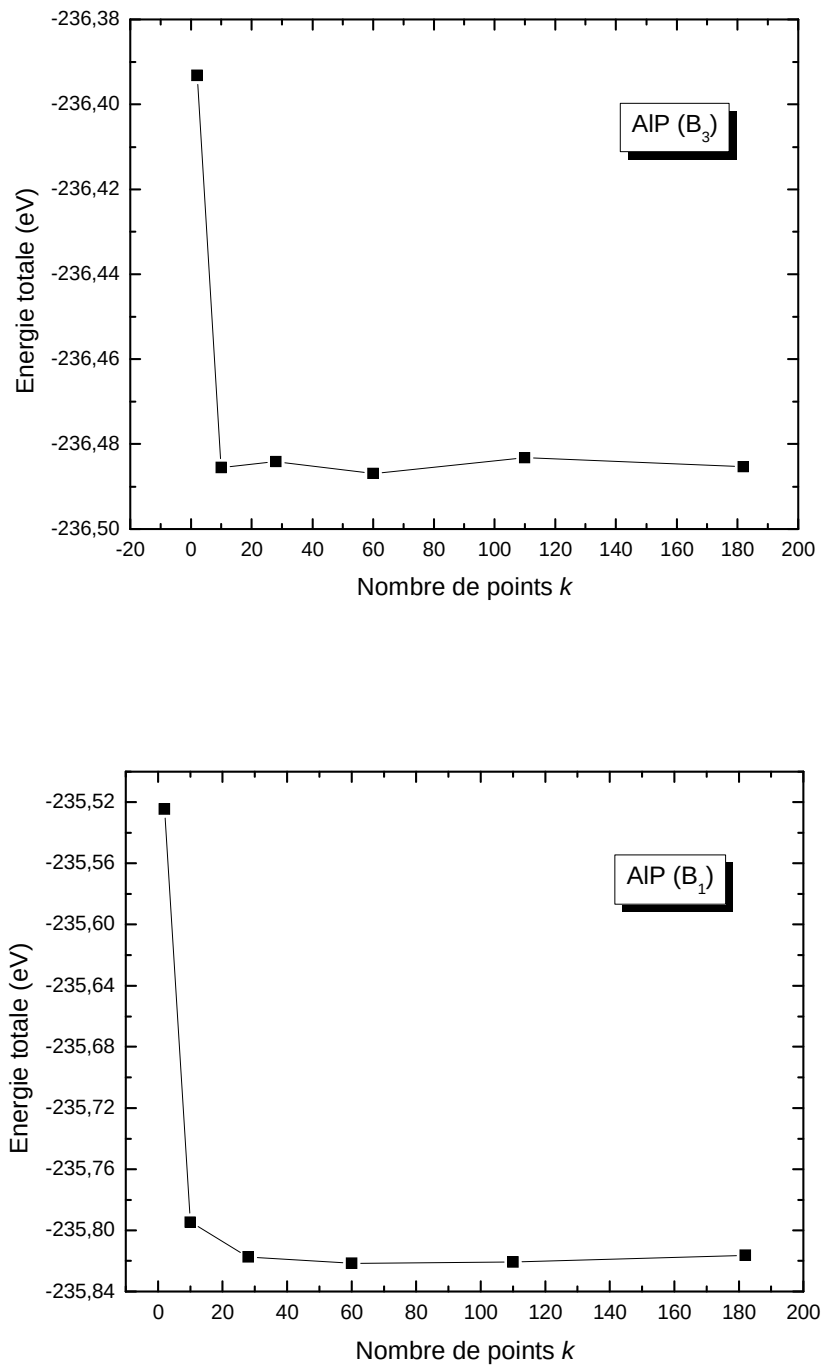


Figure 3.1 : Convergence de l'énergie totale du AIP, dans les phases structurales B_3 et B_1 , en fonction du nombre de points k . Les calculs sont effectués en utilisant la GGA.

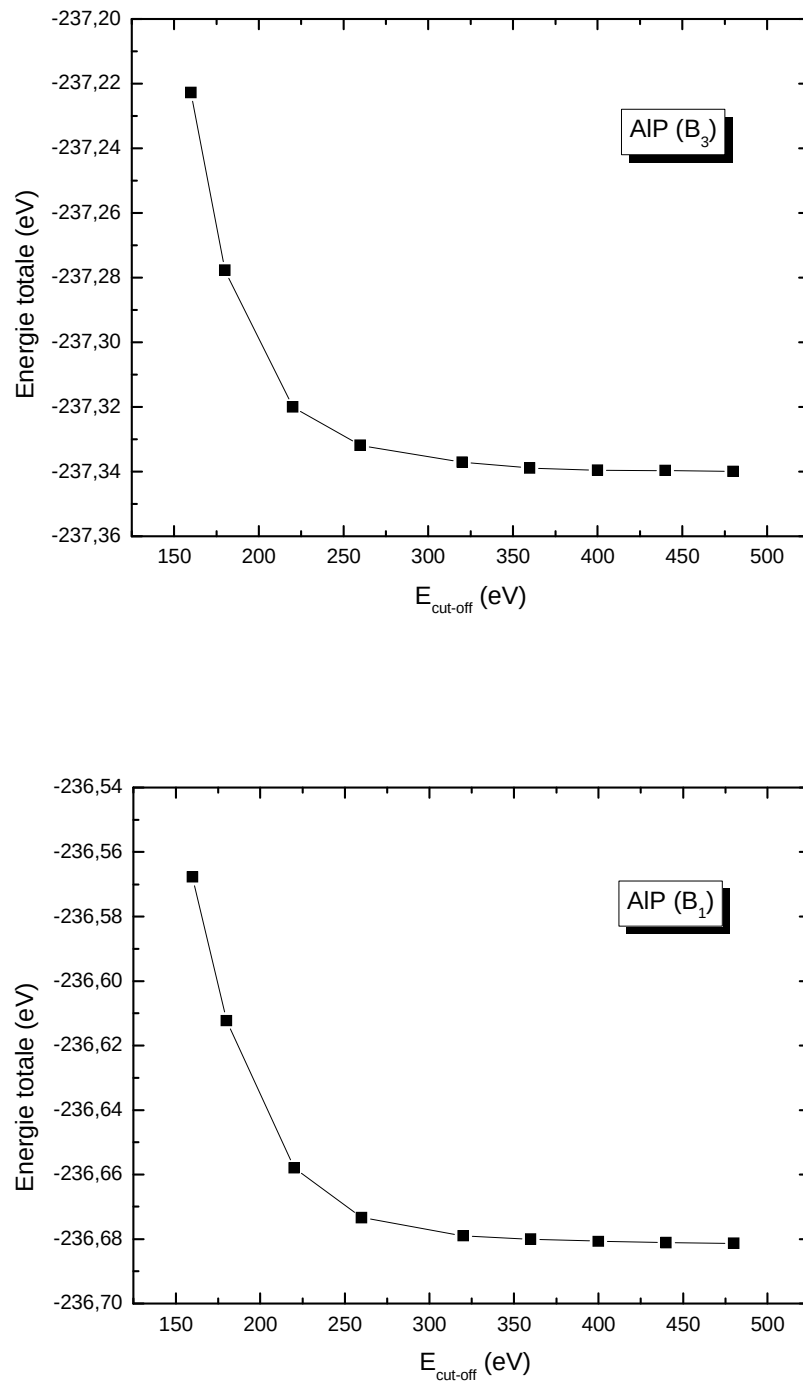


Figure 3.2 : Convergence de l'énergie totale du AIP, dans les phases structurales B_3 et B_1 , en fonction de l'énergie cinétique de coupure ($E_{\text{cut-off}}$). Les calculs sont effectués en utilisant la GGA.

3.2 Les paramètres structuraux de l'état fondamental

Les composés AlX ($X = N, P$ et As) se cristallisent aux conditions ambiantes dans la structure du zinc blende [phase B_3 ; groupe de symétrie $F\bar{4}3m$ (# 216)]. Le réseau du zinc blende est cubique à faces centrées (cfc). Une base de deux atomes Al et X aux positions $(0,0,0)$ et $(1/4,1/4,1/4)$ est associée à chaque nœud, comme on peut le voir sur la figure 3.3. La maille conventionnelle contient quatre molécules AlX . Autour de chaque atome, on trouve quatre atomes équidistants de l'espèce opposée disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. Les atomes ayant les positions suivantes [12] :

$$Al : (0,0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (1/2,0,1/2) ; (0,1/2,1/2).$$

$$X : (1/4,1/4,1/4) ; (3/4,3/4,1/4) ; (3/4,1/4,3/4) ; (1/4,3/4,3/4).$$

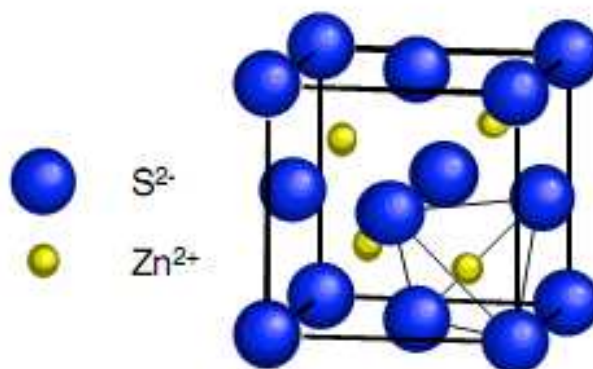


Figure 3.3 : La structure zinc blende (ZnS)

Sous l'effet de la pression hydrostatique¹, les composés AlX ($X = N, P$ et As) subissent une transition structurale de la structure du zinc blende vers la structurale du chlorure de sodium [phase B_1 ; groupe de symétrie $Fm\bar{3}m$ (# 225)]. Le réseau de Bravais de la structure $NaCl$ est cubique à faces centrées (cfc). Une base de deux atomes Al et X aux positions $(0,0,0)$ et $(1/2,1/2,1/2)$ est associée à chaque nœud, comme on peut le voir sur la figure 3.4. On retrouve quatre fois cette base dans chaque maille conventionnelle. Chaque atome est entouré de six atomes de l'autre espèce. Les atomes ayant les positions suivantes [12] :

¹ Hydrostatique : c'est l'état de contrainte qui existe dans les fluides à l'équilibre d'où la terminologie hydrostatique.

$Al : (0,0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (1/2,0,1/2) ; (0,1/2,1/2).$

$X : (1/2,1/2,1/2) ; (0,0,1/2) ; (0,1/2,0) ; (1/2,0,0).$

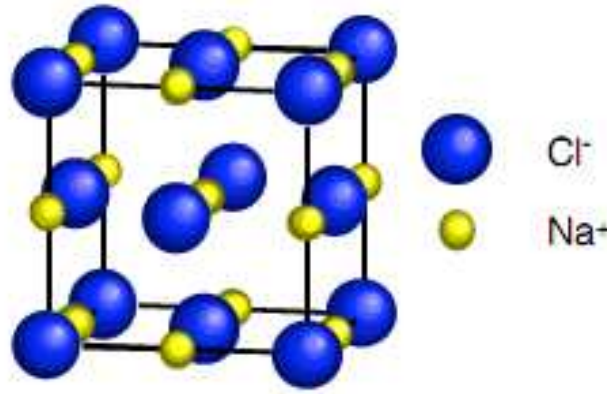


Figure 3.4 : La structure NaCl.

Le paramètre de maille a_0 pour chaque composé AlN , AlP et $AlAs$ est déterminé en utilisant la technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shenno (BFGS) [13]. Le module de compression B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B' sont déterminés à partir de la courbe représentant la variation de la pression P en fonction du volume relatif V/V_0 , que nous avons tracé sur les figures 3.5, 3.6 et 3.7. Les courbes $P(V/V_0)$ sont obtenues par l'ajustement (fitting) des données $P-V$ à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan de troisième degré (EOS) [14] :

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \cdot \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \cdot \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (3.1)$$

où V et V_0 , sont respectivement, le volume de la maille primitive à la pression hydrostatique P , et au pression nulle; B_0 est le module de compression et B' sa première dérivée.

Les résultats obtenus sur les paramètres structuraux (a_0 , B_0 et B') pour les composés AlN , AlP et $AlAs$ dans les deux phases structurales B_3 et B_1 sont rassemblés dans les deux tableaux 3.2 et 3.3.

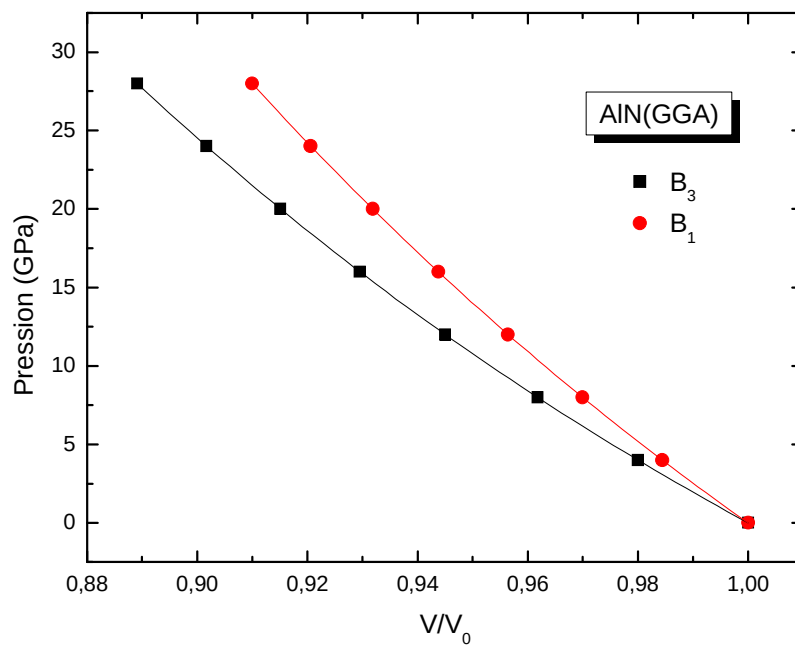
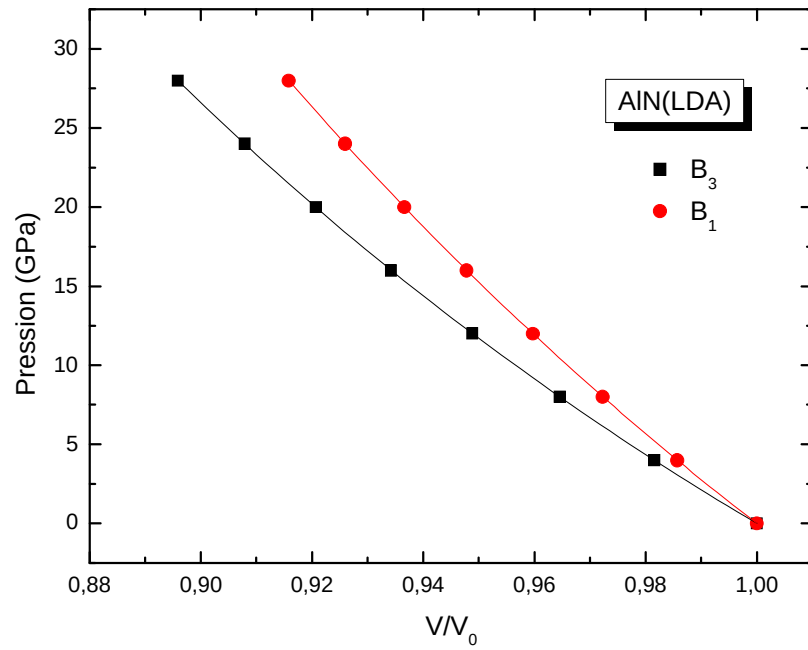


Figure 3.5 : La variation de la pression en fonction du volume relatif pour le composé AlN dans les deux phases structurales B_3 et B_1 .

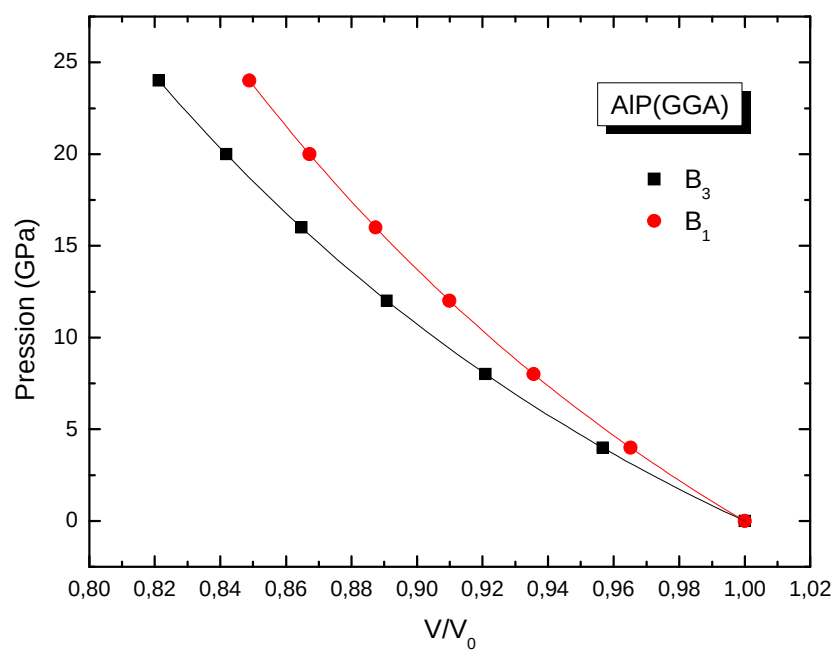
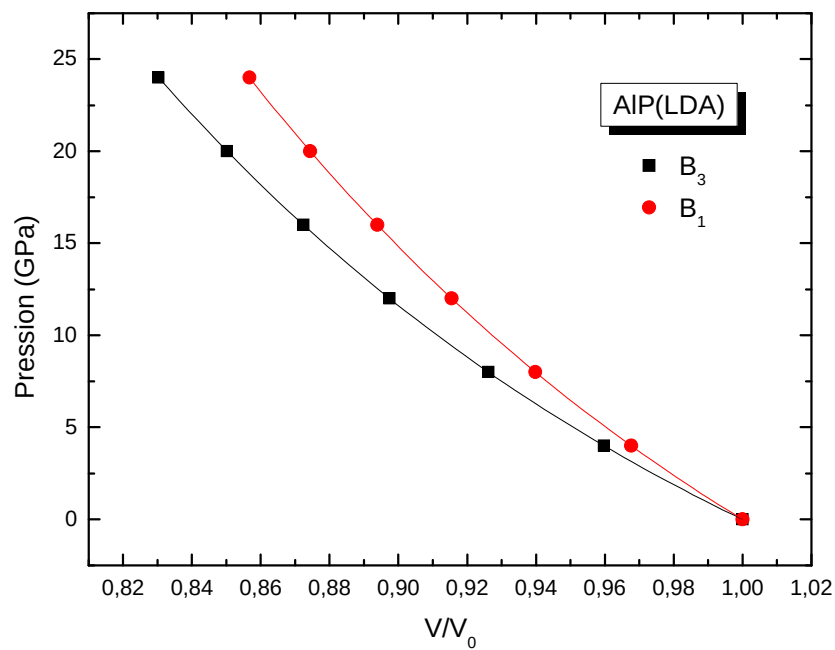


Figure 3.6 : La variation de la pression en fonction du volume relatif pour le composé AIP dans les deux phases structurales B_3 et B_1 .

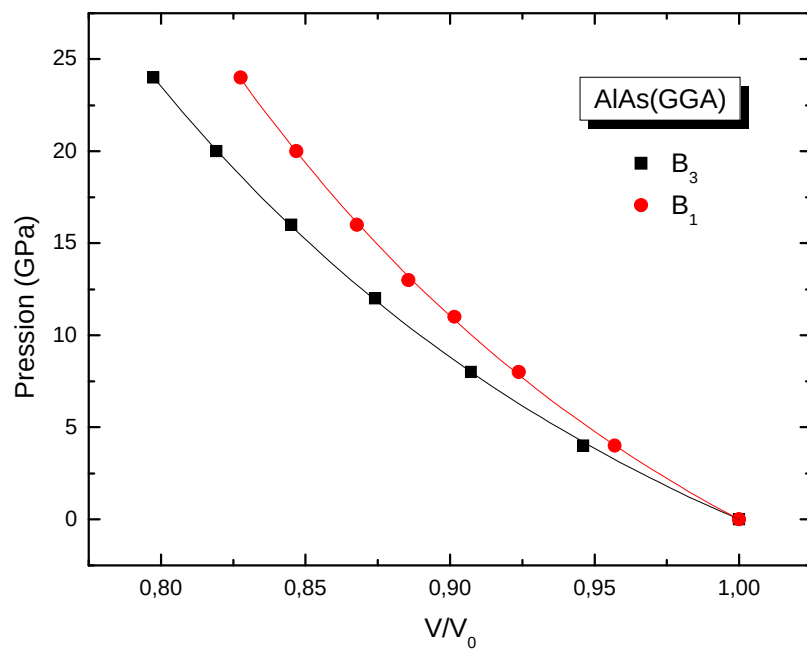
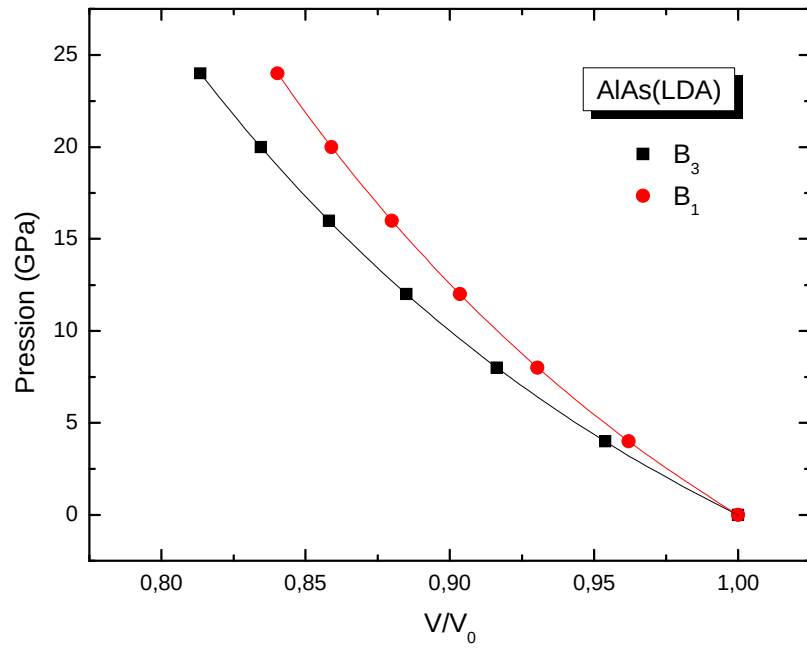


Figure 3.7 : La variation de la pression en fonction du volume relatif pour le composé AlAs dans les deux phases structurales B_3 et B_1 .

Tableau 3.2 : Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre du réseau a_0 ; module de compression B_0 et sa dérivée B' , pour les composés AlN, AlP et AlAs dans la phase B_3 .

Composés	Nos calculs		Expérim- entales	Autres calculs
	LDA	GGA		
<i>AlN</i> (B₃)				
a_0 (Å)	4.307	4.396	4.38 ^a	LDA: 4.349 ^b , 3.342 ^c , 4.31 ^g GGA: 4.409 ^b , 4.396 ^d , 4.403 ^e
B_0 (GPa)	207.1	190.6	202 ^f	LDA: 211.78 ^b , 207 ^c , 213 ^g GGA: 193.3 ^b , 191 ^b
B'	3.76	3.79		LDA: 3.90 ^b , 3.86 ^h GGA: 3.8 ^b , 3.81 ^b
<i>AlP</i> (B₃)				
a_0 (Å)	5.410	5.501	5.4672 ⁱ	LDA: 5.4499 ^j GGA: 5.5163 ^j , 5.511 ^k , 5.507 ^k
B_0 (GPa)	89.8	82.7	86.00 ^m	LDA: 89.32 ^j , GGA: 82.46 ^j , 82.097 ^k , 82.619 ^k
B'	3.90	3.94		LDA: 4.11 ^j GGA: 4.16 ^j , 4.08 ^k , 4.054 ^k
<i>AlAs</i> (B₃)				
a_0 (Å)	5.602	5.728	5.660 ⁿ	LDA: 5.632 ^o , 5.64 ^p GGA: 5.731 ^k , 5.726 ^k , 5.72 ^p
B_0 (GPa)	76.9	67.9	74 ± 4 ⁿ	LDA: 76.66 ^o , 76.41 ^p GGA: 67.732 ^k , 68.272 ^k
B'	4.01	3.94	5.0 ± 1 ⁿ	LDA: 3.808 ^o , 4.16 ^p GGA: 3.891 ^k , 3.851 ^k

^a Ref. [15], ^b Réf. [16], ^c Réf. [17], ^d Réf. [18], ^e Réf. [19], ^f Réf. [20], ^g Réf. [21], ^h Réf. [22],

ⁱ Réf. [23], ^j Réf. [24], ^k Réf. [25], ^m Réf. [26], ⁿ Réf. [27], ^o Réf. [28], ^p Réf. [29]

Tableau 3.3 : Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre du réseau a_0 ; module de compression B_0 et sa dérivée B' , pour les composés AlN, AlP et AlAs dans la phase B_1 .

