

## **Université Amar Telidji - Laghouat**



**Faculté Des Sciences**

### **THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES**

**Spécialité : Physiques des matériaux**

Présentée et soutenue par

**OKBI Farid**

Le 25 Janvier 2018

#### **THEME**

**Etude théorique des propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et phononiques des composés III-P et leurs alliages sous l'effet de la pression.**

#### **JURY**

|            |                       |                           |            |                        |
|------------|-----------------------|---------------------------|------------|------------------------|
| <b>Mr</b>  | Ibn Khaldoun LEFKAIER | <b>Président du jury</b>  | Professeur | Université de Laghouat |
| <b>Mr</b>  | Saïd LAKEL            | <b>Directeur de thèse</b> | Professeur | Université de Biskra   |
| <b>Mme</b> | Salima SAIB           | <b>Examineur</b>          | Professeur | Université de M'sila   |
| <b>Mr</b>  | Mohamed HALIT         | <b>Examineur</b>          | MC-A       | Université de Laghouat |
| <b>Mr</b>  | Miloud IBRIR          | <b>Examineur</b>          | MC-A       | Université de M'sila   |

# *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de **Physique des Matériaux** de l'université **Amar TELIDJI (LAGHOUAT)**.*

*Je remercie en premier lieu Dieu, le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.*

*Je remercie aussi mon directeur de thèse, Monsieur **Saïd LAKEL**, Professeur à l'université Med Kheider de Biskra, pour sa disponibilité et son aide. Durant les années de ma thèse, j'ai pu profiter de ses nombreux conseils et remarques. Il m'est très difficile d'exprimer en quelques lignes toute ma gratitude à ce dernier qui a dirigé ce travail. Je lui suis particulièrement reconnaissant.*

*Je tiens à témoigner ma reconnaissance aux membres du jury:*

*A Monsieur **Ibn Khaldoun LEFKAIER**, Professeur à l'université Amar Telidji de Laghouat pour avoir accepté de présider le jury lors de ma soutenance.*

*A Madame **Salima SAIB**, Professeur à l'université de M'sila d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.*

*Mes remerciements vont ensuite à Messieurs **Mohamed HALIT** Maître de Conférences « A » à l'université de Laghouat et **Miloud IBRIR** Maître de Conférences « A » à l'université de M'sila, qu'ils s'assurent de toute ma reconnaissance pour m'avoir fait le plaisir de participer au jury.*

*Je tiens à remercier également les membres de notre équipe de recherche, l'équipe administrative du département de physique ainsi que tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.*

*Un grand remerciement à ma très chère épouse qui m'a supporté et soutenu durant toutes ces années, dans les moments difficiles et qui a surtout trouvé du temps pour ses encouragements.*

*Mes remerciements s'adressent enfin à toute ma famille, mes amis et mes collègues pour leurs soutiens et à tous ceux qui m'aiment et qui m'estiment.*

# *DIDICAS*

*Je dédie ce travail :*

- *A la mémoire de ma défunte mère et grande mère*
  - *A mes parents*
    - *A ma très chère épouse*
  
- *A mes enfants (Mohamed Oussama et Malek Yasmine)*
  - *A mes frères et sœurs*
    - *A toute ma famille*
      - *A mes amis*



## ❖ Résumé :

La physique des matériaux solides joue un rôle majeur dans la révolution technologique courante. Parmi ses matériaux les semi-conducteurs (III-V) à base de phosphore, tels que le phosphure d'aluminium (AlP), le phosphure de gallium (GaP), le phosphure d'indium (InP) et le phosphure de bore (BP), ainsi leurs alliages ( $Q_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ ) comme par exemple le phosphure de bore et d'aluminium ( $B_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ ), le phosphure d'indium et d'aluminium ( $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ ) et le phosphure de gallium et d'aluminium ( $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ ), présentent des performances exceptionnelles lors de leurs utilisations dans des dispositifs optoélectroniques et d'autres applications dans le développement de nouvelles technologies.

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

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

Les propriétés structurales (le paramètre de maille, le module de rigidité), électroniques (structure de bande et densité d'état DOS), propriétés élastiques (constantes élastiques, le module de Young, le module de Cisaillement, et le coefficient de Poisson ...), optiques (l'indice de réfraction....) et phononiques (le spectre des phonons et leurs fréquences) de nos composés sont calculés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT) en utilisant la méthode de pseudo-potentiels couplés avec les ondes planes (PP-PW), implémentée dans le code CASTEP et cela dans le cadre de l'approximation GGA.

Les résultats obtenus par la simulation est en bon accord avec les résultats expérimentaux et les calculs théoriques disponibles.

**Mots-clés :** Alliages des semi-conducteurs III-P, DFT, pseudo-potentiels, constantes élastiques, DFPT.

## ❖ Abstract:

The physics of solid materials plays a major role in the current technological revolution. Among its materials the semiconductors III-V based on phosphorus, such as the compounds aluminum phosphide (AlP), gallium phosphide (GaP), indium phosphide (InP) and boron phosphide (BP), as well as their alloys ( $\text{Q}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ ), such as bor aluminum phosphide ( $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ ), indium aluminum phosphide ( $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ ) and gallium aluminum phosphide ( $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ ), have exceptional performance when used in optoelectronic devices and other applications in developing new technologies.

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

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

The structural (lattice constant, Bulk modulus), electronic (band structure, DOS...), elastic(elastic constant, Young's modulus, Shear modulus and Poisson's ratio...), optical properties (refractive index...) and phononic properties (phonon dispersion curves and their frequencies) of their compound are calculated by means of Density Functional Theory (DFT) and the density functional perturbation theory (DFPT), using the method are based on the pseudo-potentials method coupled with plane wave (PP-PW),and that within the Generalized Gradient Approximation (GGA), this work is done by CASTEP code.

The results obtained are in good agreement with experimental results and available theoretical calculations.

**Keywords:** Semi-conductors III-P alloys, DFT, pseudo-potential, elastic constants, DFPT.

## ❖ ملخص

تلعب فيزياء المواد دورا مهما في التطبيقات التكنولوجية بحيث ساهم هذا الدور في تطوير كثير من المجالات, من بين المواد ذات الأهمية التكنولوجية أنصاف النواقل (III-V) خاصة المركبات ذات الأساس الفسفوري مثل فوسفور الألمنيوم (AIP) و فوسفور الغاليوم (GaP) و فوسفور البور (BP) و فوسفور الأنديوم (InP) و كذا خلائطها ( $Q_xAl_{1-x}P$ ) و التي لديها أداء استثنائي عند استخدامها في الأجهزة الكهروضوئية وغيرها من التطبيقات في تطوير التكنولوجيات الجديدة.

ومع ذلك، فإن تحضير مثل هذه المركبات ليس سهلا نتيجة صعوبة تصنيعها لذلك تصبح المعرفة الجيدة لخواصها أمر ضروري و حتمي. في الوقت الحاضر، تساعد طرق المبدأ الأول على إعطاء تفسيرات دقيقة و قريبة من الملاحظات التجريبية و توجه بفاعلية الاختيارات التجريبية.

لقد تمت دراسة الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة، ثابت المرونة)، الخصائص الإلكترونية (عصابات الطاقة، الكثافة الإلكترونية...)، الخصائص الميكانيكية (ثوابت المرونة  $C_{ij}$ ، معامل الانضغاط B، معامل يونغ E، معامل القص G ومعامل بواسون  $\nu$  ...) و كذا البصرية (قرينة الانكسار...) الخصائص الاهتزازية (منحنى تبدد الفونونات، ترددات الفونونات الضوئية و كثافة الحالات الفونونية) لأنصاف النواقل III-V ذات الأساس الفسفوري المذكورة أعلاه و ذلك تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي باستعمال برنامج CASTEP الذي يستخدم طريقة شبه الكمون الكاذب و التي تركز على نظرية دالية الكثافة DFT و نظرية دالية الكثافة المضطربة DFPT.

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

**الكلمات المفتاحية:** خلائط أنصاف النواقل III-P، DFT، معاملات المرونة، DFPT.

# ***SOMMAIRE***

# **Sommaire**

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| Remerciement.....                 | I        |
| Résumé.....                       | III      |
| Sommmaire.....                    | VI       |
| Listes des figures .....          | X        |
| Liste des tableaux.....           | XIV      |
| <b>INTRODUCTION GENERALE.....</b> | <b>1</b> |

---

## ***CHAPITRE I: MATERIAUX ETUDIES***

---

|                                                                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I.1 Introduction .....</b>                                                                                     | <b>5</b>  |
| <b>I.2 Définition des semi-conducteurs III –P.....</b>                                                            | <b>5</b>  |
| <b>I.3 Paramètres fondamentaux des semi-conducteurs III-P.....</b>                                                | <b>7</b>  |
| <b>I.3.1 Configuration électronique.....</b>                                                                      | <b>7</b>  |
| <b>I.3.2 Structure cristalline.....</b>                                                                           | <b>7</b>  |
| <b>I.3.3 Première zone de Brillouin.....</b>                                                                      | <b>9</b>  |
| <b>I.3.3.1 Les points de haute symétrie.....</b>                                                                  | <b>9</b>  |
| <b>I.3.3.2 Les lignes de haute symétrie.....</b>                                                                  | <b>10</b> |
| <b>I.3.4 Semi-conducteur à gap direct et indirect.....</b>                                                        | <b>11</b> |
| <b>I.4 Présentation des composés binaires AlP, BP, GaP, InP.....</b>                                              | <b>12</b> |
| <b>I.4.1 Le Phosphure d'aluminium AlP.....</b>                                                                    | <b>12</b> |
| <b>I.4.2 Le Phosphure de galium GaP.....</b>                                                                      | <b>12</b> |
| <b>I.4.3 Le Phosphure d'indium InP.....</b>                                                                       | <b>13</b> |
| <b>I.4.4 Le Phosphure de bore BP.....</b>                                                                         | <b>13</b> |
| <b>I.5 Les alliages semi-conducteurs ternaires.....</b>                                                           | <b>13</b> |
| <b>I.5.1 Notion d'alliage ternaire <math>Q_xAl_{1-x}P</math> (<math>Q = B, In</math> et <math>Ga</math>).....</b> | <b>13</b> |
| <b>I.5.2 Classification des alliages semi-conducteurs ternaires.....</b>                                          | <b>14</b> |
| <b>I.5.3 Le paramètre de maille des alliages ternaire.....</b>                                                    | <b>15</b> |
| <b>I.5.4 Gaps d'énergie de l'alliage ternaire.....</b>                                                            | <b>15</b> |



|                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I.6 Propriétés phononiques.....</b>                                               | <b>16</b> |
| <b>1.6.1 Introduction.....</b>                                                       | <b>16</b> |
| <b>1.6.2 Cas d'un cristal unidimensionnel 1D.....</b>                                | <b>16</b> |
| <b>1.6.2.1 Mise en équation du problème.....</b>                                     | <b>16</b> |
| <b>1.6.2.2 Nombre de modes.....</b>                                                  | <b>19</b> |
| <b>1.6.3 Généralisation à un cristal tridimensionnel 3D.....</b>                     | <b>19</b> |
| <b>I.7 L'effet de la pression sur les propriétés des semi-conducteurs III-P.....</b> | <b>20</b> |
| <b>1.7.1 L'effet de la pression sur la géométrie de la structure .....</b>           | <b>21</b> |
| <b>1.7.2 L'effet de la pression sur les niveaux électroniques.....</b>               | <b>21</b> |
| <b>1.7.3 Effet de pression sur les composés binaires AlP, BP, InP, GaP.....</b>      | <b>22</b> |
| <b>1.7.3.1 Effet de pression sur le composé binaire AlP.....</b>                     | <b>22</b> |
| <b>1.7.3.2 Effet de pression sur le composé binaire BP.....</b>                      | <b>22</b> |
| <b>1.7.3.3 Effet de pression sur le composé binaire GaP.....</b>                     | <b>22</b> |
| <b>1.7.3.4 Effet de pression sur le composé binaire InP.....</b>                     | <b>23</b> |
| <b>I.8 Les avantages des semi-conducteurs III-V.....</b>                             | <b>23</b> |
| <b>I.9 Applications des semi-conducteurs III-V.....</b>                              | <b>23</b> |
| <b>Conclusion.....</b>                                                               | <b>24</b> |
| <b>Référence.....</b>                                                                | <b>26</b> |

---

## ***CHAPITRE II : NOTION THEORIQUE ET MÉTHODES NUMERIQUES***

---

|                                                                                    |           |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>II.1 Introduction.....</b>                                                      | <b>29</b> |
| <b>II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....</b>                | <b>29</b> |
| <b>II.2.1 L'approche de Thomas-Fermi.....</b>                                      | <b>30</b> |
| <b>II.2.2 Théorème de Hohenberg et Kohn .....</b>                                  | <b>31</b> |
| <b>II.2.3 Les équations de Kohn et Sham.....</b>                                   | <b>31</b> |
| <b>II.2.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....</b>                          | <b>33</b> |
| <b>II.2.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....</b>                    | <b>33</b> |
| <b>II.2.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....</b>                  | <b>35</b> |
| <b>II.2.5 Résolution des équations de Kohn-Sham.....</b>                           | <b>35</b> |
| <b>II.3 La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité DFPT.....</b> | <b>37</b> |

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>II.4</b> La méthode de pseudo potentiel et des ondes planes (PP- PW)..... | 38 |
| <b>II.4.1</b> Méthode des ondes planes (PW).....                             | 38 |
| <b>II.4.2</b> La méthode du pseudopotentiel.....                             | 38 |
| <b>II.4.2.1</b> Pseudopotentiel empirique (EPM).....                         | 39 |
| <b>II.4.2.1.1</b> Le modèle local .....                                      | 39 |
| <b>II.4.2.1.2</b> Le modèle non local.....                                   | 40 |
| <b>II.4.2.2</b> Pseudopotentiels ab initio.....                              | 41 |
| <b>II.4.2.2.1</b> Pseudopoteniel à norme conservée.....                      | 41 |
| <b>II.4.2.2.2</b> Pseudopotentiels ultra-doux (US-PP).....                   | 42 |
| <b>II.5</b> Détails de calculs.....                                          | 42 |
| <b>II.5.1</b> L'énergie de coupure.....                                      | 43 |
| <b>II.5.2</b> Les grilles de points k.....                                   | 44 |
| <b>II.5.3</b> Exposition du code de calcul CASTEP.....                       | 44 |
| <b>II.5.4</b> Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP.....    | 45 |
| <b>II.5.5</b> L'optimisation de la géométrie avec CASTEP.....                | 46 |
| <b>II.5.6</b> Densité d'états électroniques.....                             | 48 |
| <b>II.5.7</b> Méthode de calcul des constantes élastiques.....               | 49 |
| <b>Conclusion</b> .....                                                      | 49 |
| <b>Référence</b> .....                                                       | 50 |

---

## **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUTIONS**

---

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>III.1</b> Introduction .....                                                                                      | 54 |
| <b>III.2</b> Les propriétés structurales.....                                                                        | 54 |
| <b>III.2.1</b> Paramètre de maille des composes $Q_xAl_{1-x}P$ (Q=B, In et Ga).....                                  | 54 |
| <b>III.3.3</b> Effet de la pression sur les propriétés structurales des composes $Q_xAl_{1-x}P$ (Q=B, In et Ga)..... | 64 |
| <b>III.3</b> Propriétés électroniques.....                                                                           | 66 |
| <b>III.3.1</b> Structure de bandes des alliages $Q_xAl_{1-x}P$ (Q=B, In et Ga).....                                  | 66 |
| <b>III.3.2</b> La densité d'états (DOS) des alliages $Q_xAl_{1-x}P$ (Q=B, In et Ga).....                             | 74 |



# Liste des figures

## Chapitre I

|                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure I. 1</b> Réseau cristallin de la structure zinc-blende. ....                                                                 | 8  |
| <b>Figure I. 2</b> Zone de Brillouin de la structure zinc-blende avec la représentation des points et lignes de hautes symetries ..... | 10 |
| <b>Figure I. 3</b> Structure de bande fondamentale des semi-conducteurs : a) gap direct b) gap indirect.....                           | 11 |
| <b>Figure I. 4:</b> Schéma du cristal 1D.....                                                                                          | 16 |
| <b>Figure I. 5</b> Courbe de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de 2 atomes par maille primitive. ....                  | 17 |
| <b>Figure I. 6:</b> Vibrations 1D transverses selon les branches acoustiques et optiques. ....                                         | 18 |
| <b>Figure I. 7:</b> Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau 3D. ....                          | 19 |
| <b>Figure I. 8:</b> Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction [100]. ....   | 20 |

## Chapitre II

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure II. 1</b> Cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn- Sham..... | 37 |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|

## Chapitre III

|                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure III. 1</b> La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé AlP dans la structure zinc-blende .....    | 57 |
| <b>Figure III. 2</b> La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé BP dans la structure zinc-blende .....     | 57 |
| <b>Figure III. 3</b> La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé InP dans la structure zinc-blende .....    | 58 |
| <b>Figure III. 4</b> La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé GaP dans la structure zinc-blende .....    | 58 |
| <b>Figure III. 5</b> La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $Al_{1-x}B_xP$ ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ )..... | 59 |

|                                                                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure III. 6</b> La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ).....                                                              | 60 |
| <b>Figure III. 7</b> La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ).....                                                              | 61 |
| <b>Figure III. 8</b> Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ , $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ et $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .....       | 62 |
| <b>Figure III. 9</b> Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ , $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ et $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ..... | 63 |
| <b>Figure III. 10</b> Variation du paramètre du réseau en fonction de la pression (GPa) pour $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ , $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ et $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .....     | 65 |
| <b>Figure III. 11</b> Structure de bande du composé AlP.....                                                                                                                                                              | 68 |
| <b>Figure III. 12:</b> Structure de bande du composé BP.....                                                                                                                                                              | 68 |
| <b>Figure III. 13</b> Structure de bande du composé InP. ....                                                                                                                                                             | 69 |
| <b>Figure III. 14</b> Structure de bande du composé GaP.....                                                                                                                                                              | 69 |
| <b>Figure III. 15</b> Structure de bande des composés (a) $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ ; (b) $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}$ et (c) $\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{P}$ .....                  | 71 |
| <b>Figure III. 16</b> Structure de bande des composés (a) $\text{Al}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{P}$ ; (b) $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ et (c) $\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{P}$ .....               | 72 |
| <b>Figure III. 17</b> Structure de bande des composés (a) $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ ; (b) $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ et (c) $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ .....               | 73 |
| <b>Figure III. 18</b> Densité d'états totale et partielle du composé AlP dans la structure zinc blende. ....                                                                                                              | 76 |
| <b>Figure III. 19</b> Densité d'états totale et partielle du composé InP dans la structure zinc blende. ....                                                                                                              | 76 |
| <b>Figure III. 20</b> Densité d'états totale et partielle du composé BP dans la structure zinc blende. ....                                                                                                               | 77 |
| <b>Figure III. 21</b> Densité d'états totale et partielle du composé GaP dans la structure zinc blende. ....                                                                                                              | 77 |
| <b>Figure III. 22</b> Densité d'états totale et partielle du composé $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ dans la structure zinc blende. ....                                                                        | 78 |
| <b>Figure III. 23</b> Densité d'états totale et partielle du composé $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ dans la structure zinc blende. ....                                                                         | 78 |
| <b>Figure III. 24</b> Densité d'états totale et partielle du composé $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ dans la structure zinc blende.....                                                                        | 79 |
| <b>Figure III. 25</b> Variation du gap énergétique de l'alliage $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ en fonction de composition x. ....                                                                                    | 80 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figure III. 26</b> Variation du gap énergétique de l'alliage $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ en fonction de composition x.....                                                                                                                                                              | 80  |
| <b>Figure III. 27</b> Variation du gap énergétique de l'alliage $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ en fonction de composition x.....                                                                                                                                                              | 80  |
| <b>Figure III. 28</b> Évolution des énergies de gap direct et indirect en fonction de la pression pour les matériaux binaires AlP, BP, InP et GaP .....                                                                                                                                             | 83  |
| <b>Figure III. 29</b> Évolution des énergies de gap direct et indirect en fonction de la pression pour les alliages $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ , $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ et $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ .....                                        | 84  |
| <b>Figure III. 30</b> Variation des constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ (GPa) de l'alliage (a) $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ , (b) $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ et (c) $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ en fonction de concentration x.....                      | 90  |
| <b>Figure III. 31</b> Variation du module de compression; le module de cisaillement et le module de Young (en GPa) de l'alliage (a) $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ , (b) $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ et (c) $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ en fonction de concentration x. .... | 91  |
| <b>Figure III. 32</b> Variation de coefficient de Poisson de l'alliage (a) $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ , (b) $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ et (c) $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ en fonction de concentration x.....                                                           | 92  |
| <b>Figure III. 33</b> Variation de rapport B/G de l'alliage (a) $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ , (b) $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ et (c) $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ en fonction de concentration x.....                                                                      | 92  |
| <b>Figure III. 34</b> Variation des constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ en fonction de la pression pour le composé AlP .....                                                                                                                                                       | 94  |
| <b>Figure III. 35</b> Variation des constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ en fonction pour le composé BP .....                                                                                                                                                                       | 94  |
| <b>Figure III. 36</b> Variation de coefficient de Poisson et le rapport B/G en fonction de la pression pour le composé AlP .....                                                                                                                                                                    | 95  |
| <b>Figure III. 37</b> Variation de coefficient de Poisson et le rapport B/G en fonction de la pression pour le composé BP .....                                                                                                                                                                     | 95  |
| <b>Figure III. 38</b> Variation de module de Young, le module de compression et le module de cisaillement en fonction de la pression pour le composé AlP.....                                                                                                                                       | 96  |
| <b>Figure III. 39</b> Variation de module de Young, le module de compression et le module de cisaillement en fonction de la pression pour le composé BP. ....                                                                                                                                       | 96  |
| <b>Figure III. 40</b> Variation des constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ en fonction de la pression pour le composé $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ à $x = (0.25 ; 0.5 ; 0.75)$ .....                                                                                           | 97  |
| <b>Figure III. 41</b> Variation de module de Young, le module de compression et le module de cisaillement en fonction de la pression pour le composé $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ à $x = (0.5 ; 0.75)$ .....                                                                                 | 98  |
| <b>Figure III. 42</b> Variation de coefficient de Poisson et le rapport B/G en fonction pour le composé $\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{P}$ à $x = (0.5 ; 0.75)$ .....                                                                                                                        | 99  |
| <b>Figure III. 43</b> Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ , $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ et $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .....                                             | 105 |

|                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figure III. 44</b> Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ , $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ et $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ..... | 106 |
| <b>Figure III. 45</b> Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ , $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ et $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .....                       | 107 |
| <b>Figure III. 46</b> Variation de coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ , $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ et $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .....                     | 108 |
| <b>Figure III. 47</b> Variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ , $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ et $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .....                     | 109 |
| <b>Figure III. 48</b> Variation de la fonction de perte en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ , $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ et $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .....                         | 110 |
| <b>Figure III. 49</b> Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie de l'alliage $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ aux valeurs de pression 0GPa, 2GPa, 4GPa, 6GPa et 8GPa. ....          | 113 |
| <b>Figure III. 50</b> Variation de coefficient d'absorption et de la fonction de perte en fonction de l'énergie de l'alliage $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ aux valeurs de pression 0GPa, 2GPa, 4GPa, 6GPa et 8GPa. ....                 | 114 |
| <b>Figure III. 51</b> (a) Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et (b) coefficient d'extinction $k(\omega)$ de l'alliage $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ aux valeurs de pression 0GPa, 2GPa, 4GPa, 6GPa et 8GPa. ....           | 114 |
| <b>Figure III. 52</b> Courbes de dispersion des phonons de AlP dans la structure zinc-blende.....                                                                                                                                                   | 116 |
| <b>Figure III. 53</b> Densité des phonons totale et partielle PDOS du composé AlP dans la structure zinc-blende .....                                                                                                                               | 116 |
| <b>Figure III. 54</b> Courbes de dispersion des phonons de $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ dans la structure zinc-blende .....                                                                                                            | 117 |
| <b>Figure III. 55</b> Densité des phonons totale et partielle PDOS du composé $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ dans la structure zinc-blende .....                                                                                         | 117 |
| <b>Figure III. 56</b> Courbes de dispersion des phonons de $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}$ dans la structure zinc-blende .....                                                                                                              | 118 |
| <b>Figure III. 57</b> Densité des phonons totale et partielle PDOS du composé $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}$ dans la structure zinc-blende .....                                                                                           | 118 |
| <b>Figure III. 58</b> Courbes de dispersion des phonons de $\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{P}$ dans la structure zinc-blende .....                                                                                                            | 119 |
| <b>Figure III. 59</b> Densité des phonons totale et partielle PDOS du composé $\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{P}$ dans la structure zinc-blende .....                                                                                         | 119 |
| <b>Figure III. 60</b> Courbes de dispersion des phonons de BP dans la structure zinc-blende.....                                                                                                                                                    | 120 |
| <b>Figure III. 61</b> Densité des phonons totale et partielle PDOS du composé BP dans la structure zinc-blende .....                                                                                                                                | 120 |

# Liste des tableaux

## Chapitre I

**Tableau I. 1** Extrait de la classification périodique des éléments formant les composés Intermétalliques étudiés..... 6

**Tableau I. 2** Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments étudiés. .... 7

**Tableau I. 3** Structure cristalline, groupe (space group) et paramètre de maille **a** pour les composés AlP, BP, GaP et InP . zb = zinc-blende ..... 8

## Chapitre III

**Tableau III. 1** Le paramètre du réseau optimisé  $a$  (Å) et module de compressibilité  $B$  (GPa) calculés pour les différents alliages étudiés. .... 56

**Tableau III. 2** Valeurs des différents gaps énergétiques des alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$ . .... 74

**Tableau III.3** Les énergies de gap direct et indirect aux différentes valeurs de pression pour les alliages ternaires  $Al_{0.75}B_{0.25}P$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}P$  et  $Ga_{0.75}Al_{0.25}P$  et leurs composés binaires AlP, BP, InP et GaP en phase zinc-blende. .... 82

**Tableau III. 4** Les constantes élastiques calculées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (GPa) le module de compression  $B$  (GPa); le module de cisaillement  $G$ (GPa), le module de Young  $E$ (GPa) et le rapport  $B/G$  de l'alliage  $Al_{1-x}B_xP$ . .... 87

**Tableau III. 5** Les constantes élastiques calculées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (GPa) le module de compression  $B$  (GPa); le module de cisaillement  $G$ (GPa), le module de Young  $E$ (GPa) et le rapport  $B/G$  de l'alliage  $Al_{1-x}In_xP$ . .... 88

**Tableau III. 6** Les constantes élastiques calculées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (GPa) le module de compression  $B$  (GPa); le module de cisaillement  $G$ (GPa), le module de Young  $E$ (GPa) et le rapport  $B/G$  de l'alliage  $Al_{1-x}Ga_xP$ . .... 88

**Tableau III. 7** la vitesse de propagation de l'onde acoustique longitudinale et transversale, la vitesse moyenne du son ( $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$  en  $10^3$  m/s) et la température de Debye ( $\Theta_D$  en K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour  $Al_{1-x}B_xP$ ..... 100

**Tableau III. 8:** la vitesse de propagation de l'onde acoustique longitudinale et transversale, la vitesse moyenne du son ( $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$  en  $10^3$  m/s) et la température de Debye ( $\Theta_D$  en K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour  $Al_{1-x}In_xP$ ..... 100

**Tableau III. 9** la vitesse de propagation de l'onde acoustique longitudinale et transversale, la vitesse moyenne du son ( $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$  en  $10^3$  m/s) et la température de Debye ( $\Theta_D$  en K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour  $Al_{1-x}Ga_xP$ ..... 101

**Tableau III. 10** Fonction diélectrique statique  $\epsilon(0)$  et indice de réfraction statique  $\eta(0)$  pour les composés et les alliages étudiés..... 111



***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

## **INTRODUCTION GENERALE**

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes. Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux semi-conducteurs qui sont rappelons-le à la base de nombreuses technologies de pointe en électronique, aérospatiale et énergie solaire [1]. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance.