Composés	Nos calculs		Expérim- entales	Autres calculs
	LDA	GGA		
<i>AlN</i> (B₁)				
a_0 (Å)	3.983	4.070	4.045 ^a	LDA: 4.014 ^b , 3.978 ^c , 4.001 ^d GGA: 4.074 ^b , 4.068 ^e , 4.069 ^f
B_0 (GPa)	270.3	247.0	295 ^g	LDA: 276.6 ^b , 272 ^c , 282.6 ^d GGA: 252 ^b , 246 ^e , 251 ^h
B'	3.74	3.90	3.5 ^g	LDA: 3.998 ^b , 3.8 ^c , 4.06 ^d GGA: 3.901 ^b , 3.98 ^e , 4.06 ^h
<i>AlP</i> (B₁)				
a_0 (Å)	4.972	5.055		GGA: 5.07 ⁱ
B_0 (GPa)	113.9	105.0		GGA: 101.5 ⁱ EIoIP : 161 ^j
B'	4.00	4.06		GGA: 4.22 ⁱ EIoIP : 3.89 ^j
<i>AlAs</i> (B₁)				
a_0 (Å)	5.167	5.282		LDA: 5.210 ^k , 5.24 ^l GGA: 5.31 ^m
B_0 (GPa)	95.4	83.0		LDA: 91.632 ^k , 96.60 ^l GGA: 79.8 ^m
B'	4.21	4.43		LDA: 4.197 ^k GGA: 4.68 ^m

^a Réf. [30], ^b Réf. [16], ^c Réf. [31], ^d Réf. [32], ^e Réf. [33], ^f Réf. [18], ^g Réf. [34],
^h Réf. [35], ⁱ Réf. [36], ^j Réf. [37], ^k Réf. [28], ^l Réf. [29], ^m Réf. [38]

Nos résultats sont comparés avec les résultats expérimentaux ainsi qu'avec les résultats d'autres calculs théoriques.

• Paramètre de maille

Dans la comparaison avec les données expérimentales, nos résultats du paramètre de maille a_0 sont en excellent accord avec l'expérience. Nous avons trouvés que pour tous les composés, le paramètre de maille a_0 est légèrement sous-estimé dans l'approximation LDA (de 1.02% pour *AlAs* dans la phase B_3 à 1.66% pour *AlN* dans la phase B_3), tandis qu'il est légèrement surestimé dans l'approximation GGA (de 0.36% pour *AlN* dans la phase B_3 à 1.20% pour *AlAs* dans la phase B_3). Cela dû au fait que la GGA donne une valeur d'énergie légèrement supérieure à celui calculé en utilisant la LDA. Les composés *AlP* et *AlAs* dans la phase B_1 n'ont pas cependant de valeurs mesurées de paramètre de maille. Nos résultats de a_0 sont aussi en excellent accord avec ceux de calculs théoriques disponibles où l'écart enregistré entre nos calculs et autres ne dépasse pas 1% dans la phase B_3 et 2% dans la phase B_1 . On note que le paramètre de maille a_0 dans la phase B_1 est inférieur à celui de la phase (B_3) d'environ 7.5% à 8%.

On remarque que le paramètre de maille a_0 calculé pour les composés *AlX* augmente avec l'augmentation du nombre atomique Z des éléments X , c'est à dire de *AlN* à *AlAs* (figure 3.8).

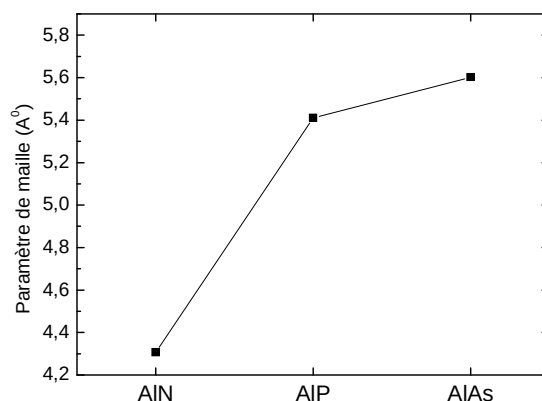
• Module de compression

Le module de compression B_0 calculé en utilisant la GGA est légèrement inférieur à celui calculé en utilisant la LDA. Cela dû au fait que le paramètre maille calculé en utilisant la GGA est légèrement supérieur à celui calculé en utilisant la LDA. Les valeurs obtenues de B_0 sont en accord raisonnable avec les résultats expérimentaux disponibles, sauf dans le cas de *AlN* dans la phase B_1 où il ya une légère différence entre la valeur calculée et la valeur mesurée [34] (elle est sous-estimée de 8.4% en utilisant la LDA et de 16.3% en utilisant la GGA). Dans la phase B_3 , notre valeurs calculées de B_0 pour les trois composés *AlN*, *AlP* et *AlAs* sont légèrement surestimées par rapport à celles de l'expérience de 2.5%, 4.4% et 3.9%, respectivement, en utilisant la LDA, et elles sont légèrement sous-estimées de 5.6%, 3.8% et 8.2%, respectivement, par rapport à celles de l'expérience, en utilisant la GGA. Les résultats expérimentaux ne sont pas disponibles pour

AlP et *AlAs* dans la phase B_1 . L'écart entre nos résultats et ceux d'autres calculs théoriques, dans les deux phases, est inférieur de 4%.

On peut remarquer que les valeurs calculées en utilisant la LDA sont les plus proches à celles de l'expérience que les valeurs calculées en utilisant la GGA. On remarque aussi que les valeurs obtenues sur B_0 pour les composés *AlX* diminuent de *AlN* à *AlAs* (c.à.d, B_0 diminue avec l'augmentation du nombre atomique Z des éléments X) et de la phase B_1 à la phase B_3 (c.à.d., de la phase la plus compacte à la phase peu compacte) (figure 3.8). Cela suggère que le composé *AlAs* dans la phase B_3 est le plus compressible que les autres composés.

(a)



(b)

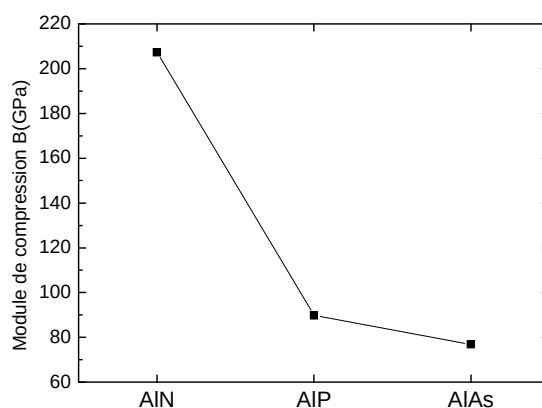


Figure 3.8 : a) Paramètres de maille, b) Modules de compression, pour les composés *AlN*, *AlP* et *AlAs* dans la phase structurale B_3 en utilisant la LDA.

• La première dérivée du module de compression

Les données expérimentales pour la première dérivée du module de compression par rapport à la pression B' sont disponibles seulement pour les composés AlN dans la phase B_1 et $AlAs$ dans la phase B_3 . Pour le $AlAs$ (B_3) notre valeurs de B' sont approximativement 20% inférieures à celle de l'expérience (5.0 [27]). Pour le AlN (B_1), notre valeurs de B' sont supérieurs à celle de l'expérience (3.5 [34]) de 6.8% et de 11.4%, respectivement en utilisant la LDA et la GGA. Il y a un accord raisonnable entre nos résultats de B' et ceux d'autres calculs théoriques disponibles. L'écart enregistré est inférieur de 5.3%.

3.3 Pression de transition structurale

L'application de la haute pression hydrostatique sur un matériau cristallin conduit à la réduction de leur volume, et à une certaine valeur de la pression dite *pression de transition* (P_t), le matériau change sa phase structurale de la phase la plus stable dans les conditions thermodynamiques ambiantes vers une autre phase plus compacte. On veut ici déterminer les paramètres de la transition de phase sous pression pour les composés AlN , AlP , et $AlAs$ à partir de la phase structurale de type zinc blende (B_3) vers la phase structurale de type NaCl (B_1).

La pression de transition P_t a été déterminée en calculant l'énergie libre de Gibb's pour les deux phases B_3 et B_1 :

$$G = E + PV - TS \quad (3.2)$$

Puisque les calculs théoriques sont exécutés à $T = 0K$, l'énergie libre de Gibb's devient égale à l'enthalpie :

$$H = E + PV \quad (3.3)$$

où E est l'énergie totale de l'échantillon (ici, la maille élémentaire) et V est son volume.

La pression de transition qui correspond au changement de phase de B_3 à B_1 est obtenue de la relation $H_{B_3}(P) = H_{B_1}(P)$, où H_{B_3} et H_{B_1} sont respectivement les enthalpies dans les phases B_3 et B_1 . À une pression P , la phase stable est celle qui possède l'enthalpie la plus basse. Dans ce sens, les courbes $H(P)$ que nous avons tracées dans les figures 3.9, 3.10 et 3.11 montrent qu'à pression nulle jusqu'à pression de transition P_t les trois composés sont thermodynamiquement stables dans la phase B_3 , et comme la pression augmente au-delà de la pression de transition P_t , ils deviennent stables dans la phase B_1 .

Lorsque le composé change sa phase de B_3 vers B_1 , son volume relatif s'effondre de :

$$-\frac{\Delta V}{V} = (1 - V_t^{B_1} / V_t^{B_3}) \quad (3.4)$$

où $V_t^{B_3}$ et $V_t^{B_1}$ sont respectivement les volumes de l'échantillon à la pression de transition P_t dans les deux phases B_3 et B_1 .

Les résultats des paramètres de la transition de phase calculés pour les composés AlN , AlP et $AlAs$ sont inscrits respectivement dans les tableaux 3.4, 3.5 et 3.6 avec les données disponibles de l'expérience et d'autres calculs.

Pour les trois composés, les valeurs trouvées de la pression de transition P_t de la phase B_3 vers la phase B_1 en utilisant la GGA sont presque égaux (~ 12 GPa). Ces valeurs sont plus grandes que celles trouvées en utilisant la LDA. Le changement de volume relatif ($-\Delta V/V$) (%) calculé en utilisant la GGA est légèrement inférieur à celui calculé en utilisant la LDA. En utilisant les deux approximations LDA et GGA, et pour les trois composés, le volume a été diminué approximativement d'environ 20% lorsque le composé change sa phase.

3.3.1 Nitrure d'aluminium (AlN)

Tableau 3.4 : Pression de transition (P_t) ; volumes correspondants à cette pression dans les phases B_3 et B_1 et changement de volume relatif, pour le composé AlN .

Composé	Nos calculs		Expérimentales	Autres calculs
	LDA	GGA		
$AlN (\mathbf{B}_3 \rightarrow \mathbf{B}_1)$				
P_t (GPa)	6.92	11.92	16-17 ^a	16 ^b , 7.1 ^c (LDA), 12 ^d (GGA), 9.2 ^e
V_t^{B3} (Å ³)	19.36	20.07		
V_t^{B1} (Å ³)	15.41	16.12		
$-\Delta V / V$ (%)	20.40	19.68	18 ^a	13.4 ^b , 20.4 ^e

^a Réf. [39], ^b Réf. [37], ^c Réf. [31], ^d Réf. [19], ^e Réf. [40]

Pour le composé AlN , la valeur calculée pour la pression de transition P_t en utilisant la GGA est 11.92 GPa. Cette valeur est sous-estimée par rapport à celle mesurée

expérimentalement (16-17 GPa) [37] de 25%, mais elle est la plus proche à cette donnée expérimentale que celle calculées en utilisant la LDA, où la valeur obtenue avec cette approximation (6.92 GPa) n'est pas en accord avec l'expérience. Nos résultats de P_t sont en bon accord avec les autres calculs théoriques disponibles, notamment avec les deux références [31] et [19], où l'écart entre eux et nos calculs est de 2.54% en utilisant la LDA et de 0.67% en utilisant la GGA.

Le changement de volume relatif ($-\Delta V/V$) (%) calculé est surestimé à celui de l'expérience (18% [39]) de 13.33% et de 9.33%, respectivement, en utilisant la LDA et la GGA. Notre valeur calculée en utilisant la GGA est également la même valeur calculée dans la référence [40].

3.3.2 Phosphure d'aluminium (AlP)

Tableau 3.5 : Pression de transition (P_t) ; volumes correspondants à cette pression dans les phases B_3 et B_1 et changement de volume relatif, pour le composé AlP.

Composé	Nos calculs		Expérimentales	Autres calculs
	LDA	GGA		
<i>AlP</i> (B₃→B₁)				
<i>P_t</i> (GPa)	10.22	12.39	14 ^a	14 ^b , 9.3 ^c , 11.78 ^e
<i>V_t^{B3}</i> (Å ³)	36.01	36.96		
<i>V_t^{B1}</i> (Å ³)	28.45	29.32		
−Δ <i>V</i> / <i>V</i> (%)	20.99	20.67	17 ^d	10 ^b , 18.9 ^c

^a Ref. [41], ^b Ref. [37], ^c Ref. [42], ^d Ref. [43], ^e Ref. [36]

Les valeurs calculées de la pression de transition P_t pour le composé AlP sont sous-estimées par rapport à celle mesurée expérimentalement (14 GPa) [37] de 27% et de 11.5%, respectivement en utilisant la LDA et la GGA. Donc la valeur calculée en utilisant la GGA est la plus proche à celle de l'expérience. La valeur calculée en utilisant la LDA diffère de 9.9% avec celle calculée dans la référence [42], et la valeur calculée en utilisant la GGA diffère de 5.2% avec celle calculée dans la référence [36].

Les valeurs obtenues sur le changement de volume relatif pour ce composé sont légèrement surestimées par rapport à celle de l'expérience de 23.5% et de 21.6%, respectivement, en utilisant la LDA et la GGA. Dans la comparaison avec les autres calculs théorique nos résultats ne sont pas en accord avec celui de la référence [37], cependant ils sont en accord raisonnable avec celui de la référence [42] où l'écart entre eux est d'environ 10%.

3.3.3 Arséniure d'aluminium (AlAs)

Tableau 3.6 : Pression de transition (P_t) ; volumes correspondants à cette pression dans les phases B_3 et B_1 et changement de volume relatif, pour le composé AlAs.

Composé	Nos calculs		Expérimentales	Autres calculs
	LDA	GGA		
<i>AlAs</i> (B₃→B₁)				
<i>P_t</i> (GPa)	10.47	12.07	7 ^a	7.5 ^b , 7.6 ^c , 11.88 ^d , 8.18 ^e
<i>V_t^{B3}</i> (Å ³)	39.40	41.03		
<i>V_t^{B1}</i> (Å ³)	31.50	32.85		
$-\Delta V/V$ (%)	20.05%	19.94%	17 ^a	12.7 ^b , 20.7 ^c

^a Ref. [44], ^b Ref. [37], ^c Ref. [42], ^d Ref. [45], ^e Ref. [29]

Pour le composé AlAs, les valeurs calculées de la pression de transition P_t en utilisant les deux approximations LDA et GGA sont surestimées considérablement par rapport à celle de l'expérience (7 GPa [44]) de 49.6% et de 72.4%, respectivement, en utilisant la LDA et la GGA. Elles sont aussi surestimées par rapport aux autres calculs théoriques disponibles sauf dans le cas de la référence [45] (11.88 GPa), où l'écart entre la valeur calculée dans cette référence et notre valeur calculée en utilisant la GGA est de 1.60%.

Les valeurs calculées pour le changement de volume relatif en utilisant la LDA et la GGA sont légèrement surestimées par rapport à celle de l'expérience (17% [44]) d'environ 17.6% ; et elles sont en bon accord avec celle calculée dans la référence [42], où la différence entre elles, est de 3.38%.

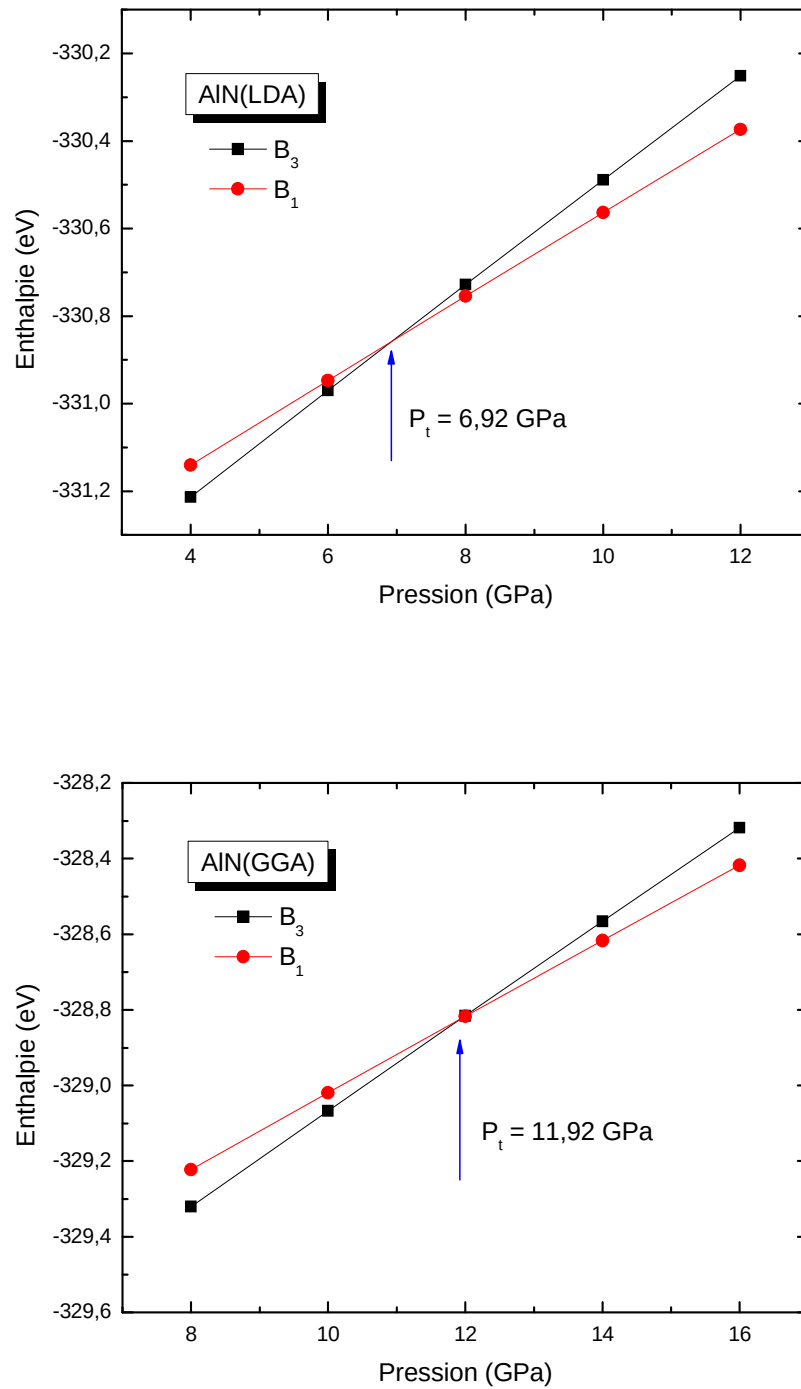


Figure 3.9 : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le composé AlN dans les deux phases B_3 et B_1 .

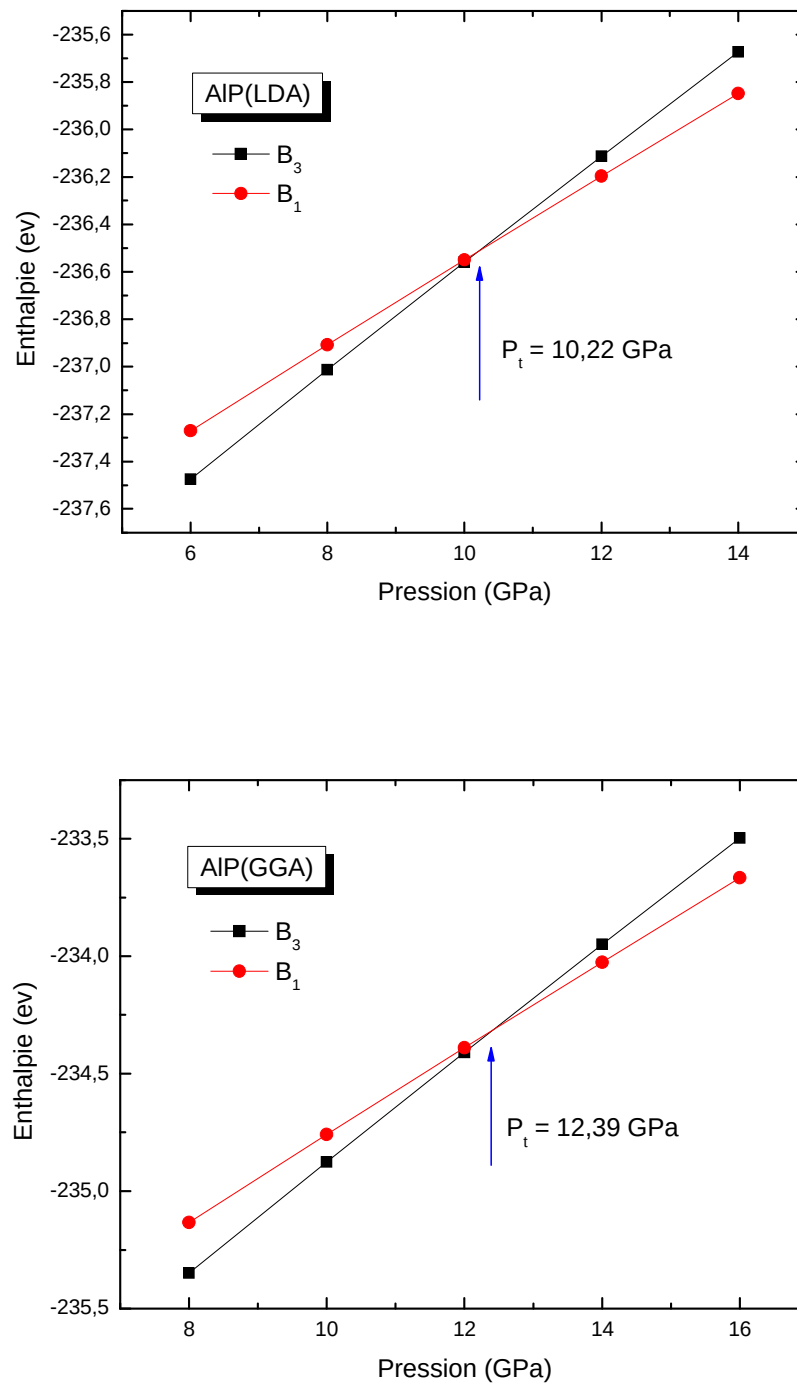


Figure 3.10 : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le composé AlP dans les deux phases B_3 et B_1 .

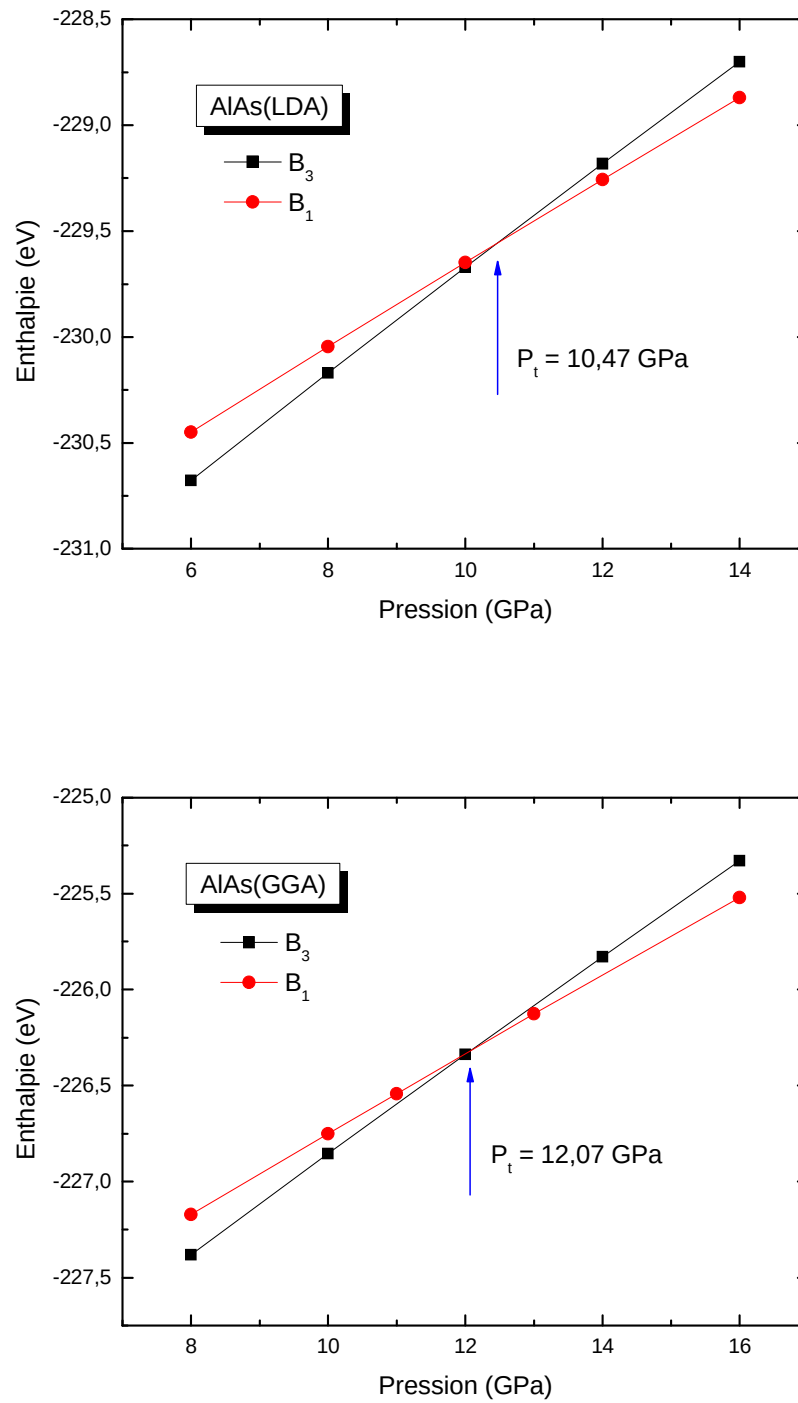


Figure 3.11 : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le composé AlAs dans les deux phases B_3 et B_1 .