Dans la présente thèse, les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments III-P sont caractérisés par un large gap énergétique et ils se cristallisent dans la phase zinc blende [2-3]. Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des composants électroniques et optoélectronique.

Les semi-conducteurs III-P ont permis une nouvelle alternative pour l'électronique moderne. C'est en fait la nature du gap d'énergie de la plupart de ces matériaux qui leur confère une place privilégiée dans le domaine de l'optoélectronique de pointe. De plus, la possibilité de réaliser des alliages binaires, ternaires ou encore quaternaires à partir des composés III-P a permis l'essor d'une multitude de choix pour réaliser de nouveaux dispositifs optoélectroniques pouvant couvrir une gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet avec des paramètres de maille assez variés [4-5]. Parmi ces semi-conducteurs, le phosphure d'aluminium, de gallium, d'indium et de bore, qui acquièrent une importance particulière aussi bien que ses alliages comme le phosphure de bore et d'aluminium (AlBP), le phosphure d'indium et d'aluminium (AlInP) et le phosphure de gallium et d'aluminium (GaAlP).

Le phosphure d'aluminium (AlP) constitue une source d'hydrogène phosphore, il est utilisé dans la fabrication des semi-conducteurs, dans la signalisation maritime et dans les détecteurs infrarouges [6-7].

Le phosphure de gallium (GaP) et d'indium (InP) sont employés comme des plateformes pour une variété de composants de communications à fibre y compris les lasers, les diodes électroluminescentes (LED), les amplificateurs à semi-conducteurs, les modulateurs et des détecteurs photoélectriques optiques [8-9].

Le phosphure de bore (BP) est intéressant pour la fabrication des cellules photovoltaïques et les dispositifs microélectroniques qui fonctionnent dans des conditions difficiles telles que les températures élevées et les environnements agressifs [9-10].

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

La compréhension des propriétés électroniques et structurales des métaux, alliages et semi-conducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées. La cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes.

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales.

Cette thèse a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales (constantes du réseau, module de rigidité et sa dérivée), électroniques (la structure de bande, DOS et PDOS) élastiques (constantes élastiques, le module de cisaillement ( $G$ ), le coefficient de Poisson ( $\sigma$ ), le module de Young ( $E$ ), les vitesses transversale et longitudinale et la température de Debye), optique (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction...) et phononiques (les calculs des fréquences des phonons ainsi que les spectres de dispersion des phonons le long des différentes lignes de symétrie) des matériaux à base de phosphore, en utilisant le code CASTEP (Cambridge serial total Energy Package), ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) il a utilisé une technique de couplage entre « PW » l'approche des ondes planes et « PP » l'approximation des pseudopotentiels [11]. Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamental du système. Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend trois chapitres.

Le premier **chapitre** présente une recherche bibliographique détaillée, où nous avons fait une présentation des matériaux utilisés et décrit leurs propriétés physiques générales.

Dans le **deuxième chapitre**, nous présentons le cadre théorique des calculs ab initio dans lequel sera effectué ce travail. Nous rappelons le développement des méthodes de calculs de structure électronique, et nous exposons les fondements de la DFT. Les approximations utilisées pour traiter la partie échange et corrélation de l'énergie seront rappelées. Nous présentons également d'autres approximations relatives aux pseudo-potentiels et au développement en ondes planes. La théorie perturbative de la densité fonctionnelle (DFPT) pour l'étude des propriétés dynamiques sera rappelée. Ensuite, nous présentons la description du code ab initio CASTAP.

Dans le **troisième chapitre**, nous présentons les principaux résultats théoriques obtenus telles que les propriétés structurales (paramètres de réseau, modules de compressibilité), les propriétés élastiques (constants élastiques, modules d'élasticité, le module de cisaillement et beaucoup plus la température de Debye), les propriétés électroniques (structure des bandes, densité d'états totale et partielle) et optiques (constantes diélectrique, réflectivité et l'indice de réfraction, l'absorption..) et phononiques (les calculs des fréquences des phonons ainsi que les spectres de dispersion des phonons ) des composés  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) dans la phase zinc blende. Les résultats sont ensuite étudiés sous l'effet de la pression hydrostatique appliquée graduellement jusqu'à 12 GPa.

Finalement, nous achèverons notre travail par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus durant cette étude théorique.

## Références

- [1] A. Zaoui. Thèse de magister. Univ Djilali Liabes, Sidi-Bel-Abbes (2000).
- [2] M. Othman, E. Kasap, N. Korozlu, Journal of Alloys and Compounds 496 (2010) 226–233.
- [3] M. Othman, E. Kasap, N. Korozlu, Physica B 405 (2010) 2357–2361.
- [4] A. Zaoui and F. El Haj Hassan, J. Phys. Condens. Matter 13, 253 (2001).
- [5] S.Q. Wang and H.Q. Ye 1, J. Phys. Condens. Matter 14, 9579 (2002).
- [6] A.A. Ketterson, W.T. Masselink, J.S. Gedymin, J. Klem, C.K. Peng, W.F. Kopp, H. Morkoc, and K.R. Gleason, IEEE Trans. Electron. Dev. ED 33, 564 (1986).
- [7] R.G. Greene, Luo H, Ruoff AL. High pressure study of AlP: Transformation to a metallic NiAs phase. J Appl Phys 1994; 76: 7296-305.
- [8] Z.Y Jiao, S.H. Ma, and Y.L. Guo, Comput. Theor. Chem. 79, 970 (2011).
- [9] Ehsanfar, Kanjouri, Tashakori, and Esmailian First-Principles Study of Structural, Electronic, Mechanical, Thermal, and Phonon Properties of III-Phosphides (BP, AlP, GaP, and InP) Journal of electronic materials 11664-017-5640-4 (2017).
- [10] R.M. Wentzcovitch and M.L. Cohen, J. Phys. C Solid State Phys. 19, 6791 (1986).
- [11] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard et al. Z. Kristallogr. 220, 576 (2005).

# *Chapitre* I

***MATERIAUX ETUDIES***

## I.1 Introduction

Le développement qu'a subi le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique en particulier est dû en une grande partie à l'utilisation de nouveaux matériaux dans la fabrication des semi-conducteurs. La physique des solides permet de prédire le comportement de ces nouveaux matériaux pour enfin aboutir à des dispositifs plus performants.

Dans ce but, plusieurs recherches sont entreprises et ces dernières ont conduit à de bons résultats. Parmi les fruits de ces recherches l'apparition, vers la fin des années 50, d'une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs telle que la famille de composés III-V, en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables. Ils sont en effet dotés d'une forte mobilité électronique et, le plus souvent, d'une bande interdite directe permettant l'émission de lumière. Ces propriétés leur offrent un large champ d'applications nouvelles dans des domaines très divers incluant la microélectronique rapide digitale et analogique, les composants électroniques de puissance hyperfréquence et l'optoélectronique intégrée. En électronique rapide et en optoélectronique [1,2], les composés semi-conducteurs III-P sont préférables que d'autres. On citera par exemple quelques composés binaires, AlP, InP, BP, GaP..... L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-P est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires du type,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ . Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

Ces composés ont prouvé, par leurs qualités très spéciales, leur importance dans tous les domaines de l'optoélectronique où ils trouvent un champ d'application très vaste. Ainsi, ces matériaux composés offrent une grande variété de compositions permettant de varier leurs propriétés électroniques. Dans ce chapitre nous abordons en premier lieu quelques propriétés de la structure zinc-blende dans laquelle cristallisent la plupart des composés III-P.

## I.2 Définition des semi-conducteurs III-P

La fin des années 50 a vu la découverte d'une nouvelle classe des matériaux semi-conducteurs la famille III-V (association d'éléments des colonnes III et V de la classification périodique dans le tableau de Mendeleïev). Le tableau I.1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en gauche et droite représentent le nombre atomique et la masse atomique respectivement). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés. Les semi-conducteurs III-P se sont des semi-conducteurs à base de phosphore, formés à partir

d'un élément de la III<sup>ème</sup> colonne et le phosphore (est un élément de la 2<sup>ème</sup> ligne de V<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique de Mendeleïev). Par exemple AlP, BP, InP et GaP. Leurs énergies de gap sont inférieures à 3 eV environ. Au-delà, ils sont considérés comme des isolants. D'un point de vue applicatif, ils ont permis l'apparition de nouveaux appareils électroniques tels que les téléphones portables, les afficheurs des diodes électroluminescentes, les diodes lasers dans les lecteurs de DVD . . . Il est possible de former des alliages ternaires (comme le  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ,...)

**Tableau I. 1** Extrait de la classification périodique des éléments formant les composés Intermétalliques étudiés.

| III                    | V                      |
|------------------------|------------------------|
| $5\text{B}^{10.81}$    | $7\text{N}^{14.01}$    |
| $13\text{Al}^{26.98}$  | $15\text{P}^{30.97}$   |
| $31\text{Ga}^{69.74}$  | $33\text{As}^{74.92}$  |
| $49\text{In}^{114.82}$ | $51\text{Sb}^{121.75}$ |

Dans cette thèse nous avons utilisés les alliages binaires des semi-conducteurs III-P: Phosphure de bore (BP), phosphure d'aluminium (AlP), phosphure de gallium (GaP), phosphure d'indium (InP).

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure "Zinc Blende". De ce fait, dans les matériaux III-P, les liaisons atomiques ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III.

Dans le cas du phosphure d'indium par exemple, le phosphore possède cinq électrons périphériques et l'indium trois. Dans le cristal, chaque atome de phosphore est entouré de quatre atomes d'indium, et chaque atome d'indium est entouré de quatre atomes de phosphore.



## I.3 Paramètres fondamentaux des semi-conducteurs III-P

### I.3.1 Configuration électronique

On rencontrera dans ce travail des composés semi-conducteurs du type III-P à structure zinc blende. Ils sont formés des éléments des III<sup>ème</sup> colonnes (Al, B, In, Ga) et un élément de V<sup>ème</sup> colonne (P) du tableau périodique de Mendeleïev.

La configuration électronique atomique et le numéro atomique des atomes constituant les composés étudiés sont illustrés dans le tableau (I-2).

**Tableau I. 2** Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments étudiés.

| Elément   | Nombre atomique (Z) | Configuration électronique |
|-----------|---------------------|----------------------------|
| Aluminium | 13                  | $[Ne]3s^23p^1$             |
| Bore      | 5                   | $[He]2s^22p^1$             |
| Phosphore | 15                  | $[Ne]3s^23p^3$             |
| Indium    | 49                  | $[Kr]4d^{10}5s^25p^1$      |
| Gallium   | 31                  | $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$      |

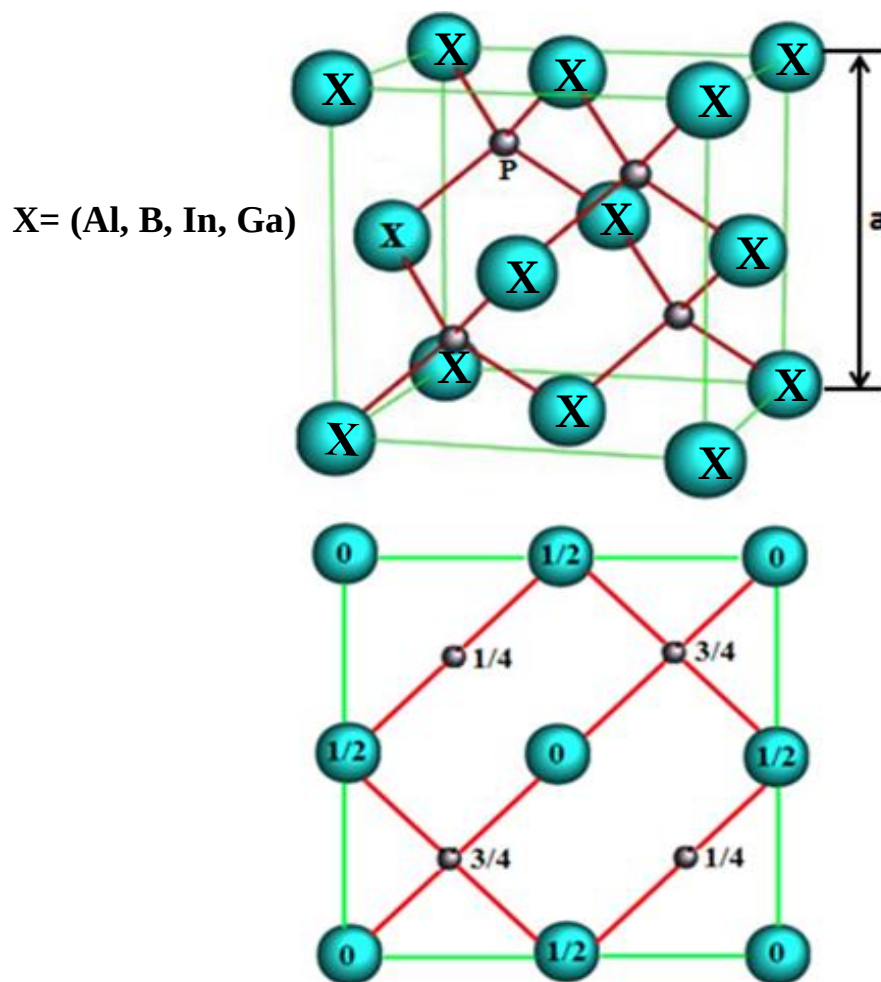
### I.3.2 Structure cristalline

Les semi-conducteurs III-V et particulièrement les composés III-P AlP, BP, InP et GaP ont une structure cristallographique de type Zinc Blende représentée sur la figure (I-1). Cette structure qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées, l'un d'éléments III, l'autre d'éléments V, décalé l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale principale du cube élémentaire. La maille élémentaire comporte quatre atomes répartis selon la symétrie cubique du groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  [3]. D'après la notation internationale d'Herman – Mauguin le premier symbole F représente le type du réseau de Bravais,  $\bar{4}$  pour ses invariances par rotation  $\frac{2\pi}{4}$  suivie d'une inversion ( $\times 3$  axes  $\langle 001 \rangle$ ), 3 pour celles par rotation  $\frac{2\pi}{3}$  ( $\times 4$  axes  $\langle 111 \rangle$ ) et m pour celles par réflexion ( $\times 6$  plans  $\{110\}$ ). Sa notion de Schönflies est  $T_d$  pour (tétraèdre), ce groupe de symétrie présente cinq (5) solutions distinctes notées de  $\Gamma_1$  à  $\Gamma_5$  [4,5].

Chaque atome d'un élément donné est entouré dans un environnement tétraédrique par quatre atomes de l'espèce opposé. La structure cristalline de type zinc blende présente un taux de compacité maximale de l'ordre de (0.34) c'est le taux de remplissage. Elle est donc considérée comme une structure ouverte : d'où la possibilité d'insertion d'atomes légers. L'arête du cube, notée «  $a$  », est le paramètre de maille du matériau. Les paramètres cristallins relatifs aux binaires AlP, BP, GaP et InP sont donnés dans le tableau I.3.

**Tableau I. 3** Structure cristalline, groupe (space group) et paramètre de maille  $a$  pour les composés AlP, BP, GaP et InP . zb = zinc-blende

| Composé III-P | Structure cristalline | groupe       | Paramètre de maille $a$ (Å) |
|---------------|-----------------------|--------------|-----------------------------|
| AlP           | zb                    | $F\bar{4}3m$ | 5.470 [6]                   |
| BP            | zb                    | $F\bar{4}3m$ | 4.538 [7]                   |
| InP           | zb                    | $F\bar{4}3m$ | 5.870 [8]                   |
| GaP           | zb                    | $F\bar{4}3m$ | 5.451 [9]                   |



**Figure I. 1** Réseau cristallin de la structure zinc-blende.

### I.3.3 Première zone de Brillouin

La zone de Brillouin est, par définition, la maille de Wigner-Seitz dans le réseau réciproque. En physique de solide, la notion «zone de Brillouin» est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important [10]. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de **Weigner Seitz** qui représente la première zone de Brillouin [11]. Cette maille élémentaire du réseau réciproque qui est le plus petit volume.

L'étude des propriétés des composés AlP, BP, InP et GaP se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure zinc-blende, cette zone possède la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (Figure I.2). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes d'importance particulière, on les appelle les points et les lignes de haute symétrie. Elle présente un centre de symétrie à l'origine noté :  $\Gamma$ , et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont :  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeure dans la théorie de structure de bande [12].

#### I.3.3.1 Les points de haute symétrie

$\Gamma$  : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées  $k_{\Gamma} = (0, 0, 0)$

$X$  : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes  $k_x$ ,  $k_y$  ou  $k_z$  avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$k_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0, 0)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1, 0)$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 1)$$

$L$  : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$k_l = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1)$$

$W$  : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.

Les coordonnées sont :  $k_w = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{1}{2}, 1\right)$

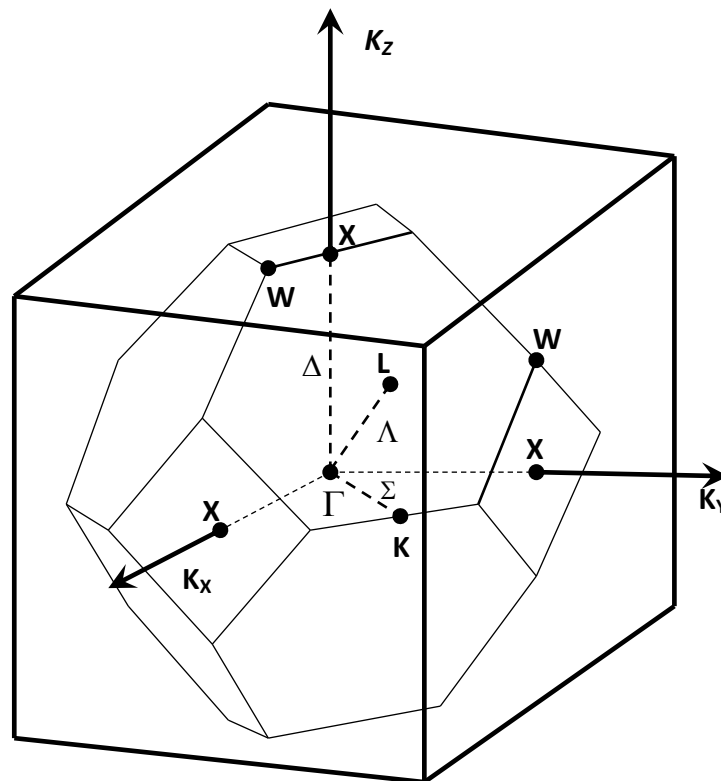
**Z** : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées :  $k_z = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 1\right)$

### I.3.3.2 Les lignes de haute symétrie

$\Delta$  : cette ligne représente la direction  $\langle 100 \rangle$ . Elle relie le centre  $\Gamma$  au point X.

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

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

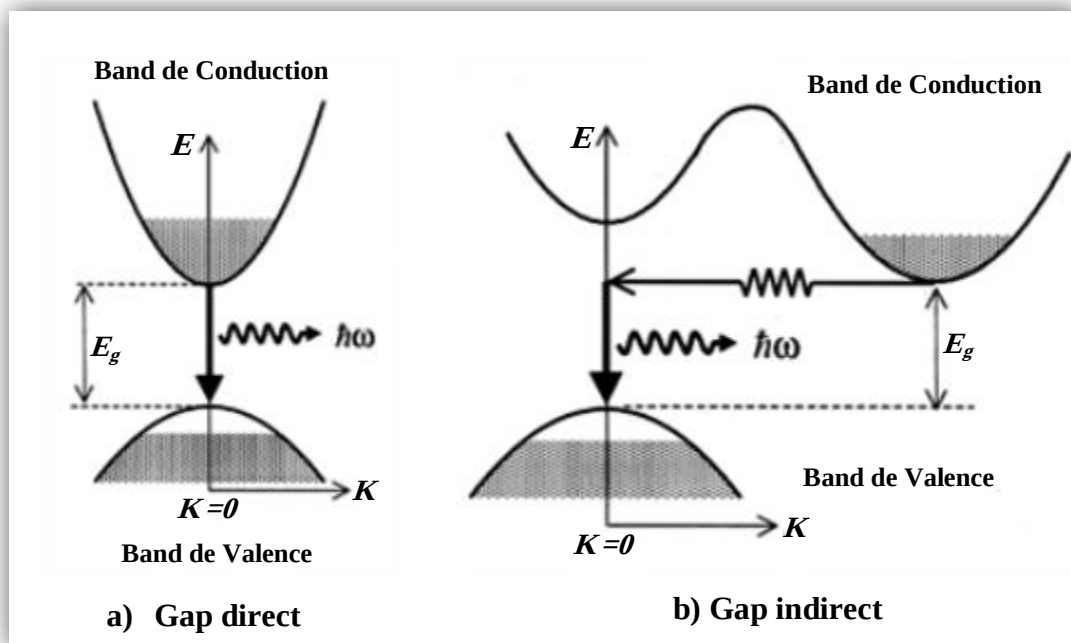


### I.3.4 Semi-conducteur à gap direct et indirect

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence.

Les structures de bandes représentées dans la figure I. 3 font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteurs. Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en points différents dans l'espace des  $k$  et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace  $k$  (en centre de la zone de Brillouin en  $k = 0$ ).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faibles masses effectives, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité [13].



**Figure I. 3** Structure de bande fondamentale des semi-conducteurs : a) gap direct b) gap indirect.

## I.4 Présentation des composés binaires AlP, BP, GaP, InP

Les matériaux à base de phosphore appartenant à la famille des semi-conducteurs III-V, sont le phosphure d'aluminium AlP, le phosphure de bore BP, le phosphure de gallium GaP et le phosphure d'indium InP .

### I.4.1 Le phosphure d'aluminium AlP

Le phosphure d'aluminium AlP est un matériau de gap indirect, ce qui en fait le matériau III-P le plus exotique et le moins étudié [14]. Néanmoins les caractéristiques essentielles de l'AlP sont connues.

Cependant, ces dernières années, une attention particulière à son incorporation dans les hétéro-structures à base d'AlAs/AlP et de GaP/AlP lui est consacrée. Les super réseaux d'AlAs/AlP sont attractifs en raison de leurs applications dans des dispositifs optoélectroniques et susceptibles de devenir des matériaux à gap direct [2]. Les hétéro-structures à base de GaP/AlP sont d'une grande importance pour le développement de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans la région spectrale jaune-verte [15,16] et sont considérées comme une alternative au système GaN/AlGaN pour le développement des lasers infrarouges et des détecteurs [17].

### I.4.2 Le phosphure de gallium GaP

Le binaire GaP dopé azote a été long temps utilisé comme étant un matériau actif pour les diodes électroluminescentes (LED's) qui fonctionnent dans le domaine visible de longueur d'ondes [18]. GaP est un semi-conducteur à gap indirect (avec trois minimums de la bande de conduction aux points  $X - L - \Gamma$ ), le maximum de la bande de valence se trouve au point  $\Gamma$  tandis que le minimum de la bande de conduction se situe au point X [19]. Sa structure de bande est semblable de celle du AlAs, avec un minimum de la vallée X au point  $k = (0.95, 0, 0)$ . L'énergie de transition indirecte ( $X-\Gamma$ ) varie entre 2.338 – 2.350 eV [18,20].

Le GaP entre dans cette catégorie; il a en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [21], qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs, ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions opaques soient efficaces [22].

### I.4.3 Le phosphure d'indium InP

Le phosphure d'indium InP est un semi-conducteur de gap direct d'une grande signification technologique. Il sert de substrat pour la plupart des dispositifs optoelectroniques opérant dans les longueurs d'onde de  $1.55\mu\text{m}$ . Ce fût le premier composé synthétisé parmi la famille des III-V. Le premier rapport qui a décrit la formation de ce composé a été publié en 1910 par Thiel et Koelsch. De nombreuses études sur les paramètres de structure de bande pour InP et ses alliages ont été effectuées.

### I.4.4 Le phosphure de bore BP

La petite taille du cœur de l'atome de bore B et l'absence des électrons p expliquent leurs propriétés. Le bore a un pseudopotentiel profond et localisé comparé aux autres atomes de la même colonne du tableau périodique. Les calculs préalables de l'ionicité [23], illustrent ces particularités.

Les propriétés structurales de BP ont été déterminées par Lambrecht et al [24] en utilisant la méthode linéaire des orbitales muffin-tin LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital). Utilisant une base d'ondes planes et l'approche du pseudopotentiel, l'état fondamental et les propriétés à haute pression ont été calculés par Wentzcovich et al. [25,26] pour BP, par Ferhat et al. [27], et Zaoui et al. Les propriétés structurales et électroniques de ces composés ont été également déterminées par Meradji et al [28,29]. Aussi, une étude comparative des propriétés structurales et électroniques des composées BP, a été présentée par Bouhafs et al [30,31] en utilisant la même approche.

## I.5 Les alliages semi-conducteurs ternaires

### I.5.1 Notion d'alliage ternaire $\text{Q}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ (Q = B, In et Ga)

L'idée de l'alliage ternaire est de réaliser un composé dans lequel deux éléments de même valence se trouvent ensembles, en une proportion donnée  $x$ , liés à l'élément de la valence complémentaire. Dans l'exemple ci-dessus les éléments Al et Q (Q = B, Ga, In) de valence III sont mélangés et combinés au phosphore de valence V pour donner un nouveau matériau semi-conducteur. Il importe néanmoins que les constantes de réseau des deux composés purs correspondants (de proportions 0 et 1) soient suffisamment proches pour éviter des problèmes de dislocations (cf. pureté cristalline). De même l'énergie du gap de l'alliage et une fonction linéaire de la proportion  $x$  des éléments [32].

Par alliage, on entend un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux. Il fut un temps où le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, pourtant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, notamment les céramiques et les polymères. Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental. En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens des matériaux et les technologues ont contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs III-V et II-VI [33].

### I.5.2 Classification des alliages semi-conducteurs ternaires

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants [34]:

- a) Alliage binaire de la forme  $A^N B^{8-N}$  :

$A^I B^{VII}$ : AgCl, CuBr, KBr, LiF,...

$A^{II} B^{VI}$ : CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, HgTe, HgSe,...

$A^{III} B^V$  : les antimoniures, les arséniures, les phosphures, et les nitrides des éléments :

Aluminium, Gallium, Indium et Bore (GaAs, InSb, BN, AlAs, InP,.....).

$A^{IV} B^{IV}$  : SiC, SiGe,

- b) Alliage binaire de la forme  $A^N B^{10-N}$  :

$A^{IV} B^{VI}$  : PbS, PbSe, PbTe, .....

- c) Alliage binaire de la forme  $A^N B^{7-N}$  :

$A^I B^{VI}$  : CuS, CuO, Cu<sub>2</sub>O, .....

Lorsque les éléments binaires  $A^N B^{8-N}$  et  $A^N C^{8-N}$  sont associés, l'alliage formé peut être soit :

- d) Alliage ternaire anionique :  $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$

- e) Alliage ternaire cationique:  $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$

Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stœchiométrique x. Cependant, il existe également un autre type d'alliages semi-conducteurs : il s'agit des matériaux "quaternaires". Ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et est caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y.



### I.5.3 Le paramètre de maille des alliages ternaire

Le cristal ternaire  $A_xB_{1-x}C$  est composé des molécules AC avec une fraction molaire  $x$  et des molécules BC avec une fraction  $(1-x)$ . Il a été montré expérimentalement que la constante du réseau obéit à la loi de Vegard à l'exception de certains alliages où très petites déviations ont été observées [35]. La constante est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) lui formant l'alliage.

La constante du réseau «  $a$  » est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) qui forment l'alliage.

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

Où :

$a(x)$  : La constante du réseau de l'alliage.

$a_{AC}$ ,  $a_{BC}$  : les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement.

### I.5.4 Gaps d'énergie des alliages ternaire

En général, le gap d'énergie  $E_g(x)$  de l'alliage ternaire  $A_xB_{1-x}C$  est donné par :

$$E_g(x) = xE_{AC} + (1-x)a_{BC} + bx(1-x) \quad (I.2)$$

Avec :

$E_{AC}$  est le gap du composé AC

$E_{BC}$  est le gap du composé BC

$b$  étant le paramètre de courbure (bowing) qui est souvent prouvé par l'expérience. L'origine du bowing est dû à l'aspect structural et au désordre compositionnel qui sont très dominant dans les fluctuations de l'alliage ternaire.

## I.6 Propriétés phononiques

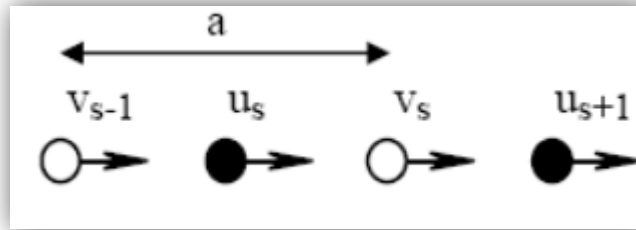
### 1.6.1 Introduction

Il est connu que les atomes s'organisaient dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à 0 K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quanta d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons). On notera  $\vec{q}$  le vecteur d'onde du phonon. Nous ne traiterons que du cas où le réseau possède deux atomes par maille.

### I.6.2 Cas d'un cristal unidimensionnel 1D

#### I.6.2.1 Mise en équation du problème

On considère un cristal à une dimension géométrique et ayant 2 atomes par maille élémentaire, tel que décrit la figure I.4.



**Figure I. 4:** Schéma du cristal 1D.

On suppose que les atomes "noirs" ont une masse  $M_1$  et on note  $u_s, u_{s+1} \dots$  leurs déplacements par rapport à leurs positions à l'équilibre. Les atomes "blancs" ont une masse  $M_2$  et on note  $v_s, v_{s-1} \dots$  leurs déplacements. De plus, on suppose que les atomes "blancs" et les atomes "noirs" sont couplés par une constante de rappel  $C$ . Si on suppose que chaque plan n'interagit qu'avec ses plus proches voisins, on a :

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C (v_s + v_{s-1} - 2u_s) \quad (I.3)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C (u_s + u_{s+1} - 2v_s) \quad (I.4)$$

Nous allons chercher des solutions sous la forme d'une onde de propagation :

$$u_s = u e^{is\{q\bar{a}\}} e^{-i\omega\omega} \quad V_s = V e^{is\{q\bar{a}\}} e^{-i\omega\omega} \quad (I.5)$$

Ce qui, par substitution dans (1) et (2), conduit à :

$$\begin{bmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & \dots & -C(1 + e^{-iq\bar{a}}) \\ -C(1 + e^{iq\bar{a}}) & \dots & 2C - M_2 \omega^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} u \\ V \end{bmatrix} = 0 \quad (I.6)$$

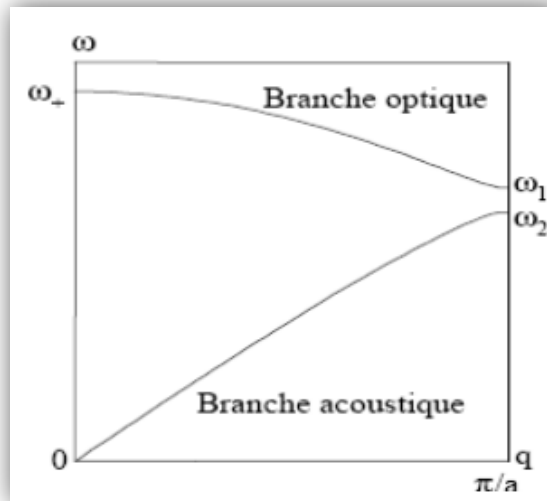
Le système de deux équations linéaires à deux inconnues n'a une solution non triviale que si le déterminant est nul, soit:

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos(qa)) = 0 \quad (I.7)$$

Les deux solutions du polynôme (I.7) en  $\omega^2$  sont données par :

$$\omega^2 = C \left[ \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right] \pm \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{2}{M_1 M_2} (1 - \cos(qa))} \quad (I.8)$$

Cette relation est paire et périodique de  $2\pi/a$ , on peut se contenter de la tracer sur une demi-zone de Brillouin :



**Figure I. 5** Courbe de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de 2 atomes par maille primitive.

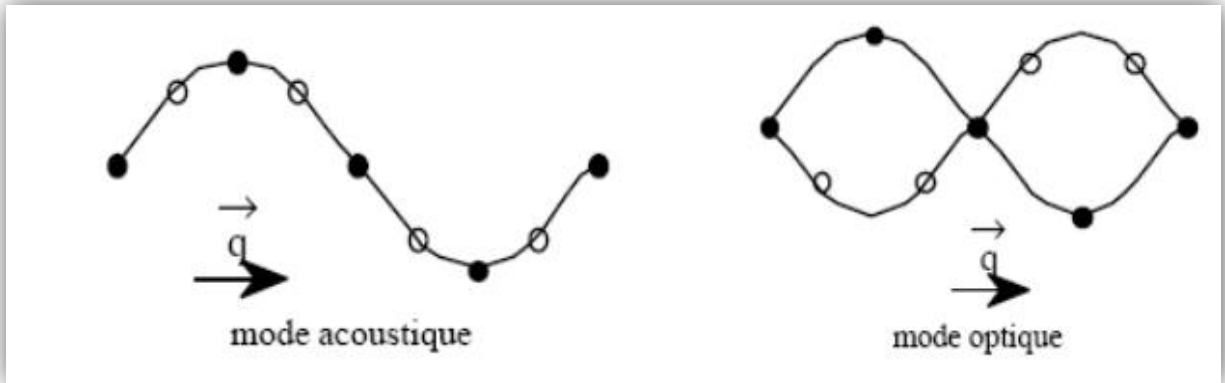
On remarque deux branches distinctes avec une bande interdite en fréquence. La branche supérieure correspond au signe + et la branche inférieure au signe -.

Près de l'origine,  $qa \approx 0$  et les deux solutions sont :

$$\omega_+^2 = 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (I.9)$$

$$\omega_-^2 = \left( \frac{C}{2(M_1 + M_2)} q^2 a^2 \right) \quad (I.10)$$

Notons que l'énergie  $\hbar\omega_+$  est de l'ordre de 30 meV dans les semi-conducteurs "usuels". La première solution correspond à la branche supérieure. Dans ce cas, on obtient en la reportant dans (I.6) que  $u/v = -M_2/M_1$  : les atomes vibrent en opposition de phase (figure I.6). Une vibration de ce type pourrait être engendrée par le champ électrique d'une onde lumineuse, c'est pourquoi cette branche est appelée branche "optique".



**Figure I. 6:** Vibrations 1D transverses selon les branches acoustiques et optiques.

La seconde racine correspond à la branche inférieure. Dans ce cas,  $u/v=1$  et les atomes vibrent en phase comme pour une excitation acoustique (figure I.6) : c'est la branche "acoustique", dont le nom peut se justifier également par le fait que c'est la branche à basse fréquence.

Pour les grandes longueurs d'onde ( $qa \approx \pi$ ), les deux racines pour les deux branches sont données par (avec  $M_1 > M_2$ ) :

$$\text{* branche optique} \quad \omega_1^2 = \frac{2C}{M_2} \quad (I.11)$$

$$\text{* branche acoustique} \quad \omega_2^2 = \frac{2C}{M_1} \quad (I.12)$$

### I.6.2.2 Nombre de modes

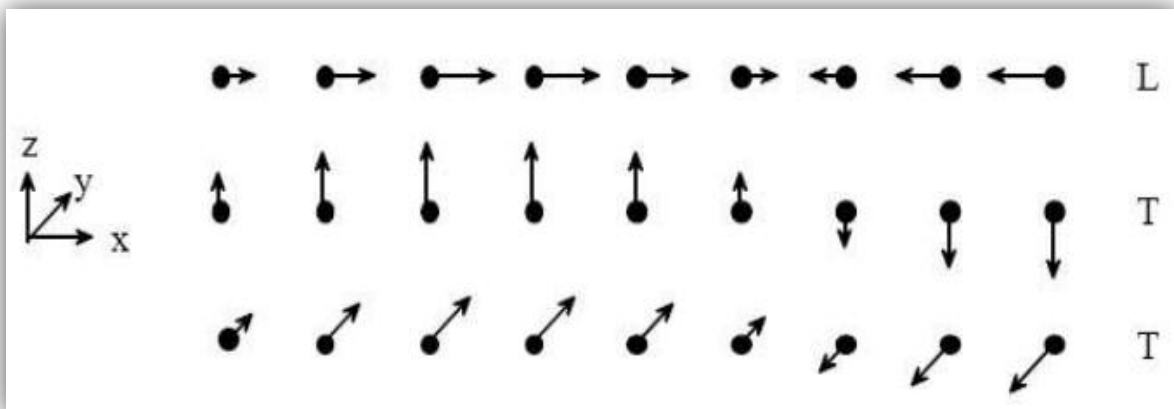
Nous avons supposé jusque-là que toutes les valeurs de  $q$  (et donc de  $w$ ) étaient acceptables. En réalité, la longueur finie  $L$  de la chaîne de  $2N$  atomes entraîne une condition aux limites : on impose que les solutions  $u_s$  et  $v_s$  soient identiques aux deux extrémités de la chaîne, ce qui revient à boucler par l'esprit la chaîne sur elle-même. On peut aussi considérer que la chaîne est infinie mais en imposant des solutions  $u_s$  et  $v_s$  périodiques sur une grande distance  $L$ . Cette condition ( $u_N = u_1$ ) est appelée conditions aux limites périodiques de Bornvon Kármán :

$$u_N = u_1 \Rightarrow e^{iqL} = 1 \Rightarrow q = \frac{2n\pi}{L}$$

Où  $n$  entier.

### I.6.3 Généralisation à un cristal tridimensionnel 3D

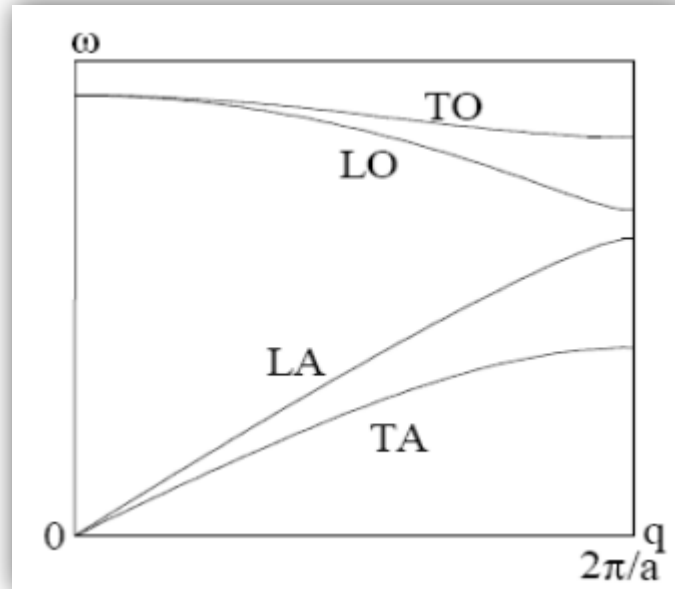
Dans un cristal 3D l'espace réciproque devient également 3D et aux modes longitudinaux (acoustiques et optiques) que l'on a en 1D s'ajoutent dans chaque cas 2 modes transverses polarisés à  $90^\circ$  l'un de l'autre, comme illustré sur la figure I.7.



**Figure I. 7:** Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau 3D.

On montre d'une manière générale que si la maille élémentaire contient  $p$  atomes, les courbes de dispersion sont constituées de  $3p$  branches, dont 3 branches acoustiques et  $3p-3$  branches optiques. Cela donne bien, pour  $p = 2$ , 3 branches acoustiques et 3 branches optiques.

Les courbes de dispersion dépendent maintenant de la direction de propagation. Une allure typique est représentée sur la figure I.8 dans la direction  $[100]$ . En raison de la symétrie cristalline dans cette direction (ainsi que dans la direction  $[111]$ ), les modes transversaux sont dégénérés; aussi l'on ne voit que 4 branches: longitudinale optique (LO), transverse optique (TO), longitudinale acoustique (LA) et transverse acoustique (TA).



**Figure I. 8:** Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction  $[100]$ .

## I.7 L'effet de la pression sur les propriétés des semi-conducteurs III-P

Malgré l'intense scientifique et les besoins de la technologie dans la nature des matériaux, leur comportement sous des conditions extrêmes a longtemps été un sujet d'intérêt capital. Durant les dernières années, l'étude des matériaux sous haute pression est devenue un sujet extrêmement important jouant un accroissement explosif, ceci est premièrement dû aux deux développements ; théorique et expérimental qui ont facilité un tel travail.

Expérimentalement, les études de la haute pression sont souvent confrontées à des difficultés pratiques qui substantiellement compliquent les mesures [37]. Ceci est dû au fait que la haute pression peut souvent être générée seulement dans des échantillons de volumes très petits avec un récipient qui peut affecter le signal [37].

### I.7.1 L'effet de la pression sur la géométrie de la structure

La compressibilité d'un cristal s'accompagne par des modifications de la géométrie de la structure, cela apparaît comme suit :

Pour les substances fortement comprimés, il y'aura un rétrécissement des liaisons atomiques qui correspondent à une diminution de la taille des tétraèdres qui responsable à la réduction du volume, même pour les cristaux où l'empilement atomique n'est pas compact, la diminution du volume résulte d'une rotation des tétraèdres autours des sommets ou d'arrêts communes [37]. Lors de cette rotation, les distances entre un atome et ses plus proches voisins ne varient que très peu, mais les seconds voisins se rapprochent beaucoup plus.

La pression entraîne une modification du volume et par conséquent le paramètre de la maille élémentaire. La variation du paramètre de maille en fonction de la pression hydrostatique est donnée par l'expression suivante [38]:

$$a(P) = a(0) \left[ 1 + \left( \frac{B'}{B} \right) P \right]^{-\frac{1}{3B'}} \quad (I.13)$$

Où B est le module de compressibilité, B' sa première dérivé par rapport à la pression, a(P) c'est le paramètre de maille en fonction de pression et a(0) le paramètre de maille à la pression nulle.

### I.7.2 L'effet de la pression sur les niveaux électroniques

L'application de la pression sur les semi-conducteurs agit d'une manière isotrope sur la distance interatomique du réseau mais ne provoque pas aucun changement sur la symétrie. Cependant, les modifications apportées sur la distance interatomique entraînent des déplacements des états électroniques qui modifient par la suite la disposition relative des bandes d'énergie, ceci est dû à la redistribution des électrons dans ces bandes principalement dans les points de haute symétrie  $\Gamma$ , X et L dans le cristal [37], cette redistribution entraîne un élargissement des bandes et donc une augmentation des bandes interdites.

La dépendance de la pression aux énergies des gaps principales est régit par la relation empirique ci-dessous [3]:

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2 \quad (I.14)$$

D'où,  $E_g(0)$  en eV, représente l'énergie de gap à la pression nulle.  $P$  c'est la pression en GPa,  $\alpha$  et  $\beta$  représentent le premier et le second coefficient de pression, respectivement.

### **I.7.3 Effet de pression sur les composés binaires AlP, BP, InP, GaP**

#### **I.7.3.1 Effet de pression sur le composé binaire AlP**

Dans les conditions normales, le phosphure d'aluminium AlP cristallise dans la structure du zinc-blende (zb) [39]. Des expériences de haute pression sur ce composé est difficile en raison de la manipulation des problèmes des échantillons; Le phosphure d'aluminium est instable dans l'air humide [40].

Les calculs d'énergie totale anticipée ne considéraient que la structure des rocksalt (Zhang et Cohen, 1989) [41], qui est dérogé par les schémas de diffraction, mais plus récemment Vancamp et Vandoren (1995) [42], Mujica et al (1999) [43] ont prédit une série de transitions zinc-blende  $\rightarrow$  (7,7 GPa) NiAs  $\rightarrow$  (52 GPa) Cmcm  $\rightarrow$  ( $\sim$  100 GPa) CsCl.

#### **I.7.3.2 Effet de pression sur le composé binaire BP**

Le phosphure de bore est rapporté comme matériaux stable à la structure de zinc-blende, jusqu'à 110 GPa (Xia et al 1993c) [44]. Des calculs ont également effectuées que la structure de zinc-blende deviendrait instable par rapport au rocksalt entre 139 et 160 GPa (Wentzkovitch et al 1986, 1987[45,46], Vancamp et Vandoren1993, Kocinski et Zbroszczyk1995) [47], mais cela n'a pas encore été confirmé expérimentalement. Le module de compressibilité déterminé par la méthode pseudo-potentiel (Cohen 1985) a été jugé supérieur à celui obtenu expérimentalement [48].

#### **I.7.3.3 Effet de pression sur le composé binaire GaP**

Sous effet de pression, le phosphure de gallium GaP subit une transformation structurale vers la phase métallique à la valeur 23 GPa. Les résultats expérimentales de Nelmes et al 1997[49], et les données de Baublitz et Ruoff 1982a [50], Itie et al 1989 [51] montrent que la phase haute pression est instable dans la phase Cmcm. La pression de transition pour la transformation métallique vers rocksalt est de l'ordre 217 kbar, [52].

Les calculs prévoir d'autres transitions à Immm à 38,8 GPa et finalement à CsCl au-dessus de 250 GPa.



#### I.7.3.4 Effet de pression sur le composé binaire InP

Sous effet de pression, le InP subit une transformation structurale de la phase zinc-blende vers la structure rocksalt à la valeur 10 GPa (Minomura et Drickhamer 1962, Jamieson 1963) [53,54] avec une continuité continue (Menoni et Espagne 1987) [55] à Cmc<sub>2</sub>m à 28 GPa (Nelmes et al 1997) [56]. Les calculs *ab initio* par Mujica et Needs (1997a, b) confirme cette tendance avec transition des pressions autour de la moitié de celles rapportées expérimentalement, et prédit en plus des transitions vers Immm à la valeur 50 GPa et CsCl à 102 GPa.

### I.8 Les avantages des semi-conducteurs III-V

Les principaux avantages des semi-conducteurs III-V sont les suivants :

- Leur propriété semi-isolant (substrat SI) permet la fabrication des circuits intégrés hyperfréquences.
- Leur résistance aux radiations.
- Leur capacité de travailler à des températures plus importantes que celle du silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires.
- Leurs performances vitesse/consommation nettement supérieure à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques).
- Leur très vaste domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de 1 GHz à plus de 100 GHz.

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz [57].

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium [58].

### I.9 Applications des semi-conducteurs III-V

Un grand nombre des composés semi-conducteurs présentent une variété de phénomènes optiques, tels que la luminescence, émission du faisceau laser, et des effets optiques non linéaires, beaucoup de ces composés sont des porteurs de charge avec des mobilités électroniques élevées. En outre, il existe un large choix de matériaux à partir des mêmes groupes de composés dans la construction de solutions solides ternaires et

quaternaires. Par conséquent, il est possible de modifier les propriétés fondamentales d'un semi-conducteur, tels que l'intervalle de bande interdite, la mobilité, et le paramètre de maille. Il en résulte une souplesse dans la conception d'un matériau pour une variété d'applications.

La technologie des semi-conducteurs utilise les matériaux (III – P) dans des dispositifs optoélectroniques pour les télécommunications et des cellules photovoltaïques [59,60]. Plus précisément, les dispositifs où ces alliages s'avèrent prometteurs sont les transistors bipolaires à hétérojonctions (HBT), [61] les photodiodes à avalanche (APD), [62] les lasers à émission de surface à cavité verticale (VCSEL), les photodétecteurs à cavités résonantes (RCE) et les diodes électroluminescentes (LED) parce qu'ils sont formés à partir des techniques de croissance simples et maîtrisables avec un faible coût.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques paramètres principaux pour les matériaux binaires (AlP, BP, InP et GaP) et certains composés ternaires (AlBP, AlInP,...) qui font l'objectif de notre travail. La connaissance de la structure cristalline et l'énergie de gap de ces composés semi-conducteurs est importante car ils jouent un rôle prépondérant dans le phénomène optique même dans le phénomène de transport de la charge entre la bande de valence et la bande de conduction.

Actuellement, la technologie des semi-conducteurs utilise ce type de matériaux (III–P) dans les différents domaines comme (LEDs, LASERS, cellules solaires, hétérojonctions,...) parce qu'ils sont formés à partir des techniques de croissance simples et maîtrisables avec un faible coût. En outre, les alliages (III–V) sont caractérisés par une fraction molaire  $x$ , ce qui permet d'exprimer n'importe quel paramètre physique en fonction de la composition  $x$ , en plus on peut former des séries d'alliages différentes en jouant sur cette composition. Les paramètres physiques des matériaux étudiés vont changer lorsqu'on change la composition de 0.00 à 1.00, notamment le paramètre de maille et l'énergie de gap.

Aujourd'hui, les chercheurs en sciences du solide s'intéressent à une nouvelle classe de matériaux, et pour atteindre ces objectifs beaucoup de gens sont orientés vers des méthodes théoriques en terme du temps, pour prédire les paramètres des matériaux et en suite étudier les différents phénomènes physiques qui ont lieu, parmi ces méthodes théoriques, la théorie du cristal virtuel (VCA), la théorie des liaisons fortes (TB), pseudopotentiel,...etc. Une autre forte méthode dite DFT (théorie fonctionnelle de la densité) est devenue au fil des dernières décennies, un outil théorique largement utilisé pour la description et l'analyse des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes physiques et chimiques, particulièrement

pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. Nous verrons par suite en détaille cette méthodes théorique que nous avons utilisé dans le cadre de cette étude.

## Références

- [1] R. CASTAGNE, J.P DUCHEMIN, M. GLOANNEC, RUMELHARD, Ch., Circuits Intègres en Arséniure de Gallium, Collection technique et scientifique des télécommunications, Masson (1989).
- [2] J.L PANKOVE, Optical processes in semiconductors, Dover publications Inc. (1971).
- [3] S. Adachi, Properties of Group –IV, III – V and II – VI Semiconductors, John Wiley & Sons Ltd,(2005) West Sussex PO19 8SQ, England.
- [4] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz, Properties of the thirty-two points groups, Massachussets Institute of Technology(1969).
- [5] Siegfried Haussühl, Physical properties of crystals, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim,(2007) ISBN: 978-3-527-40543-5, Germany.
- [6] K. H Hellwege, O. Madelung (Eds.), Semi-Conductor, Intrinsic Properties of Group IV Elements and III–V, II–VI and I–VII Compounds, Landolt-Bornstein New Series Group III, vol. 22, Pt Springer, Berlin, (1982).
- [7] B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll, Phys. Rev. B: Condens. Matter 54 (1996) 2556.
- [8] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815–5875.
- [9] M. Levinstein, S. Rumyantsev and M. Shur, Handbook Series on Semiconductor Parameters vols 1, 2 (London: World Scientific) (1999).
- [10] V. Fock, Z. phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (12927).
- [11] J. C Slater (1930), Rev. 35, 210.
- [12] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal.
- [13] H. Mathieu, H. Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 6ème Edition, (2009) ISBN : 978-2-10-054134-8, Dunod, Paris.
- [14] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [15] A. Morii, H. Okagawa, K. Hara, et al., Electron.Lett.28 (1992) 836.
- [16] R. K. Soni, S. Tripathy, and H. Asahi, Physica E 21 (2004) 131.
- [17] M. P. Semtsiv, U. Müller, W. T. Masselink, et al., Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 84102.
- [18] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys.89 (2001) 5815-8573.
- [19] R. Ahmed, Fazal-e-Aleem, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, Physica B 403 (2008) 1876-1881.
- [20] M. Rabah, Y. Al-Douri, M. Sehil, D. Rached, Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 34–38.

- [21] R. Castagné, J.P.Duchemin, M.Gloanec, CH.Rumelhard, « Circuits Intégrés en Arséniure de gallium », Paris (1989).
- [22] P.N Favenne, « technologies pour les composants a semiconducteurs», Edition Masson, (1996).
- [23] A. Zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J.P. Dufour and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (b) 185, (1994) 163.
- [24] W.R.L. Lambrecht and B.Segall, Phys. Rev **B 43**, (1991) 7070.
- [25] R.M. Wentzcovitch. K. J. Chang and M.L. Cohen, Phys.Rev**B 34**, (1986) 1071.
- [26] R.M.Wentzcovitch, M.L. Cohen and P.K. Lam, Phys. Rev **B 36**, (1987) 6058.
- [27] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui and H. Aourag, J. Phys.: Condens.Matter**10** (1998) 7995.
- [28] H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, et al., Phys. Stat. Sol (b) 241, (2004) 28810.
- [29] H. Meradji, S. Labidi, S.Ghemida, S.Drablia, B. Bouhafs, PhysicsProcedia 2 (2009) 933.
- [30] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat an M. Certier, J.Phys: Condens. Matter **12**, (2000) 5655.
- [31] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat an M. Certier, J.Phys: Condens. Matter 11, (1999) 5781.
- [32] M. Haelterman, Physique des semiconducteurs II, Phys 233, université libre de Bruxelles (1998).
- [33] A. Bechiri, Thèse de doctorat d'état, Université de Montouri-Constantine, (2006).
- [34] P. Kiréev, La Physique des semiconducteurs, édition Mir, Moscou (1975).
- [35] L. Vegard, Z.Phys. 5, 17 (1921).
- [36] A. Debernardi, Phys. Rev. B 57, 12847 (1998).
- [37] W. Nakwaski, Physica B 210 (1995) 1.
- [38] S. Adachi, Properties of Group- IV, III -V and II-VI Semiconductors (New York: Wiley, (2005).
- [39] R.G Greene, H. Luo, Ruoff AL. High pressure study of AlP: Transformation to a metallic NiAs phase. J Appl Phys (1994); 76: 7296-305.
- [40] A. Mujica, Rodríguez-Hernández P, Radescu S, Needs RJ, Muñoz A. AlX (X = As, P, Sb) Compounds under Pressure. Phys Stat Solidi (b) (1999); 211: 39-43.
- [41] S B Zhang and Cohen M L (1989)Phys. Rev. B 39 1450.
- [42] P. E Vancamp and V. Vandoren E(1995) Solid State Commun. 95 173.
- [43] A. Mujica, Munoz A, Radescu S and Needs R J (1999) Phys. Status Solidi b 211 345.
- [44] H. Xia, Q. Xia and Ruoff A L (1993) c J. Appl. Phys. 74 1660.