Bibliographie

- [1] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 86 (1964).
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1113 (1965).
- [4] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2717 (2002).
- [5] A. Bouhemadou, *Comput. Mater. Sci.* **43**, 1112 (2008).
- [6] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [7] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [9] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [10] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [11] S. Dennler, *Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France, 2004.
- [12] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7^e édition. Dunod, Paris, 1998.
- [13] T.H. Fischer, J. Almlof, *J. Phys. Chem.* **96**, 9768 (1992).
- [14] F. Birch, *J. Geophys. Res.* **83**, 1257 (1978).
- [15] A. Trampert, O. Brandt, K.H. Ploog, *Crystal Structure of Group III Nitrides, Semiconductors and Semimetals*, Academic, San Diego, 1998.
- [16] M.B. Kanoun, *First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems*, Thesis of doctorate, Abou-Baker Belkaid University, Tlemcen, 2004.
- [17] A.F. Wright and J.S. Nelson, *Phys. Rev. B* **51**, 12 50 (1995).
- [18] Z.Y. Jiao, S.H. Ma, J.F. Yang, *Solid State Sciences.* **13**, 331 (2011).
- [19] H.Y. Xiao, X.D. Jiang, G. Duan, Fei Gao, X.T. Zu, W.J. Weber, *Comput. Mater. Sci.* **48**, 768 (2010).
- [20] M.E. Sherwin and T.J Drummond, *J. Appl. Phys.* **69**, 8423 (1991).
- [21] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **46**, 10 086 (1992).
- [22] S.G. Said, M.B. Kanoun, A.E. Merad, G. Merad, H. Aourag, *Chemical Physics.* **302**, 135 (2004).
- [23] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).

- [24] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, A.H. Reshak, Y. Al-Douri, *Comput. Mater. Sci.* **45**, 474 (2009).
- [25] F. Annane, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, *Comput. Mater. Sci.* **50**, 274 (2010).
- [26] M.L. Cohen, *Phys. Rev.* **B 32**, 7988 (1985).
- [27] R.G. Greene, H. Luo, T. Li, A. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2045 (1994).
- [28] B. Amrani, *Superlatt. Microstruct* **40**, 65 (2006).
- [29] A. Srivastava, N. Tyagi, U.S. Sharma, R.K. Singh, *Mater. Chem. Phys.* **125**, 66 (2011).
- [30] H. Vollstadt, E. Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, O. Fukunaga, *Proc. Jpn. Acad.* **B 66**, 7 (1990).
- [31] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Munoz and A. Mujica, *Phys. Rev.* **B 62**, 16612 (2000).
- [32] W. Feng, S. Cui, H. Hu, W. Zhao, Z. Gong, *Physica.* **B 405**, 555 (2010).
- [33] F. Peng, D. Chen, H. Fu, X. Cheng, *Physica.* **B 403**, 4259 (2008).
- [34] Q. Xia, H. Xia, and A.L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **73**, 8198 (1993).
- [35] A.J. Wang, S.L. Shang, Y. Du, Y. Kong, L.J. Zhang, L. Chen, D.D. Zhao, Z.K. Liu, *Comput. Mater. Sci.* **48**, 705 (2010).
- [36] O. Arbouche, B. Belgoumène, B. Soudini, Y. Azzaz, H. Bendaoud, K. Amara, *Comput. Mater. Sci.* **47**, 685 (2010).
- [37] D. Varshney, G. Joshi, N. Kaurav, R.K. Singh, *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 451 (2009).
- [38] H.Y. Wang, X.S. Li, C.Y. Li, K.F. Wang, *Mater. Chem. Phys.* **117**, 373 (2009).
- [39] I. Gorczyca, N.E. Christensen, *Solid State Commun.* **79**, 1033 (1991).
- [40] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernández, A. Muñoz, A. Mujica, *Phys. Rev.* **B 62**, 620163 (2000).
- [41] J. Wanagel, V. Arnold, A.L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **47**, 2821 (1976).
- [42] S.B. Zhang, M.L. Cohen, *Phys. Rev.* **B 35**, 7604 (1987).
- [43] R.G. Green, H. Luo, A.L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **76**, 7296 (1994).
- [44] R.G. Greene, H. Luo, T. Li, A.L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2045 (1994).
- [45] J. Cai, N.X. Chen, *Phys. Rev.* **B 75**, 174116 (2007).

Chapitre 4

Propriétés élastiques

4.1 Étude à pression nulle

Comme les composés *AlN*, *AlP* et *AlAs* sont stables à pression nulle dans la phase structurale B_3 , l'étude de leurs propriétés élastiques à cette pression est réalisé seulement pour la phase B_3 .

4.1.1 Les propriétés élastiques des monocristaux AlX

4.1.1.1 Constantes élastiques et module de compression

Dans les tableaux 4.1, 4.2 et 4.3, nous reportons les valeurs calculées à pression nulle des constantes élastiques des systèmes cubiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) pour les monocristaux *AlN*, *AlP* et *AlAs* dans la phase B_3 , ainsi que celles du module de compression B et le facteur d'anisotropie A , en comparaison avec des autres données théoriques et expérimentales disponibles. À partir des tableaux 4.1, 4.2 et 4.3 et du tableau 3.2, nous pouvons voir que la valeur calculée du module de compression B qui est calculé à partir des constantes élastiques par la relation $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ a presque la même valeur que celle obtenue à partir de l'ajustement (fit) des données P - V à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan de troisième degré (EOS). Ceci pourrait être une évaluation de la fiabilité et de l'exactitude de nos calculs des constantes élastiques pour les composés *AlN*, *AlP* et *AlAs*. La comparaison des valeurs calculées sur B en utilisant les deux approximations LDA et GGA avec les données expérimentales et les autres résultats théoriques disponibles est déjà fait dans le chapitre précédent.

Tableau 4.1 : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa) ; le module de compression B (en GPa) et le facteur d'anisotropie A , en comparaison avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles, pour le composé AlN dans la phase B_3 à $P = 0$.

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	A
AlN					
LDA	300.8	160.4	196.0	207.2	2.79
GGA	279.7	145.2	182.0	190.0	2.71
Exp.				202 ^a	
Autres	313.2 ^b , 304 ^c ,	156.5 ^b , 152 ^c ,	202 ^b , 199 ^c ,	211.8 ^b ,	2.24 ^l
	313 ^d , 294 ^e ,	160 ^d , 168 ^e ,	192 ^d , 198 ^e ,	193.3 ^b , 203 ^c ,	
	302 ^f , 288 ^f	161 ^f , 153 ^f	193 ^g , 187 ^h	213 ⁱ , 191 ^j , 207 ^k	

^a Réf. [1], ^b Réf [2], ^c Réf. [3], ^d Réf. [4], ^e Réf. [5], ^f Réf. [6], ^g Réf. [7], ^h Réf. [8], ⁱ Réf. [9],
^j Réf. [10], ^k Réf. [11], ^l Réf. [12]

Tableau 4.2 : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa) ; le module de compression B (en GPa) et le facteur d'anisotropie A , en comparaison avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles, pour le composé AlP dans la phase B_3 à $P = 0$.

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	A
AlP					
LDA	132.6	67.7	62.6	89.3	1.93
GGA	125.1	60.6	60.4	82.1	1.87
Exp.				86 ^a	
Autres	134.5 ^a ,	68.3 ^a , 67.5 ^b ,	84.2 ^a , 76.5 ^b ,	89.32 ^a ,	1.42 ^g
	132.2 ^b , 133 ^c ,	63 ^c , 66.7 ^d ,	61.5 ^c , 62.7 ^d ,	82.46 ^a , 89.1 ^b	
	132.5 ^d , 134 ^e ,	68 ^e , 61.2 ^f	70 ^e , 67.7 ^f		
	139 ^f				

^a Réf. [13], ^b Réf. [14], ^c Réf. [15], ^d Réf. [16], ^e Réf. [17], ^f Réf. [18], ^g Réf. [12]

Tableau 4.3 : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (en GPa) ; le module de compression B (en GPa) et le facteur d'anisotropie A , en comparaison avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles, pour le composé $AlAs$ dans la phase B_3 à $P = 0$.

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	A
AlAs					
LDA	114.6	57.4	55.9	76.5	1.95
GGA	102.1	49.0	51.8	66.7	1.95
Exp.	$119.9^a \pm 0.12$	$57.5^a \pm 0.13$	$56.6^a \pm 0.07$	74^g	
	$119.3^b \pm 0.07$	$57.2^b \pm 0.1$	$57.2^b \pm 0.04$		
Autres	$113.1^c, 135^c,$	$55.5^c, 50.8^c,$	$54.7^c, 34.2^c,$	$77^e, 75^f, 71^g,$	1.84^h
	116^d	55^d	57^d	77.9^h	

^a Réf. [19], ^b Réf. [20], ^c Réf. [17], ^d Réf. [21], ^e Réf. [22], ^f Réf. [23], ^g Réf. [24], ^h Réf. [12]

Les données expérimentales pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , ne sont pas disponibles sauf pour le composé $AlAs$ [19,20]. Ces données sont en bon accord avec nos résultats notamment ceux calculés en utilisant la LDA, l'écart maximal entre eux est de 4.42%, 0.35% et 2.27% pour C_{11} , C_{12} et C_{44} , respectivement.

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont en bon accord avec celles d'autres calculs théoriques disponibles. Des tableaux 4.1, 4.2 et 4.3, on peut remarquer que les valeurs calculées en utilisant la LDA sont légèrement supérieures à celles calculées en utilisant la GGA, Ceci peut être expliqué par le fait que le paramètre de maille calculé en utilisant la GGA est légèrement supérieur à celui calculé en utilisant la LDA. On remarque aussi que les valeurs calculées en utilisant la LDA sont les plus proches aux autres calculs théoriques que celles calculées en utilisant la GGA.

Pour le C_{11} , sa valeur calculée en utilisant la LDA est plus grande que celle calculée en utilisant la GGA de 7%, 5.7% et 10.9%, respectivement, pour les trois composés AlN , AlP et $AlAs$. Egalement, les valeurs calculées en utilisant la LDA sont plus grandes que celles calculées en utilisant la GGA de 9.5% (AlN), 10.5% (AlP) et 14.6% ($AlAs$) pour le C_{12} , et de 7.1% (AlN), 3.5% (AlP) et 7.3% ($AlAs$) pour le C_{44} .

D'autre part on peut observer que la valeur calculée de la constante élastique unidirectionnelle C_{11} , en utilisant les deux approximations LDA et GGA, est d'environ 47% et 35% plus grande que les deux constantes C_{12} et C_{44} , respectivement, pour le composé AlN , et également d'environ 50% et 52% pour le composé AlP , et d'environ 50% plus grande que C_{12} et C_{44} pour le composé $AlAs$. Donc, on peut dire que ces composés présentent une résistance au changement de la longueur plus importante que les résistances aux déformations pures de cisaillement. On remarque que les valeurs obtenues sur les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et le module de compression B diminuent avec l'augmentation du nombre atomique Z de l'atome X dans les composés AlX (i.e., de AlN à $AlAs$). Cela signifie que le composé $AlAs$ est le plus compressible que les deux autres composés.

4.1.1.2 Facteur d'anisotropie A

Pour un corps isotrope, $C_{44} = (C_{11} - C_{12})/2$. Si le corps est anisotrope, C_{44} diffère de $(C_{11} - C_{12})/2$. Pour quantifier l'anisotropie élastique des composés AlN , AlP et $AlAs$, nous avons calculé le facteur d'anisotropie A à partir des valeurs calculées des constantes élastiques en utilisant l'expression suivante :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (4.1)$$

Pour un matériau isotrope, A est égal à 1, alors que n'importe quelle valeur plus petite ou plus grande que 1 indique l'anisotropie. L'importance de la déviation de 1 est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédée par le cristal. Si $A < 1$ le cristal est plus dur dans la direction $[100]$, et quand $A > 1$ il est plus dur dans la direction diagonale $[111]$ [25].

Le facteur d'anisotropie calculé pour les trois composés est inscrit dans les tableaux 4.1, 4.2 et 4.3. Les valeurs obtenus pour A en utilisant la LDA et la GGA sont les mêmes pour $AlAs$, et sont presque les mêmes pour AlN et AlP . D'autre part il y a une légère différence entre nos résultats et ceux d'autres ; A calculé dans le présent travail est plus grand que celui d'autre calcul théorique d'environ 18% pour AlN , 25% pour AlP et 5.6% pour $AlAs$. On remarque que le facteur d'anisotropie calculé pour les trois composés est supérieur à 1 ($A > 1$), donc la direction $[111]$ est plus dure à pression nulle pour les trois composés. Les valeurs obtenues pour AlP et $AlAs$ sont presque les mêmes (1.93 et 1.95, respectivement, en utilisant la LDA ; 1.87 et 1.95 en utilisant la GGA). La valeur obtenue pour AlN est plus grande que celle obtenue pour les deux autres composés (2.79 en utilisant la LDA et 2.71 en utilisant la

GGA). Donc ce composé est caractérisé d'un degré d'anisotropie élastique plus large que les autres.

4.1.1.3 Critères de stabilité

Les conditions mécaniques traditionnelles de stabilité dans les cristaux cubiques sont exprimées en fonction des constantes élastiques comme suit [26]:

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 ; C_{12} < B < C_{11}. \quad (4.2)$$

Les constantes élastiques calculées pour les trois composés, satisfont les critères ci-dessus de stabilité, indiquant que ces composés sont élastiquement stables dans la phase structurale B₃.

4.1.1.4 Vitesses de propagation des ondes élastiques

Les vitesses de propagation des ondes élastiques calculées suivant les directions [100], [110] et [111] pour les trois composés *AlN*, *AlP* et *AlAs* sont montrées dans le tableau 4.4. Notons que les valeurs obtenues de la masse volumique ρ à la pression nulle pour ces trois composés sont respectivement : (3.407, 2.431 et 3.850) g/cm^3 en utilisant la LDA ; et (3.206, 2.312 et 3.602) g/cm^3 en utilisant la GGA.

Tableau 4.4 : Les vitesses de propagation des ondes élastiques suivant les trois directions principales [100], [110] et [111] à la pression nulle pour les trois composés *AlN*, *AlP* et *AlAs* (en m/s).

Composé	v_L^{100}	v_{T1}^{100}	v_{T2}^{100}	v_L^{110}	v_{T1}^{110}	v_{T2}^{110}	v_L^{111}	v_{T1}^{111}	v_{T2}^{111}
AlN									
LDA	9396	7585	7585	11190	7585	4539	11727	5737	5737
GGA	9341	7535	7535	11093	7535	4580	11618	5737	5737
AlP									
LDA	7385	5074	5074	8182	5074	3653	8431	4181	4181
GGA	7355	5111	5111	8141	5111	3735	8386	4243	4243
AlAs									
LDA	5456	3811	3811	6071	3811	2726	6263	3129	3129
GGA	5324	3792	3792	5946	3792	2715	6139	3116	3116

À la pression nulle, on remarque que les ondes longitudinales sont les plus rapides suivant la direction $[111]$, et les ondes de cisaillement sont les plus lentes suivant la direction $[110]$, pour les trois composés. On peut remarquer aussi que les vitesses de propagation diminuent avec l'augmentation du nombre atomique Z de l'atome X dans le composé AlX .

4.1.2 Paramètres élastiques isotropes des polycristaux AlX

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont obtenues à partir des calculs du premier principe pour les matériaux monocristaux. En réalité, la majorité des matériaux synthétisés sont des polycristaux. Un problème surgit quand des échantillons monocristaux ne peuvent pas être obtenus. Alors il est difficile de mesurer les différentes constantes élastiques C_{ij} . Au lieu de cela, les paramètres élastiques isotropes, à savoir le module de compression B , les constantes du lamé λ et μ , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν sont fréquemment mesurés pour les matériaux polycristallins en étudiant leur dureté. L'expression du module de compression B pour un cristal cubique reste aussi valable pour un corps isotrope, où :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4.3)$$

Le module de cisaillement isotrope G pour un matériau monphasique, polycristallin et statiquement isotrope, est calculé par l'approche de Voigt [27], Reuss [28] et Hill [29] (VRH). Pour les cristaux cubiques, le module de cisaillement de Voigt G_V est donné par :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (4.4)$$

et le module de cisaillement de Reuss G_R est donné par :

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12}) \cdot C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (4.5)$$

La valeur réelle de G peut être approximée par la moyenne de Hill :

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (4.6)$$

Nous avons aussi calculé le module de Young E et le coefficient de Poisson ν , qui sont fréquemment mesurés pour les matériaux polycristallins en étudiant leur dureté. Ces quantités sont liées au module de compression B et au module de cisaillement G par les équations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (4.7)$$

et

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (4.8)$$

Les valeurs calculées des paramètres d'élasticité isotropes mentionnés ci-dessus (B , λ , μ , G , E et ν) sont inscrits dans les tableaux 4.1, 4.2 et 4.3 pour le B et dans le tableau 4.5 pour les autres.

Les valeurs obtenues des paramètres d'élasticité isotrope λ , G et E en utilisant la LDA sont aussi comme le module de compression, légèrement supérieurs à celles calculées en utilisant la GGA où la différence enregistrées sur λ pour les trois composés sont de 10% (AlN), 11.3% (AlP) et 16% (AlAs). Egalement, cette différence pour G est de 6%, 2.5% et 7.6%, respectivement ; et pour E elle est de 6.4%, 3.4% et 8.1%, respectivement.

Tableau 4.5 : Les paramètres d'élasticité isotrope : les constantes de Lamé λ et μ (G) (en GPa) ; le module de Young E (en GPa) et le coefficient de Poisson ν , calculées pour les composés AlN, AlP et AlAs dans la phase B_3 à pression nulle.

Composé	λ	μ (G)	E	ν
AlN				
LDA	120.6	129.9	322.3	0.2407
GGA	108.6	122.1	301.7	0.2354
AlP				
LDA	57.3	48.1	122.3	0.2717
GGA	50.8	46.9	118.2	0.2600
Réf. [13]	-	59.1	145.6	0.2314
AlAs				
LDA	48.0	42.7	108.0	0.2647
GGA	40.3	39.6	99.2	0.2521

Les valeurs obtenues pour le coefficient de Poisson ν en utilisant les deux approximations LDA et GGA sont plus proches l'une de l'autre pour chaque composé, où la différence enregistrées sur ν est de 2.2% pour *AlN*, 4.3% pour *AlP* et de 4.8% pour *AlAs*.

La valeur du coefficient de Poisson ν pour les matériaux qui ont des liaisons covalentes est petite ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux ioniques, une valeur typique de ν est 0.25 [30,31]. Toutes les valeurs calculées de ν pour les trois composés sont près de 0.25, donc une contribution ionique plus élevée dans la liaison intra-atomique pour ces trois composés devrait être assumée.

Pour savoir si un matériau a un comportement fragile ou ductile, Pugh [32] a proposé le rapport B/G . La valeur critique qui sépare la ductilité et la fragilité des matériaux est autour de 1.75 ; c.-à-d., si $B/G > 1.75$, le matériau se comporte d'une façon ductile ; autrement le matériau se comporte d'une façon fragile. Le rapport calculé de B/G pour les trois composés égal à 1.60 (1.56) pour *AlN*, 1.86 (1.75) pour *AlP* et 1.79 (1.68) pour *AlAs* en utilisant la LDA (GGA). La valeur calculée de B/G pour *AlN* est inférieure à la valeur critique proposée par Pugh, par conséquent le composé *AlN* peut classifier en tant que matériau fragile. Pour *AlP* et *AlAs*, le rapport B/G est plus proche à la valeur critique (1.75), donc, leurs propriétés mécaniques sont intermédiaires entre celles d'un matériau ductile et d'un matériau fragile.

Nous ne retrouvons pas aucune donnée expérimentale ou théorique sur les paramètres élastiques isotropes des trois composés, sauf les calculs théoriques de la référence [13] sur le composé *AlP*. Donc nos calculs peuvent être employés pour couvrir ce manque de données pour ces composés.

4.2 Étude à pression non nulle

Dans le but d'étudier l'effet de la pression sur les propriétés élastiques des composés *AlN*, *AlP* et *AlAs*, nous avons étudié en fonction de la pression, l'évolution des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , le module de compression B , le facteur d'anisotropie A , ainsi que tous les autres coefficients liés à l'élasticité du matériau isotrope à savoir le module de Young E , les coefficients de Lamé λ et μ (G) et le coefficient de Poisson ν dans les deux phases B_3 et B_1 . Et comme nous avons vue précédemment que les valeurs calculées pour les constantes élastiques en utilisant la LDA sont les plus proches aux autres calculs théoriques que celles calculées en utilisant la GGA, cette étude a été effectuée en utilisant seulement la LDA.

4.2.1 Effet de la pression sur les propriétés élastiques des monocristaux AlX

4.2.1.1 Variation des constantes élastiques et du module de compression

Phase B₃

Le comportement élastique sous l'effet de la pression a été étudié dans la gamme de pression de 0 à 12 GPa avec un pas de 2 GPa. La variation des constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} ainsi que celui du module de compression B en fonction de la pression sont présentés dans la figure 4.1. A partir de cette figure, on peut remarquer que les deux constantes C_{11} et C_{12} et le module de compression B dans les trois composés AlN , AlP et $AlAs$ croissent avec l'augmentation de la pression et suivent une variation linéaire dans la gamme de pression considérée, et leurs courbes ont presque la même pente (de 3.28 à 3.41 pour C_{11} , de 3.84 à 4.04 pour C_{12} et de 3.67 à 3.83 pour B). La constante C_{44} semble de rester constante le long de la gamme considérée de la pression. Elle croît linéairement pour le composé AlN avec la pente de 0.96 qui est très petite devant les pentes des autres constantes, alors que la variation de C_{44} pour les deux composés AlP et $AlAs$ est quadratique, mais presque linéaire.

Les résultats du fit linéaire et quadratique des C_{ij} et du module de compression B peuvent être s'écris pour chaque composé par les équations montrées dans le tableau 4.6. Les coefficients de pression des constantes élastiques C_{ij} et du module de compression B sont illustrés dans le tableau 4.7.

Tableau 4.6 : Le fit linéaire et quadratique des constantes élastiques C_{ij} , ainsi que du module de compression B pour les trois composés AlN , AlP et $AlAs$ dans la phase B₃.

AlN	AlP	$AlAs$
$B = 3.67P + 207.3$	$B = 3.76P + 89.8$	$B = 3.83P + 76.9$
$C_{11} = 3.32P + 301.0$	$C_{11} = 3.28P + 133.1$	$C_{11} = 3.41P + 115.3$
$C_{12} = 3.84P + 160.4$	$C_{12} = 4.00P + 68.1$	$C_{12} = 4.04P + 57.7$
$C_{44} = 0.96P + 196.5$	$C_{44} = -0.031P^2 + 0.37P + 62.7$	$C_{44} = -0.044P^2 + 0.63P + 55.9$

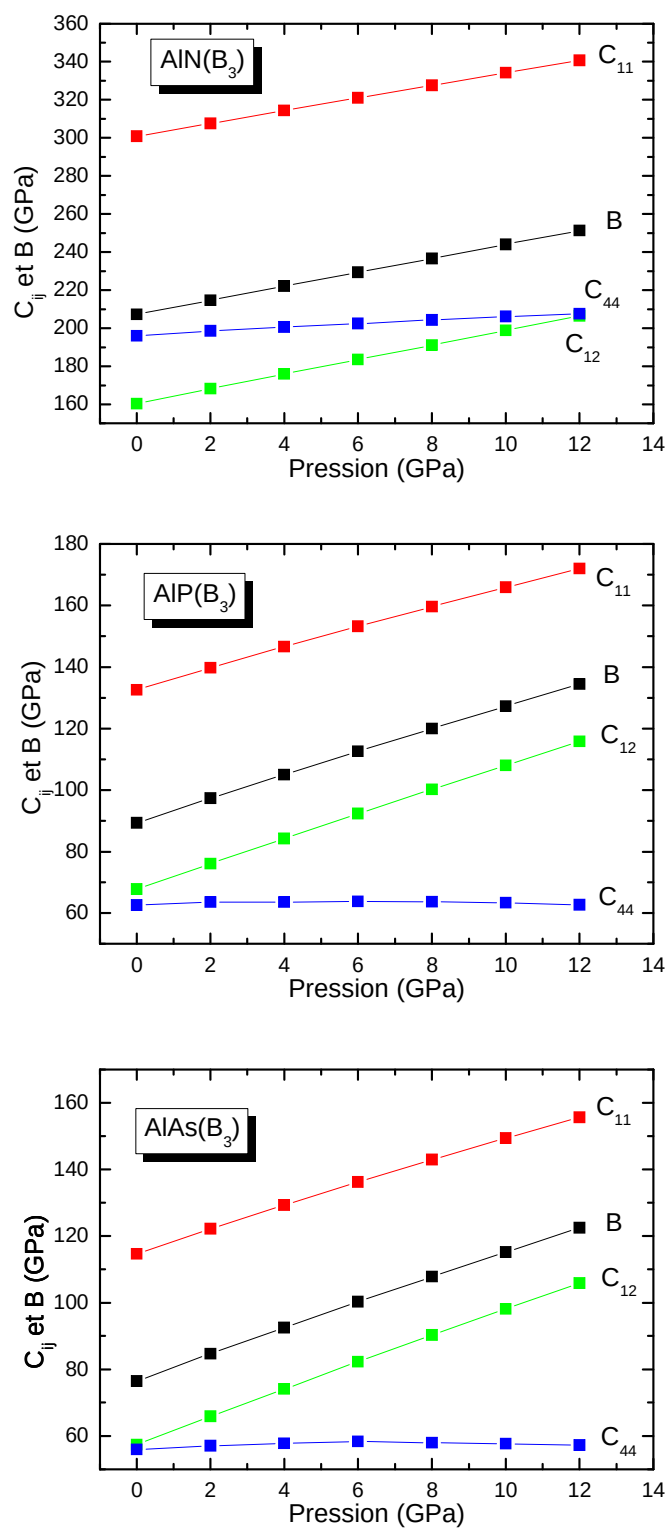


Figure 4.1 : Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et le module de compression B en fonction de la pression pour les composés AlN, AlP et AlAs dans la phase B_3 , en utilisant la LDA.