- [45] R. M Wentzcovitch, K. J Chang and Cohen M L (1986) Phys. Rev. B 34 1071.
- [46] R. M Wentzcovitch, M. L Cohen and P.K Lam (1987) Phys. Rev. B 36 6058.
- [47] P Kocinski and M. Zbroszczyk (1995) Semicond. Sci. Technol. 10 1452.
- [48] M. L Cohen (1985) Phys. Rev. B 32 7988.
- [49] R. J Nelmes, M I McMahon and S A Belmonte (1997) Phys. Rev. Lett. 79 3668.
- [50] M. Baublitz and A.L Ruoff 1982a J. Appl. Phys. 53 6179.
- [51] J. P Itie, A Polian, C Jauberthiecarillon, E Dartyge, A Fontaine, A Tolentino and G Tourillon (1989) Phys. Rev. B 40 9709.
- [52] S. Froyen, M. L. Cohen, Physica 117B & 118B. (1983) 561-563.
- [53] S Minomura and H G Drickamer 1962 J. Phys. Chem. Solids 23 451.
- [54] J. C Jamieson (1963) Science 139 762.
- [55] C. S Menoni and I. L Spain (1987) Phys. Rev. B 35 7520.
- [56] R. J Nelmes, M I McMahon and S A Belmonte (1997) Phys. Rev. Lett. 79 3668.
- [57] J. Zimmermann, thèse de doctorat d'état " Etude par la méthode Monté Carlo des phénomènes de transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaires et non stationnaire. Application à la simulation de composants submicroniques", université de l'île 1, (1980).
- [58] W.T Anderson " simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms", Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany (2003).
- [59] J.F Geisz et D.J. Friedman, III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications, Semicond. Sci. and Technol. 17, 769 (2002).
- [60] Y. Zhang, A. Mascarenhas, S. K. Deb, H. P. Xin, et C. W. Tu, Heavily nitrogen-doped III-V semiconductors for high-efficiency solar cells, Proceedings of 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, ( 2001), P. 1189. IEE.
- [61] C.W Tu, III-N-V low-bandgap nitrides and their device applications, J. Phys. Condens. Matter.13, 7169 (2001).
- [62] G.S Kinsey, D.W. Gotthold, A.L.Holmes Jr., et J.C. Campbell, GaNAs resonant-cavity avalanche photodiode operating at 1.064 micron, Appl. Phys. Lett. 77, 1543 (2000).

# *Chapitre* II

***NOTION THEORIQUE ET  
METHODES NUMERIQUES***

## II.1 Introduction

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent. Les résolutions des équations générales sont impossibles, mais on peut toujours adopter des modèles simplifiés pour pouvoir obtenir des solutions approchées.

Les méthodes ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser des variables ajustables. Parmi elles, la DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système, comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.

## II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) est la théorie qui a permis le grand développement que l'on connaît du calcul ab initio. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [1] qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. Cette méthode est basée sur le postulat proposé par **Tomas** [2] et **Fermi** [3] en 1927. Qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cette approche consiste à subdiviser le système inhomogène en un comportement d'un gaz homogène de densité constante.

Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [4] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

Un peu plus tard J.C.Slater [5] proposera un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local, cette méthode appelée Hatrée Fock-Slater, utilisée essentiellement en physique du solide.



Le développement de la DFT a débuté avec les théorèmes Hohenberg, Khon et Sham [6,7] en deux temps, en 1964 et en 1965 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de Thomas Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

### II.2.1 L'approche de Thomas-Fermi

Compte tenu de la théorie de la fonctionnelle de densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, laquelle considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité  $\rho(\vec{r})$  de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi (1927) [8,9], utilisent l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène considéré comme un ensemble de fermions indépendants à la température  $T=0^0k$  [10] pour construire les même quantité pour le système inhomogène sous cette façon:

$$E_\alpha = \int \varepsilon_\alpha[\rho(r)] dr \quad (II.1)$$

$E_\alpha$  représente la densité d'énergie correspondante à la portion  $\alpha$  du gaz homogène d'électrons, basant sur un modèle statique afin d'approximer la distribution électronique autour de l'atome. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb  $V_e(r)$  crée par l'ensemble des noyaux fixes. L'énergie totale du système se constitue par:

L'énergie cinétique des électrons, leur interaction coulombienne, leur interaction avec noyaux, l'énergie d'échange et corrélation. Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité d'électrons comme:

$$E_c = 3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 \rho^{3/5} / 10m \quad (II.2)$$

### II.2.2 Théorème de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [11]. Ce dernier vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , où l'hamiltonien s'écrit:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{II.3})$$

Le principe fondateur de la DFT se résume en deux théorèmes, introduits en premier temps par Hohenberg et Kohn [11]. qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$ , se basant sur les points suivants:

$$\begin{aligned} E_{\text{HK}}[\rho] &= T[\rho] + E_{\text{int}}[\rho] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + E_{\text{nn}}(\vec{R}) \\ &\equiv F_{\text{HK}}[\rho] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + E_{\text{nn}}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

**b)** En conséquence, obtenir la densité  $\rho_0(\mathbf{r})$  minimisant l'énergie associée à l'hamiltonien, permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Principe établi dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E^{\text{BO}}(\vec{R}) = \min E((\vec{R}), \rho(\vec{r})) \quad (\text{II.5})$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système ( $3N_e$  dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui par conséquent devient la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules  $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N_e$ .

### II.2.3 Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) [12] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules

indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

Les équations de Kohn-Sham de l'énergie totale pour un système d'états électroniques, sont données par:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(r)\rho(\vec{r})d^3r \quad (II.6)$$

Où  $T_0[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,  $E_H[\rho(\vec{r})]$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge),  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation et  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation.

Le choix de **Kohn** et **sham** de se référer à un système fictif de  $N$  électrons sans interaction implique la résolution de  $N$  équations de **Schrödinger** « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de **Kohn** et **Sham** sont les suivantes :

- la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (II.7)$$

- le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II.8)$$

- le potentiel  $V_{eff}$  estimé dans les  $N$  équations de **Schrödinger** afin d'obtenir les  $\phi_i$  :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

$i = 1, \dots, N$ .

- la densité électronique en fonction des  $N$  fonctions d'onde  $\varphi_i$  obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.10})$$

L'équation (II.10) correspond aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel  $V_{\text{eff}}$   $\rho(\vec{r})$  est obtenu pour lequel l'équation (II.9) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

## II.2.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Pour pouvoir utiliser les équations de Kohn et Sham, nous devons donc trouver des expressions approchées pour ce terme. Nous allons donc présenter les principales fonctionnelles  $E_{\text{xc}}[\rho]$  utilisées en physique du solide. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

### II.2.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom LDA) [13,14] permet de transformer la DFT, théorie à  $N$  corps exacte, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). Dans cette Approximation, il suppose que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $\vec{r}$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$  [15,16]. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(r)$ . il sera associé un potentiel d'échange et

corrélacion comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(r)$ . Cela permet de réécrire le terme d'échange-corrélacion comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (II.11)$$

Avec

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (II.12)$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  Représente l'énergie d'échange et de corrélacion par électron dans un gaz d'électrons a densité  $\rho(r)$ . Dont la distribution est supposée uniforme. De plus,  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélacion :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (II.13)$$

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" [17] (symbolisé par S du fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\varepsilon_x^s[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (II.14)$$

Avec

$$\rho = \left( \frac{4\pi r_s^3}{3} \right)^{-1} \text{ et } r_s = \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{a_0} \quad (II.15)$$

La partie corrélacion  $\varepsilon_c[\rho(r)]$  ne peut être exprimée de manière exacte, même dans l'approximation du gaz homogène. Elle était tirée pour des gaz d'électrons homogènes grâce à des simulations de type Monte-Carlo réalisés par Ceperley et Alder [18]. Une expression analytique en a été déduite par interpolation par Vosko, Wilk et Nusair [19]. C'était la fonctionnelle locale la plus utilisée pour la corrélacion jusqu'en 1992 avec l'apparition de la fonctionnelle de Perdew et Wang [20].

En générale, l'approximation LDA est applicable pour de nombreux systèmes proches du modèle de gaz électronique (les électrons dans les solides), mais elle présente un sérieux défaut pour des interactions à long distance comme les molécules par exemple, elle conduit

souvent à de très mauvaise donnée énergétique telles que l'énergie de liaisons et de gap faible pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

#### II.2.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fonde sur le modèle du gaz d'électrons homogène et suppose donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogènes et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels ont une variation spatiale de la densité électronique (systèmes inhomogènes). 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'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient ( $\Delta\rho$  et  $\Delta^2\rho$ ) et à corriger ainsi les défauts de la LDA.

L'énergie d'échange-corrélation en GGA s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (II.16)$$

Où  $f$  est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale. La GGA est donné par différentes paramétrisations parmi elle celle de Perdew et ces collaborateurs (1992) [21], et Perdew et ces collaborateurs (1996) [22]. Par exemple, La version GGA proposée par Perdew et Wang [23], et Perdew [24].

Comparé à l'approximation LDA, les énergies de liaisons sont réduites (plus proches de l'expérience). Les longueurs de liaisons sont agrandies et les distances des liaisons hydrogène sont raccourcies (et bien mieux décrites).

#### II.2.5 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham (II.9), il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante [25]:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (II.17)$$

Où les  $\phi_j(\vec{r})$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de **KS** pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de **KS** se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.1). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  et lorsque les éléments de la matrice H et de recouvrement S sont calculés, les valeurs propres et les vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation de l'équation séculaire suivant:

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (II.18)$$

(Tel que H représente la matrice hamiltonien et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées est déterminée comme suit :

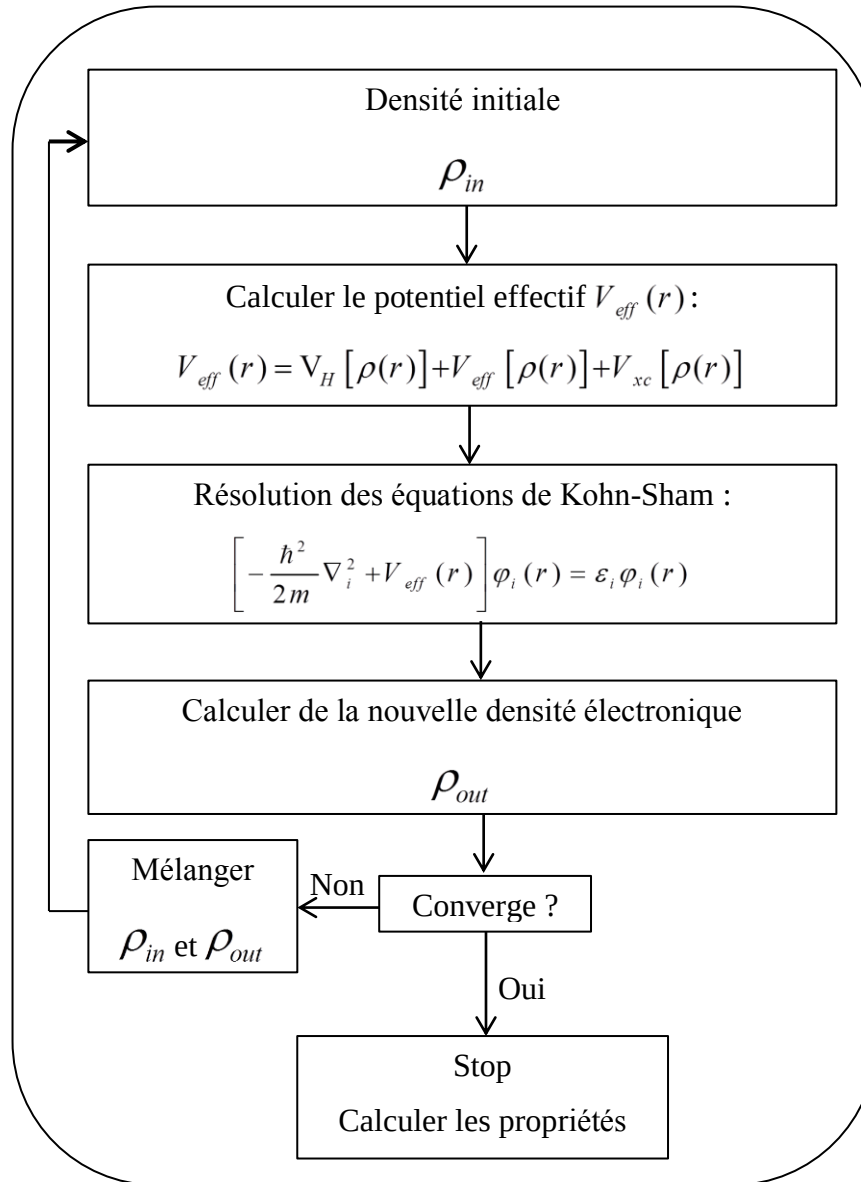
$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (II.19)$$

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II.20)$$

Où  $\alpha$  est le paramètre de mixage et l'indice  $i$  représente le nombre de l'itération. Le processus se répète jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.



**Figure II. 1** Cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn- Sham.

### II.3 La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) est une méthode bien établie pour l'étude ab initio de la dynamique des réseaux des solides [26,27]. Elle donne accès à l'ensemble des propriétés vibrationnelles et diélectriques des solides. Cette méthode est utilisée aussi pour déterminer les constantes élastiques du cristal et d'autres propriétés qu'on va les citer par la suite. Le principe de la DFPT consiste à calculer les dérivées première et seconde de l'énergie totale par rapport à la perturbation appliquée, de nombreux travaux théoriques avec des applications numériques sont publiés par Vanderbilt et Haman [28, 29,30] sur la DFPT et ses applications.



## II.4 La méthode de pseudo potentiel et des ondes planes (PP- PW)

### II.4.1 Méthode des ondes planes (PW)

Payne et al [31] ont discuté la résolution des équations de Kohn et Sham en base d'ondes planes. La base des ondes planes satisfait le théorème de Bloch est associée à des conditions aux limites périodiques, très répandues, en particulier pour l'étude des solides. Depuis des années nombreux codes comme : CASTEP, VASP, ABINIT, CPMD, ...etc, utilisent une base de projection constitué par un ensemble des ondes planes. Par ailleurs, le seul fameux inconvénient de l'utilisation de l'ensemble de base d'onde plane (PW; Planes Waves) explicité dans l'article de Payne et al [31] est qu'un grand nombre de fonctions de base est exigé pour la description précise des orbitales de Kohn-Sham. le choix des ondes planes et les pseudo-potentiels ( PP-PW Pseudo-Potential Planes Waves ) a été utilisée par notre code, le code CASTEP, mais il existe d'autres bases, comme par exemple : les ondes planes orthogonales (OPW ; Orthogonalized Planes Waves), des ondes planes augmentées (APW ; Augmented Planes Waves) et celle de des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW ; Linearized Augmented Planes Waves), dans nos calculs nous avons opté pour la méthode des ondes planes (PW). La décomposition en ondes planes consiste à exprimer les fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier comme suit:

$$\psi_n(k, n) = \sum_G C_n(k, G) \exp i (\vec{k} + \vec{G}) \vec{r} \quad (II.21)$$

La convergence des calculs est contrôlée par le terme de l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  :

$$E_{\text{cut}} \geq \frac{k^2 |\vec{k} + \vec{G}|^2}{2m_e} \quad (II.22)$$

### II.4.2 La méthode du pseudopotentiel

La méthode de pseudopotentiel fût introduite par Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces [32,33]. Dans l'année suivante, Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1958 [34], qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). L'intérêt de cette méthode est que, les électrons du cœur sont supposés figés dans la configuration atomique, tandis que les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique.

On sépare donc les électrons de l'atome en électrons de cœur et en électrons de valence. Ces derniers occupent les couches les plus externes intervenant dans les liaisons chimiques. Les électrons du cœur quant à eux sont dans les couches internes les plus proches du noyau et sont très peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome; ils peuvent donc être considérés comme gelés. On a donc un ion rigide formé du noyau et des électrons du cœur, en interaction avec les électrons de valence.

En plus de cette séparation entre électrons, les pseudo-potentiels sont construits de telle sorte que les pseudo-fonctions d'onde associées n'oscillent pas dans la région de cœur et ont une variation lente. Il existe trois grands types de pseudopotentiels:

- les pseudopotentiels à norme conservée introduit par Hamann et al [35];
- les pseudopotentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [36];
- les pseudo-potentiels “dual space” Gaussian introduit par Goedecker et al [37].

Nous avons choisi d'utiliser le pseudo-potentiel ultra-doux (US-PP) et le pseudopotentiel à norme conservée. Grâce à leurs simplicités conceptuelles d'utilisation et de mise en œuvre numérique, ils sont couramment utilisés.

#### II.4.2.1 Pseudopotentiel empirique (EPM)

Sur ces trois dernières décennies, la méthode EPM avec la correction Spin-Orbite (SO) a souvent été utilisée dans le calcul de structures de bandes des semi-conducteurs relaxés et contraintes avec un gap indirect. Cette méthode date de 1959 [38] et utilise des paramètres d'ajustement pour modéliser le potentiel ionique. Dans les années 70, de nombreuses publications témoignent du passage de pseudo-potentiels locaux à des pseudo-potentiels non locaux avec correction spin-orbite [39-40], en particulier la référence de Chelikowski et al [41]. Des calculs de bandes issus d'EPM locaux ont été appliqués à l'étude de matériaux contraints [42-43]. Enfin, récemment, Rieger et al [44] et Fischetti et al [45] ont étudié les contraintes appliquées dans les dispositifs actuels avec des EPM non-locaux.

##### II.4.2.1.1 Le modèle local

Le modèle le plus simple consiste en un potentiel local dépendant de la variable  $r$ , et pour ce fait plusieurs formes de potentiels ont été proposées : Le premier modèle [33] consiste en un potentiel de coulomb à une distance large et un potentiel constant dans la région du cœur. Une forme de ce potentiel est :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ \frac{-Ze}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \quad (II.23)$$

Où

$Z$  ; est la valence atomique  $r$

$r_c$  : est le paramètre utilisé pour ajuster les données atomiques.

Une autre forme de potentiel similaire et beaucoup utilisée est celle dite du cœur vide proposée par Ashcroft [46], le potentiel dans ce cas a la forme :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (II.24)$$

Heine et Abarenkov ont introduit plus de flexibilité par l'ajout d'un potentiel  $A$  considéré comme constant dans la région du cœur [47]. Dans ce cas la forme du potentiel devient:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases} \quad (II.25)$$

#### II.4.2.1.2 Le modèle non local

De la même façon, le potentiel peut être non local en choisissant des constantes différentes dans la région du cœur pour chaque  $l$  (nombre quantique). La dépendance en énergie peut être ainsi incluse en remplaçant la constante  $A$  par  $A_l(E)$ .

On peut donc écrire le pseudopotentiel non local sous la forme suivante :

$$V^P = V_{NL}(r, E) = \sum_l A_l(E) f_l(r) P_l \quad (II.26)$$

Où

$A_l(E)$  est appelée énergie des états profonds, c'est la constante de la dépendance du potentiel en énergie des états du cœur.

$P_l$  est l'opérateur de projection de la  $l^{\text{ème}}$  composante des moments angulaires.

$f_l(r)$  est la fonction qui représente l'effet de l'état du cœur, elle a plusieurs formes telle que la forme Gaussienne, carré, et la forme de Ashcroft.

### II.4.2.2 Pseudopotentiels ab initio

Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions.

Dans ce paragraphe nous exposons brièvement les pseudopotentiels ab initio. Notre traitement suivra essentiellement celui [48,49]. Il existe deux types fondamentaux de pseudopotentiels ab initio, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients, à savoir [49]:

- les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [35].
- le pseudopotentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [36].

#### II.4.2.2.1 Pseudopotentiel à norme conservée

Les pseudopotentiels générés par un calcul sur les atomes sont nommés "ab initio" parce qu'ils ne sont pas ajustés à l'expérience. Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudopotentiels ab initio, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Le terme doux signifie que le développement des pseudo-fonctions d'onde de valence peut se faire en utilisant peu d'ondes planes, et la transférabilité est liée à la reproduction des valeurs et vecteurs propres atomiques d'autres configurations de manière précise par un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée.

Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. La condition pour laquelle cette énergie est correcte est qu'à l'extérieur de la région du cœur, les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles doivent être identiques. Cette particularité ne s'applique pas seulement dans leur dépendance spatiale mais aussi dans leur amplitude  $A$ , de telle sorte qu'elles génèrent la même densité de charge.

Contrairement à l'approche PKA ((Phillips et Kleinman 1959 pour le potentiel [50] et Antoncik 1954, 1959 [51,52] pour la fonction) où les équations sont formulées en fonction de la partie lisse de la fonction de valence  $\tilde{\psi}_i^v(r)$  à laquelle s'ajoute une autre fonction. Les pseudo-fonctions à norme conservée  $\psi^{ps}(r)$  sont normalisées et sont solutions d'un potentiel modèle choisi afin de reproduire les propriétés de valence d'un calcul tout électron (All Electron). Dans l'application des pseudopotentiels aux systèmes complexes, tels que les molécules, clusters, solides...etc. les pseudo-fonctions de valence satisfont la condition d'orthogonalité.

$$\langle \psi_i^{\sigma,ps} | \psi_j^{\sigma',ps} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (II.27)$$

Ainsi les équations de Kohn Sham ont la forme

$$(H_{KS}^{\sigma,ps} - \epsilon_i^{\sigma}) \psi_i^{\sigma,ps}(r) = 0 \quad (II.28)$$

#### II.4.2.2.2 Pseudopotentiels ultra-doux (US-PP)

L'utilisation des pseudopotentiels à norme conservée est très coûteuse dans le cas des métaux de transition car ces atomes possèdent des orbitales localisées et nécessitent un nombre d'ondes planes important [53,54]; il est alors nécessaire de faire appel à des pseudopotentiels ne conservant pas la norme. Une approche différente connue sous le nom de « pseudopotentiel ultra doux », garantit la précision des calculs en introduisant une transformation qui reformule le problème dans une base de fonctions lisses, augmentée par une fonction auxiliaire autour de chaque noyau, qui reproduit les variations abruptes de la densité.

En 1990, Vanderbilt [36] a introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudo-fonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tout électrons au-delà de  $r_c$ , comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus douces possibles à l'intérieur. Afin de permettre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée. De grandes valeurs de  $r_c$  peuvent alors être employées, et par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit.

Les pseudopotentiels d'ultra-soft (US-PP) ont un autre avantage, ils sont beaucoup plus doux que les potentiels à norme conservée, ce qui a comme conséquence une transférabilité et une exactitude bien meilleures que pour d'autres pseudopotentiels. Mais le pseudopotentiel ultrasoft demande moins énergie de coupure et plus nombre de K-points par rapport à norme conservé. Les potentiels d'ultra-soft (US-PP) traitent habituellement les états peu profonds de cœur comme valences. Ceci s'ajoute également à l'exactitude et à la transférabilité élevée des potentiels [55].

## II.5 Détails de calculs

Les calculs des premiers principes ont été effectués par la technique pseudo-potentielle et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, on le traite avec l'approximation gradient généralisée (GGA), implantée dans le code CASTEP.

Les fonctions d'onde électronique ont été développées en fonction d'un ensemble d'ondes planes jusqu'à la coupure d'énergie cinétique de (700-950 eV). Les intégrales sur la zone Brillouin (ZB) sont effectuées en utilisant un k-point de 8 8 8. Nous avons utilisé le pseudopotentiel de types ultra-doux (US-PP) et le pseudopotentiel à norme conservée.

### II.5.1 L'énergie de coupure

Pour un solide périodique infini avec des conditions périodiques de Born-Von-Karman, le théorème de Bloch s'applique, de sorte que les fonctions d'onde des particules fictives (On omettra l'indice  $i$  pour ne pas alourdir les notations) peuvent s'écrire sous forme suivante :

$$\psi(r) = \sum_{k \in BZ} \psi_k(r) \quad (II.29)$$

Avec

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r) \quad (II.30)$$

La fonction de Bloch  $\psi_k$  est le produit d'une onde plane par une fonction périodique dans l'espace réel qui peut donc être développée en série de Fourier. On obtient ainsi :

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} \sum_G C_k(G) e^{iG \cdot r} \quad (II.31)$$

$$\psi_k(r) = \sum_G C_k(G) e^{i(k+G) \cdot r} \quad (II.32)$$

Théoriquement, il faudrait utiliser une base infinie d'ondes planes, mais en pratique, le développement en série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure  $E_{cut}$ . Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à  $E_{cut}$ .

$$\frac{\hbar^2 (k+G)^2}{2m} < E_{cut} \quad (II.33)$$

Une augmentation de  $E_{cut}$  permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. L'énergie de coupure minimale permettant un traitement correct du problème dépend du pseudopotentiel utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats [56]. Cette coupure enlève les ondes planes de grande énergie cinétique, soit celles qui varient très rapidement et qui décrivent les détails les plus fins.

L'énergie de coupure dépend fortement du matériau étudié : plus les fonctions d'onde sont localisées et varient rapidement, plus l'énergie de coupure est grande. C'est notamment le cas des électrons de cœur. On note ici que si  $E_{\text{cut}}$  est trop faible, le nombre des ondes planes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'onde et la densité de charge. Mais le temps de calcul augmente fortement avec la valeur de  $E_{\text{cut}}$ . On doit donc déterminer un  $E_{\text{cut}}$  réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée [57].

### II.5.2 Les grilles de points $k$

L'énergie totale du système n'est pas simplement égale à la somme des énergies des particules fictives, mais elle s'obtient par l'équation (II-29) et donc tout comme la densité électronique via des intégrales dans la zone de Brillouin (ZB). Théoriquement, il est nécessaire de calculer les valeurs propres de l'Hamiltonien en une infinité de points  $k$  pour pouvoir déterminer l'énergie totale du système. Les symétries permettent déjà de simplifier le problème. En effet, il est possible de se limiter à la zone de Brillouin irréductible (IBZ), car les opérations de symétrie permettent de régénérer la ZB complète, mais les différents points considérés sont toujours infiniment proches les uns des autres. Une méthode proposée par Monkhorst et Pack [58] permet d'approcher l'intégrale par une somme de termes calculés sur une grille tridimensionnelle finie de points  $k$ . L'idée de base est que les fonctions d'onde ne varient pas très rapidement dans le voisinage d'un point  $k$ , de sorte qu'il est possible de condenser l'information sur toute une région de la ZB en un point unique. Ainsi, il sera possible de ramener les intégrales à des sommes discrètes, de sorte que la détermination des valeurs propres doit être effectuée en un nombre de points limité [56].

### II.5.3 Exposition du code de calcul CASTEP

Il existe un grand nombre de codes de calculs basés sur la DFT, par exemple Dmol3 [59] VASP [60], ABINIT [61], CRYSTAL [62], BigDFT [63]. Dans ce travail, nous avons utilisé le code de calcul CASTEP. Le CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est un ensemble de logiciels commercialisés par Accelrys ©. Il a été énormément décrit dans la littérature [64, 65] aussi nous ne présenterons ici que ses essentielles caractéristiques. Il s'agit d'un code de calcul qui utilise des conditions périodiques, des supermailles, une intégration sur la Zone de Brillouin (ZB), une base d'ondes planes et des pseudopotentiels pour calculer l'énergie totale d'un système. Dans CASTEP [66], seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur  $K$  appartient à la partie irréductible de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisation qui fait

appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de symétrisation est aussi nécessaire pour les forces et les contraintes. En conséquence, la densité électronique est explicitement symétrisée. La méthode utilisée est la même que celle utilisée par P. Giannozzi et al [67] dans le code de calcul Quantum ESPRESSO. L'utilisation de la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul, en particulier pour les petites mailles contenant beaucoup de points K car CASTEP est efficacement parallélisé en fonction des points K. Les optimisations géométriques sont effectuées dans le CASTEP à l'aide d'un algorithme BFGS (Méthode de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) ou Algorithme de quasi-Newton [69]. La convergence est définie par des critères portant simultanément sur le module des forces, des contraintes et la dérivée de l'énergie totale. Nous avons sélectionné l'expression de méthode PBE (Perdew-BurkeErnzerhof) de la fonction d'échange et de corrélation FXC [70], qui inclut une correction de gradient généralisé (GGA). Les pseudopotentiels ultra doux [71] extraits de la bibliothèque de Materials Studio (Accelrys ©) sont utilisés pour chaque élément. Ces pseudopotentiels ont été optimisés en LDA, mais ont été qualifiés avec les approximations LDA et GGA. Pour certains éléments, une correction non linéaire de cœur est incluse dans l'expression du pseudopotentiel [70]. Le résultat des calculs est analysé à l'aide des outils de « Materials Studio ».

CASTEP est un logiciel souple qui apporte certaines simulations des matériaux et la technologie de modélisation les plus avancés au monde. Il exploite la puissance de votre Microsoft Windows et les serveurs linux pour exécuter des calculs avancés et fournir des résultats directement sur votre ordinateur. Ce logiciel combine la mécanique quantique, mécanique moléculaire, modélisation, et la simulation comme instrument d'analyse et les corrélations statistiques dans un environnement de modélisation facile à utiliser. Il rend simple pour communiquer des idées liées à la structure des matériaux, aux propriétés et à résoudre des problèmes critiques dans les industries chimiques et des matériaux. Avec nous pouvons créer de meilleurs matériaux de par leur conception. CASTEP peut être utilisé efficacement pour étudier les propriétés des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, et les impuretés de substitution) et les défauts étendus (pour les joints de grains, par exemple et des dislocations) dans les semi-conducteurs et d'autres matériaux [72].

#### II.5.4 Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP

Afin de déterminer l'état fondamental électronique des systèmes étudiés, deux algorithmes SCF (Self-Consistent Field) sont implémentés dans le code CASTEP : Density Mixing (DM) [60] et EDFT [68]. Bien que l'algorithme DM soit généralement plus rapide, ce



n'est pas un algorithme variationnel de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence. L'algorithme EDFT est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence des bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour un système donné. Dans l'algorithme DM, la somme des valeurs propres électroniques est minimisée dans le potentiel fixe au lieu de la minimisation autocohérente de l'énergie totale. La nouvelle densité électronique obtenue à la fin de la minimisation ( $\rho_{\text{out}}$ ) est mélangée avec la densité initiale ( $\rho_{\text{in}}$ ) et le processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Dans ce schéma, CASTEP supporte quatre méthodes de mixture : mixture linéaire (linear mixing), mixture de Kerker (Kerker mixing), mixture de Broyden (Broyden mixing), et mixture de Pulay (Pulay mixing), dans l'ordre croissant de robustesse. L'approche basée sur le gradient conjugué (conjugate gradient-based approach) est utilisée pour minimiser la somme des valeurs propres. Le code CASTEP supporte également un schéma plus traditionnel pour la relaxation électronique (All bands/EDFT), impliquant la minimisation de l'énergie totale. Les fonctions d'onde électroniques sont projetées en utilisant un jeu de base d'ondes planes et les coefficients d'expansion sont variés de façon à minimiser l'énergie totale. Cette minimisation est effectuée en utilisant une méthode de toutes bandes (all-bands) qui permet la mise à jour simultanée de toutes les fonctions d'onde. Le schéma utilise une technique de gradients conjuguée préconditionné [73]. Le principal avantage de la méthode density-mixing est sa robustesse pour les systèmes métalliques, en particulier pour les surfaces métalliques. La technique de minimisation traditionnelle de l'énergie totale pourrait devenir instable dans un système métallique avec la cellule allongée dans une dimension, qui est la configuration typique pour les calculs de supercellule sur les surfaces. La technique density-mixing converge aussi bien pour les cas isolants et les cas métalliques, et offre au moins un facteur de trois dans l'augmentation de la vitesse pour les isolants de taille moyenne [74].

### II.5.5 L'optimisation de la géométrie avec CASTEP

L'optimisation des géométries d'équilibre constitue souvent la première étape de l'étude théorique d'une molécule ou d'un solide. La détermination de la structure optimisée d'un tel système passe par le calcul puis la minimisation des forces qui s'appliquent à chacun des atomes qui les constituent. Ces forces sont obtenues le théorème de Hellmann-Feynman [75,76].

Si un Hamiltonien dépend d'un paramètre  $\lambda$ , la dérivée de l'énergie du système par rapport à  $\lambda$  alors s'écrit, avec  $E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle$

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left\langle \Psi_\lambda \left| \hat{H}_\lambda \right| \Psi_\lambda \right\rangle \bigg|_{\lambda=\lambda'} + \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle \quad (II.34)$$

Le premier terme de (II.34) s'annule par le principe variationnel, et nous trouvons le Hellmann-Feynman théorème de [77]:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle \quad (II.35)$$

L'Hamiltonien total du système dépend paramétriquement des positions nucléaires. Soit un noyau I de position  $R_I$ , la force exercée sur lui est :

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} = \left\langle \Psi \left| -\frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} \right| \Psi \right\rangle = \int d^3r \rho(r) \frac{Z_I (r - R_I)}{|r - R_I|} + \sum_{J \neq I} Z_I Z_J \frac{(R_I - R_J)}{|R_I - R_J|^3} \quad (II.36)$$

Cette équation peut être utilisée pour trouver les géométries d'équilibre d'une molécule ou d'un solide en faisant varier toutes les  $R_I$  jusqu'à l'énergie soit minimale et  $-\partial E / \partial R_I = 0$ . Ainsi, la méthode de Hellmann-Feynman ouvre la possibilité de rechercher la position d'équilibre des noyaux (ainsi que les paramètres de maille d'équilibre), c'est-à-dire la configuration des noyaux pour laquelle toutes les forces et les contraintes sont nulles. Cette configuration d'équilibre est également celle qui minimise l'énergie totale (statique) du système.

Dans le package CASTEP, l'optimisation des géométries est réalisée de manière autocohérente grâce à un algorithme de prédiction-correction nommé BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon), à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. L'algorithme BFGS permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte externe telle que la pression hydrostatique. L'approche consiste à évaluer la matrice hessienne de l'énergie du système de manière récursive jusqu'à l'atteinte des critères de convergence choisis. La minimisation est effectuée de façon telle que le minimum global d'énergie soit atteint. L'optimisation de géométrie est une procédure indispensable pour accéder à une structure moléculaire ou cristalline et à une énergie statique qui soient comparables aux valeurs expérimentales. De plus, même si la structure choisie pour

l'initialisation est proche de la structure expérimentale, une optimisation de géométrie précise est un préalable indispensable au calcul des propriétés vibrationnelles d'un système [74].

### II.5.6 Densité d'états électroniques

Un deuxième outil d'analyse des résultats est constitué des courbes de densité d'états électroniques totale (TDOS, Total Density of States) ou de densité d'états électroniques partielle (PDOS, Partial density of states). La TDOS présente, sous forme d'histogramme, le nombre d'états monoélectroniques en fonction de l'énergie. Les PDOS sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [78] et réalisées par projection des orbitales monoélectroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (*s*, *p*, *d*, ou *f*) des atomes constitutifs du système. La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Pour une bande *n*, la densité d'états

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{d\pi^3} \delta(E - E_n(k)) \quad (III.37)$$

Où  $N_n(E)$  décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminée sur toute la zone de Brillouin. Une représentation alternative de la densité d'états est basée sur le fait que le  $N_n(E)dE$  est proportionnelle au nombre de vecteurs d'ondes permis dans la *n*ème bande dans la fenêtre d'énergie de *E* à (*E* + *dE*). La densité d'états totale,  $N(E)$ , est obtenue par sommation sur toutes les bandes. L'intégrale de  $N(E)$  de moins l'infini au niveau de Fermi donne le nombre total d'électrons dans la maille unitaire. Dans un système à spin polarisé, des DOS distinctes pour les électrons de spin up et spin down peuvent être introduites. Leur somme produit la densité d'états totale (TDOS) et leur différence est appelée la densité d'états de spin (SDOS, spin density of states). La DOS est un concept mathématique utile, permettant l'intégration en termes de l'énergie de l'électron pour être utilisé à la place de l'intégration sur la zone de Brillouin. En outre, la densité d'états est souvent utilisée pour l'analyse visuelle rapide de la structure électronique. Les caractéristiques telles que la largeur de la bande de valence, le gap d'énergie dans les isolants et le nombre et l'intensité des principales caractéristiques sont utiles pour interpréter qualitativement les données spectroscopiques expérimentales. L'analyse de la densité d'états peut aussi aider à comprendre les changements dans la structure électronique causés, par exemple, par une pression externe [74].

Le code CASTEP utilise un schéma d'interpolation linéaire simplifié développé par Ackland [79]. Cette méthode est basée sur une interpolation linéaire dans des parallélépipèdes formés par les points de jeu de Monkhorst-pack, suivie par l'échantillonnage d'histogramme de l'ensemble résultant des énergies de bandes. Pour un système donné, la combinaison des PDOS, de la structure de bande et des isosurfaces de densité électronique associées à chacune de ces bandes forme un outil puissant de caractérisation des propriétés électroniques du système.

### II.5.8 Méthode de calcul des constantes élastiques

Les méthodes pratiques de détermination des coefficients d'élasticité à partir des calculs de premiers principes fixent généralement soit la contrainte (stress) ou la déformation (strain) à une valeur finie, optimisent tous les paramètres libres de la structure, et calculent l'autre propriété (la déformation ou la contrainte, respectivement). Avec un choix judicieux de la déformation appliquée, les coefficients élastiques peuvent alors être déterminés. L'application d'une déformation homogène donnée (strain) et le calcul de la contrainte en résultant nécessite beaucoup moins d'effort de calcul, puisque la cellule unité est fixée et seulement les positions ioniques exigent l'optimisation. C'est la méthode implémentée dans le code CASTEP (finite strain method). Il ya d'autres méthodes plus sophistiquées pour le calcul des constantes élastiques à partir des calculs de la DFT (par exemple, basé sur la méthode de la réponse linéaire), mais elles impliquent des changements significatifs apportés au code DFT lui-même, plutôt que d'utiliser l'output d'un calcul standard DFT pour une cellule unitaire déformée [74].

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le formalisme de la DFT et les approches qui ont été utilisées au cours de ce travail. La théorie DFT a été soigneusement d'écrite, nous avons montré aussi la base du pseudo potentiel en combinaison avec les ondes planes (PP-PW) sur laquelle a été construite la théorie DFT. Nous avons présenté les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées couramment actuellement (LDA, GGA), l'approche des pseudo-potentiels, les zones de Brillouin et de maillage de l'espace réciproque ont été aussi discutés. En plus, le code de calcul CASTEP utilisé dans le cadre de cette thèse.

## Références

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930) 376.
- [3] E. Fermi, Z. Phys., 48, (1928) 73.
- [4] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26:376-385, 1930.
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [6] J. C. Slater, "Wave functions in a periodic potential" , Phys. Rev., 51, 846, 1937.
- [7] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [8] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [9] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [10] G. Robert, Parr et Weitao Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, (1989), pp 350.
- [11] R. G Parr and W.Yang,(Density Functional Theory of atoms and molecules), Oxford University Press, New York (1989).
- [12] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [13] A. Zunger and A.J. Freeman, Phys. Rev. B 15 (1977)5049.
- [14] R.G. Parr and W.Yang, "Density Functional Theory of atoms and molecules", Oxford University Press, New York (1989).
- [15] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, (1988) 3098.
- [16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992), 6671.
- [17] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [18] D. M. Ceperly et B. L. Alder, Phys. Rev. Lett., vol. 45, 566, 1980.
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, Can. J. Phys., vol. 58, 1200, 1980.
- [20] Perdew J. P. and Wang Y., Phys. Rev. B 45, 13244, 1992.
- [21] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K..A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [22] J.P Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77, 3865 (1996).

- [23] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [24] J. P. Perdew, in Electronic Structure of Solids (P. Ziesche, H. Eschrig) Academie Verlag, Berlin, p 11 (1991).
- [25] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4.
- [26] S. Baroni, P. Pavone, P. Gianozzi, S. de Gironcoli and E. Molinari, in light scattering in Semiconductor Structure and Superlattices, ed. D. J. Lockwood and J. F. Young, Nato Advanced Study Institutes Ser. B, Plenum Press, New York (1990).
- [27] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, Phys. Rev. B. 43, 7231 (1991).
- [28] Wu. Xifan, D. Vanderbilt and Hamann Phys. Rev B 72, 035105 (2005).
- [29] D. Vanderbilt, Systematic second-order perturbation theory for displacements, strains
- [30] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe and D. Vanderbilt: Phys. Rev. B 71, (2005) 35117 and electric fields. June 19, 2004.
- [31] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. **64** (1992) 1045-1097.
- [32] W.A. Harrison, and S. Ciraci, Phys. Rev B 10 (1974) 1516.
- [33] M.L. Cohen and J.R. Chelikowsky, 'in electronic structure and optical properties of semiconductors', Springer series in solid state sciences ed Springer New York (1988).
- [34] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [35] D.R. Hamann,; Schuler, M., Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [36] Vanderbilt, D., Phys. Rev. B 41, 7892-7895 (1990).
- [37] S. Goedecker, M. Teter et J. Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703 (1996).
- [38] J. C. Phillips and L. Kleinman, , Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [39] D. Brust, Phys. Rev. B 4, 10, 3501 (1971).
- [40] W. Potz and P. Vogl, Phys. Rev. B, 24, 4, 2025 (1981).
- [41] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 14, 2, 556 (1976).
- [42] M. A. Gell, , Phys. Rev. B, 38, 11, 7535 (1988).
- [43] P. Friedel, M. S. Hybertsen and M. Schluter, Phys. Rev. B. 39, 11, 7974 (1989).
- [44] M. M. Rieger and P. Vogl, Phys. Rev. B 48, 19, 14276 (1993).
- [45] M. V. Fischetti and S. E. Laux, Jour. of App. Phys. 80, 4, 2234 (1996).
- [46] N. Achcroft, Phys. Lett. 23, 48 (1966).
- [47] I. Abarenkov, V. Heine, Phil. Mag. 12, 529 (1965).

- [48] Document d'aide en ligne de la Version 2.2 de Material's studio et références citées.
- [49] E. Betranhandy, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2005).
- [50] J. C Phillips, and L. Kleinman, "New method for calculating wave functions in crystals and molecules," Phys. Rev. 116:287, 1959.
- [51] E. Antoncik, "A new formulation of the method of nearly free electrons," Czech. J. Phys. 4 :439, 1954.
- [52] E. Antoncik, "Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method," J. Phys. Chem. Solids 10:314, 1959.
- [53] G. B Bachelet, Hamann,D.R.; Schuler,M., Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [54] G.J Kerker, Phys. C, 13, L189 (1980).
- [55] Y. Peter.YU,Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).
- [56] M. Goffinet, Mémoire de Licencié "Etude ab-initio d'oxydes multiferroïques: application AU BiFeO3". Université De LIÈGE 2006.
- [57] F. Saad, Thèse de Doctorat " Étude ab initio de la coadsorption de Li et H sur surface et des agrégats de platine". Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou.2013.
- [58] I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann, K.H. Andersen, and I.O. Troyanchuk. Crystal structure and spiral magnetic ordering of bifeo3 doped with manganese. Appl. Phys. A :Mater. Sci. Proc., 74 :s1040, 2002.
- [59] B. Delley. Jour of Chem Phys 92, 508(1990).
- [60] G. Kresse and J. Furthmuller. Phys Rev B 54, 11169. (1996).
- [61] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Cracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Riganese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Y Raty and D. C. Allan .Comp. Mat. Scie. 25, 478 . (2002).
- [62] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco and M. Lunnell, CRYSTAL09 User's Manual. University of Torino, Italy, and CLRC Daresbury Laboratory, U.K. (2010).
- [63] I. Genovese, M. Ospici, T. Deutsch, J-M. Méhaut, A. Neelov and S. Goedecker, Density Functional Theory Calculation on Many-cores Hybrid CPU-GPU Architectures. arXiv:0904.1543v1. (2009).
- [64] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos. Rev of Mod Phys 64. 1045. (1992).
- [65] S. J Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson& M. C. Payne. Zeitschrift für Kristallographie 220, 567, (2005).
- [66] K. Refson, communication personnelle sur le CASTEP Forum ([https:// www. Jiscmail .ac.uk/cgi-bin/webadmin?A0=CASTEP](https://www.jiscmail.ac.uk/cgi-bin/webadmin?A0=CASTEP)) ; Re: About symmetry in CASTEP, 12 avril 2010. (2010)
- [67] P. Giannozzi , S. Baroni, et al Wentzcovitch ,Quantum ESPRESSO, Jour of Phys: Con Matt 21, 395502. (2009).
- [68] N. Marzari, D. Vanderbilt and M. C. Payne, Phys Rev Lett 79, 1337, (1997).

- [69] B. G Pfroommer, M. Cote, S. G. Louie and M. L. Cohen, Jour of Comp Phys 131, 232, (1997).
- [70] S. G. Louie, S. Froyen and M. L. Cohen, Phys. Rev. B, 26, 1738, (1982).
- [71] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B41,7892(1990).
- [72] First principles methods using CASTEP, Zeitschrift fuer Kristallographie, S. J.Clark,M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, 220(5-6) pp. 567-570 (2005).
- [73] M.C Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045.
- [74] K. Haddadi, Thèse de Doctorat « Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type  $\text{XNCa}_3$  ». Université Ferhat Abbas de Sétif.2013.
- [75] H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie (Deuticke, 1937).
- [76] R. Feynman, Phys. Rev. 56 (1939) 340.
- [77] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, A Primer in Density Functional Theory (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003).
- [78] R. S Mulliken, J. Chem. Phys., 23, (1955) 1833.
- [79] G. J Ackland, Phys. Rev. Lett., 80 (1998) 2233.



# *Chapitre III*

## ***RESULTATS ET DISCUSSIONS***

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qu'on a obtenu et la discussion sur les propriétés structurales, électroniques, élastique, optiques et phononiques a pression nulle et en fonction de la pression des trois alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  et leurs constituants binaires AlP, BP, InP et GaP.

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode PP-PW, implémentée dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [61], basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), l'approche des ondes planes (PW) et l'approximation des pseudo potentielle (PP) [62]. Le pseudopotentiel en combinaison avec les ondes planes (PP-PW) est la technique utilisée par CASTEP pour la résolution de l'équation de Khon-sham. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation nous avons employé l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE – GGA) [1].

### III.2 Les propriétés structurales

#### III.2.1 Paramètre de maille des composes $Q_xAl_{1-x}P$ (Q=B, In et Ga)

La détermination des propriétés structurales est une étape très importante pour obtenir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier du point de vue microscopique, et ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, etc...).

Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau, le module de compressibilité, on a calculé l'énergie totale pour différentes valeurs de la constante du réseau 'a'. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour des composés à base de phosphore AlP, GaP, InP et BP dans la structure zinc blende en utilisant l'approche de la GGA, est représentée sur les figures (III.1- III.4). Nous avons illustré la variation de l'énergie totale en fonction du volume unitaire pour les trois alliages ternaires  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  qui a été calculée pour les différentes concentrations, est représentée sur les figures (III.5-III.7). Les paramètres de maille à l'équilibre sont donnés par le minimum de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume.

Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité sont donnés dans le tableau III.1. Afin d'apprécier la qualité de nos résultats, ce dernier contient également des données expérimentales et d'autres résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques dans le but de les comparer avec nos valeurs obtenues. On peut voir clairement que nos résultats calculés sont en bon accord avec l'expérimental [3,4,5,6,7,8,9,10,12,13,14

,16,17,18,19,20] et d'autres données théoriques [3,6,11,13,14,15] pour les composés binaires AlP, BP, InP et GaP. Il est à noter que les résultats expérimentaux ou théoriques disponibles dans la littérature ne concernent que les composés binaires, aucune résultat expérimentale ou théorique sur les majorités des alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  ( $x = 0,25, 0,50$  et  $0,75$ ) ont été publiés dans la littérature.

Les variations des paramètres du réseau en fonction de la concentration des alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  sont représentées sur les figures III-8, selon la loi de Vegard [21], les paramètres de maille de  $B_xAl_{1-x}P$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  avant l'optimisation peut être calculée comme suit:

$$a(x) = xa_{BP} + (1-x)a_{AlP} \quad (III.1)$$

$$a(x) = xa_{InP} + (1-x)a_{AlP} \quad (III.2)$$

$$a(x) = xa_{GaP} + (1-x)a_{AlP} \quad (III.3)$$

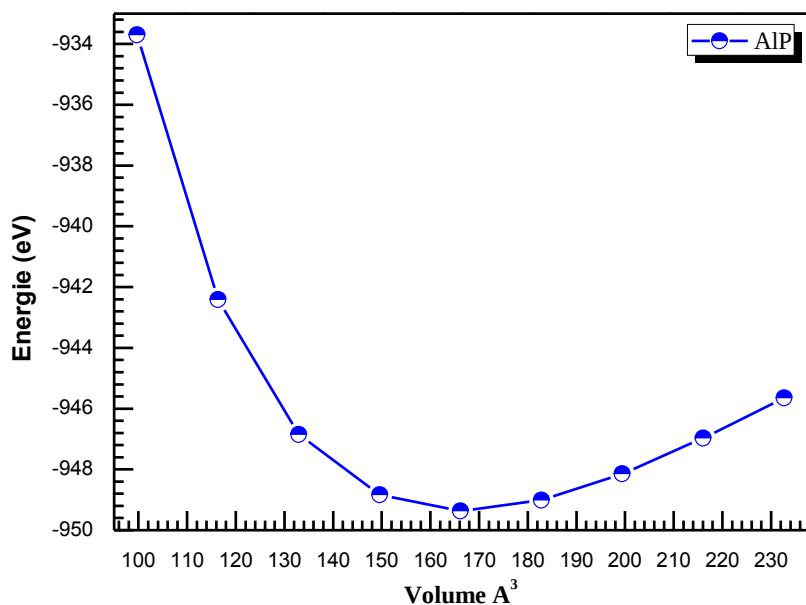
Cette loi suppose que le paramètre cristallin varie d'une manière linéaire en fonction de la composition et souvent utilisée par les chercheurs dans le calcul relatif aux alliages [21].

D'après les figures III-8, nous constatons que le paramètre du réseau augmente avec l'augmentation de la composition  $x$  pour l'alliage  $Al_{1-x}In_xP$  et diminue pour les deux autres alliages  $B_xAl_{1-x}P$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$ . Car le rayon atomique de l'atome 'In' est plus grand que la taille de l'atome 'Al', par contre pour les deux autres alliages  $B_xAl_{1-x}P$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  le paramètre de maille de AlP est plus grand à celle de BP et GaP.

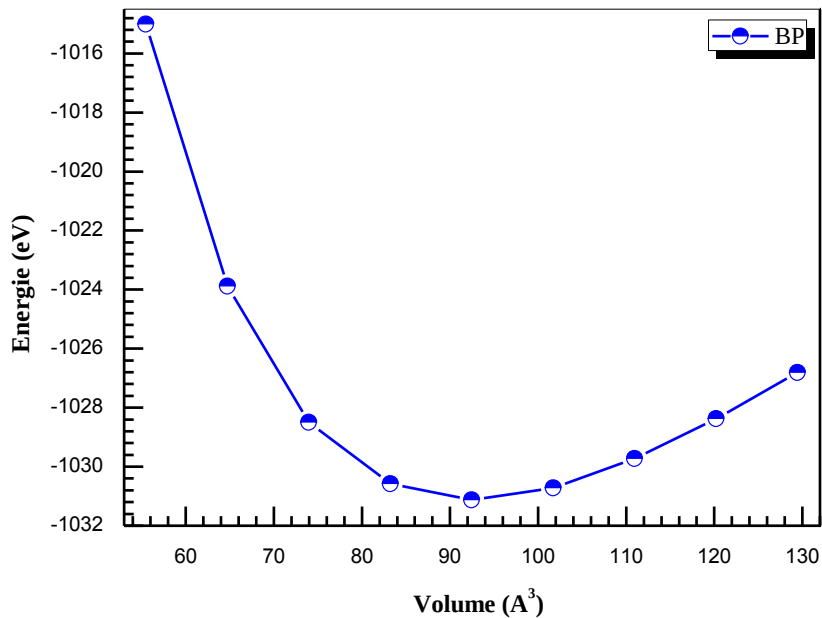
La variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration  $x$  pour les alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  comme illustrée par nos résultats est représentée dans les figures III.9 respectivement. Nous remarquons que le module de compressibilité augmente en fonction de la composition  $x$  pour l'alliage  $Al_{1-x}B_xP$  et diminue pour les alliages  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$ .

**Tableau III. 1** Le paramètre du réseau optimisé  $a$  (Å) et module de compressibilité  $B$  (GPa) calculés pour les différents alliages étudiés.