Tableau 4.7 : Les coefficients de pression des constantes élastiques C_{ij} , ainsi que du module de compression des trois composés AlN, AlP et AlAs dans la phase B_3 .

Composés	$\frac{\partial C_{11}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{12}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$	$\frac{\partial^2 C_{44}}{\partial P^2}$	$\frac{\partial B}{\partial P}$
AlN	3.32	3.84	0.96	—	3.67
AlP	3.28	4.00	0.37	-0.062	3.76
AlAs	3.41	4.04	0.63	-0.088	3.83

Phase B_1

L'étude de l'effet de la pression sur les propriétés élastiques dans la phase B_1 a été prise dans la gamme de pression de 12 à 24 GPa avec un pas de 2 GPa. La figure 4.2 montre que les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} ainsi que ceux du module de compression B dans les trois composés AlN, AlP et AlAs croissent aussi avec l'augmentation de la pression et suivent une variation linéaire dans la gamme de pression considérée. La constante C_{11} dans les trois composés est fortement sensible à la variation de la pression que les autres constantes dans les trois composés avec une pente comparable de l'ordre de 8. Le module de compression B a aussi dans les trois composés une pente comparable de l'ordre de 3.6. Tandis que les deux constantes C_{12} et C_{44} , sont faiblement sensibles à la variation de la pression avec une pente qui varie de 1.17 à 1.49 pour C_{12} et de 0.67 à 1.51 pour C_{44} . Les résultats du fit linéaire et quadratique de C_{ij} ainsi que du module de compression B peuvent être s'écrits pour chaque composé par les équations montrées dans le tableau 4.8. Les coefficients de pression des constantes élastiques C_{ij} et du module de compression B sont illustrés dans le tableau 4.9.

Tableau 4.8 : Les résultats du fit linéaire et quadratique de C_{ij} , ainsi que du module de compression B pour les trois composés AlN, AlP et AlAs dans la phase B_1 .

AlN	AlP	AlAs
$B = 3.60P + 271.0$	$B = 3.55P + 117.8$	$B = 3.66P + 100.4$
$C_{11} = 7.83P + 467.3$	$C_{11} = 8.31P + 244.7$	$C_{11} = 8.20P + 207.5$
$C_{12} = 1.49P + 172.9$	$C_{12} = 1.17P + 54.4$	$C_{12} = 1.40P + 46.9$
$C_{44} = 1.51P + 342.0$	$C_{44} = 0.67P + 109.8$	$C_{44} = 0.81P + 93.5$

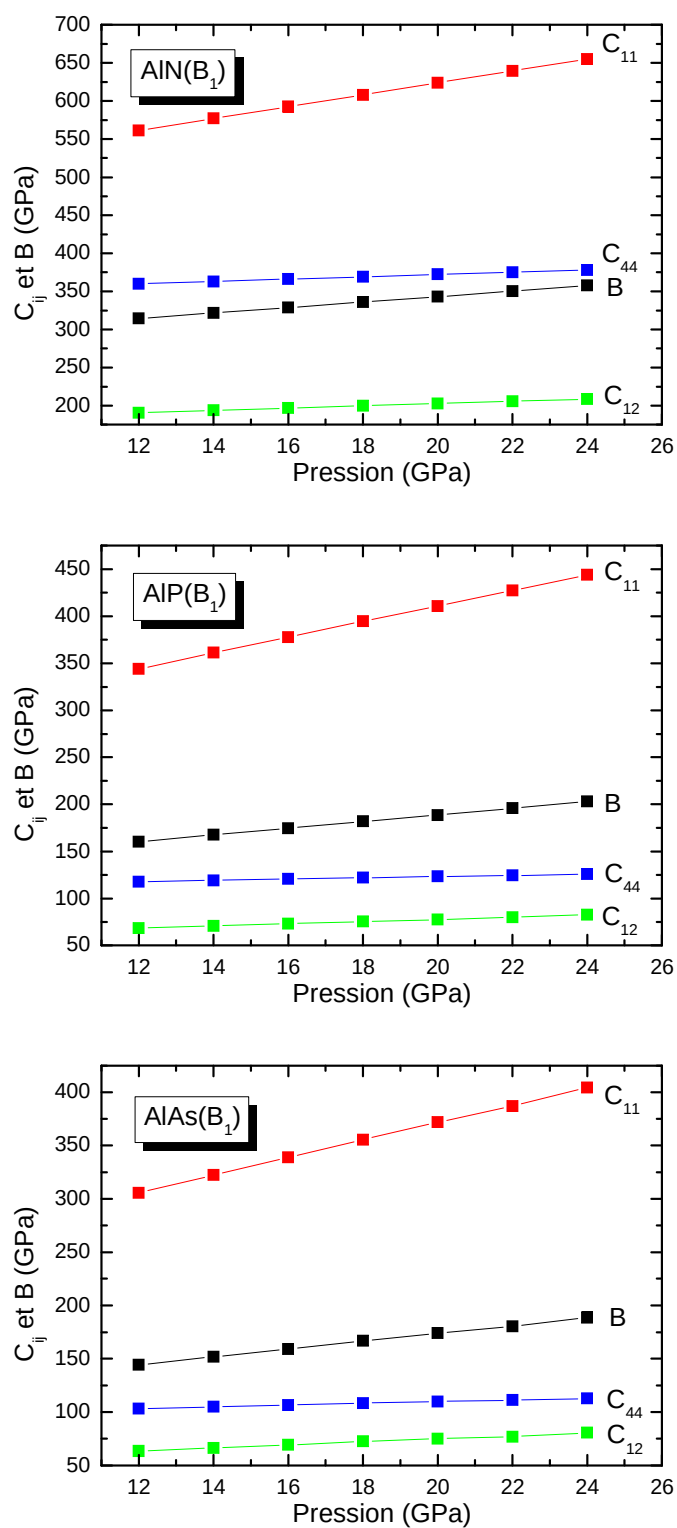


Figure 4.2 : Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et le module de compression B en fonction de la pression pour les composés AlN, AlP et AlAs dans la phase B_1 , en utilisant la LDA.

Tableau 4.9 : Les coefficients de pression des constantes élastiques C_{ij} , ainsi que du module de compression B des trois composés AlN , AlP et $AlAs$ dans la phase B_1 .

Composés	$\frac{\partial C_{11}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{12}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$	$\frac{\partial B}{\partial P}$
AlN	7.83	1.49	1.51	3.60
AlP	8.31	1.17	0.67	3.55
$AlAs$	8.20	1.40	0.81	3.66

4.2.1.2 Variation du facteur d'anisotropie A

Les résultats de calculs de l'évolution du facteur d'anisotropie A en fonction de la pression pour les trois composés AlN , AlP et $AlAs$ dans les deux phases B_3 et B_1 sont illustrés dans la figure 4.3.

Phase B_3

Dans la phase B_3 , on a vu que le facteur d'anisotropie pour les trois composés à la pression nulle est supérieur à 1. Les courbes tracées dans la figure 4.3 montrent que le facteur d'anisotropie A augmente avec l'augmentation de la pression et devient plus loin de 1. Cela suggère que le degré d'anisotropie augmente en fonction de la pression. Dans la gamme de la pression considérée (de 0 à 12 GPa), le facteur d'anisotropie A augmente de 0.303, 0.300 et 0.346, respectivement pour les trois composés AlN , AlP et $AlAs$. Le facteur d'anisotropie A qui reste toujours supérieur à 1, indique que les trois composés sont plus durs dans la direction $[111]$.

Phase B_1

Dans la phase B_1 , le facteur d'anisotropie A du composé AlN , qui est supérieur à 1 dans la gamme de pression considérée (de 12 à 24 GPa), diminue lorsque la pression augmente en étant proche de 1. Donc, pour ce composé, le degré d'anisotropie diminue avec l'augmentation de la pression appliquée. Il devient isotrope à la pression 108.4 GPa (figure 4.4). Pour les deux composés AlP et $AlAs$, le facteur d'anisotropie est inférieur à 1 dans la gamme de la pression considérée (de 12 à 24 GPa), et il diminue lorsque la pression augmente en s'éloignant de 1. Cela suggère que pour ces deux composés, le degré d'anisotropie augmente

avec l'augmentation de la pression appliquée. Le facteur A reste toujours inférieur à 1, donc les deux composés sont plus durs dans la direction $[100]$.

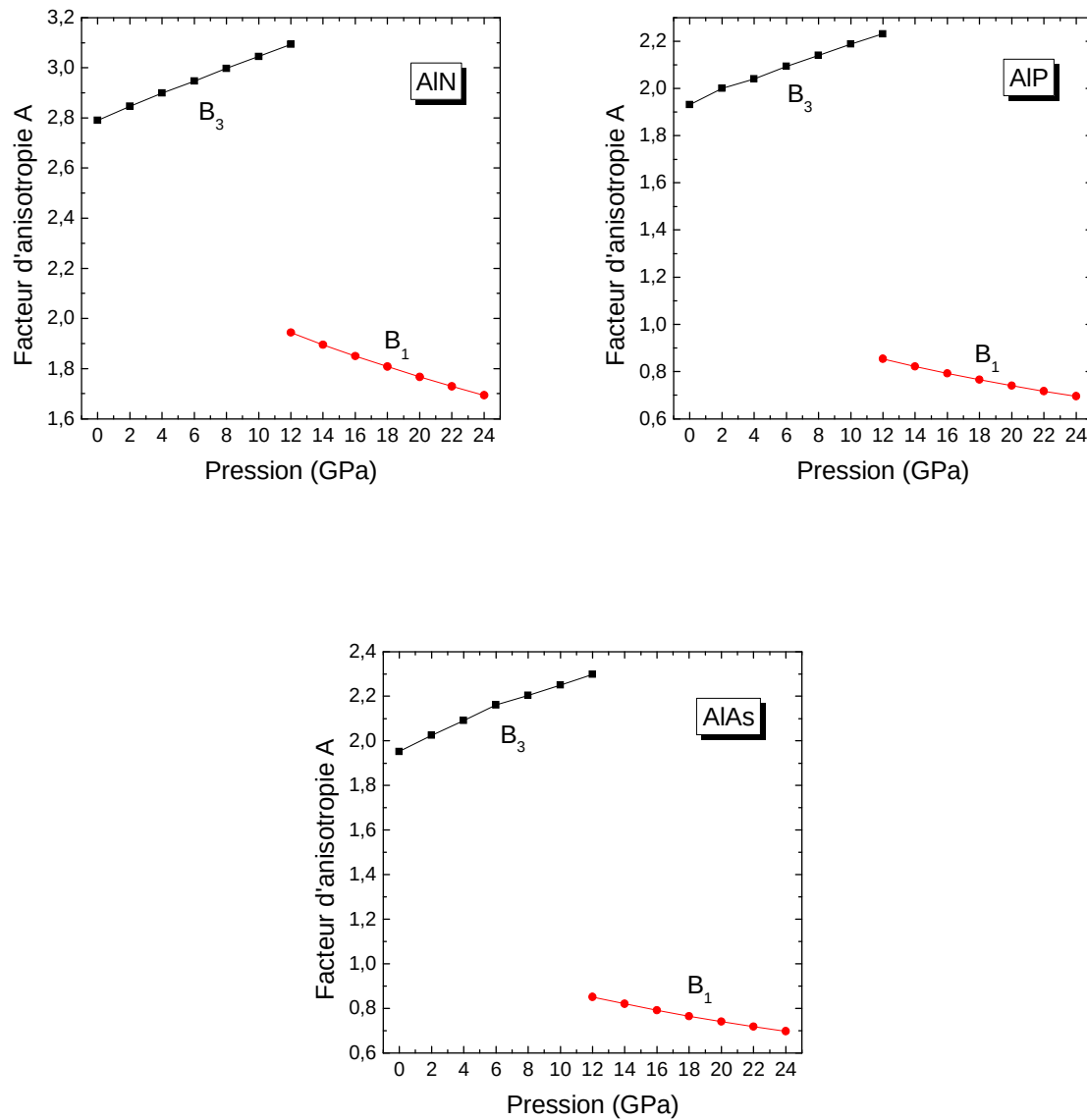


Figure 4.3 : La variation du facteur d'anisotropie A en fonction de la pression pour les trois composés AlN, AlP et AlAs, dans les deux phases B_3 et B_1 .

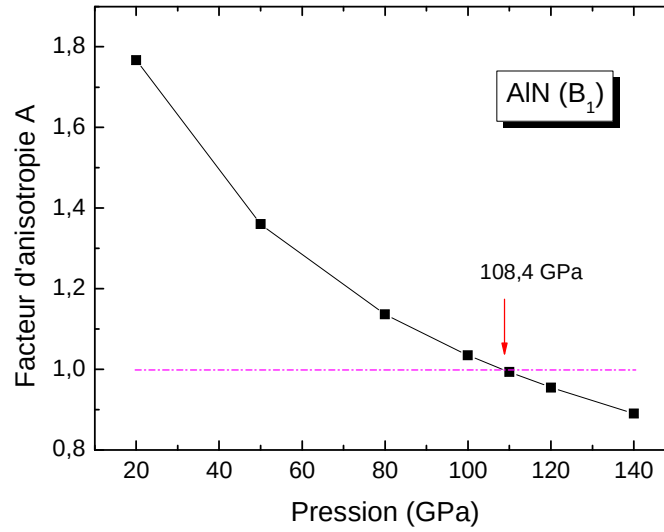


Figure 4.4 : La variation du facteur d'anisotropie en fonction de la pression pour le composé AlN dans la phase B₁.

4.2.1.3 Critères de stabilité

Pour un cristal cubique, les trois constantes élastiques indépendantes devraient satisfaire les critères de stabilité qui sont généralisés pour donner un ensemble de conditions valables sous l'effet de pression, et qui se ramènent aux conditions de BORN à pression nulle. Ces critères généralisés pour le système cubique sont donnés maintenant par les expressions suivantes [33] :

$$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 ; \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 ; C_{44} - P > 0 . \quad (4.9)$$

où P est la pression hydrostatique appliquée.

Il est clair que $(C_{11} + 2C_{12} + P)/3 > 0$, car $C_{11} > 0$, $C_{12} > 0$ et $P > 0$. Pour les deux autres critères, nous avons tracé les courbes de la variation de ces derniers en fonction de la pression pour les trois composés AlN, AlP et AlAs dans les deux phases B₃ et B₁ (figures 4.5 et 4.6). D'après ces courbes, on voit bien que les deux critères derniers de stabilités sont vérifiés que ce soit dans la phase B₃ ou la phase B₁. Par conséquent, les composés étudiés sont mécaniquement stables dans chaque gamme de pression considérée dans les deux phases.

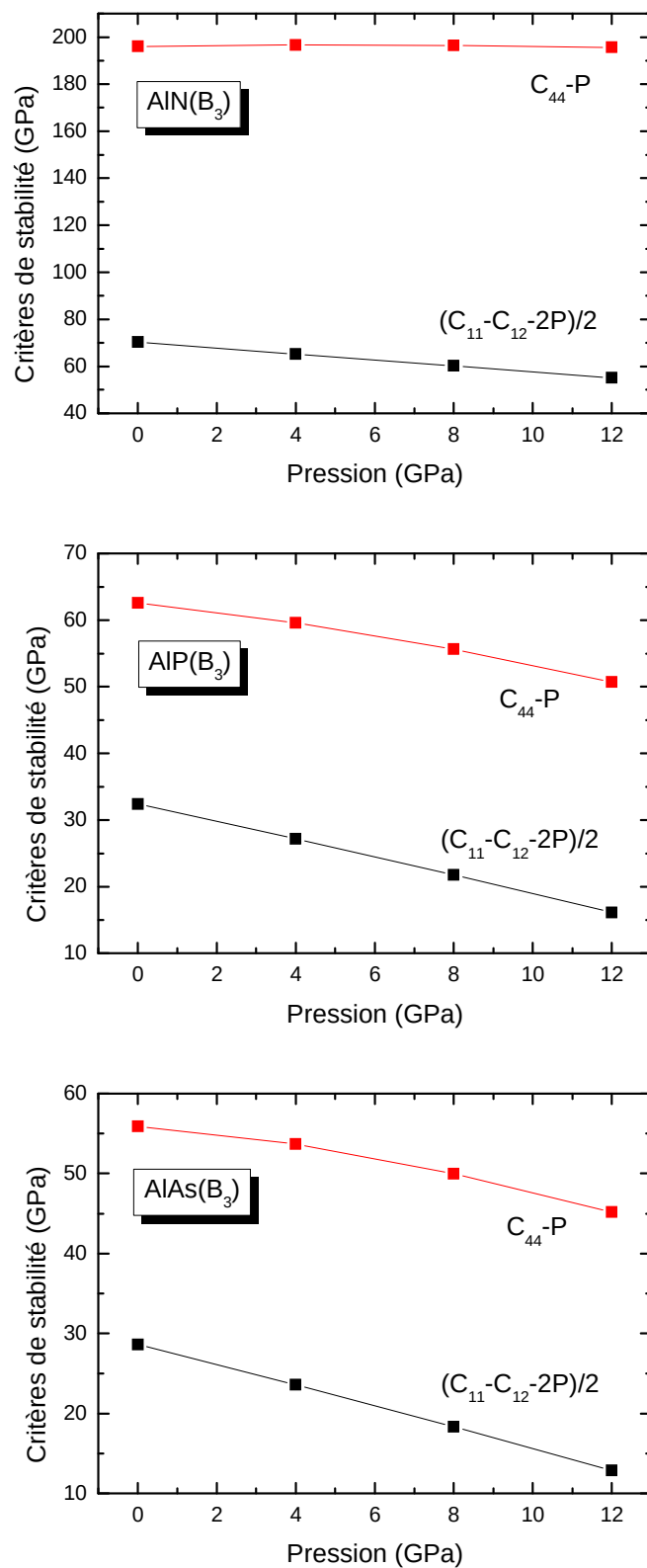


Figure 4.5 : Variation des critères de stabilité en fonction de la pression pour les composés AlN , AlP et $AlAs$ dans la phase B_3 en utilisant la LDA.

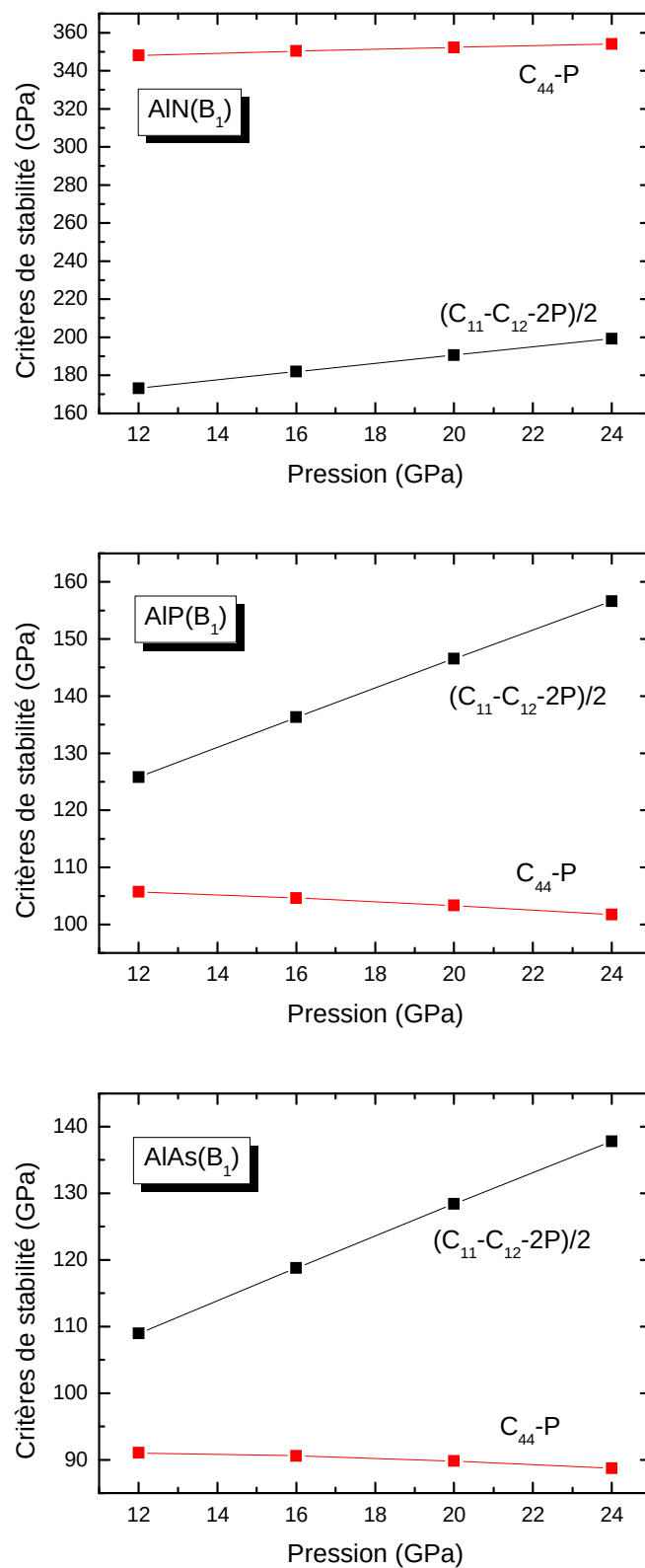


Figure 4.6 : Variation des critères de stabilité en fonction de la pression pour les composés AlN, AlP et AlAs dans la phase B_1 en utilisant la LDA.

4.2.2 Effet de la pression sur les propriétés élastiques des polycristaux AlX

Les variations des paramètres élastiques isotropes pour les polycristaux *AlN*, *AlP* et *AlAs*, à savoir le module de compression B , les constantes du lamé λ et μ (module de cisaillement G), le module de Young E et le coefficient de Poisson ν sont illustrés dans les figures 4.1 pour B , 4.7 et 4.8 pour E , λ et G et 4.9 pour ν .

4.2.2.1 Variation de E , λ et G en fonction de la pression

Phase B_3

La figure 4.7 montre que pour les trois composés, le premier coefficient de lamé λ est plus sensible à l'augmentation de la pression comparativement aux deux autres paramètres E et G . Il augmente linéairement en fonction de la pression avec une pente comparable de 3.54, 3.91 et 3.93 pour les trois composés *AlN*, *AlP* et *AlAs*, respectivement.

Cependant, le module de Young E et le module de cisaillement G sont faiblement sensibles à la variation de la pression pour les trois composés *AlN*, *AlP* et *AlAs*; et leur variation en fonction de la pression est quadratique. Pour *AlN*, E et G augmentent avec l'augmentation de la pression dans la gamme de pression considérée; alors que pour *AlP* et *AlAs*, ils augmentent dans le début puis ils diminuent dans cette gamme.

En ce qui concerne la ductilité ou la fragilité de ces composés, le composé *AlN* qu'on a vu qu'il est fragile à la pression nulle ($B/G < 1.75$), devient ductile à partir de la valeur 6 GPa pour la pression appliquée (c.à.d. $B/G > 1.75$). Cela dû à l'augmentation plus rapide de B en fonction de la pression comparativement à la variation lente de G . Les deux composés *AlP* et *AlAs* qui sont ductiles à la pression nulle en utilisant la LDA, restent ductiles le long de la gamme de pression considérée où la ductilité augmente avec l'augmentation de la pression (c.à.d. le rapport de Pugh B/G augmente) et cela dû aussi aux considérations précédentes.

Phase B_1

La figure 4.8 illustre l'évolution du module de Young E et les constantes de Lamé λ et G en fonction de la pression hydrostatique appliquée pour les trois composés *AlN*, *AlP* et *AlAs* dans la phase B_1 . Les modules élastiques isotropes croissent linéairement en fonction de la pression pour les trois composés. Cela signifie que la dureté de ces composés augmente avec l'augmentation de la pression dans cette phase. Dans la gamme de pression considérée, on note que $E > G > \lambda$ et que la variation de E est plus rapide que les variations de λ et G .

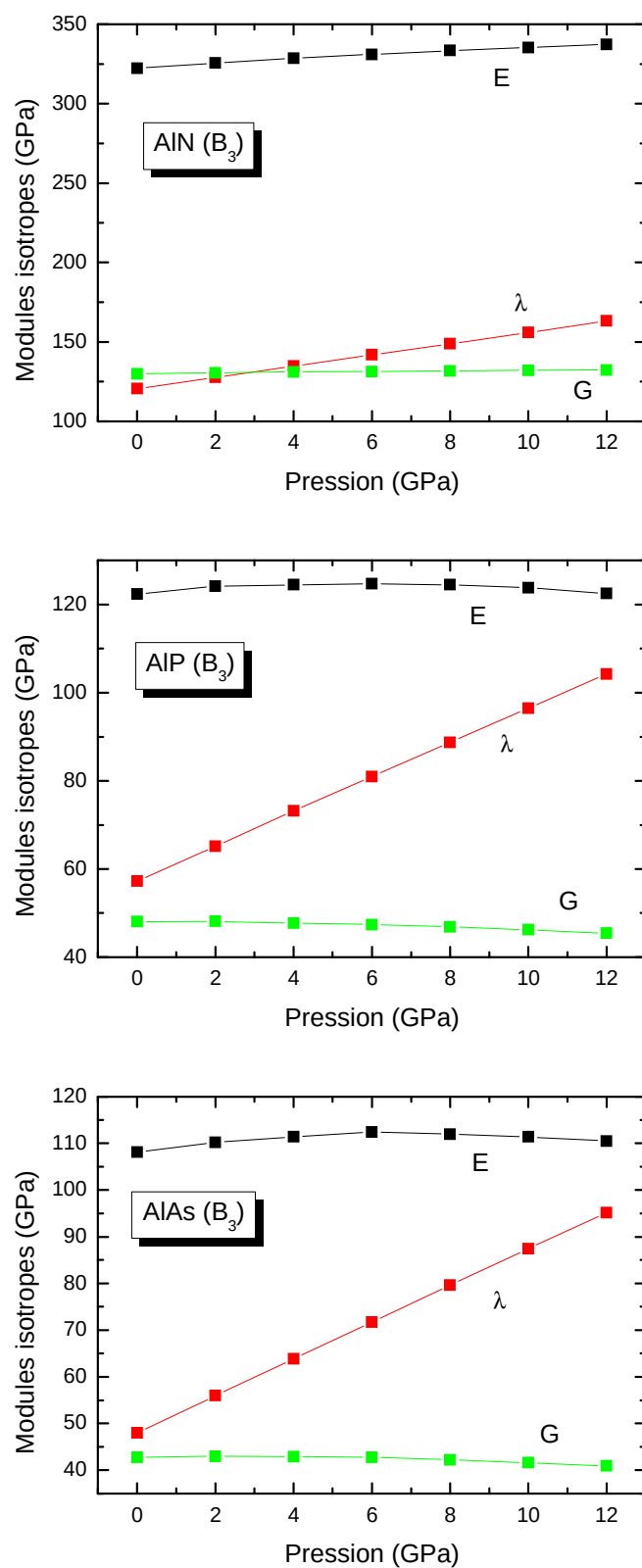


Figure 4.7 : L'évolution des paramètres élastiques isotropes en fonction de la pression pour les trois composés AlN, AlP et AlAs, dans la phase B_3 .

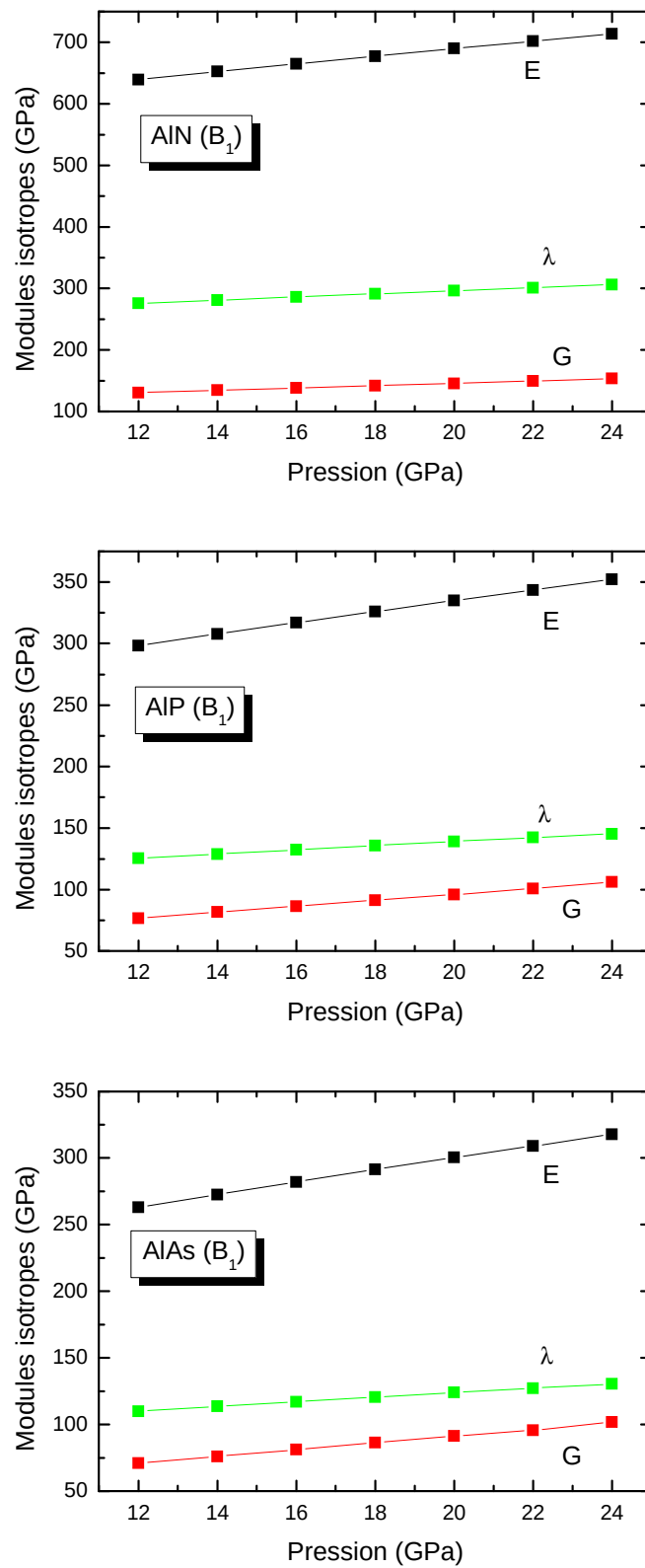


Figure 4.8 : L'évolution des paramètres élastiques isotropes en fonction de la pression pour les trois composés AlN, AlP et AlAs, dans la phase B_1 .

Les pentes calculées pour E , λ et G pour le composé AlN sont respectivement 6.20, 1.92 et 2.53. Les pentes calculées de ces modules pour les deux composés AlP et $AlAs$ sont comparables d'environ 4.50, 2.50 et 1.70, respectivement.

Le rapport de Pugh B/G pour les trois composés est inférieur à 1.75, donc ils sont fragiles. Cela dû au fait que le module de cisaillement G est considérable dans cette phase.

4.2.2.2 Variation du coefficient de Poisson en fonction de la pression

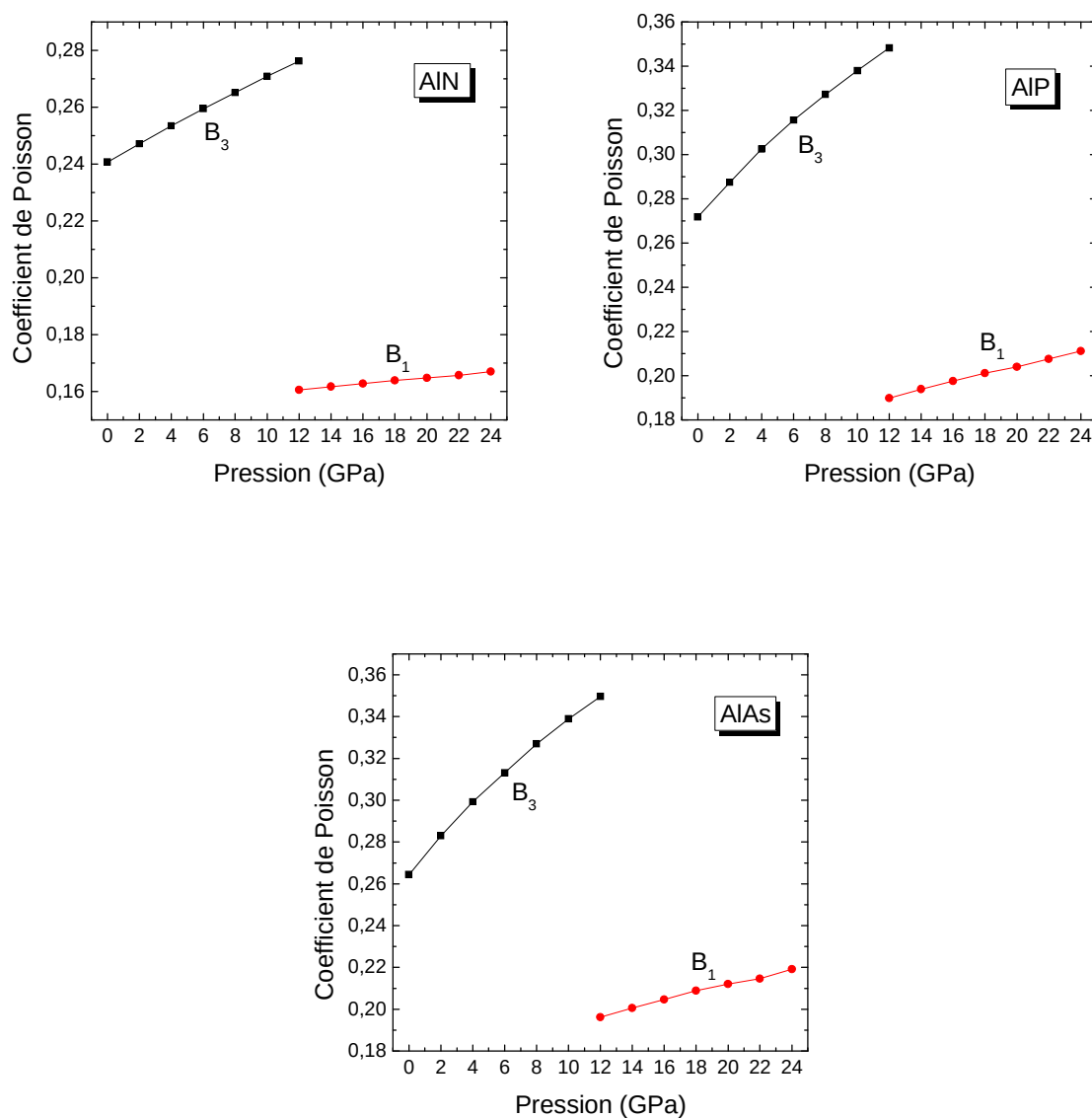


Figure 4.9 : L'évolution du coefficient de Poisson ν en fonction de la pression pour les trois composés AlN , AlP et $AlAs$, dans les deux phases B_3 et B_1 .

La figure 4.9 montre que dans les deux phases B_3 et B_1 , le coefficient de Poisson augmente avec l'augmentation de la pression. L'évolution de ν en fonction de la pression dans la phase B_1 est moins sensible que celui de la phase B_3 . ν de la phase B_1 reste toujours inférieur à celui de la phase B_3 . Cela signifie que la dureté des trois composés dans la phase B_1 est plus grande que celle de la phase B_3 .

4.3 Température de Débye

La température de Debye est un paramètre fondamental important étroitement lié à beaucoup de propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. Elle est employée pour distinguer les limites haute et basse température pour un solide. Elle peut être calculée à partir de la chaleur spécifique ou encore à partir des propriétés élastiques.

Dans le modèle de Debye, le terme de l'énergie interne, qui est dépend de la température s'écrit :

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (4.10)$$

avec $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ et $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}$; N est le nombre d'atomes de l'échantillon ; ω_D est la pulsation de Debye qui est la pulsation maximale des vibrations, reliée à la température de Debye par la relation :

$$k_B \theta_D = \hbar \omega_D \quad (4.11)$$

On déduit la chaleur spécifique des vibrations des solides :

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (4.12)$$

Pour les hautes températures ($T \gg \theta_D$), la chaleur spécifique tend vers la valeur classique :

$$C_V = 3Nk_B \quad (4.13)$$

Et pour les basses températures ($T \ll \theta_D$), la chaleur spécifique est de la forme [34] :

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (4.14)$$

À basse température les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Par conséquent, à basse température la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est identique à celle déterminées à partir de la chaleur spécifique.

Donc on utilise la deuxième méthode qui détermine La température de Debye θ_D à partir des propriétés élastiques d'un matériau polycristallin. La température de Debye θ_D peut être obtenue à partir de la vitesse moyenne du son par la relation suivante [35] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3}{4\pi V_a} \right]^{1/2} v_m \quad (4.15)$$

où h est la constante de Planck, K_B est la constante de Boltzmann et V_a est le volume atomique moyen. La vitesse moyenne du son dans un matériau polycristallin est donnée par [36] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (4.16)$$

où v_l et v_t sont, respectivement, la vitesse longitudinale et transversale du son, qui sont obtenues en utilisant le module de cisaillement G et le module de compression B dans l'équation de Navier [37]:

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \text{ et } v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (4.17)$$

Les vitesses du son, la température de Debye et la densité volumique pour *AlN*, *AlP* et *AlAs* sont indiquées dans le tableau 4.10.

À partir de ce tableau, nous pouvons remarquer que la température de Debye des composés *AlX* augmente avec la diminution du nombre atomique Z des éléments X , c.-à-d. de *As* à *N*. Dans cette formulation, la température de Debye est directement liée aux modules élastiques par l'intermédiaire de la vitesse moyenne du son et les modules élastiques décroissantes de *AlN* à *AlAs* causent une diminution en température de Debye de *AlN* à *AlAs*. Pour ce qui concerne le composé *AlP*, nos résultats sont en accord avec les autres résultats théoriques disponibles dans la référence [13]. Jusqu'à maintenant, nous ne trouvons pas aucune donnée disponible pour le reste des composés. Par conséquent, nos résultats peuvent être considérés comme prévision pour ces propriétés de ces composés.

Tableau 4.10 : La densité volumique (ρ en g/cm^3), la vitesse longitudinale, transversale et moyenne du son (v_l , v_t et v_m en m/s) calculée à partir des modules élastiques d'un matériau polycristallin, et la température de Debye (θ_D en K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour les composés AlN, AlP et AlAs dans la phase B_3 .

composé	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D
AlN	3.407	10567.3	6175.7	6848.8	946.5
AlP	2.431	7943.9	4445.9	4948.7	544.4
Réf. [13]	2.38	8426	4981	5518	603
AlAs	3.850	5887.6	3332.0	3705.5	393.7

Bibliographie

- [1] M.E. Sherwin and T.J. Drummond, Appl. Phys. **69**, 8423 (1991).
- [2] M.B. Kanoun, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, Thesis of doctorate, Abou-Baker Belkaid University, Tlemcen, 2004.
- [3] K. Kim, W.R.L. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. **B 53**, 16 310 (1996).
- [4] K. Shimada, T. Sota, and K. Suzuki, J Appl. Phys. **84**, 4951 (1998).
- [5] K. Karch, J.-M. Wagner, and F. Bechstedt Phys. Rev. **B 57**, 7043 (1998).
- [6] S. Saib, N. Bouarissa, J. Phys. Chem. Solids. **67**, 1888 (2006).
- [7] A.F. Wright, J. Appl. Phys. **82**, 2833 (1997).
- [8] M.V. Schilfgaarde, A. Sher, A.-B. Chen, J. Cryst. Growth **178**, 8 (1997).
- [9] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, Phys. Rev. **B 46**, 10 086 (1992).
- [10] V.I. Gavrilenko and R.Q. Wu, Phys. Rev. **B 61**, 2632 (2000).
- [11] A.F. Wright and J.S. Nelson, Phys. Rev. **B 51**, 12 50 (1995).
- [12] S. Adachi, Properties of Group-IV, II–V and II–VI Semiconductors, Wiley, UK, 2005.
- [13] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, A.H. Reshak, Y. Al-Douri, Comput. Mater. Sci. **45**, 474 (2009).
- [14] M.J.H.Cabrera, P.R. Hernández, A. Munoz, Phys. Stat. Sol. **(b) 223**, 411 (2001).
- [15] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001).
- [16] S.Q. Wang, H.Q. Ye, Phys. Stat. Sol. **(b) 240**, 45 (2003).
- [17] P.R. Hernández, A. Munoz, Semicond. Sci. Technol. **7**, 1437 (1992).
- [18] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, J. Phys. Condens. Matter **8**, 3111 (1996).
- [19] M. Krieger, H. Sigg, N. Herres, K. Bachem, K. Kohler, Appl. Phys. Lett. **66**, 682 (1995).
- [20] S.Gehrsitz, H.Sigg,N.Herres, K.Bachem, K.Köhler, F.K.Reinhart, Phys.Rev.**B 60**, 11601 (1999).
- [21] N. Chetty, A. Munoz, R.M. Martin, Phys. Rev. **B 40**, 11934 (1989).
- [22] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Interscience, New York, 1963.
- [23] A. Mujica, P.R. Hernaández, S. Radescu, R.J. Needs, A. Munäoz1, Phys. Status Solidi **(b) 211**, 39 (1999).
- [24] S.B. Zhang, M.L. Cohen, Phys. Rev. **B 35**, 7604 (1987).
- [25] R.E. Newnham, Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press, London, 2005.
- [26] J. Wang, S. Yip, Phys. Rev. Lett. **71**, 4182 (1993).

- [27] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, 1928.
- [28] A. Reuss, Z. Angew, Math Mech. **9**, 49 (1929).
- [29] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London. **65**, 350 (1952).
- [30] I.R. Shein, K.I. Shein, A.L. Ivanovskii, J. Nucl. Mater. **361**, 69 (2007).
- [31] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Res. **31**, 1 (2001).
- [32] S.F. Pugh, Philos. Mag. **45**, 823 (1954).
- [33] M.J. Mehl, B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Volume I: Principles, John Wiley and Sons, London, 1995.
- [34] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7^e édition. Dunod, Paris, 1998.
- [35] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, Physica **B 293**, 199 (2001).
- [36] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **24**, 909 (1963).
- [37] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, 1973.

Chapitre 5

Propriétés électroniques

5.1 Structure de bandes de la phase B_3

5.1.1 Structure de bandes à pression nulle

La structure de bandes d'énergie pour les composés AlN , AlP et $AlAs$ est calculée dans la phase de zinc blende (B_3), en utilisant les deux approximations : la LDA et la GGA, selon les cinq lignes de haute symétrie de l'espace réciproque incluant les points W , L , Γ , X et K , pour 110 points dans la première zone de Brillouin. Le paramètre de maille utilisé pour chaque composé dans ce calcul est celui calculé à partir du programme d'optimisation géométrique dans chaque approximation. Les états Al ($3s^2 3p^1$), N ($2s^2 2p^3$), P ($3s^2 3p^3$) et As ($4s^2 4p^3$) sont traités comme étant des états de valence.

Les figures 5.1, 5.2 et 5.3 représentent les structures de bandes pour les trois composés AlN , AlP et $AlAs$ au zéro absolu ($T = 0$ K). Les structures de bandes obtenues en utilisant la LDA et la GGA sont très semblables. On remarque aussi que pour tous ces trois composés, le maximum de la bande de valence se produit au point Γ et le minimum de la bande de conduction se produit au point X . En conséquence, nos composés sont caractérisés par un *gap fondamental indirect* ($\Gamma - X$).

5.1.1.1 Structure de bandes du AlN

La structure de bandes du composé AlN , représentée sur la figure 5.1, est analogue à celle calculée par Kanoun Mohammed Benali [1] et à celle calculée par Zhao-Yong Jiao et al [2]. Les résultats obtenus pour l'énergie du gap E_g sont représentés dans le tableau 5.1,

en comparaison avec les autres résultats théoriques disponibles. La valeur obtenue pour l'énergie du gap fondamental $\Gamma - X$ en utilisant la LDA est 3.295 eV. Cette valeur est légèrement inférieure à celle obtenue en utilisant la GGA, qui est égale à 3.342 eV, de 1.4%.

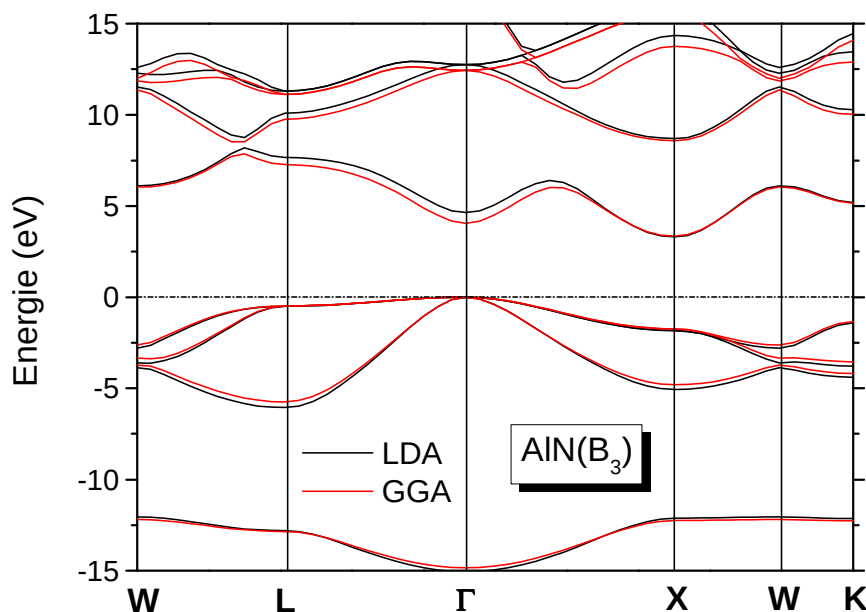


Figure 5.1 : Structure de bandes du composé AlN dans la phase B_3 , selon les cinq lignes de haute symétrie.

La valeur expérimentale pour l'énergie du gap fondamental $\Gamma - X$ trouvée dans les deux références [3] et [4] est égale à 5.34 eV. Cette valeur est Malheureusement plus grande que celle de nos calculs de 38.3% et 37.4%, respectivement, en utilisant les deux approximations, la LDA et la GGA. On remarque que la GGA améliore un petit peu le gap fondamental, mais il reste toujours inférieur à celui de l'expérience. La sous-estimation de l'énergie du gap fondamental est principalement due au fait que la LDA et la GGA, qui sont des approximations bien indiquées pour l'étude de l'état fondamental, rendent très mal compte des états de bord du gap qui sont des états excités. Ce fait est un défaut bien connu dans la DFT-LDA et la DFT-GGA, qui doivent être utilisées avec précaution, dans l'étude des états excités. Il est important de noter que le formalisme de la LDA et la GGA est limité dans sa validité, et la structure de bande dérivée d'elles ne peut pas être employée directement pour la comparaison avec l'expérience [5].

Les résultats obtenus par nos calculs pour les valeurs des énergies de gaps $\Gamma - X$, $\Gamma - \Gamma$ sont en bon accord avec les autres calculs théoriques disponibles, notamment les calculs de la référence [1] et [2], où la différence entre nos calculs et ceux de ces références pour le gap fondamental $\Gamma - X$, ne dépasse pas 2.55% en utilisant la LDA et 1.14% en utilisant la GGA.

Tableau 5.1 : Les valeurs calculées pour l'énergie du gap E_g (en eV) pour le composé AlN dans la phase B_3 , en comparaison avec les autres résultats théoriques disponibles.

Gap d'énergie	$\Gamma - X$	$\Gamma - \Gamma$	Largeur de la bande
Type	indirect	direct	de valence VBW
Nos calculs			
LDA	3.295	4.630	15.06
GGA	3.342	4.053	14.85
Expérimentales			
Réf. [3,4]	5.34		—
Autres calculs			
Réf. [1]	3.211 [LDA]	4.325 [LDA]	14.92 [LDA]
	3.304 [GGA]	3.945 [GGA]	14.824 [GGA]
Réf. [6]	3.2	—	15.1
Réf. [7]	3.2	4.75	—
Réf. [8]	3.1	4.3	—
Réf. [2]	3.38	4.09	—

5.1.1.2 Structure de bandes du AlP

La structure de bandes du composé AlP est représentée sur la figure 5.2. Cette structure est analogue à celle de la référence [12] qui est calculée par la méthode LCAO. Les résultats obtenus pour l'énergie du gap E_g sont représentés dans le tableau 5.2, en comparaison avec les autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles. La valeur obtenue pour l'énergie du gap fondamental $\Gamma - X$ en utilisant la GGA est 1.598 eV, tandis

que celle obtenue en utilisant la LDA est 1.379 eV ; la différence entre ces deux valeurs est de 13.7%. On note ici que la valeur obtenue en utilisant la GGA est la plus proche à celles des autres calculs théoriques et expérimentaux disponibles.

Nos résultats obtenus pour l'énergie du gap fondamental $\Gamma - X$ en utilisant la GGA sont en bon accord avec les autres calculs théoriques, où la différence enregistrée avec les deux références [13] et [14] est de 2.1% et 3.6%, respectivement. Pour les autres gaps $\Gamma - \Gamma$ et $\Gamma - L$, la différence ne dépasse pas 6.4%.

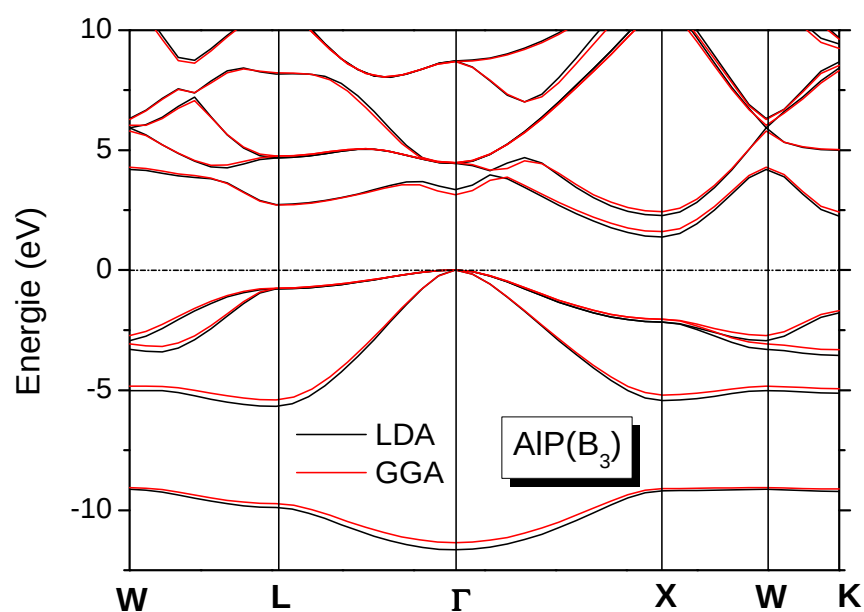


Figure 5.2 : Structure de bandes du composé AIP dans la phase B_3 , selon les cinq lignes de haute symétrie.

Malheureusement, nos résultats obtenus pour l'énergie du gap fondamental $\Gamma - X$ sont considérablement sous-estimés par rapport aux résultats expérimentaux disponibles, où la différence enregistrée entre eux est de 36% en utilisant la GGA et de 45% en utilisant la LDA.