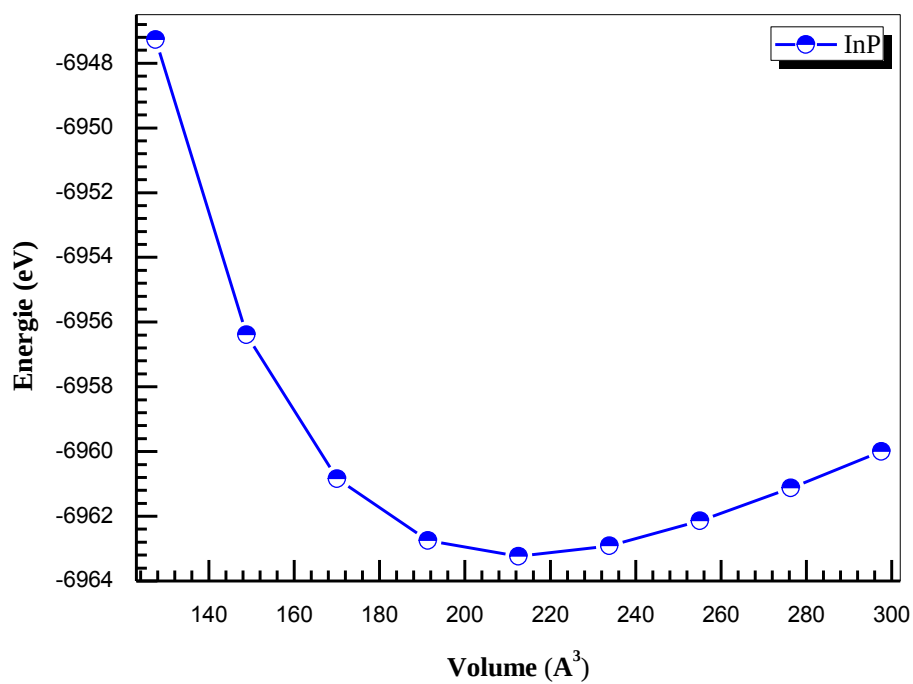
| Composition x                                                                                                                                                                                                          | a (Å)        |                                         |                                                                                                                                                  | B(Gpa)         |                   |                                                                                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                        | Nos cal      | Exp                                     | Autres calculs                                                                                                                                   | Nos cal        | Exp               | Autres calculs                                                                                                                                    |
| 0.00 (AlP)                                                                                                                                                                                                             | <b>5.498</b> | 5.47 <sup>a</sup><br>5.467 <sup>d</sup> | 5.511 <sup>b</sup> , 5.507 <sup>b</sup> , 5.745 <sup>b</sup> , 5.51 <sup>c</sup><br>5.501 <sup>d</sup> , 5.451 <sup>e</sup> , 5.516 <sup>f</sup> | <b>82.473</b>  | 86 <sup>a</sup>   | 82.097 <sup>b</sup> , 82.614 <sup>b</sup> , 82. <sup>5c</sup><br>82.08 <sup>d</sup> , 80.0 <sup>g</sup> , 82.46 <sup>f</sup> , 83.23 <sup>h</sup> |
| 0.25 (Al <sub>0.75</sub> B <sub>0.25</sub> P)                                                                                                                                                                          | <b>5.263</b> | -                                       | -                                                                                                                                                | <b>94.872</b>  | -                 | -                                                                                                                                                 |
| 0.50 (Al <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub> P)                                                                                                                                                                            | <b>4.929</b> | -                                       | -                                                                                                                                                | <b>109.384</b> | -                 | -                                                                                                                                                 |
| 0.75 (Al <sub>0.25</sub> B <sub>0.75</sub> P)                                                                                                                                                                          | <b>4.764</b> | -                                       | -                                                                                                                                                | <b>129.513</b> | -                 | -                                                                                                                                                 |
| 1.00 (BP)                                                                                                                                                                                                              | <b>4.522</b> | 4.538 <sup>i</sup>                      | 4.554 <sup>f</sup> , 4.546 <sup>j</sup> , 4.522 <sup>d</sup> , 4.501 <sup>k</sup>                                                                | <b>162.233</b> | 173 <sup>l</sup>  | 160 <sup>l</sup> , 170 <sup>k</sup> , 162.5 <sup>d</sup> , 162.4 <sup>f</sup>                                                                     |
| 0.25 (Al <sub>0.75</sub> In <sub>0.25</sub> P)                                                                                                                                                                         | <b>5.608</b> | -                                       | -                                                                                                                                                | <b>76.337</b>  | -                 | -                                                                                                                                                 |
| 0.50 (Al <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub> P)                                                                                                                                                                           | <b>5.723</b> | -                                       | -                                                                                                                                                | <b>70.005</b>  | -                 | -                                                                                                                                                 |
| 0.75 (Al <sub>0.25</sub> In <sub>0.75</sub> P)                                                                                                                                                                         | <b>5.843</b> | -                                       | -                                                                                                                                                | <b>64.809</b>  | -                 | -                                                                                                                                                 |
| 1.00 (InP)                                                                                                                                                                                                             | <b>5.968</b> | 5.870 <sup>d</sup>                      | 5.967 <sup>d</sup> , 5.869 <sup>j</sup> , 5.981 <sup>f</sup>                                                                                     | <b>59.153</b>  | 67.0 <sup>k</sup> | 59.24 <sup>d</sup> , 59.85 <sup>f</sup> , 67.64 <sup>l</sup> , 62.39 <sup>h</sup>                                                                 |
| 0.25 (Al <sub>0.75</sub> Ga <sub>0.25</sub> P)                                                                                                                                                                         | <b>5.498</b> | -                                       | -                                                                                                                                                | <b>81.133</b>  | -                 | -                                                                                                                                                 |
| 0.50 (Al <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> P)                                                                                                                                                                           | <b>5.495</b> | -                                       | -                                                                                                                                                | <b>79.708</b>  | -                 | -                                                                                                                                                 |
| 0.75 (Al <sub>0.25</sub> Ga <sub>0.75</sub> P)                                                                                                                                                                         | <b>5.498</b> | -                                       | -                                                                                                                                                | <b>78.414</b>  | -                 | -                                                                                                                                                 |
| 1.00 (GaP)                                                                                                                                                                                                             | <b>5.498</b> | 5.451 <sup>m</sup>                      | 5.45 <sup>n</sup> , 5.358 <sup>o</sup> , 5.322 <sup>p</sup>                                                                                      | <b>76.835</b>  | 88 <sup>m</sup>   | 76 <sup>q</sup> , 76.82 <sup>r</sup>                                                                                                              |
| <sup>a</sup> Ref. [3]. <sup>b</sup> Ref. [4]. <sup>c</sup> Ref. [5]. <sup>d</sup> Ref. [6]. <sup>e</sup> Ref. [7]. <sup>f</sup> Ref. [8]. <sup>g</sup> Ref. [9]. <sup>n</sup> Ref. [16]. <sup>h</sup> Ref. [10].       |              |                                         |                                                                                                                                                  |                |                   |                                                                                                                                                   |
| <sup>i</sup> Ref. [11]. <sup>j</sup> Ref. [12]. <sup>k</sup> Ref. [13]. <sup>l</sup> Ref.[14]. <sup>m</sup> Ref. [15]. <sup>o</sup> Ref. [17]. <sup>p</sup> Ref. [18]. <sup>q</sup> Ref. [19]. <sup>r</sup> Ref. [20]. |              |                                         |                                                                                                                                                  |                |                   |                                                                                                                                                   |



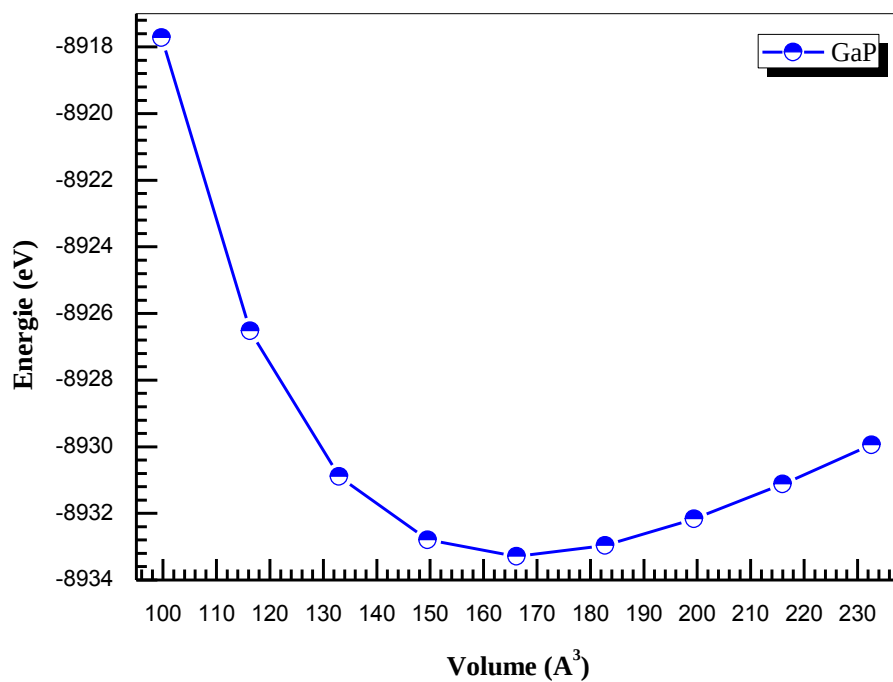
**Figure III. 1** La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé AIP et dans la structure zinc-blende.



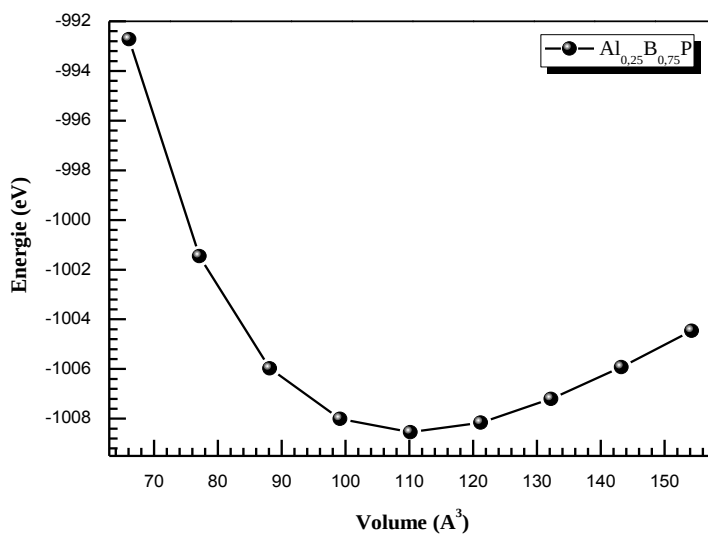
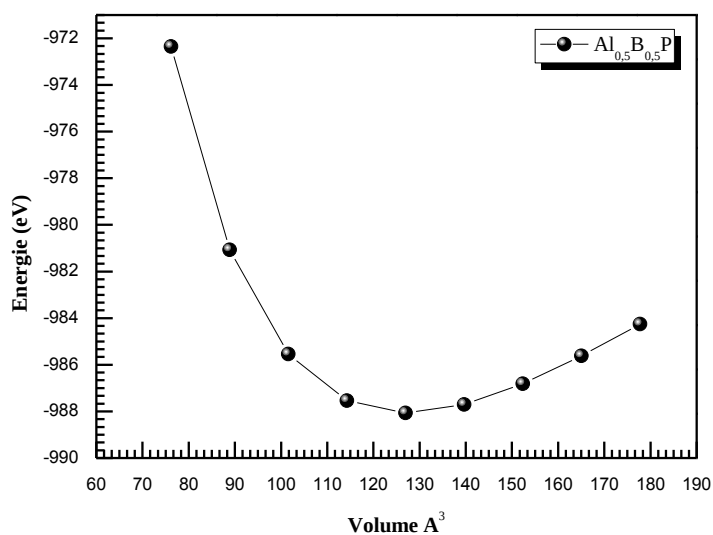
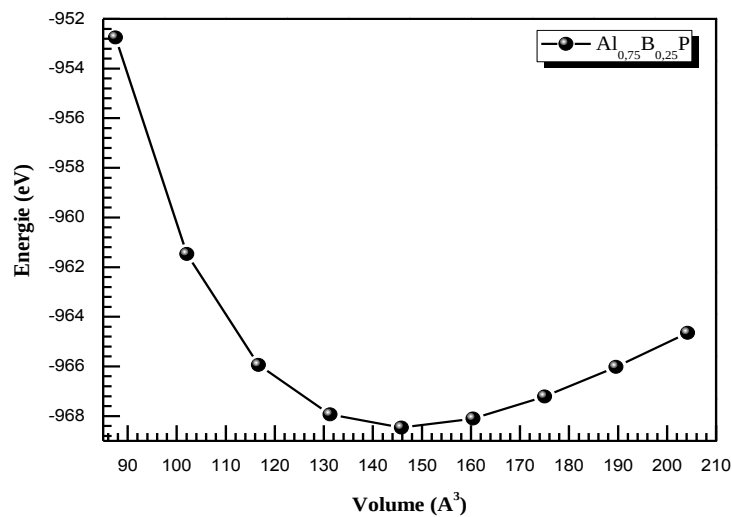
**Figure III. 2** La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé BP dans la structure zinc-blende.



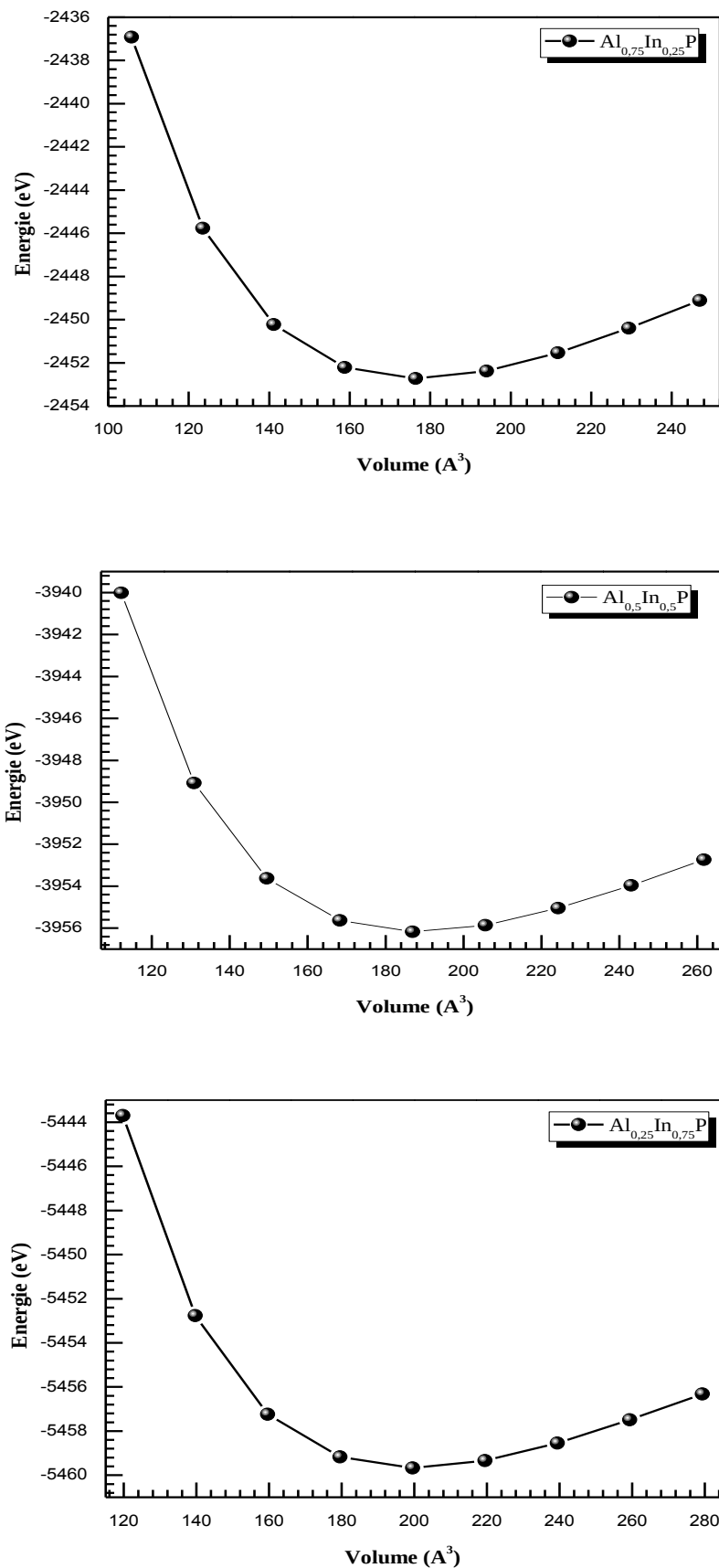
**Figure III. 3** La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé InP dans la structure zinc-blende.



**Figure III. 4** La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé GaP dans la structure zinc-blende.

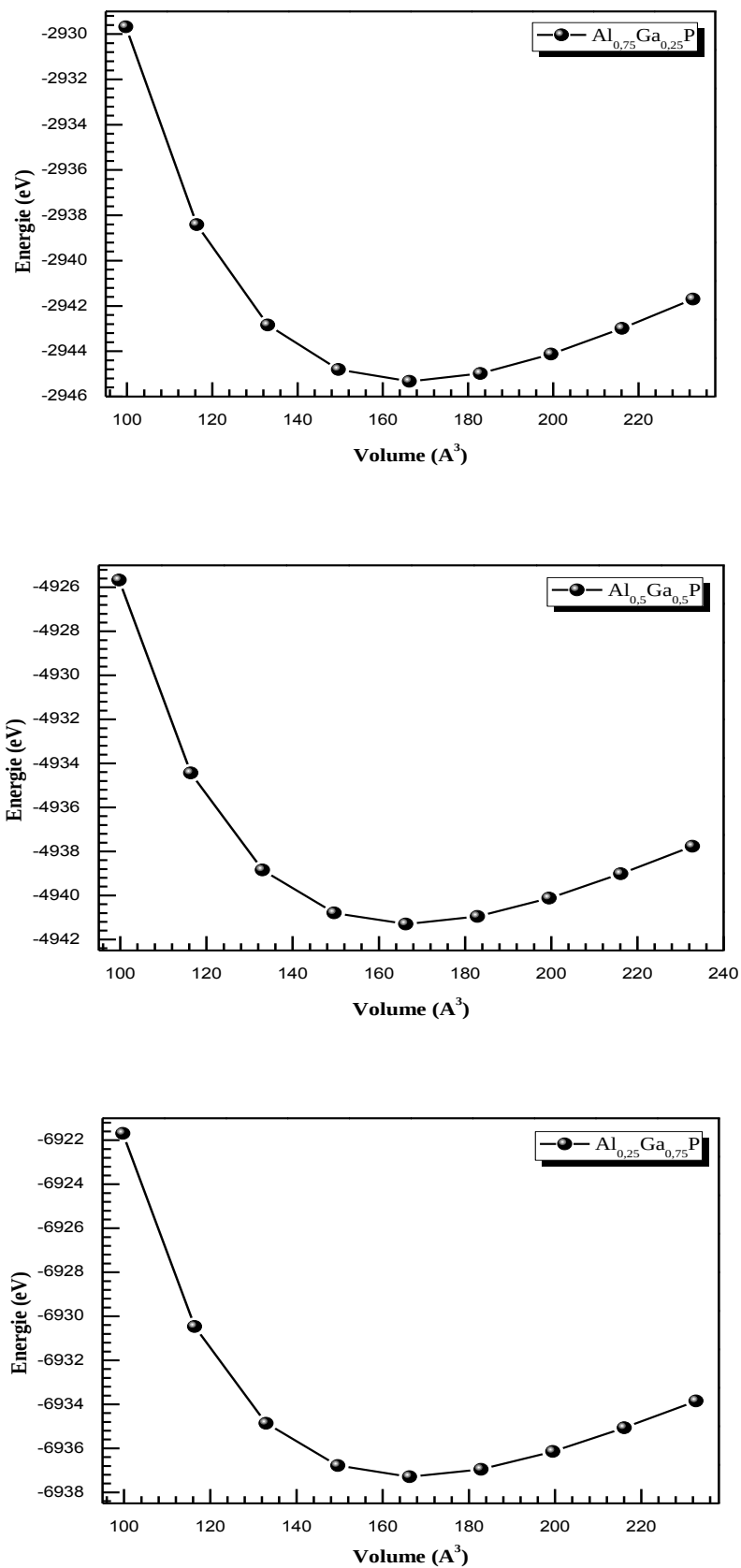


**Figure III. 5** La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  ( $x = 0.25 ; 0.5 ; 0.75$ ).

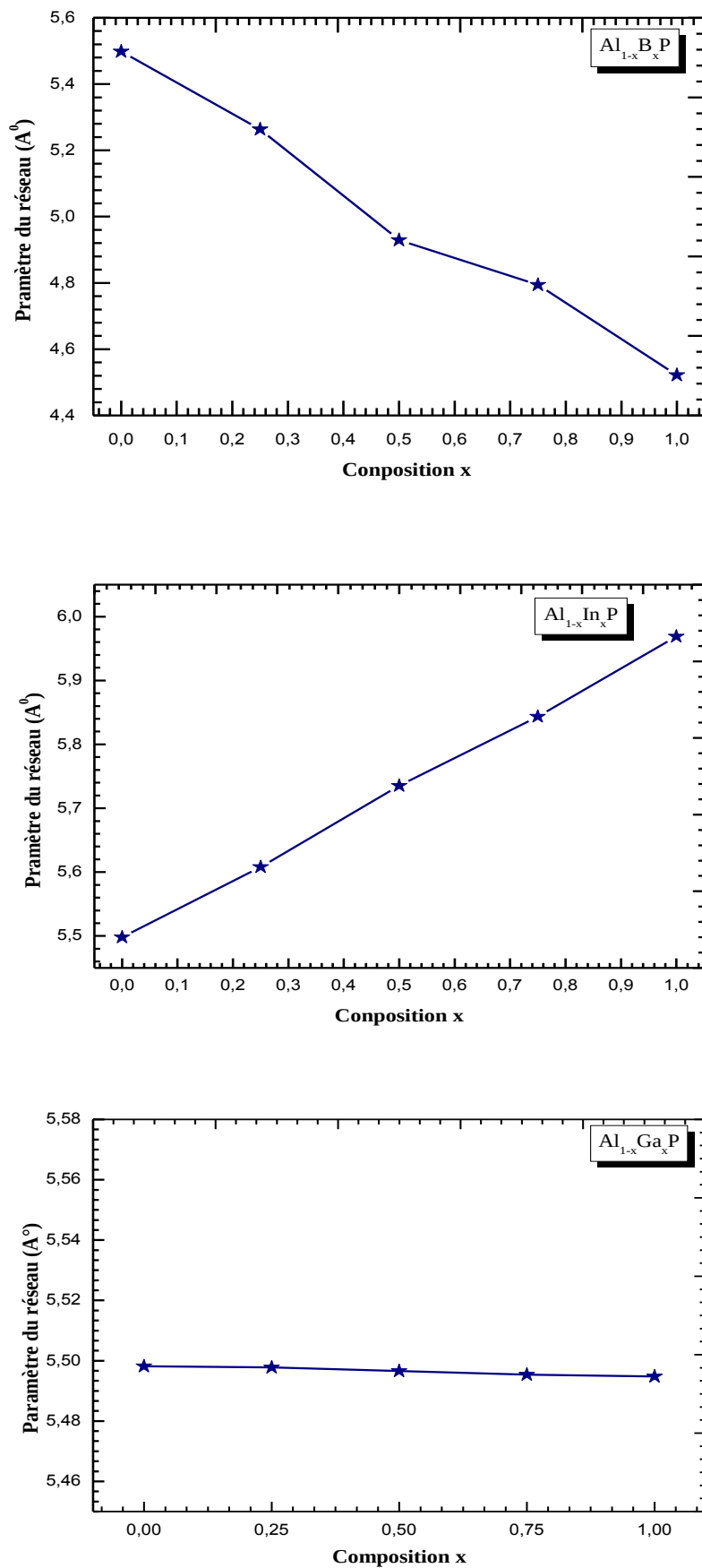


**Figure III. 6** La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage  $Al_{1-x}In_xP$  ( $x = 0.25 ; 0.5 ; 0.75$ ).

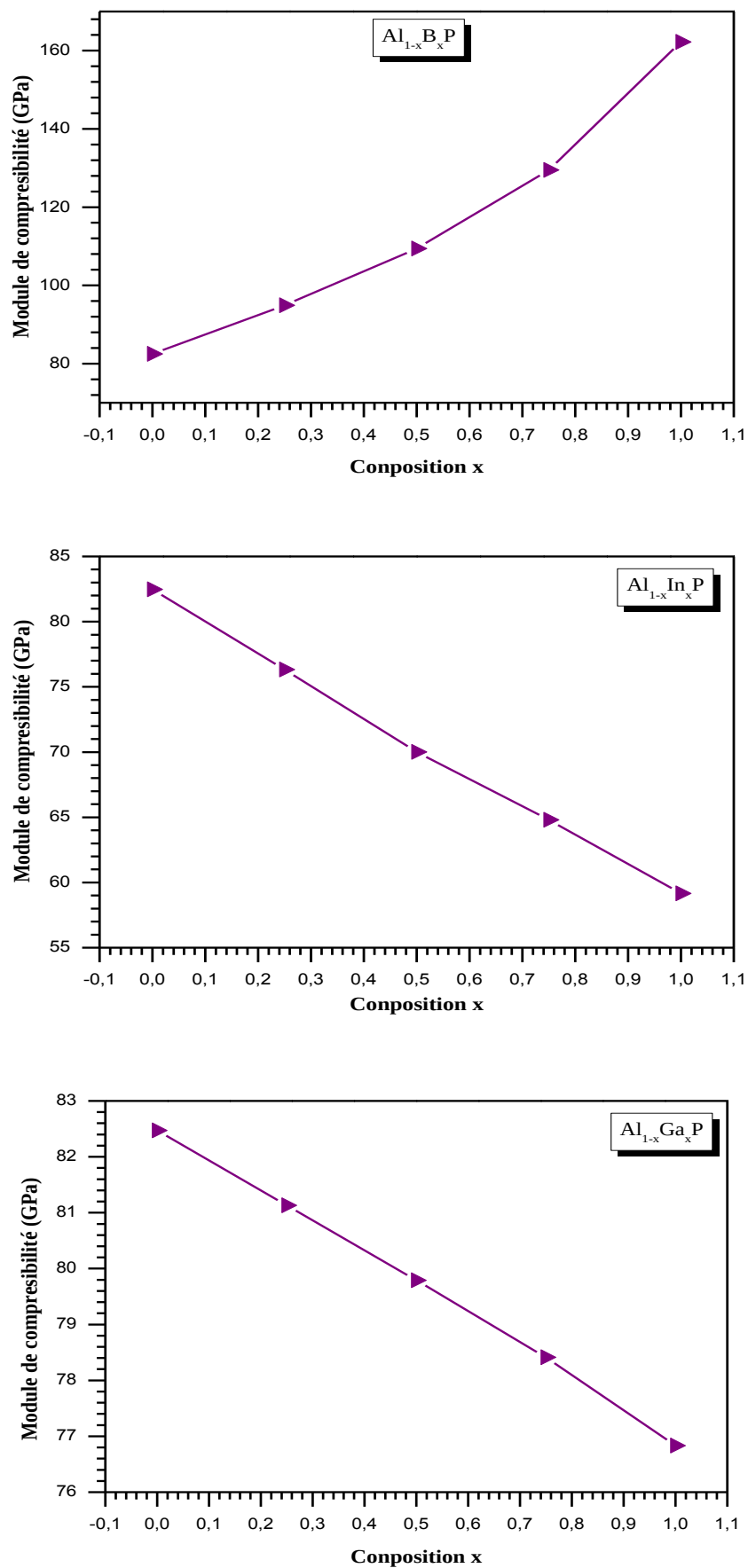




**Figure III. 7** La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  ( $x = 0.25 ; 0.5 ; 0.75$ ).



**Figure III. 8** Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .



**Figure III. 9** Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .

### III.2.2 Effet de la pression sur les propriétés structurales des composés $Q_xAl_{1-x}P$ (Q=B, In et Ga)

Dans cette partie, nous nous intéressons à refaire l'étude des propriétés structurales sous l'effet d'une pression hydrostatique croissante appliquée. Il est nécessaire d'étudier le comportement des matériaux sous l'effet des perturbations extérieures comme la température et la pression puisque sont en général destinés à des applications technologiques.

Lorsque le matériau est soumis à une pression hydrostatique, leurs propriétés structurales vont changer d'une manière sensible. La pression entraîne une modification du volume et par conséquent le paramètre de la maille élémentaire.

L'effet de la pression sur les paramètres structuraux est d'une grande importance dans les applications technologiques variantes. L'optimisation structurale s'effectue en calculant la variation de la pression en fonction du volume et du paramètre de maille « a » jusqu'à des pressions de l'ordre de 12GPa.

Nous avons présenté nos résultats des paramètres de réseau en fonction de la pression pour les alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  ( $x=0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1$ ) dans la gamme de pression 0 à 12GPa dans la phase zinc blende.

La variation de la constante de réseau en fonction de la pression pour ces trois alliages est illustrée dans la figure (III-10). On note que le paramètre de réseau diminue quand la pression augmente c.-à-d., lorsque la pression augmente le volume décroît pour les trois alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  pour différents concentration ( $x=0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1$ ).

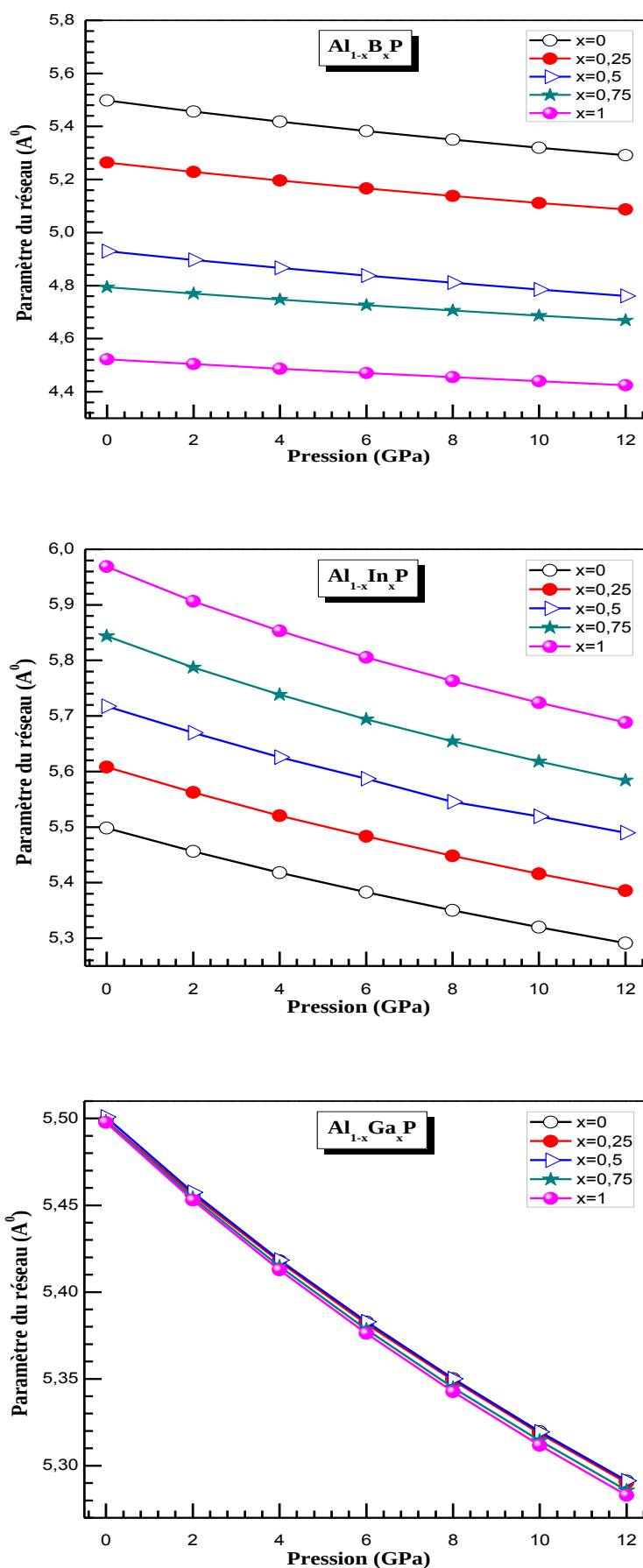


Figure III. 10 Variation du paramètre du réseau en fonction de la pression (GPa) pour Al<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>P, Al<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P et Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>P.

### III.3 Propriétés électroniques

La connaissance des diagrammes de la structure des bandes d'énergie est indispensable, si le semi-conducteur en question est incorporé dans la famille des matériaux considérés pour des applications électroniques. Ces diagrammes montrent comment les énergies électroniques dépendent du vecteur d'onde  $k$ , le long d'une direction de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin et peuvent être employé pour explorer les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs.

#### III.3.1 Structure de bandes des alliages $Q_xAl_{1-x}P$ ( $Q = B, In$ et $Ga$ )

L'allure générale des bandes d'énergie est la même pour tous les composés III-V, ils possèdent la plupart un gap direct, c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction sont situés au centre de la zone de Brillouin, en ( $K=0$ ). Le minimum central de la bande de conduction comprend des électrons de faible masse effective, donc très mobile. Les électrons ont une masse effective beaucoup plus grande, et donc de faible mobilité.

Les alliages semi-conducteurs fournissent des moyens naturels à l'importance des gaps d'énergie afin d'optimiser et élargir les applications des dispositifs semi-conducteurs. Le gap d'énergie est connu pour être l'un des paramètres les plus importants dans les dispositifs parce qu'il est fortement relié à leur longueur d'onde de fonctionnement dans les applications optoélectroniques. Pour cela la dépendance du gap d'énergie fondamental en fonction de la composition de l'alliage prend une importance particulière. Motivés par cette raison, dans cette partie nous avons étudié les propriétés électroniques des alliages ternaires  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  dans la phase zinc-blende, en considérant les paramètres du réseau optimisés. Les calculs ont été réalisés le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin dans le but de déterminer les valeurs des gaps énergétiques de ces matériaux. Les calculs ont été effectués en employant les approximations PBE-GGA et PW91-GGA.

Les figures (III.11- III.17) illustrent les structures de bandes calculées par l'approximation (PBE-GGA) des composés AlP, InP, BP, GaP et les alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  à  $x = (0.25 ; 0.5 ; 0.75)$ .

Dans la figure III.11, nous présentons la structure de bande de AlP dans la phase zinc blende selon les directions de points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin.

Dans cette phase pour le AlP, le maximum de la bande de valence se trouve au point G et le minimum de la bande de conduction est situé au point X, donnant un gap indirect ( $G_V \rightarrow X_C$ ) de 1.594 eV. Le tableau III.2 comporte nos résultats comparés avec d'autres résultats faites par d'autres calculs théoriques. On remarque un très bon accord avec celle obtenue par [5,21,22,23,24],. Nos valeurs sont aussi comparables avec la valeur expérimentale de 2,52 eV [21].

La structure de bandes de BP dans la phase zinc blende est représentée dans la figure III.12. Dans cette figure on indique un gap indirect près de X ( $G_V \rightarrow X_C$ ) avec une valeur 1.192 eV. Nos valeurs calculées ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux sont regroupés dans le tableau III. 2. On remarque que la topologie de notre structure de bandes est semblable à celle calculée par [25,26,27,28]. Nos valeurs sont aussi comparables avec la valeur expérimentale de 2,10 ; 2 eV [11,22].

Le résultat de notre calcul sur la structure de bandes de InP dans la phase zinc blende est donné dans le tableau III.2 et représenté dans la figure III.13. Cette fois ci, le minimum de bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même point de haute symétrie G, ce qui donne un gap direct ( $G_V \rightarrow G_C$ ) avec une valeur de 0.44 eV. La valeur de ce gap est raisonnablement en accord avec les calculs théorique [12,29,30,31]. Comparée aussi avec la valeur expérimentale [29].

La structure de bandes de GaP dans la phase zinc blende est présentée sur la figure III.14. D'après cette figure, le maximum de la bande de valence se trouve au point G et le minimum de la bande de conduction apparait au point X, il indique que le gap de GaP dans la phase zinc blende est indirect ( $G_V \rightarrow X_C$ ) avec une valeur 1.568 eV. Les résultats de nos calculs ainsi que d'autres résultats théoriques [18, 32] et expérimentaux [15] sont donnés dans le tableau III.2.

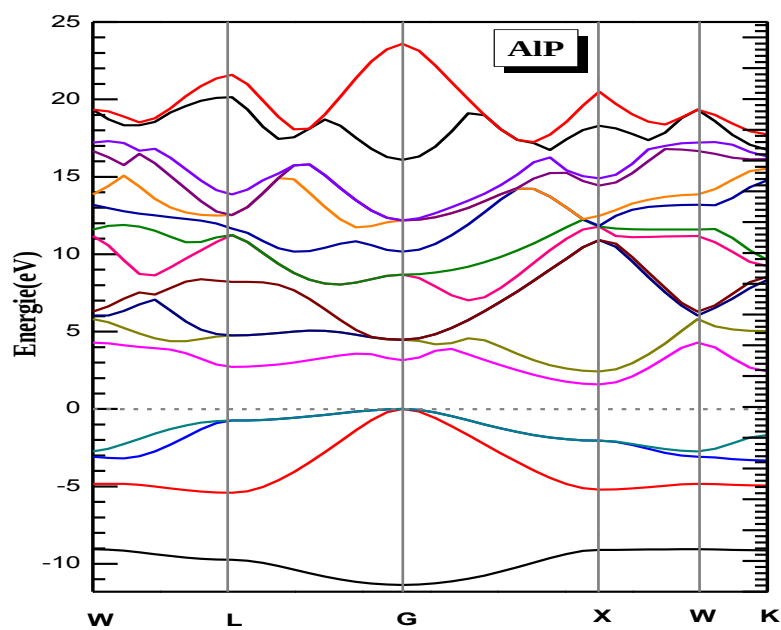


Figure III. 11 Structure de bande du composé AIP.

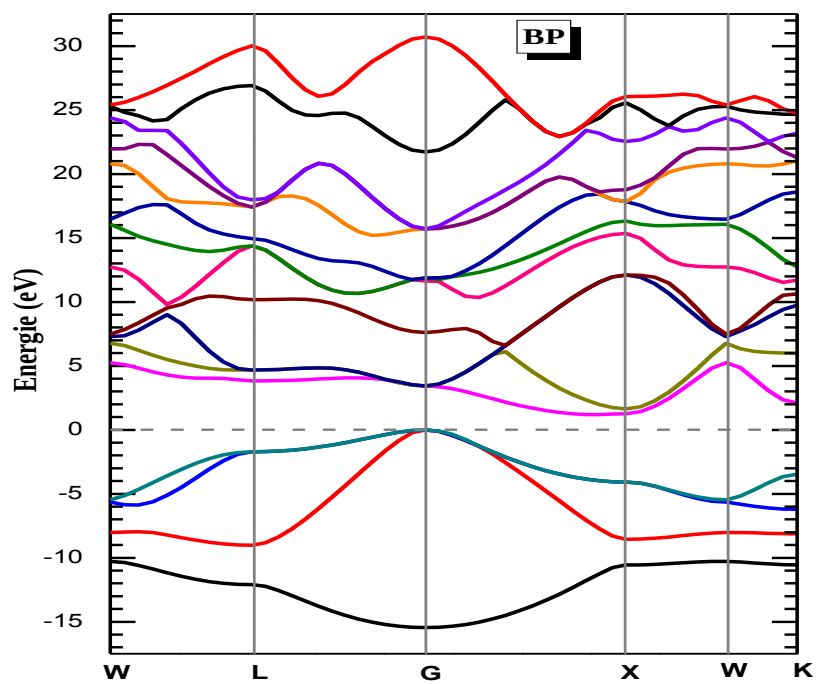


Figure III. 12: Structure de bande du composé BP.



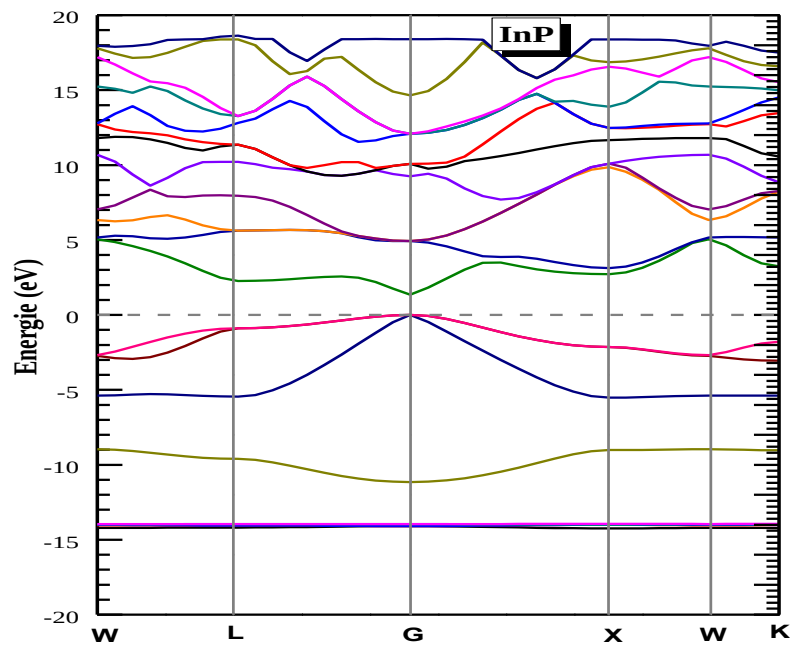


Figure III. 13 Structure de bande du composé InP.

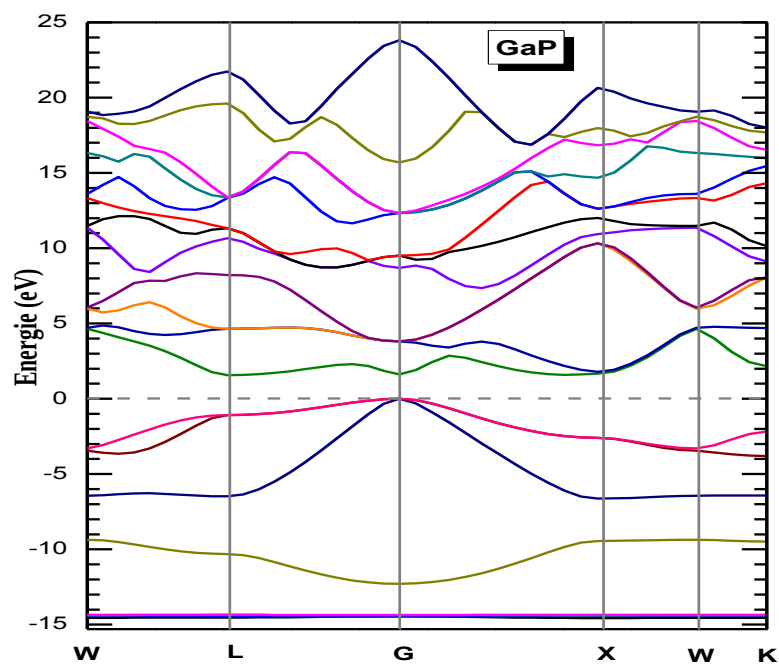


Figure III. 14 Structure de bande du composé GaP.

Les figures III.15-17 montrent que pour  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ , ( $x = 0,25, 0,50$  et  $0,75$ ), en raison du fait que le maximum de la bande valence et minimum de la bande de conduction se trouvent au même point de haute symétrie G, donc les alliages obtenus sont des semi-conducteurs à transition directe (gap direct), avec une exception pour l'alliage  $\text{Al}_{0,75}\text{B}_{0,25}\text{P}$  est à gap direct parce que le maximum de la bande de valence située au point de haute symétrie G et le minimum de la bande de conduction au point de haute symétrie R.

La sous-estimation de l'écart de bande calculée est un phénomène commun pour les deux LDA et GGA, qui est attribué à l'erreur d'auto-interaction et de l'absence de discontinuité dérivé dans le potentiel d'échange-corrélation [33,34].

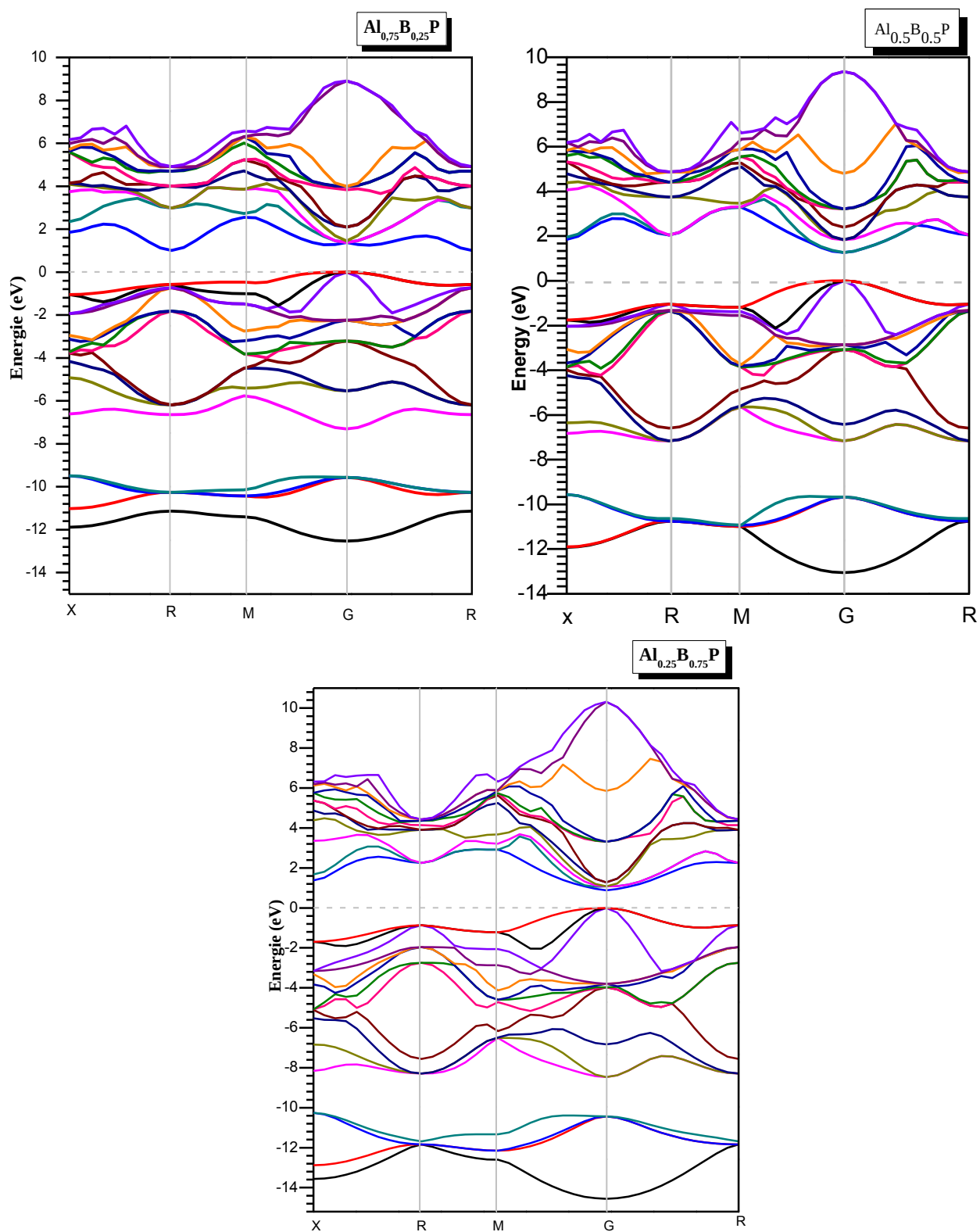
D'après le tableau III.2, nous notons aussi que l'énergie de gap diminue quand la concentration  $x$  augmente, ce qui est dû au fait que les bandes de conduction passent à une énergie plus faible. Afin de se rapprocher de la valeur expérimentale, la valeur de l'écart de bande a été corrigée, en utilisant la formule suivante:

$$E_g^{cor}, \text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{P} = E_g^{cal}, \text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{P} + (1-x)\Delta E_{AlP} + x\Delta E_{BP} \quad (III.4)$$

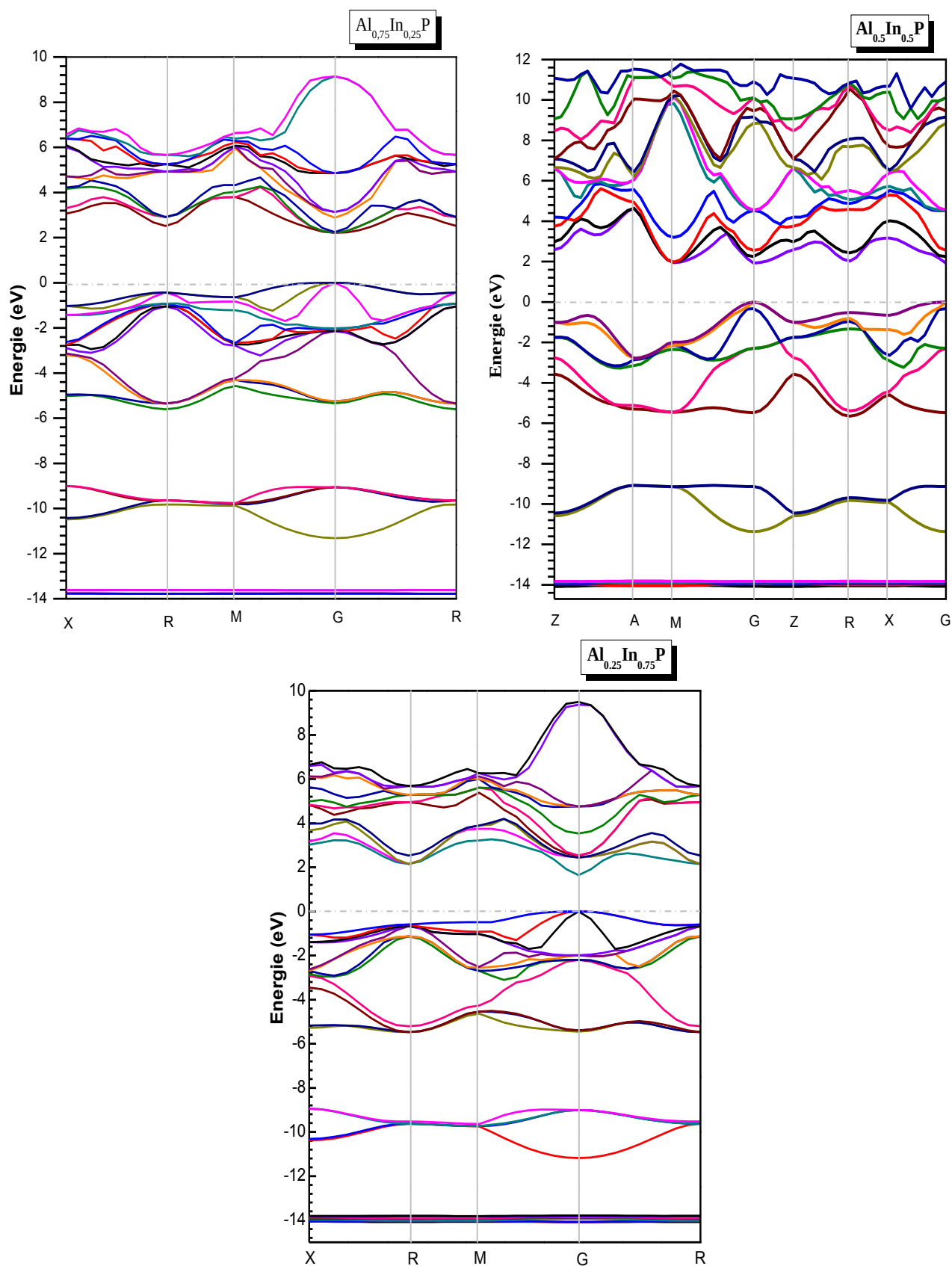
$$E_g^{cor}, \text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{P} = E_g^{cal}, \text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{P} + (1-x)\Delta E_{AlP} + x\Delta E_{InP} \quad (III.5)$$

$$E_g^{cor}, \text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P} = E_g^{cal}, \text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P} + (1-x)\Delta E_{AlP} + x\Delta E_{GaP} \quad (III.6)$$

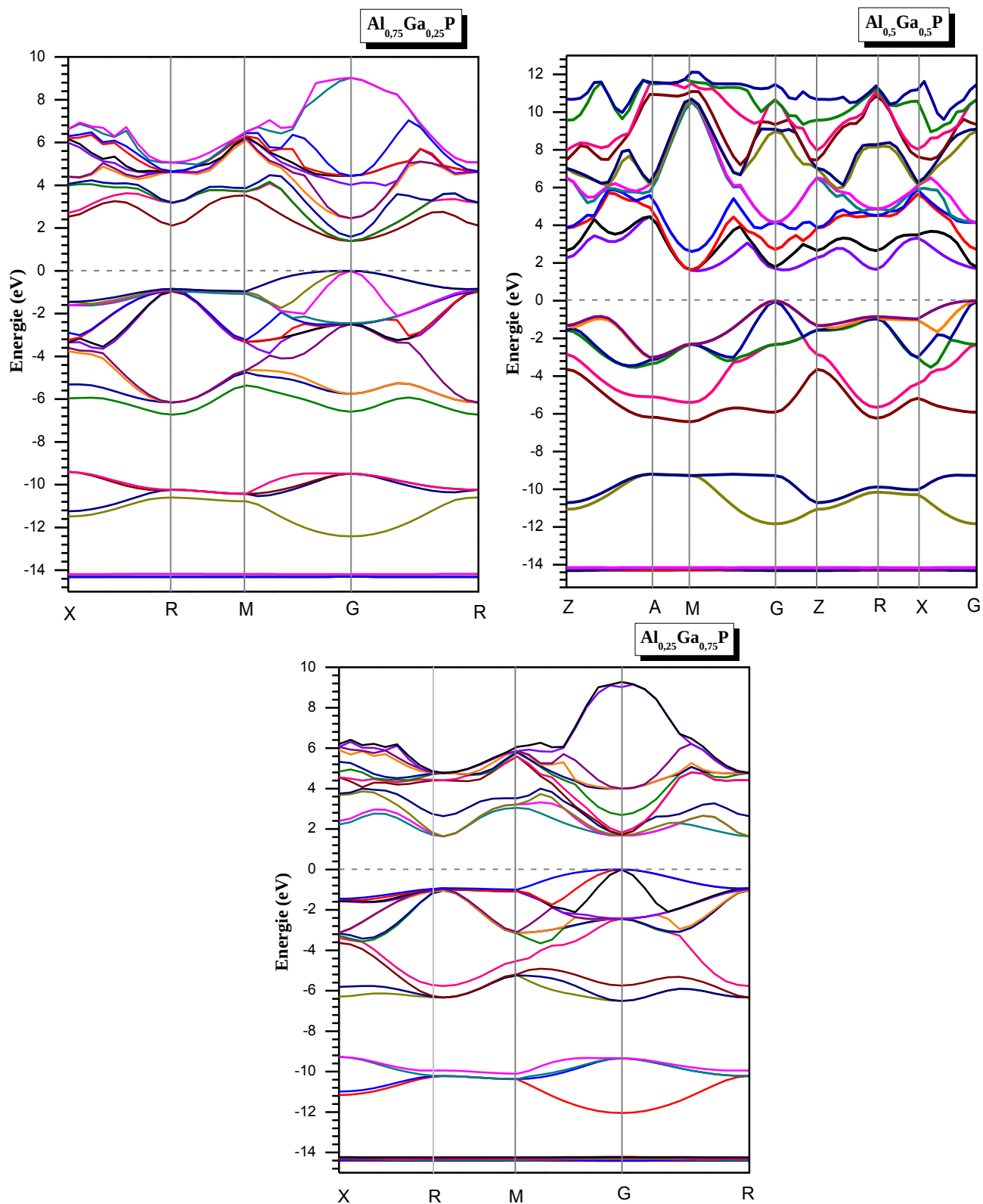
$E_g^{cor}, \text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ ,  $E_g^{cor}, \text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$  et  $E_g^{cor}, \text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$  les valeurs du gap corrigés,  $E_g^{cal}, \text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ ,  $E_g^{cal}, \text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$  et  $E_g^{cal}, \text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$  sont les valeurs du gap calculés,  $\Delta E_{AlP}$ ,  $\Delta E_{BP}$ ,  $\Delta E_{InP}$  et  $\Delta E_{GaP}$  est la différence entre la bande interdite expérimentale et la bande interdite calculée de AlP, BP, GaP et InP.



**Figure III. 15** Structure de bande des composés (a)  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ ; (b)  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}$  et (c)  $\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{P}$ .



**Figure III. 16** Structure de bande des composés (a)  $\text{Al}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{P}$ ; (b)  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  et (c)  $\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{P}$ .



**Figure III. 17** Structure de bande des composés (a)  $Al_{0.75}Ga_{0.25}P$ ; (b)  $Al_{0.5}Ga_{0.5}P$  et (c)  $Al_{0.25}Ga_{0.75}P$ .

Le tableau III. 2 montre notre calcul comparé avec d'autres résultats théoriques et expérimental. Nos résultats calculés sont compatibles avec des résultats expérimentaux et théoriques.