Tableau 5.2 : Les valeurs calculées pour l'énergie du gap E_g (en eV) pour le composé AlP dans la phase B_3 , en comparaison avec les autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Gap d'énergie	$\Gamma - X$	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - L$	Largeur de la bande
Type	indirect	direct	indirect	de valence VBW
Nos calculs				
LDA	1.379	3.361	2.739	11.65
GGA	1.598	3.139	2.718	11.35
Expérimentales				
Réf. [9,10]	2.52			
Réf. [11]	2.52	3.63	3.57	
Réf. [12]	2.5	3.63		
Autres calculs				
Réf. [13]	1.632 [GGA]	3.083 [GGA]	2.72 [GGA]	
Réf. [14]	1.54	2.94	2.61	

5.1.1.3 Structure de bandes du AlAs

La structure de bandes du composé AlAs est représentée sur la figure 5.3. Elle est analogue à celles calculées dans les références [12], [15] et [16]. Les résultats obtenus pour les valeurs de l'énergie de gap E_g sont représentés dans le tableau 5.3, en comparaison avec les autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles. Pour le gap fondamental $\Gamma - X$, la valeur obtenue de E_g en utilisant la GGA est 1.436 eV. Cette valeur est la plus proche à celles des autres calculs théoriques et expérimentaux disponibles, que la valeur obtenue en utilisant la LDA, qui est égale à 1.263 eV.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux d'autres calculs théoriques en utilisant les deux approximations la LDA et la GGA. Pour le gap fondamental $\Gamma - X$, la différence enregistrée pour l'énergie du gap varie de 0.4% avec la référence [14] à 6.5% avec la référence [16] en utilisant la GGA, et de 4.5% avec la référence [15] à 5.3% avec la

référence [16] en utilisant la LDA. Pour les autres gaps $\Gamma-\Gamma$ et $\Gamma-L$, la différence ne dépasse pas 8.5% en utilisant les deux approximations.

Les résultats obtenus pour l'énergie du gap fondamental $\Gamma-X$ du composé $AlAs$, sont aussi sous-estimés par rapport aux résultats expérimentaux disponibles, où la différence enregistrée entre nos calculs, en utilisant la GGA, et ceux de l'expérience [9, 10, 11-12,17] est d'environ 35%.

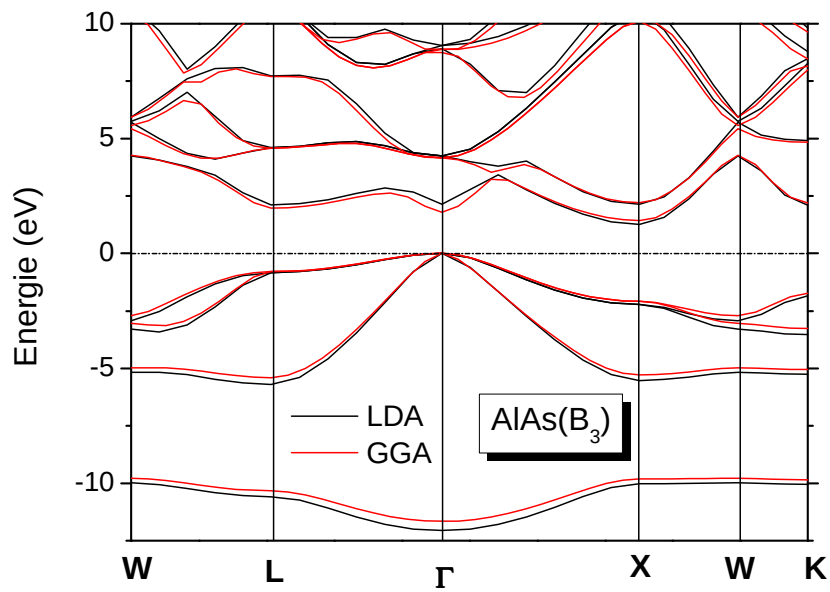


Figure 5.3 : Structure de bandes du composé $AlAs$ dans la phase B_3 , selon les cinq lignes de haute symétrie.

Tableau 5.3 : Les valeurs calculées pour l'énergie de gap E_g (en eV) pour le composé $AlAs$ dans la phase B_3 , en comparaison avec les autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Gap d'énergie	$\Gamma - X$	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - L$	Largeur de la bande de valence VBW
Type	indirect	direct	indirect	
Nos calculs				
LDA	1.263	2.144	2.111	12.06
GGA	1.436	1.794	1.978	11.66
Expérimentales				
Réf. [9,10]	2.24	—	—	—
Réf. [11]	2.24	3.099	2.46	—
Réf. [12]	2.229	3.13	2.363 à 295K	—
Réf. [17]	2.22	2.95 ; 3.13	2.363	—
Autres calculs				
Réf. [13]	1.502 [GGA]	1.787 [GGA]	2.022 [GGA]	—
Réf. [14]	1.43	1.65	1.92	—
Ref [15]	1.32 [LDA]	1.96 [LDA]	2.10 [LDA]	11.97
Ref [16]	1.33 [LDA]	2.28 [LDA]	—	—
	1.53 [GGA]	1.72 [GGA]		

5.1.2 Effet de la pression

Il est nécessaire d'étudier la structure électronique des matériaux sous l'effet de la pression hydrostatique. On sait que la pression conduit à la diminution du paramètre de maille, et par conséquent aux changements dans les distances interatomiques. Ces changements conduisent à une variation dans les distributions de charges et des liaisons covalentes, et par conséquent agissent sur tous les paramètres importants, tel que l'énergie du gap, ce qui entraîne une influence sur le type de transition optique.

Afin d'étudier les effets de la pression sur l'amplitude de l'énergie du gap et sur la position du minimum de la bande de conduction des composés *AlN*, *AlP* et *AlAs*, on a examiné les énergies de gaps aux points de haute symétrie choisis en fonction de la pression. La figure 5.4 représente la variation des différents gaps importants, existants dans la structure de bande de chaque composé, en utilisant la GGA.

On observe que l'énergie du gap fondamental $\Gamma - X$ augmente avec l'augmentation de la pression hydrostatique pour le composé *AlN*, et diminue avec la pression pour les deux composés *AlP* et *AlAs*. La position du minimum de la bande de conduction ne change pas le long de la gamme de pression considérée (où les composés sont stables dans la phase B_3), c.à.d. la nature du gap fondamental reste inchangée (absence de transition électronique du gap).

L'absence de transition électronique du gap est interprétée pour le composé *AlN*, que l'énergie du gap fondamental indirect $\Gamma - X$ et celle du gap direct $\Gamma - \Gamma$ augmentent si la pression augmente, mais l'augmentation de l'énergie du gap fondamental $\Gamma - X$ est plus lente que celle de $\Gamma - \Gamma$, donc $E_g(\Gamma - X)$ reste toujours inférieur à $E_g(\Gamma - \Gamma)$.

Pour les deux composés *AlP* et *AlAs*, les énergies du gap $\Gamma - \Gamma$ et $\Gamma - L$ augmentent en fonction de la pression, tandis que l'énergie du gap $\Gamma - X$ diminue en fonction de la pression. Donc la courbe du gap fondamental $\Gamma - X$ diverge loin des courbes de $\Gamma - \Gamma$ et $\Gamma - L$, et elle reste toujours inférieur à elles.

Les variations des énergies de gaps en fonction de la pression, représentées dans la figure 5.4, correspondent à une variation quadratique sous la forme suivante :

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \frac{1}{2} \beta P^2 \quad (5.1)$$

où $E_g(P)$ et $E_g(0)$ sont respectivement, l'énergie de gap à la pression P et à la pression nulle. α et β sont, respectivement, le premier et le deuxième dérivé de l'énergie du gap par rapport à la pression :

$$\alpha = \frac{\partial E_g}{\partial P} \text{ et } \beta = \frac{\partial^2 E_g}{\partial P^2} \quad (5.2)$$

Les valeurs calculées pour α et $\beta/2$ pour les importants gaps des trois composés *AlN*, *AlP* et *AlAs* sont représentées dans le tableau 5.4, en comparaison avec les autres calculs.

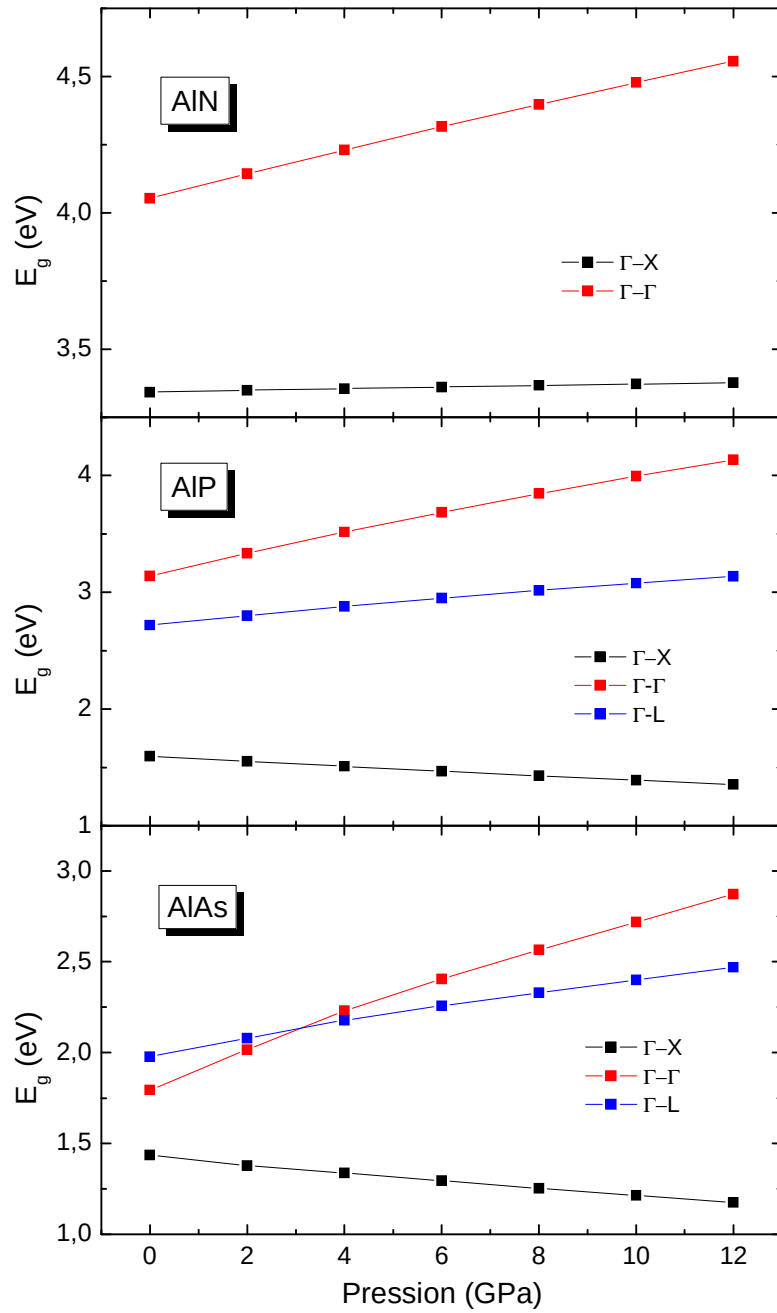


Figure 5.4 : La variation des importants gaps en fonction de la pression pour les trois composés AlN, AlP et AlAs dans la phase B_3 , en utilisant la GGA.

Tableau 5.4 : Les valeurs calculées pour α (en eV.GPa^{-1}) et $\beta/2$ (en eV.GPa^{-2}) des importantes énergies de gaps pour les trois composés AlN, AlP et AlAs, en utilisant la GGA dans la phase B_3 .

Composés		Nos calculs		Autres calculs	
		α	$\beta/2$	α	$\beta/2$
AlN					
$\Gamma - X$	3,45	-0,0446		2,38 [18] ; 1,7 [19]	-0,01 [18] ; -0,03 [19]
$\Gamma - \Gamma$	45,46	-0,298		45,44 [18] ; 42 [19]	-0,33 [18] ; -0,34 [19]
AlP					
$\Gamma - X$	-22,66	0,199			
$\Gamma - \Gamma$	98,95	-1,35			
$\Gamma - L$	42,29	-0,625			
AlAs					
$\Gamma - X$	-24,87	0,295		-21,86 [15]	
$\Gamma - \Gamma$	112,96	-2,02		102,2 [15]	
$\Gamma - L$	51,77	-0,943		33,39 [15]	

5.2 Densité d'états de la phase B₃

Afin d'illustrer mieux les contributions principales des orbitales dans les structures de bandes électroniques pour les composés *AlN*, *AlP* et *AlAs*, nous avons présenté les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS, respectivement) de ces composés dans les figures 5.5, 5.6 et 5.7, respectivement. La densité d'états calculée pour les trois composés, est effectuée en utilisant un échantillonnage de 110 points de k dans la première zone de Brillouin.

On remarque que les densités d'états calculées pour les composés *AlN*, *AlP* et *AlAs* sont très semblables. On peut distinguer pour chaque TDOS de ces matériaux trois régions importantes, deux régions de la bande de valence (VB1 et VB2) et l'autre de la bande de conduction.

5.2.1 Densité d'états du AlN

Les densités d'états partielles (PDOS) représentées dans la figure 5.5 pour les atomes *Al* et *N*, montrent que la bande de valence est dominée par les états de *N*, tandis que la bande de conduction est dominée par les états de *Al*, ce qui suggère la contribution forte de la nature ionique dans la liaison entre *Al* et *N*.

La plus basse bande de valence VB2 qui est située dans la gamme -14.85 eV à -12.20 eV, provient presque entièrement des états de *N* (2s), alors que la partie supérieure VB1 localisée entre -5.74 eV et 0 eV résulte principalement par la contribution des états de *N* (2p) avec une faible contribution des états de *Al* (3s) et de *Al* (3p). Il y a une faible hybridation entre *Al* et *N* dans cette région, ce qui suggère la contribution faible de la liaison covalente dans *AlN*.

La première bande de conduction est due principalement à des états de *Al* (3p), avec des contributions significatives des états de *Al* (3s) et faibles des états de *N* (2p).

On note qu'ils apparaissent trois pics principaux dans la région de la bande de valence, hors de laquelle le pic le plus élevé apparaît autour de -0.81 eV, et également il y a un pic dans la région de la bande de conduction qui se produit autour de 11.84 eV.

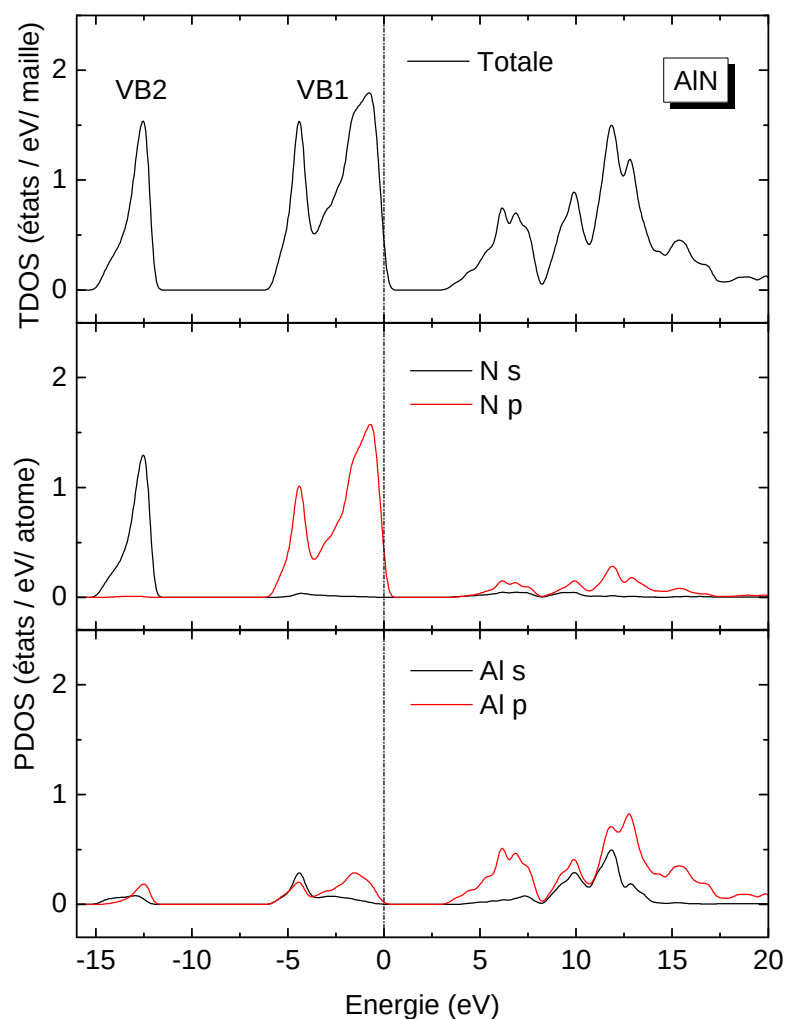


Figure 5.5 : Les densités d'états partielles PDOS et totale TDOS pour le composé AlN dans la phase B_3 en utilisant la GGA.

5.2.2 Densité d'états du AlP

Les densités d'états partielles (PDOS) représentées dans la figure 5.6 pour les atomes Al et P montrent que la bande de valence est légèrement dominée par les états de P, tandis que la bande de conduction est presque dominée par les états de Al, ce qui suggère la contribution de la liaison ionique entre Al et P.

La région inférieure de la bande de valence VB2 comprise entre -11.35 et -9.06 eV, présente un pic produit à -9.42 eV. Cette région provient presque entièrement des états de P

(3s), avec un mélange des faibles contributions des états de Al (3s) et Al (3p). La région supérieure de la bande de valence VB1 qui est située entre -5.40 et 0 eV conduit principalement par la contribution des états de P (3p) avec une contribution considérable des états de Al (3s) et de Al (3p). Cette région est caractérisée par deux pics produits à -4.85 eV et -1.73 eV. Il y a une hybridation considérable entre Al et P dans cette région, ce qui suggère la contribution considérable de la liaison covalente dans AlP.

La première bande de conduction est due principalement à des états de Al (3p), avec les contributions considérables des états de Al (3s) et P (3p). On note qu'ils apparaissent deux pics dans cette bande, l'un se produit à 3.57 eV et l'autre à 4.77 eV.

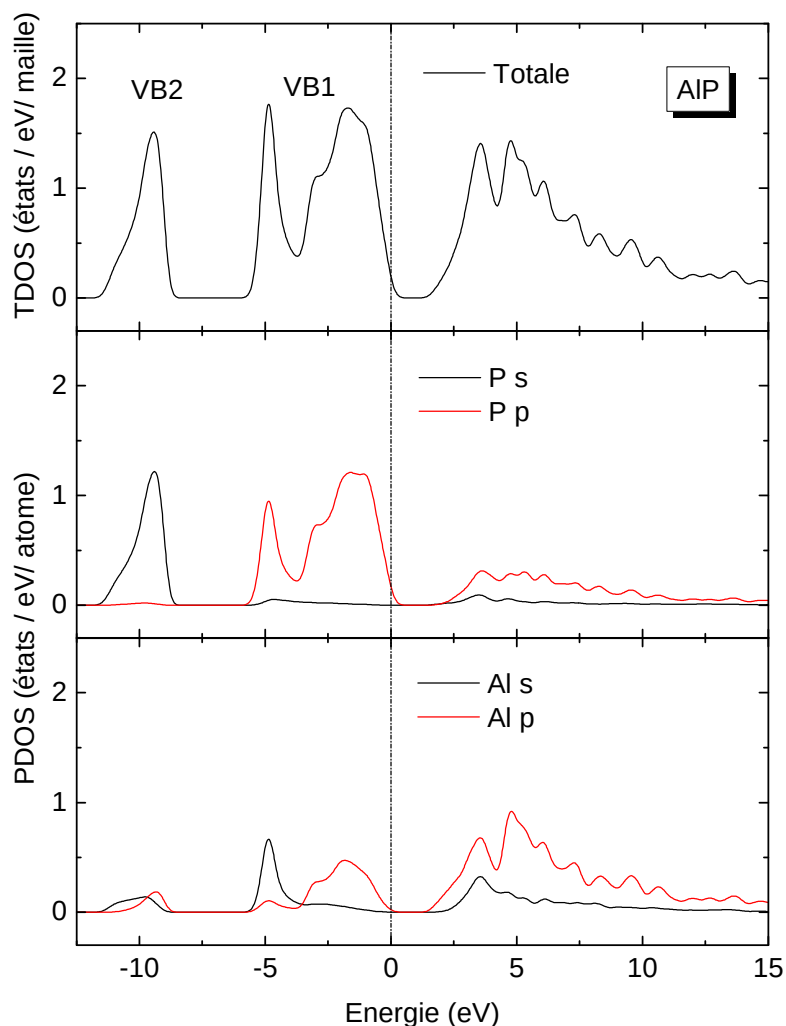


Figure 5.6 : Les densités d'états partielles PDOS et totale TDOS pour le composé AlP dans la phase B_3 en utilisant la GGA.

5.2.3 Densité d'états du AlAs

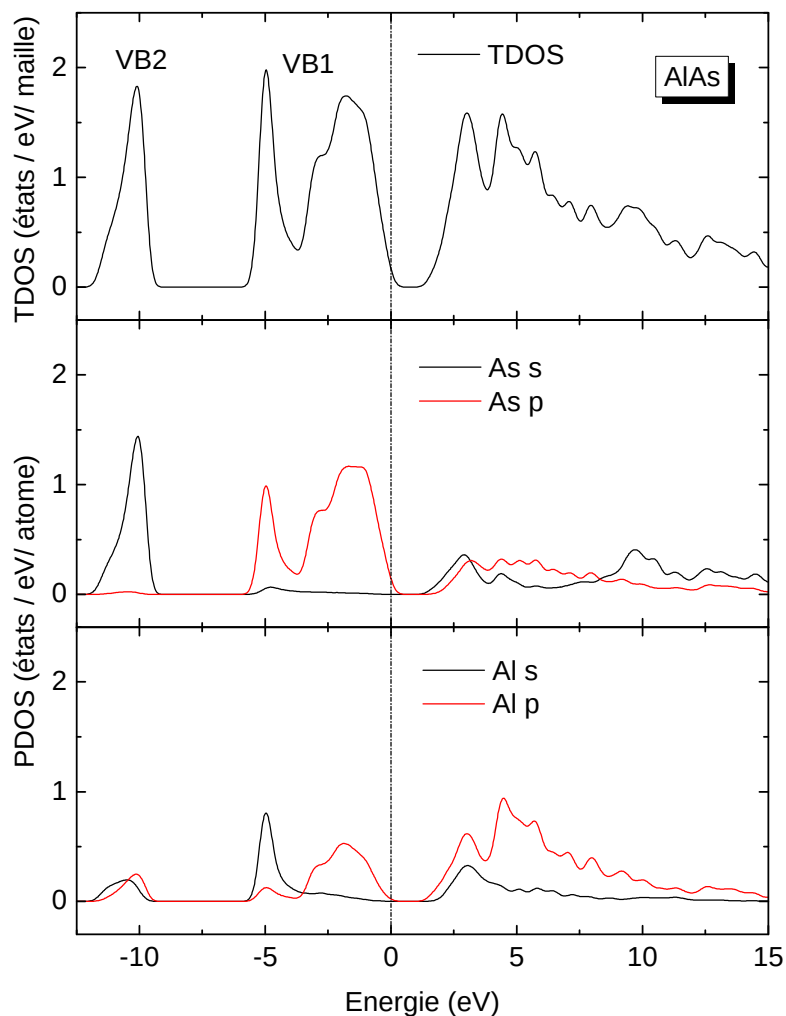


Figure 5.7 : Les densités d'états partielles PDOS et totale TDOS pour le composé AlAs dans la phase B_3 en utilisant la GGA.

Le même comportement électronique de la densité d'états du *AlP* est observé presque pour *AlAs*. La bande de valence est aussi légèrement dominée par les états de As, tandis que la bande de conduction est légèrement dominée par les états de Al, ce qui suggère aussi la contribution de la liaison ionique dans *AlAs*.

La région inférieure de la bande de valence VB2 est dominée presque entièrement par des états de As (4s), en addition d'un mélange des faibles contributions des états de Al (3s)

et Al (3p). Dans cette partie qui est située entre -11.66 et -9.78 eV, il apparaît un pic principal centré à -10.10 eV. La région supérieure de la bande de valence VB1 est située entre -5.38 et 0 eV. Elle provient principalement des états de As (4p), avec un mélange des contributions considérables des états de Al (3s) et de Al (3p). Il y a deux pics dans la région VB1, le premier se produit à -4.96 eV et le deuxième se produit à -1.83 eV. L'hybridation considérable existe entre Al et As dans cette région suggère aussi la contribution considérable de la liaison covalente dans AlAs.

La première bande de conduction est due principalement à des états de Al (3p), avec un mélange des autres états de Al (3s), As (4p) et As (4s). Deux pics principaux apparaissent dans cette région, l'un est près de 3.04 eV et l'autre est près de 4.44 eV.

Les densités d'état des trois composés, indiquent qu'ils sont partiellement ioniques et partiellement covalents. La contribution covalente du composé AlX augmente et celle ionique diminue avec l'augmentation du nombre atomique Z de l'élément X (c.à.d. de AlN à AlAs).

5.3 Structure électronique de la phase B₁

Dans les figures 5.8, 5.9 et 5.10 nous avons présenté la structure de bandes et la densité d'états, l'une à coté de l'autre pour les composés AlN, AlP et AlAs, respectivement, dans la phase B₁, en utilisant les deux approximations : la LDA et la GGA, selon les cinq lignes de plus haute symétrie de l'espace réciproque.

5.3.1 Nitrure d'aluminium (AlN)

La structure de bandes obtenue pour le composé AlN dans la phase B₁ est analogue à celle obtenue par Kanoun Mohammed Benali [1]. Comme on a vu dans le cas de la structure de bandes dans la phase de zinc blende (B₃), le gap fondamental dans la phase B₁ est observé entre le point Γ de la bande de valence et le point X de la bande de conduction (gap indirect : $\Gamma - X$). La valeur calculée pour l'énergie du gap $\Gamma - X$ est 4.888 eV en utilisant la LDA et 4.520 eV en utilisant la GGA. Ces propriétés électroniques montrent que le composé AlN est un semi-conducteur dans la phase B₁.

Contrairement à celle de la phase B₃, l'énergie du gap calculée en utilisant la LDA est légèrement supérieur à celle calculée en utilisant la GGA de 7.5%. On note que la valeur calculée pour l'énergie du gap fondamental dans la phase B₁ est plus grande que celle de la phase B₃ de 26%, en utilisant la GGA.

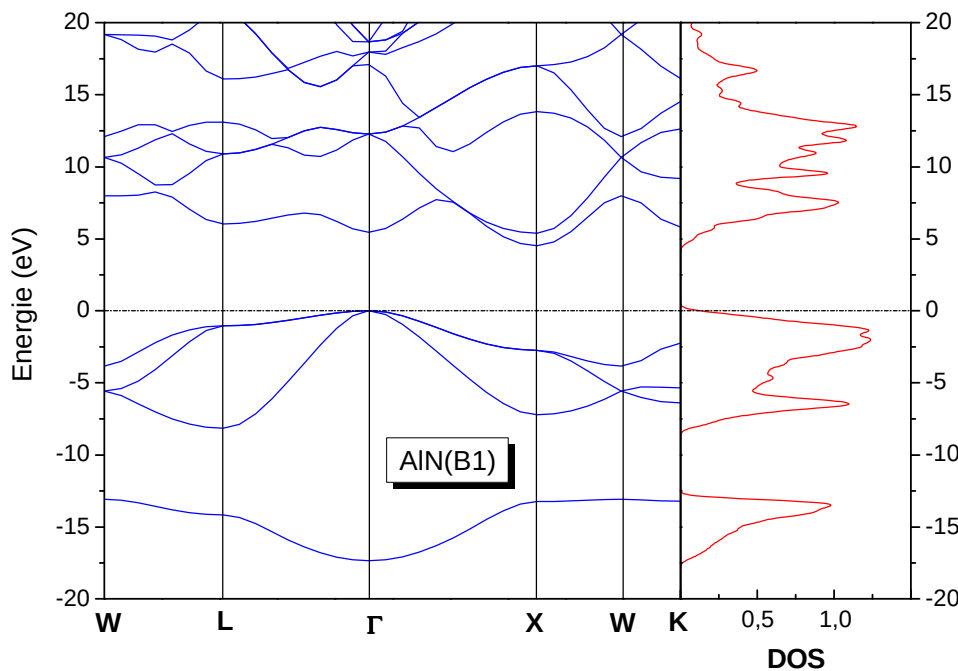


Figure 5.8 : La structure de bandes, et à son coté droit la densité d'états totale du composé AlN dans la phase B₁, selon les lignes de haute symétrie, en utilisant la GGA.

Tableau 5.5 : Les valeurs calculées pour l'énergie du gap E_g (en eV) pour le composé AlN dans la phase B₁, en comparaison avec les autres résultats théoriques disponibles.

Gap d'énergie	$\Gamma - X$	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - L$	Largeur de la bande de valence VBW
Type	indirect	direct	indirect	
Nos calculs				
LDA	4.888	6.44	6.42	17.80
GGA	4.520	5.46	6.04	17.34
Autres calculs				
Réf. [1]	4.651 [LDA]	6.07 [LDA]	6.26 [LDA]	—
	4.40 [GGA]	5.371 [GGA]	5.998 [GGA]	
Réf. [20]	4.65	5.56	6.13	—
Réf. [21]	4.404	4.99	5.52	—

Les valeurs calculées pour les autres gaps $\Gamma-\Gamma$ et $\Gamma-L$, sont représentées dans le tableau 5.5, en comparaison avec les autres résultats théoriques disponibles. On remarque que pour toutes les énergies des gaps, les valeurs obtenues en utilisant la LDA sont légèrement supérieures à celles obtenues en utilisant la GGA. La même chose a été observée pour les résultats de la référence [1]. Nos résultats sont en bon accord avec les autres calculs théoriques disponibles, notamment les résultats obtenus en utilisant la GGA. La différence enregistrée entre ces derniers et ceux d'autres résultats théoriques pour l'énergie du gap fondamental $\Gamma-X$ est entre 2.7% et 2.9%.

Il est bien connu que les calculs de la LDA et la GGA sous-estiment l'énergie du gap fondamental des semi-conducteurs, donc le composé *AlN* peut avoir un gap plus large que celui prévu. Noter qu'il n'y a aucune donnée expérimentale disponible pour la comparaison.

L'analyse de la densité d'états du composé *AlN*, donnent une largeur de la bande de valence égale à 17.80 eV en utilisant la LDA et 17.34 eV en utilisant la GGA. Cette valeur est plus grande que celle obtenue dans la phase B_3 d'environ 15%. Ce résultat prouve que la fonction d'onde pour le composé *AlN* est plus localisée dans la phase B_1 que dans la phase B_3 . Ceci indique que dans la phase B_1 , le matériau devient *moins covalent et plus ionique* que dans la phase B_3 . On distingue deux régions dans la bande de valence (VB1 et VB2). La région inférieure est située entre -17.34 et -13.08 eV et la région supérieure est située entre -8.13 et 0 eV, en utilisant la GGA.

5.3.2 Phosphure d'aluminium (AlP) et Arséniure d'aluminium (AlAs)

Les structures de bandes, ainsi que les densités d'états des deux matériaux *AlP* et *AlAs* sont semblables. Les deux figures 5.9 et 5.10, montrent que les bandes de valence et celles de conduction de ces deux composés, chevauchent considérablement et il n'y a aucun gap d'énergie au niveau de Fermi. Cette conclusion indique clairement la *nature métallique* des composés *AlP* et *AlAs* dans la phase B_1 . La structure de bandes calculée pour le composé *AlAs* est analogue à celle obtenue par Anurag Srivastava et al [16].

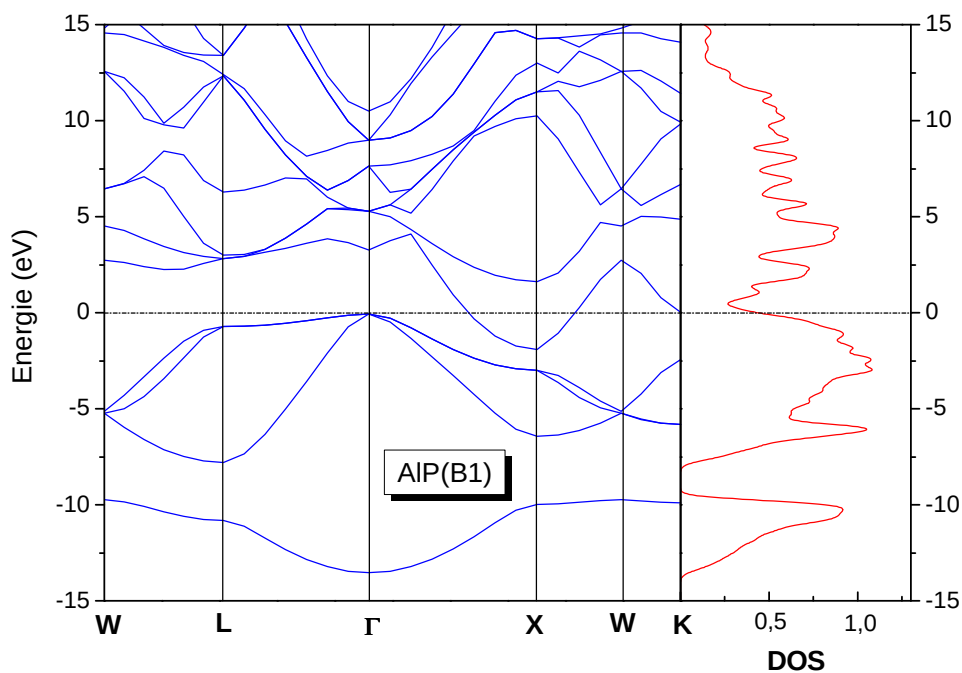


Figure 5.9 : La structure de bande, et à son coté droite la densité d'état du composé AlP dans la phase B_1 , selon les lignes de haute symétrie, en utilisant la GGA.

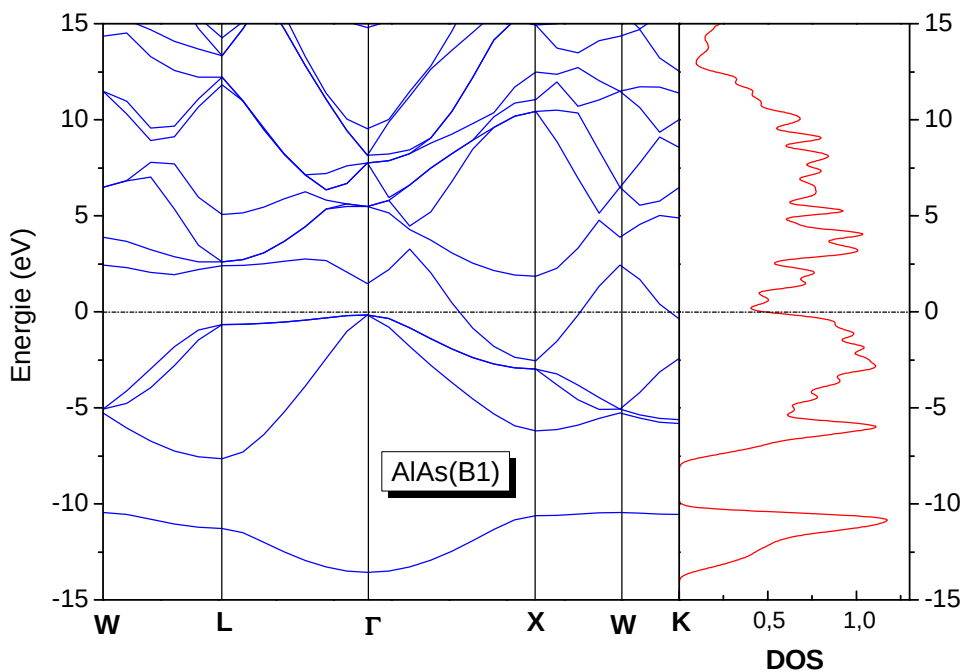


Figure 5.10 : La structure de bande, et à son coté droite la densité d'état du composé AlAs dans la phase B_1 , selon les lignes de haute symétrie, en utilisant la GGA.

Bibliographie

- [1] M.B. Kanoun, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, Thesis of doctorate, Abou-Baker Belkaid University, Tlemcen, 2004.
- [2] Z.Y. Jiao, S.H. Ma, J.F. Yang, Solid State Sciences. **13**, 331 (2011).
- [3] M.P. Thompson, G.W. Auner, T.S. Zheleva, K.A. Jones, S.J. Simko, J.N. Hilfiker, J. Appl. Phys. **89**, 3331 (2001).
- [4] C. Persson, A. Ferreira da Silva, in: M. Razeghi, M. Henini (Eds.), Optoelectronic Devices: III-Nitrides, Elsevier Advanced Technology, London, 2004.
- [5] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Ali. H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, Comput. Mater. Sci. **38**, 29 (2006).
- [6] A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, E.L. Shirley, and S.G. Louie, Phys. Rev. **B 48**, 11 810 (1993).
- [7] D. Vogel, P. Krueger, and J. Pollmann, Phys. Rev. **B 55**, 12 836 (1997).
- [8] S.K. Pugh, D.J. Dugdale, S. Brand and R.A. Abram, Semicond. Sci. Technol. **14**, 23 (1999).
- [9] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 5^e édition, Dunod, Paris, 2004.
- [10] J. Singh, Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures, Cambridge University Press, New York, 2003.
- [11] J. Piprek, Semiconductor Optoelectronic Devices, Elsevier Science, USA, 2003.
- [12] W. Martienssen, H. Warlimont, Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, Springer, Berlin, 2005.
- [13] F. Annane, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, Comput. Mater. Sci. **50**, 274 (2010).
- [14] M. Briki, M. Abdelouhaba, A. Zaoui, M. Ferhat, Superlatt. Microstruct. **45**, 80 (2009).
- [15] B. Amrani, Superlatt. Microstruct **40**, 65 (2006).
- [16] A. Srivastava, N. Tyagi, U.S. Sharma, R.K. Singh, Mater. Chem. Phys. **125**, 66 (2011).
- [17] B. Monemar, Phys. Rev. **B 8**, 5711 (1973).
- [18] S. Saib, N. Bouarissa, J. Phys. Chem. Solids. **67**, 1888 (2006).
- [19] N.E. Christensen, I. Gorczyca, Phys. Rev. **B 50**, 4397 (1994).
- [20] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. **B 50**, 1502 (1994).

[21] P.E. Van Camp, V.F. Van Doren and J.T. Devreesse Phys. Rev. B 44 (1991) 9056;
Solid State Commun. **81**, 23 (1992).

Conclusion générale

Notre travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des trois composés de la famille III-V à base d'aluminium (*AlN*, *AlP* et *AlAs*) dans les deux phases, zinc blende (B_3) et NaCl (B_1), sous l'effet de la pression hydrostatique, en utilisant la méthode du pseudopotentiel-ondes planes (PP-PW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code CASTEP. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans les deux approximations LDA et GGA. Nos résultats principaux de ce travail peuvent être résumés comme suit :

- Les résultats obtenus sur les paramètres structuraux de l'état fondamentale (a_0 , B_0 et B') pour les trois composés dans les deux phases B_3 et B_1 sont en bon accord avec ceux de l'expérience et d'autres calculs théoriques disponibles. Nous avons constaté que la GGA surestime légèrement le paramètre de maille a_0 , tandis que la LDA le sous-estime.
- Les composés *AlN*, *AlP* et *AlAs* cristallisent dans la structure de zinc blende (B_3) aux conditions ambiantes. Sous l'effet de la pression hydrostatique, ces composés subissent une transition de phase de la phase B_3 vers la phase B_1 . Ces transitions apparaissent autour de 6.9 GPa, 10.2 GPa et 10.8 GPa, respectivement, pour le *AlN*, *AlP* et *AlAs* en utilisant la LDA, et d'environ 12 GPa pour les trois composés en utilisant la GGA.
- En utilisant la LDA et la GGA, le volume de chaque composé diminue d'environ 20% lorsqu'il change sa phase. Cette valeur est en accord raisonnable avec celles de l'expérience et en bon accord avec celles de quelques calculs théoriques.
- Les valeurs calculées pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , ainsi pour les modules d'élasticité isotropes (B , λ , G et E), en utilisant la LDA sont légèrement supérieures à celles calculées en utilisant la GGA. Les résultats de la LDA sont les plus

proches aux autres calculs précédents que ceux de la GGA. Ces quantités diminuent de AlN à $AlAs$, donc le composé AlN est plus dur que les deux autres composés.

- La constante élastique unidirectionnelle C_{11} est plus grande que C_{12} et C_{44} , donc, ces composés présentent une résistance au changement de longueur plus importante que les résistances aux déformations pures de cisaillement.
- En utilisant la LDA, nous avons calculés les propriétés élastiques sous l'effet de la pression hydrostatique, dans les deux phases B_3 et B_1 . Nos résultats montrent que les constantes élastiques C_{ij} et les modules d'élasticité isotropes, croissent linéairement avec l'augmentation de la pression pour chaque phase, sauf le module de cisaillement G et le module de Young E , ainsi le C_{44} du AlP et $AlAs$ dans la phase B_3 , qui présentent une variation quadratique et qu'ils restent presque quasiment constantes devant les autres.
- Les constantes élastiques vérifient bien les critères de stabilité mécanique dans chaque phase, donc nos composés sont mécaniquement stables dans chaque gamme de pression de stabilité pour les deux phases.
- Le facteur d'anisotropie A des trois composés, est supérieur à 1 dans la phase B_3 , donc la direction $[111]$ est plus dure que les autres directions. Le composé AlN caractérise d'un degré d'anisotropie plus large que les autres. Dans la phase B_1 , A est supérieur à 1 pour AlN et inférieur à 1 pour AlP et $AlAs$. Sous l'effet de la pression, le degré d'anisotropie augmente avec la pression dans les deux phases, sauf le cas de AlN dans la phase B_1 .
- Les valeurs calculées du coefficient de Poisson ν pour les trois composés dans la phase B_3 sont près de 0.25, donc ils caractérisent d'une contribution ionique plus élevée dans la liaison interatomique. Le coefficient de Poisson augmente avec l'augmentation de la pression dans chaque phase. Le ν de la phase B_1 est inférieur à celui de la phase B_3 .
- La valeur calculée de B/G pour le AlN indique qu'il peut classer en tant que matériau fragile. Tandis que AlP et $AlAs$, leurs propriétés mécaniques sont intermédiaires entre celles d'un matériau ductile et d'un matériau fragile.
- Les vitesses de propagation du son dans les deux cas, isotrope et non isotrope, et la température de Debye des trois composés diminuent de AlN à $AlAs$.
- Les structures de bande des trois composés sont très semblables avec celles déterminées précédemment. Nos calculs de la structure de bandes à pression nulle indiquent la présence d'un gap fondamental indirect $\Gamma - X$ pour les trois composés dans la phase B_3 ,

et pour le AlN dans la phase B_1 . Le gap fondamental du AlN est plus grand que ceux du AlP et $AlAs$ ($E_g = 3.342$ eV, 1.598 eV et 1.436 eV, respectivement, en utilisant la GGA).

- Les résultats obtenus sur les gaps fondamentaux sont sous-estimés considérablement par rapport à celles déterminées expérimentalement. La GGA améliore un petit peu le gap fondamental, mais il reste toujours inférieur à celui de l'expérience. Ce fait est un défaut bien connu dans la DFT, qui doit être utilisée avec précaution, dans l'étude des états excités. Nos résultats sont en bon accord avec les autres calculs théoriques.
- Sous l'effet de la pression, le gap fondamental $\Gamma - X$ augmente en fonction de cette pression pour AlN , tandis qu'il diminue pour AlP et $AlAs$, mais il reste inchangé.
- Dans la phase B_1 , les structures de bande des deux composés AlP et $AlAs$ montre un chevauchement entre la bande valence et celle de conduction. Cela indique clairement la nature métallique des composés AlP et $AlAs$ dans la phase B_1 .
- Les densités d'état des trois composés, indiquent qu'ils sont partiellement ioniques et partiellement covalents. La contribution covalente augmente et celle ionique diminue de AlN à $AlAs$. Dans la phase B_1 , le composé AlN devient moins covalent et plus ionique.

Annexes

Annexe A

Propriétés élastiques des matériaux

A.1 Tenseur des déformations

Déformation unidimensionnelle : Soit un segment de fil extensible $[AB]$, parallèle à l'axe x ; prenons une origine O , fixe dans cet axe, et étirons ce fil ; après l'étirement les deux points A et B sont venus en A' et B' respectivement (Fig A.1).



Figure A.1 : Déformation unidimensionnelle d'un fil extensible.

On appelle $u(A) = AA'$ et $u(B) = BB'$ les déplacements des points A et B respectivement. Dans l'étude de la déformation, nous n'avons pas considéré les déplacements réels des points, mais leurs déplacements relatifs. La déformation de segment $[AB]$ est définie par [1] :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{A'B' - AB}{AB} = \frac{\Delta u}{\Delta x} \quad (\text{A.1})$$

avec: $\Delta u = u(B) - u(A)$ et $\Delta x = AB$.

La déformation au point A est :

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (\text{A.2})$$

En utilisant le développement limité du premier ordre au point A , on écrit :

$$u(B) = u(A) + \frac{\partial u}{\partial x} \cdot AB, \text{ ou } \Delta u = \frac{\partial u}{\partial x} \cdot \Delta x \quad (\text{A.3})$$

Déformation tridimensionnelle : Nous allons maintenant donner les caractéristiques de la déformation d'un corps à trois dimensions (un cristal, par exemple) ; la méthode utilisée est très analogue à celle employée dans le paragraphe précédent : on utilise les variations des déplacements u_i en fonction de la position x_i ($i = 1, 2, 3$) dans le corps pour définir les neuf composantes d'un tenseur [1] :

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (\text{A.4})$$

Les e_{ij} sont tous des quantités sans dimension, de faibles valeurs par rapport à l'unité. Considérons un point A , voisin de B , tel que $\mathbf{AB} = [\Delta x_i]$; après la déformation, il est clair que $\mathbf{A'B'}$ est la somme des deux vecteurs $[\Delta x_i]$ et $[\Delta u_i]$. $[\Delta u_i]$ est la variation de la distance des deux points A et B . Nous pouvons écrire :

$$\begin{cases} \Delta u_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \Delta x_3 \\ \Delta u_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \Delta x_3 \\ \Delta u_3 = \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \Delta x_3 \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

où, en notation abrégée :

$$\Delta u_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Delta x_j = e_{ij} \cdot \Delta x_j \quad (\text{A.6})$$

$[\Delta u_i]$ et $[\Delta x_i]$ étant des vecteurs, $[e_{ij}]$ est un tenseur de rang 2. On peut considérer ce tenseur comme étant la somme d'un tenseur symétrique et d'un tenseur antisymétrique. Décomposons $[e_{ij}]$ de cette manière et posons [1] :

$$e_{ij} = \varepsilon_{ij} + \varpi_{ij} \quad (\text{A.7})$$

avec

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) \text{ et } \varpi_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}) \quad (\text{A.8})$$

$[\varepsilon_{ij}]$ est un tenseur symétrique, car : $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ji} + e_{ij}) = \varepsilon_{ji}$.

$[\varpi_{ij}]$ est un tenseur antisymétrique, car : $\varpi_{ij} = -\frac{1}{2}(e_{ji} - e_{ij}) = -\varpi_{ji}$.

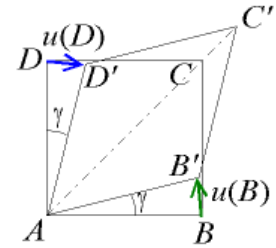
La partie antisymétrique $[\varpi_{ij}]$ représente la *rotation* de l'ensemble étudié ; nous dirons donc que la partie symétrique $[\varepsilon_{ij}]$ représente le *tenseur des déformations*. Ainsi, sous forme développée :

$$[\varepsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) & e_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{A.9})$$

Les composantes diagonales ε_{11} , ε_{22} et ε_{33} donnent les *allongements* par unité de longueur parallèlement aux axes Ox_1 , Ox_2 et Ox_3 respectivement ; elles s'appellent les *déformations de tension*.

Les composantes non diagonales ε_{ij} représentent les variations d'angle formé par les directions parallèles aux axes Ox_i et Ox_j dû à la déformation ; elles s'appellent les *déformations de cisaillement*. Notons que la déformation de cisaillement ε_{ij} est égale à la moitié de la variation de l'angle entre les deux droites Ox_i et Ox_j [1].

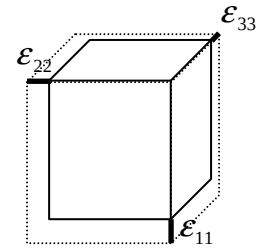
Figure A.2 : cisaillement pur d'un carré ABCD, où [AB] est parallèle à x_1 et [AD] est parallèle à x_2 , se transforme en un losange AB'C'D', symétrique selon la première bissectrice du plan. Ici $\gamma = \varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$, et l'angle entre les deux axes x_1 et x_2 varie de $2\gamma = 2\varepsilon_{12}$.



Le changement relatif de volume dû à une déformation homogène et infinitésimale est la trace du tenseur de déformation :

$$\frac{\Delta V}{V_0} \cong \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \quad (\text{A.10})$$

Figure A.3 : Déformation d'un cube unité dont les arêtes et les axes x_1 , x_2 et x_3 sont parallèles aux trois axes principaux de la déformation où les composantes de cisaillement sont disparues.



L'augmentation relative de volume associé à la déformation est appelé *dilatation*. La dilatation est négative dans le cas d'une pression hydrostatique [2].

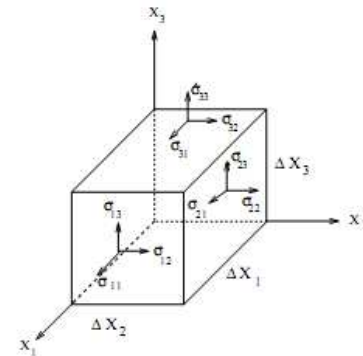
A.2 Tenseur des contraintes

La contrainte, est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide [2]. Définissons dans le système (Ox_1, Ox_2, Ox_3) , les composantes du tenseur des contraintes :

$$\sigma_{ij} = \lim_{\Delta s_j \rightarrow 0} \frac{\Delta F_i}{\Delta s_j} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (\text{A.11})$$

avec : F_i la force qui s'exerce parallèlement à l'axe Ox_i , et s_j la surface perpendiculaire à l'axe Ox_j . Précisons la convention de signe : σ_{12} , par exemple, est la contrainte exercée dans la direction Ox_1 sur la face normale à Ox_2 par la matière extérieure au cube sur la matière intérieur (Fig A.4).

Figure A.4 : Les contraintes exercées sur les faces d'un cube d'arête infinitésimale à l'intérieur du corps, dont les arêtes sont parallèles aux axes Ox_1 , Ox_2 et Ox_3 .



Les contraintes σ_{ij} sont représentées par le *tenseur des contraintes* :

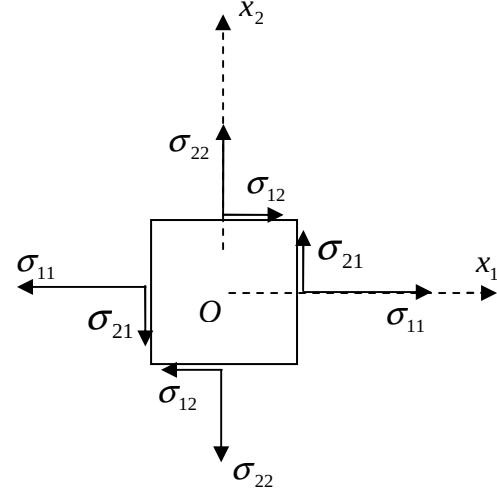
$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{A.12})$$

σ_{11} , σ_{22} et σ_{33} sont les *composantes normales* de la contrainte ; les autres (σ_{12} , σ_{21} , σ_{23} , etc.) sont les *composantes de cisaillement* [1]. Comme le cube est petit, les contraintes ne changent pas sensiblement à travers d'une face du cube à l'autre face de l'opposée, donc les composantes de la contrainte des faces opposées sont égaux en intensité et opposées à celles représentées sur la figure (A.4) [3].

Pour équilibre statique, les moments de rotation doivent être équilibrés, autrement la rotation se produit; cela veut dire que le tenseur des contraintes doit être *symétrique* avec

$\sigma_{12} = \sigma_{21}, \sigma_{13} = \sigma_{31}$ et $\sigma_{23} = \sigma_{32}$ [4]. Finalement : $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Le nombre de composantes indépendantes donc est réduit de 9 à 6.

Figure A.5 : Les contraintes exercées sur les faces perpendiculaires à Ox_1 et Ox_2 d'un cube élémentaire. L'axe Ox_3 est normal au plan de la figure. Le couple total par rapport à l'origine s'annulent également si $\sigma_{12} = \sigma_{21}$.



Nous pouvons rapporter le tenseur des contraintes à ses axes principaux où nous obtenons :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad (\text{A.13})$$

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ sont les *contraintes principales*. Si l'on choisit des axes parallèles aux directions des contraintes principales, les composantes des contraintes de cisaillement disparaissent.

Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface (l'unité principale est le *pascal* : $1\text{Pa} \equiv 1\text{N} / \text{m}^2$) ou d'une énergie par unité de volume [2].

A.3 Loi de Hooke

A.3.1 Cas général (matériaux anisotropes)

Si on applique une contrainte sur un solide, il se déforme. La loi de Hooke établit que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte appliquée pour des déformations suffisamment faibles, c'est-à-dire dans les *limites d'élasticité* (le corps reprend sa forme si

l'on supprime la contrainte). A une dimension, la déformation longitudinale ε est reliée avec la contrainte σ appliquée sur un fil solide isotrope par la loi de Hooke :

$$\varepsilon = S\sigma \quad (\text{A.14})$$

S étant constante, appelée *constante d'élasticité*, ou *constante de déformabilité*. Réciproquement, la loi de Hooke inverse est :

$$\sigma = C\varepsilon \quad (\text{A.15})$$

$C = 1/S$ est appelée *constante de rigidité élastique*, ou *module d'élasticité* ; c'est aussi le *module de Young* (E).

A trois dimensions, les composantes de la déformation sont des fonctions linéaires des composantes de la contrainte. La forme généralisée de la loi de Hooke est donc :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{A.16})$$

avec : i, j, k et $l = 1, 2, 3$. Cette équation résume 9 équations, dont chacune comporte un second membre de 9 termes : donc $[S_{ijkl}]$ est un tenseur de rang quatre qui contient 81 constantes d'élasticité S_{ijkl} .

Inversement, les composantes de la contrainte sont des fonctions linéaires des composantes de la déformation. La loi de Hooke inverse est :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{A.17})$$

Le tenseur de rang quatre $[C_{ijkl}]$ contient aussi 81 constantes de rigidité C_{ijkl} .

D'après la symétrie du tenseur des contraintes ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) et du tenseur des déformations ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), les constantes d'élasticité S_{ijkl} et les constantes de rigidité C_{ijkl} doivent avoir les propriétés de symétrie suivantes :

$$S_{ijkl} = S_{ijlk} = S_{jilk} = S_{jlik} \quad (\text{A.18})$$

et

$$C_{ijkl} = C_{ijlk} = C_{jilk} = C_{jlik} \quad (\text{A.19})$$

Ces relations réduisent le nombre des composantes S_{ijkl} et des composantes C_{ijkl} indépendantes de 81 à 36.

Les considérations de symétries sur les tenseurs de contraintes et de déformations, permettent d'écrire ses composantes avec un indice unique allant de 1 à 6. Dans les S_{ijkl} et les

C_{ijkl} , les deux premiers indices sont résumés en un seul, variant de 1 à 6 et l'on opère de même pour les deux dernier indices. Le tableau de correspondance entre ces indices est [1]:

Notation tensorielle	11	22	33	23-32	13-31	12-21
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des contraintes $[\sigma_{ij}]$ devient un vecteur (σ_i) tel que :

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow (\sigma_i) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.20})$$

et le tenseur des déformations $[\varepsilon_{ij}]$ devient [1]:

$$[\varepsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \rightarrow (\varepsilon_i) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.21})$$

On introduit en même temps les facteurs 2 et 4, comme suit :

$$S_{ijkl} = S_{mn} \text{ quand } m \text{ et } n \text{ ont pour valeur } 1, 2 \text{ ou } 3.$$

$$2S_{ijkl} = S_{mn} \text{ quand } m \text{ ou } n \text{ a pour valeur } 4, 5 \text{ ou } 6. \quad (\text{A.22})$$

$$4S_{ijkl} = S_{mn} \text{ quand } m \text{ et } n \text{ ont pour valeur } 4, 5 \text{ ou } 6.$$

où : $i, j, k, l = 1, 2, 3$ et $m, n = 1, \dots, 6$.

Pour les C_{ijkl} , des facteurs 2 et 4 ne sont pas nécessaires; nous écrivons simplement :

$$C_{ijkl} = C_{mn} \quad (\text{A.23})$$

Les deux équations (4.19) et (4.20) prennent donc ces formes abrégées de la loi de Hooke :

$$\varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad (\text{A.24})$$

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (\text{A.25})$$

où : $i, j = 1, \dots, 6$ [1].

On représente ces relations sous formes matricielles suivantes :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (\text{A.26})$$

et

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{A.27})$$

avec $\varepsilon_4 = 2\varepsilon_{23}$, $\varepsilon_5 = 2\varepsilon_{13}$ et $\varepsilon_6 = 2\varepsilon_{12}$. Les S_{ij} ont la dimension d'une $[surface]/[force]$ ou d'une $[volume]/[énergie]$ et les C_{ij} ont la dimension d'une $[force]/[surface]$ ou d'une $[énergie]/[volume]$.

Densité d'énergie mécanique

Les matrices peuvent être encore simplifiées par un argument d'énergie. Le produit de la contrainte et de la déformation est la densité stockée d'énergie mécanique. En forme différentielle, la densité d'énergie est :

$$\begin{aligned} dW &= \sigma_i d\varepsilon_i = C_{ij} \varepsilon_j d\varepsilon_i \\ &= C_{11} \varepsilon_1 d\varepsilon_1 + C_{12} \varepsilon_2 d\varepsilon_1 + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Prenons des dérivés partiels en ce qui concerne les composants ε_1 et ε_2 de déformation :

$$\frac{dW}{d\varepsilon_1} = C_{11} \varepsilon_1 + C_{12} \varepsilon_2 + \dots + C_{16} \varepsilon_6 \quad (\text{A.29})$$

$$\frac{dW}{d\varepsilon_2} = C_{21} \varepsilon_1 + C_{22} \varepsilon_2 + \dots + C_{26} \varepsilon_6 \quad (\text{A.30})$$

Les deuxièmes dérivés sont :

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_1 \partial \varepsilon_2} = C_{12} \quad (\text{A.31})$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_2 \partial \varepsilon_1} = C_{21} \quad (\text{A.32})$$

Les premiers membres de ces dernières équations sont symétriques par rapport à ε_1 et à ε_2 , alors : $C_{12} = C_{21}$. L'application du même argument aux autres constantes de rigidité prouve qu'ils sont tous symétriques [4] :

$$C_{ij} = C_{ji} \quad (\text{A.33})$$

De la forme de la relation qui lie les C_{ij} aux S_{ij} , il résulte que : $S_{ij} = S_{ji}$. Par conséquent, le nombre nécessaire des constantes élastiques indépendantes C_{ij} et S_{ij} pour décrire la loi de Hooke est réduit de 36 à 21.

Effet de la symétrie du cristal

Les éléments de symétrie du cristal réduisent encore le nombre des constantes indépendantes S_{ij} et C_{ij} . Pour les cristaux cubiques, il n'y a plus que trois composantes indépendantes dans les matrices (S_{ij}) et (C_{ij}) :

$$(S_{ij}) = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{A.34})$$

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{A.35})$$

Les constantes d'élasticité sont reliées aux modules d'élasticité par :

$$\begin{aligned} C_{44} &= S_{44}^{-1} \\ C_{11} - C_{12} &= (S_{11} - S_{12})^{-1} \\ C_{11} + 2C_{12} &= (S_{11} + 2S_{12})^{-1} \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

Ces relations s'obtiennent en inversant la matrice (C_{ij}) [2]; car $(C_{ij})^{-1} = (S_{ij})$.

A.3.2 Matériaux isotropes

A.3.2.1 Modules isotropes d'élasticité

Module de Young

Dans l'essai de traction uniaxiale suivant la direction Ox_1 (Figure 4.6), la loi de Hooke s'écrit :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{A.37})$$

On définit le *module de Young* E , le rapport contrainte (σ)/déformation (ε) dont la contrainte est unidimensionnelle :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{A.38})$$

avec $\varepsilon = \varepsilon_{11} = \frac{\Delta L}{L_0}$ et $\sigma = \sigma_{11}$. E est homogène à une pression.

Coefficient de Poisson

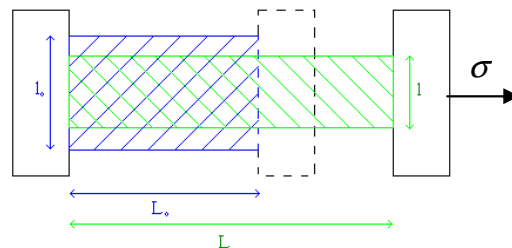
Le *coefficient de Poisson* ν caractérise la variation de la largeur perpendiculaire à la direction d'une tension appliqué par rapport à celle de la longueur. Selon la figure (A.6), le coefficient de Poisson est défini par :

$$\nu = \frac{(l_0 - l)/l_0}{(L - L_0)/L_0} = -\frac{\Delta l / l_0}{\Delta L / L_0} = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \quad (\text{A.39})$$

On note que le coefficient de Poisson ν est sans dimension. Le changement de volume $\Delta V/V$ dû à la déformation du matériau peut être donné par la formule (uniquement valable pour de petites déformations) :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (1 - 2\nu) \cdot \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{A.40})$$

Figure A.6 : Un matériau soumis à une tension unidimensionnelle. Les parois de l'échantillon n'étant pas bloquées.



Module de cisaillement

Pour un simple cisaillement, la déformation est définie par le changement d'angle θ associée à la face de ce corps (Figure A.7). La distorsion θ due à l'application du contrainte de cisaillement est égale, pour de petits déplacements à :

$$\theta \approx \frac{w}{l} = \tan \theta \quad (\text{A.41})$$

La loi de Hooke s'écrit dans ce cas :

$$\sigma = G \cdot \frac{w}{l} = G \cdot \theta \quad (\text{A.42})$$

D'où on définit le *module de cisaillement* ou de *rigidité* G , le rapport entre la contrainte de cisaillement appliquée et l'angle de déformation :

$$G = \frac{\sigma}{\theta}$$

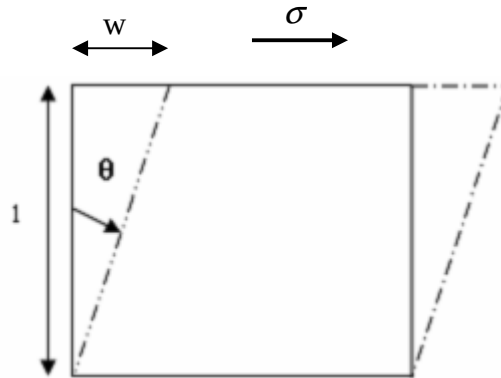


Figure A.7 : Essai de cisaillement.

A.3.2.2 Loi de Hooke généralisé pour un corps isotrope

Les corps qui ont la symétrie complète sont appelés isotropes [5] où leur groupe de symétrie est (∞m) . Bien que constitué de cristaux, un matériau polycristallin peut être traité comme un milieu isotrope si les grains sont petits et orientés au hasard. Dans ce cas il y a juste de deux constantes élastiques de rigidité C_{11} et C_{12} . La constante de cisaillement C_{44} est donnée par [4]:

$$C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{A.43})$$

Dans les textes de technologie, les propriétés élastiques des matériaux isotropes sont habituellement décrites par le module de Young E , le coefficient de Poisson ν et le module de cisaillement (ou de rigidité) G [4]. Les constantes de rigidité C_{ijkl} sont données par [5]:

$$C_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (\text{A.44})$$

En utilisant la forme générale de C_{ijkl} dans l'équation (A.17) de la loi de Hooke, elle donne [5] :

$$\sigma_{ij} = \lambda \varepsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij} \quad (\text{A.45})$$

λ et μ sont appelés les *coefficients de Lamé*. Dans certains manuels, μ est connu sous le nom du *module de rigidité* ou *module de cisaillement* G [5]. La forme matricielle de la loi de Hooke s'écrit donc :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{A.46})$$

avec: $C_{11} = \lambda + 2\mu$, $C_{12} = \lambda$ et $C_{44} = \mu$. Donc, il existe seulement deux constants élastiques pour les matériaux isotropes, λ et μ .

Inversement, on peut exprimer les composantes de déformation à partir de celui des contraintes, où la loi de Hooke s'écrit :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sigma_{kk} \delta_{ij} \quad (\text{A.47})$$

où le module de Young E et le coefficient de Poisson ν , sont donnés par [5] :

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{(\lambda + \mu)} \quad (\text{A.48})$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (\text{A.49})$$

La forme matricielle de la loi de Hooke s'écrit donc aussi [5] :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/E & -\nu/E & -\nu/E & 0 & 0 & 0 \\ -\nu/E & 1/E & -\nu/E & 0 & 0 & 0 \\ -\nu/E & -\nu/E & 1/E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/\mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/\mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/\mu \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (\text{A.50})$$

D'où en utilisant la relation $S_{44} = 2(S_{11} - S_{12})$, l'expression du module de cisaillement est :

$$\mu = G = \frac{1}{2(S_{11} - S_{12})} = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (\text{A.51})$$

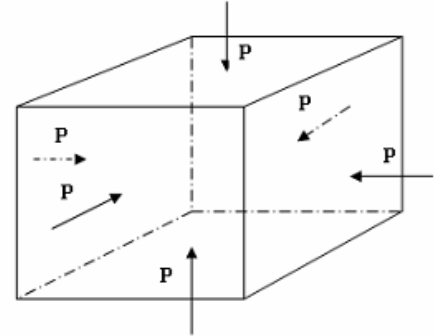
ν doit être supérieur à (-1), car μ doit être positif et E est aussi positif.

Cas d'une pression hydrostatique

Dans le cas où le matériau est soumis à une pression hydrostatique (figure A.8), le tenseur de contraintes s'écrit [5] :

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{bmatrix} = -p[\delta_{ij}] \quad (\text{A.52})$$

Figure A.8 : Un matériau est soumis à une pression hydrostatique (C'est une généralisation de la notion de pression hydrostatique dans les liquides).



C'est un cas de l'isotropie des contraintes et des déformations. Le tenseur de déformations s'écrit [5] :

$$[\varepsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} -\frac{1-2\nu}{E} p & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1-2\nu}{E} p & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1-2\nu}{E} p \end{bmatrix} \quad (\text{A.53})$$

A.3.2.3 Compressibilité et module de compression

La compressibilité d'un solide soumis à une pression hydrostatique p est définie comme :

$$K = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} \quad (\text{A.53})$$

où V est le volume du solide. Comme il est indiqué dans la section 1.1, le changement de volume par unité de volume est $\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \varepsilon_{ii}$ (relation A.10). Pour évaluer la compressibilité K pour un solide anisotrope, c'est seulement nécessaire à obtenir ε_{ii} de la loi de Hooke [4] :

$$\varepsilon_{ii} = S_{iikl} \sigma_{kl} = -S_{iikl} p \delta_{kl} \quad (\text{A.54})$$

d'où la compressibilité est :

$$\begin{aligned} K = S_{iikk} &= S_{1111} + S_{1122} + S_{1133} + S_{2211} + S_{2222} + S_{2233} \\ &+ S_{3311} + S_{3322} + S_{3333} \\ &= S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \end{aligned} \quad (\text{A.55})$$

Elle est la somme des neuf coefficients du carré supérieur gauche de la matrice (S_{ij}) .

Pour un cristal cubique, il est évidemment que :

$$K = 3(S_{11} + 2S_{12}) \quad (\text{A.56})$$

Cette dernière expression reste valable pour un corps isotrope, où la forme (A.53) de $[\varepsilon_{ij}]$ donne :

$$\varepsilon_{ii} = -\frac{3(1-2\nu)}{E} p \quad (\text{A.57})$$

alors :

$$K = \frac{3(1-2\nu)}{E} \quad (\text{A.58})$$

Le module de compression est défini par : $B = 1/K$, ce qui est équivalent à la définition [2] :

$$B = -V \frac{dp}{dV} \quad (\text{A.59})$$

Il mesure la résistance à une modification du volume dans les solides. D'après les équations (A.36) et (A.56), le module de compression pour un cristal cubique est :

$$B = \frac{1}{3(S_{11} + 2S_{12})} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{A.60})$$

Cette expression reste aussi valable pour un corps isotrope, où :

$$B = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (\text{A.61})$$

ν doit être égal ou inférieur à 0.5 car B n'est pas négatif. Si $\nu = 0.5$ le matériau est incompressible (cas de caoutchouc par exemple). Le plus souvent, ν est proche de 0,3 ; des valeurs négatives sont très rares.

A.4 Ondes élastiques dans les cristaux cubiques

En considérant les forces agissant sur un élément de volume du cristal, nous obtenons en utilisant la deuxième loi de Newton [6] l'équation de son mouvement dans la direction x_1 :

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{1j}}{\partial x_j} = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial x_3} \quad (\text{A.62})$$

où ρ est la densité volumique et u_1 le déplacement dans la direction x_1 [2]. Pour un cristal cubique nous obtenons :

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_3^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \cdot \left(\frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1 \partial x_3} \right) \quad (\text{A.63})$$

Les deux autres équations de mouvement dans les directions x_2 et x_3 sont par symétrie [2] :

$$\rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_2^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_3^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \cdot \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_2 \partial x_3} \right) \quad (\text{A.64})$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_3^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_2^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \cdot \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1 \partial x_3} + \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_2 \partial x_3} \right) \quad (\text{A.65})$$

Dans les solutions possibles de ces équations, on peut avoir deux types d'ondes, une onde longitudinale ou une onde transverse de cisaillement (figure A.9) ; par exemple dans la direction $[100]$, on a une onde longitudinale $u_1 = u_{10} \exp[k_{x_1} x_1 - \omega t]$ et deux ondes transversales $u_2 = u_{20} \exp[k_{x_1} x_1 - \omega t]$ et $u_3 = u_{30} \exp[k_{x_1} x_1 - \omega t]$. Pour trouver la vitesse de propagation de chaque onde, on substitue ces équations d'onde respectivement dans les équations (A.63), (A.64) et (A.65). Le tableau suivant montre la vitesse de propagation des ondes longitudinales v_L et celle des ondes transversales (v_{T1} et v_{T2}) suivant les directions $[100]$, $[110]$ et $[111]$ du cristal cubique :

La direction	v_L	v_{T1}	v_{T2}
$[100]$	$\sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$
$[110]$	$\sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}$
$[111]$	$\sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3\rho}}$

Les deux modes transverses sont dégénérés pour la propagation suivant les directions $[100]$ et $[111]$. Il est particulièrement intéressant de considérer les ondes qui se propagent le long d'une diagonale d'une face du cristal cubique (c.-à-d. la direction $[110]$) car on peut facilement obtenir les trois modules d'élasticité à partir des trois vitesses de propagation dans cette direction.

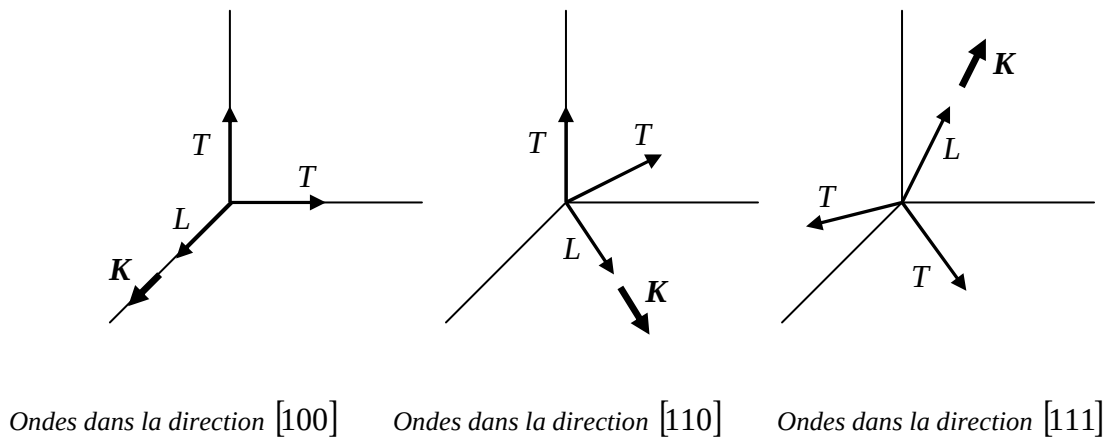


Figure A.9 : Les ondes élastiques longitudinales (L) et transversales (T) dans les directions de propagation principales des cristaux cubiques.

Bibliographie

- [1] J.F. Nye, Propriétés Physiques Des Cristaux, Dunod, Paris, 1961.
- [2] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7^e édition. Dunod, Paris, 1998.
- [3] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, The Feynman Lectures on Physics, Oxnard Public Library, California, 1964.
- [4] R.E. Newnham, Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford Press University, London, 2005.
- [5] M.H. Sadd, Elasticity, Theory, Applications, and Numerics, Elsevier, 2005.
- [6] J.D. Patterson, B.C. Bailey, Solid-State Physics, Springer, Berlin, 2007.

ملخص

موضوع هذه المذكرة هو دراسة عامة حول الخواص البنيوية، المرنة و الإلكترونية للمركبات المكونة من الألمنيوم AlX (حيث X يمثل N , P و As) تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي في الطورين B_3 و B_1 ، وذلك باستعمال طريقة حساب من المبدأ الأول، و هي طريقة الكمونات الكاذبة و الأمواج المستوية (PP-PW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) تحت تقريب LDA و GGA، و هذا باستخدام برنامج الحساب CASTEP. نتائج دراستنا بينت أن هذه المركبات تتبلور في الشروط العادية في البنية ذات الشكل $ZnS (B_3)$. تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي تتعرض هذه المركبات لتحول في الطور من البنية ذات الشكل $ZnS (B_3)$ إلى البنية ذات الشكل $NaCl (B_1)$. ثوابت المرونة تزداد خطياً بدلالة الضغط. هذه الثوابت تحقق معايير الاستقرار الميكانيكي في الطورين و تحت تأثير الضغط. قسوة هذه المركبات تتناقص مع ازدياد الرقم الذري Z للعنصر X في المركب AlX ، أي من AlN إلى $AlAs$. الخواص الإلكترونية تبين تميز المركبات الثلاثة في الطور B_3 و المركب AlN في الطور B_1 بالخاصية شبه ناقلة، و ذات فاصل طاقي غير مباشر $\Gamma \rightarrow X$ ، أما المركبان AlP و $AlAs$ في الطور B_1 فيتميزان بالخاصية المعدنية. تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي لا يحصل تحول في طبيعة الفاصل الطاقي. طيف كثافة الحالة الإلكترونية تبين امتزاج الرابطتين التكافئية و الشاردية في المركبات الثلاثة.

Abstract

The subject of this memory is the study of the structural, elastic and electronic properties of ZnS-type (B_3) and NaCl-type (B_1) structure in the compounds based on aluminium AlX ($X = N, P$ and $AlAs$) under pressure effect, using the first-principles calculations, that are performed by employing the pseudopotential plane waves method (PP-PW) based on the density functional theory (DFT) within LDA and GGA, and as implemented in the CASTEP code. Our results show that these compounds crystallize in the zincblende phase (B_3) at ambient conditions. Under the effect of the hydrostatic pressure, the AlX compounds will undergo a structural phase transition from the B_3 phase to B_1 phase. The elastic constants increase linearly according to the pressure. These constants verify the generalized stability criteria in the two phases and under pressure effect. The hardness of AlX compounds decrease with the increase in atomic number Z of elements X , i.e. from AlN to $AlAs$. The electronic properties show that the three compounds in the B_3 phase and the AlN compound in the B_1 phase are semiconductors and have an indirect fundamental band gap $\Gamma \rightarrow X$, while AlP and $AlAs$ in the B_1 phase are metals. Under pressure effect, the nature of the fundamental band gap remainder unchanged. The density of states indicates that these compounds are partially ionic and partially covalent.

Résumé

Le sujet de ce mémoire est l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés à base d'aluminium AlX ($X = N, P$ et As) sous l'effet de la pression hydrostatique dans les deux phases structurales B_3 et B_1 , avec une méthode de calcul ab initio, qui est celle du pseudopotentiel et ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémenté dans le code CASTEP, en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Nos résultats montrent que ces composés cristallisent dans la structure de type zinc blende (B_3) aux conditions ambiantes. Sous l'effet de la pression hydrostatique, les composés AlX subissent une transition structurale de la phase B_3 vers la phase structurale de type NaCl (B_1). Les constantes élastiques croissent linéairement en fonction de la pression. Ces constantes vérifient les critères généralisés de la stabilité mécanique dans les deux phases et sous l'effet de la pression. La dureté des composés AlX diminuent avec l'augmentation du nombre atomique Z des éléments X , c'est à dire de AlN à $AlAs$. Les propriétés électroniques montrent que les trois composés dans la phase B_3 et le composé AlN dans la phase B_1 sont des semi-conducteurs et caractérisent d'un gap fondamental indirect $\Gamma \rightarrow X$, tandis que AlP et $AlAs$ dans la phase B_1 sont des métaux. Sous l'effet de la pression, la nature du gap fondamental reste inchangée. La densité d'états indique que ces composés sont partiellement ioniques et partiellement covalents.