**Tableau III. 2** Valeurs des différents gaps énergétiques des alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  pour ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ).

|                                                                                                                                                                        | Composition x | E (GPa)      |              |                                       |                                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------|--------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                        |               | Nos calculs  | corrigé      | Exp                                   | Autres calculs                                                                |
| AlP                                                                                                                                                                    | 0.00          | <b>1.594</b> | <b>2.51</b>  | 2.52 <sup>a</sup> , 2.50 <sup>b</sup> | 1.54 <sup>c</sup> , 1.49 <sup>d</sup> , 1.635 <sup>e</sup>                    |
| Al <sub>0.75</sub> B <sub>0.25</sub> P                                                                                                                                 | 0.25          | <b>1.260</b> | <b>2.39</b>  | -                                     | -                                                                             |
| Al <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub> P                                                                                                                                   | 0.50          | <b>1.255</b> | <b>2.28</b>  | -                                     | -                                                                             |
| Al <sub>0.25</sub> B <sub>0.75</sub> P                                                                                                                                 | 0.75          | <b>0.878</b> | <b>2.13</b>  | -                                     | -                                                                             |
| BP                                                                                                                                                                     | 1.00          | <b>1.192</b> | <b>2.08</b>  | 2.10 <sup>b</sup> , 2 <sup>f</sup>    | 1.14 <sup>g</sup> , 1.25 <sup>h</sup> , 1.32 <sup>i</sup> , 1.35 <sup>j</sup> |
| Al <sub>0.75</sub> In <sub>0.25</sub> P                                                                                                                                | 0.25          | <b>1.565</b> | <b>2.23</b>  | -                                     | -                                                                             |
| Al <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub> P                                                                                                                                  | 0.50          | <b>1.509</b> | <b>1.94</b>  | -                                     | -                                                                             |
| Al <sub>0.25</sub> In <sub>0.75</sub> P                                                                                                                                | 0.75          | <b>1.091</b> | <b>1.64</b>  | -                                     | -                                                                             |
| InP                                                                                                                                                                    | 1.00          | <b>0.44</b>  | <b>1.36</b>  | 1.35 <sup>k</sup>                     | 0.9 <sup>l</sup> , 0.48 <sup>m</sup> , 0.67 <sup>n</sup>                      |
| Al <sub>0.75</sub> Ga <sub>0.25</sub> P                                                                                                                                | 0.25          | <b>1,485</b> | <b>2,455</b> | -                                     | -                                                                             |
| Al <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> P                                                                                                                                  | 0.50          | <b>1,584</b> | <b>2,39</b>  | -                                     | -                                                                             |
| Al <sub>0.25</sub> Ga <sub>0.75</sub> P                                                                                                                                | 0.75          | <b>1,629</b> | <b>2,325</b> | -                                     | -                                                                             |
| GaP                                                                                                                                                                    | 1.00          | <b>1,568</b> | <b>2,26</b>  | 2.26 <sup>o</sup>                     | 2.438 <sup>p</sup> , 1.62 <sup>q</sup>                                        |
| <sup>a</sup> Ref. [21]. <sup>b</sup> Ref. [22]. <sup>c</sup> Ref. [5]. <sup>d</sup> Ref. [23]. <sup>e</sup> Ref. [24]. <sup>f</sup> Ref. [11]. <sup>g</sup> Ref. [25]. |               |              |              |                                       |                                                                               |
| <sup>h</sup> Ref. [26]. <sup>i</sup> Ref. [27]. <sup>j</sup> Ref. [28]. <sup>k</sup> Ref. [29] <sup>l</sup> Ref. [12] <sup>m</sup> Ref. [30] <sup>n</sup> Ref. [31]    |               |              |              |                                       |                                                                               |
| <sup>o</sup> Ref. [15]. <sup>p</sup> Ref. [18]. <sup>q</sup> Ref. [32].                                                                                                |               |              |              |                                       |                                                                               |

### III.3.2. La densité d'états (DOS) et (PDOS) des alliages $Q_xAl_{1-x}P$ (Q= B, In et Ga)

La densité d'état (DOS) permet d'avoir accès aux propriétés électroniques et de transport d'un matériau. La densité d'état donne une estimation du nombre de la population des états liants et anti-liants ayant une énergie donnée. Aussi, elle permet d'avoir une information sur la conductivité électronique. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal. Les

projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Nous pouvons aussi identifier le caractère angulaire des différentes structures à partir des densités partielles.

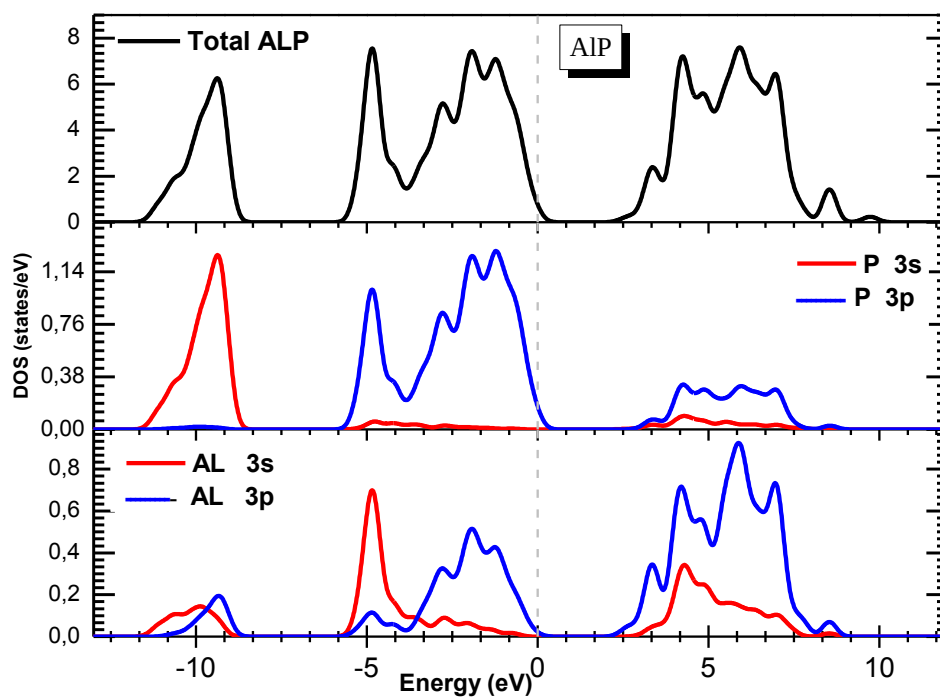
Les densités d'état (DOS) des composés étudiés dans ce chapitre ont été calculées avec les paramètres de maille optimisée en utilisant l'approximation GGA-PBE. Cette démarche est logique dans le contexte d'un calcul premier principe auto cohérent et permet de comparer les résultats théoriques à l'expérimental.

Nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) des  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  pour ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) respectivement et leurs constituants binaires AlP, BP, InP et GaP dans la phase zinc-blende.

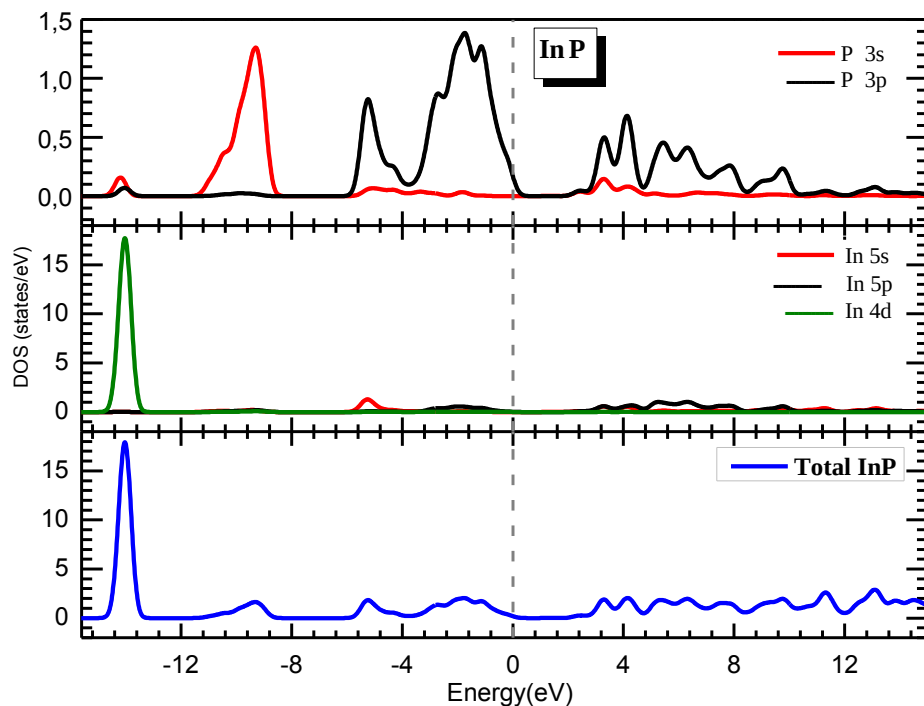
Les figures III.18-III.21 illustrent les densités d'états totales et partielles des composés binaires AlP, BP, InP et GaP respectivement. D'après ces figures, nous pouvons distinguer que la bande de conduction est principalement formé à partir de l'état Al-3p avec une faible contribution de l'état Al-3s tandis que la bande de valence est dominée par les états Al-3s, Al-3p et les états P-3s, P-3p pour AlP. Il est également évident que la bande conduction de BP est dominée par les états B-2p et P-3p tandis que la bande de valence est formé par les états B-2s et B-2p et les états P-3s et P-3p. Pour le InP nous pouvons distinguer que la bande de conduction est principalement constitué à partir de l'état P-3p, tandis que la bande de valence est domineé par les états In-4d, P-3s et P-3p. La bande de valence est constitué d'une forte contribution des états Ga-3d et P-3p et la bande de conduction est constitué essentiellement par les états P-3s, P-3p et Ga-3d pour GaP.

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) des  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  et  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$  sont représentés dans les figures III.22-III.24 respectivement. Pour le  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$  nous pouvons distinguer que la bande de conduction est formé à partir des états Al-3p et B-2p avec une faible contribution des états Al-3s et P-3p, tandis que la bande de valence est dominée par les états B-2s et B-2p et les états P-3s et P-3p avec une faible contribution des états Al-3s et Al-3p. On peut voir que la distribution des états semble similaire pour le composé ternaire  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  la bande de conduction est formé par les états Al-3p et In -5p avec une faible contribution des états Al-3s et P-3p, tandis que la bande de valence est dominée par les états In-4d, P-3s et P-3p avec une faible contribution des états Al-3s et Al-3p.

Pour le composé ternaire  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$  la bande de valence est formé par les états Ga-3d et P-3s -3p avec une faible contribution des états Al-3s-3p, la bande de conduction est formé par les états Al 3s-3p et P-3p.

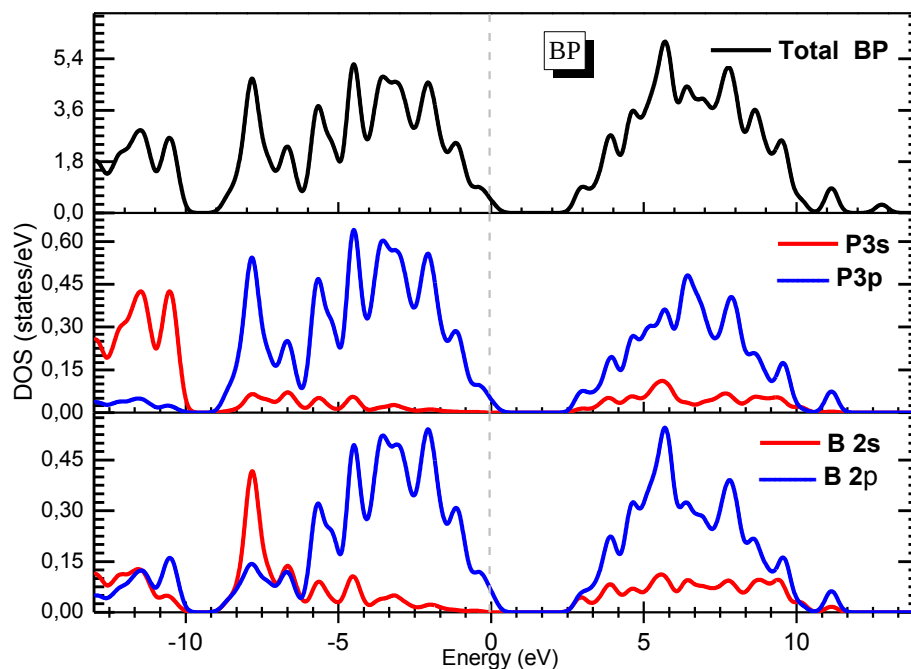


**Figure III. 18** Densité d'états totale et partielle du composé AlP dans la structure zinc blende.

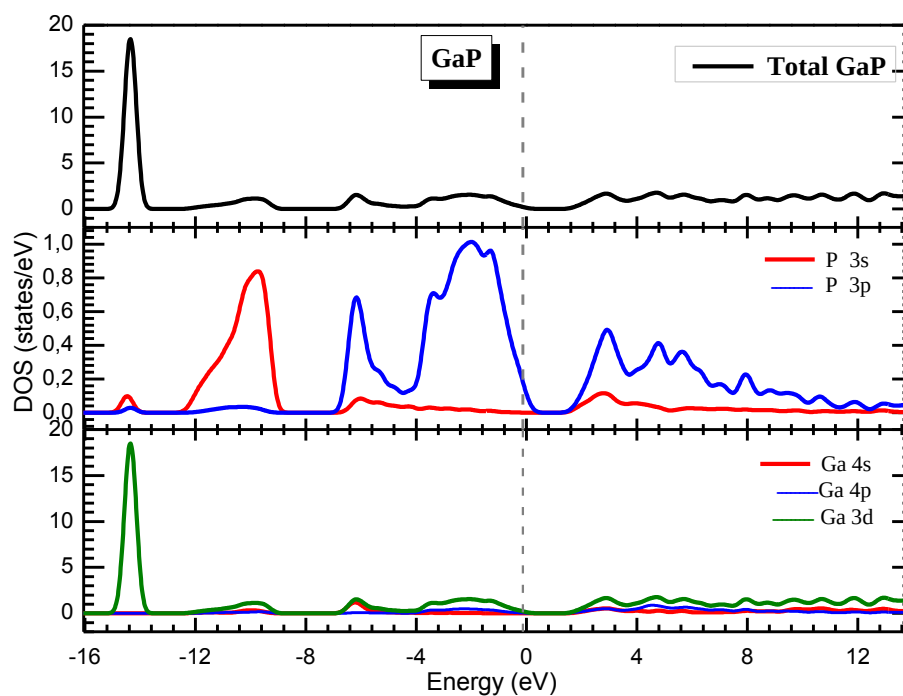


**Figure III. 19** Densité d'états totale et partielle du composé InP dans la structure zinc blende.





**Figure III. 20** Densité d'états totale et partielle du composé BP dans la structure zinc blende.



**Figure III. 21** Densité d'états totale et partielle du composé GaP dans la structure zinc blende.

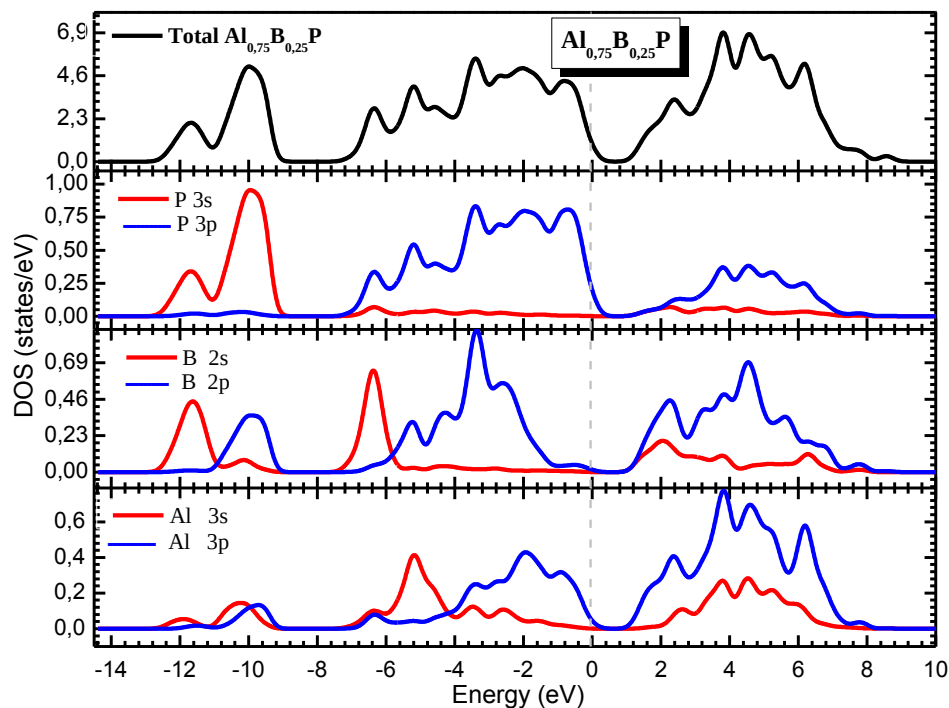


Figure III. 22 Densité d'états totale et partielle du composé  $Al_{0.75}B_{0.25}P$  dans la structure zinc blende.

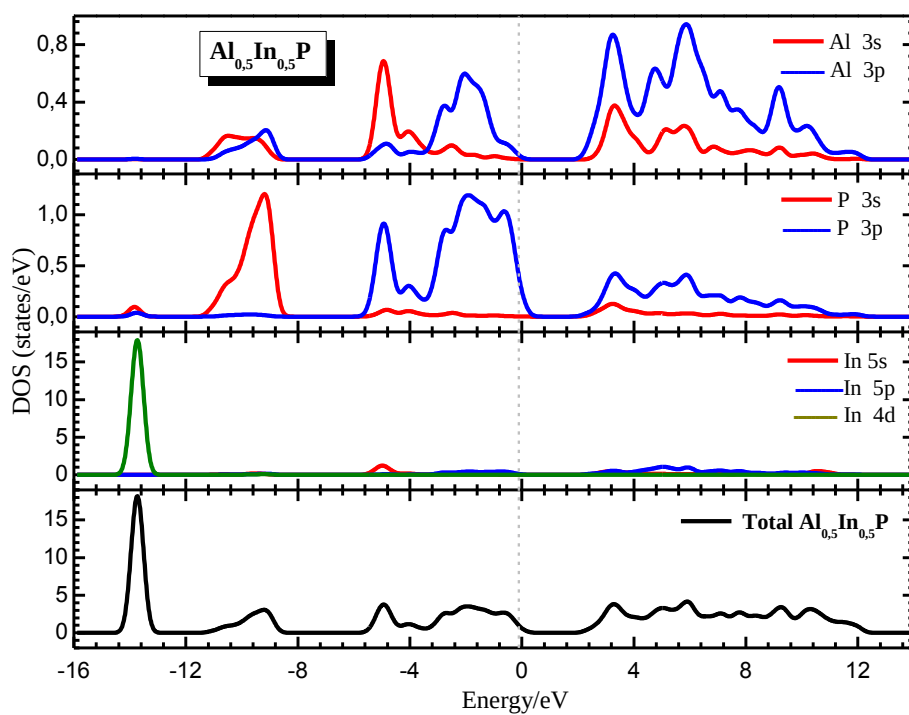
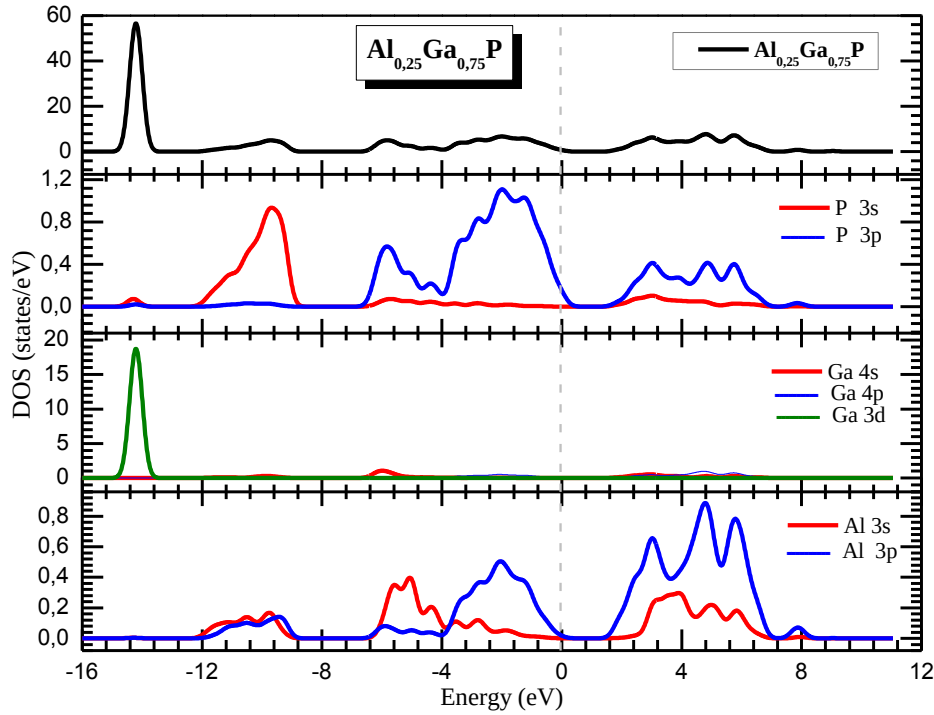
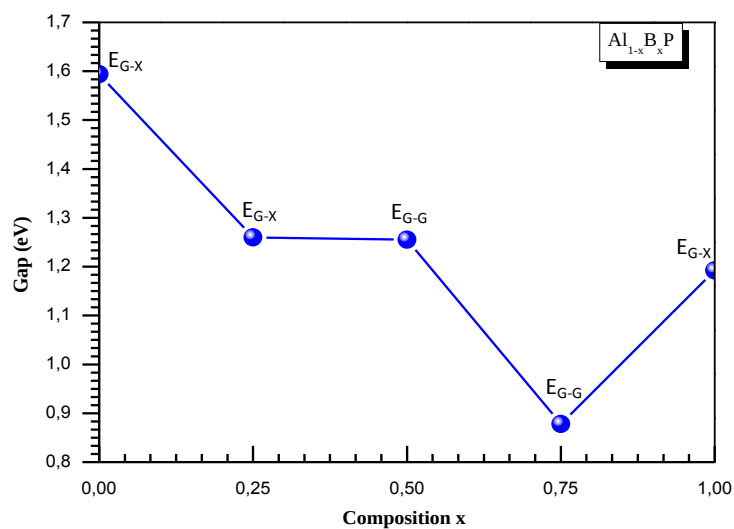


Figure III. 23 Densité d'états totale et partielle du composé  $Al_{0.5}In_{0.5}P$  dans la structure zinc blende.

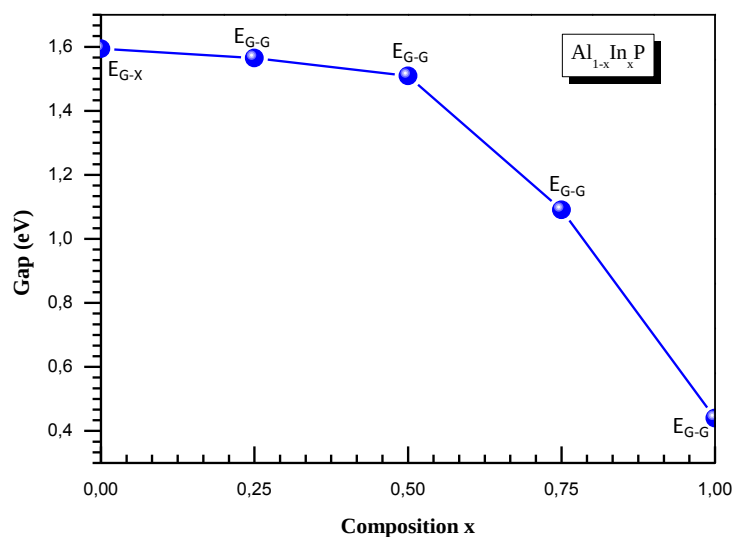


**Figure III. 24** Densité d'états totale et partielle du composé  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$  dans la structure zinc blende.

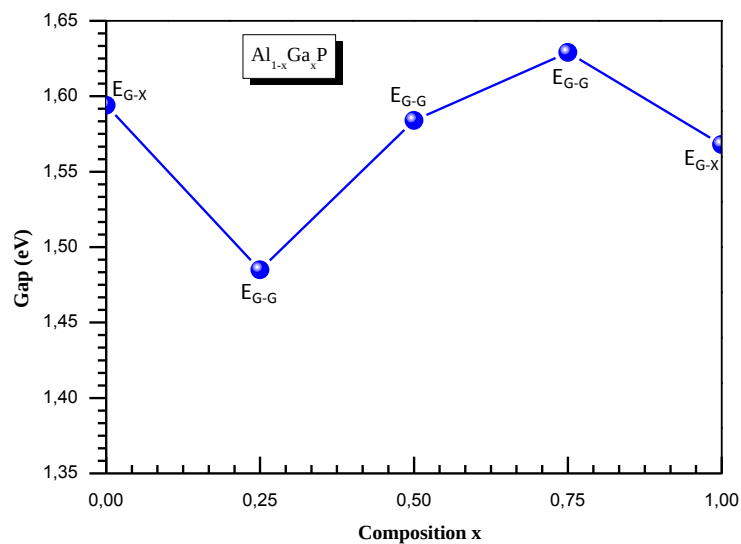
La variation du gap énergétique en fonction de la composition  $x$  pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  à  $x = (0, 0.25, 0.5, 0.75 \text{ et } 1)$  est montrée sur les figures (III.25-III.27). On constate que les valeurs des gaps diminuent avec l'augmentation de la concentration pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  avec une exception pour l'alliage  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$  le gap augmente à  $x=1$ . Concernant l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  le gap diminue à  $x=0.25$  puis augmente à  $x = (0.5 \text{ et } 0.75)$  et diminué à  $x=1$  avec l'augmentation de la concentration.



**Figure III. 25** Variation du gap énergétique de l'alliage  $Al_{1-x}B_xP$  en fonction de composition  $x$ .



**Figure III. 26** Variation du gap énergétique de l'alliage  $Al_{1-x}In_xP$  en fonction de composition  $x$ .



**Figure III. 27** Variation du gap énergétique de l'alliage  $Al_{1-x}Ga_xP$  en fonction de composition  $x$ .

### III.3.3 Effet de la pression sur les propriétés électroniques des alliages $Q_xAl_{1-x}P$ ( $Q=B, In$ et $Ga$ )

Il est admis que les propriétés électroniques changent d'une manière sensible lorsque le matériau est soumis à une pression hydrostatique. La pression engendre une modification du volume de la maille élémentaire et par conséquent un décalage des bandes d'énergie est induit. Ce dernier provoque une variation des gaps dans les différentes directions. En plus des écarts énergétiques relevés sur les gaps, on peut même dans certains cas changer la nature du gap direct à indirect et vice-versa. La variation du paramètre de maille en fonction de la pression hydrostatique est donnée par l'expression suivante [35]:

$$a(P) = a(0) \left[ 1 + \left( \frac{B'}{B} \right) P \right]^{\frac{-1}{3B'}} \quad (III.7)$$

Où  $B$  est le module de compressibilité,  $B'$  sa première dérivé par rapport à la pression,  $a(P)$  c'est le paramètre de maille en fonction de pression et  $a(0)$  le paramètre de maille à la pression nulle.

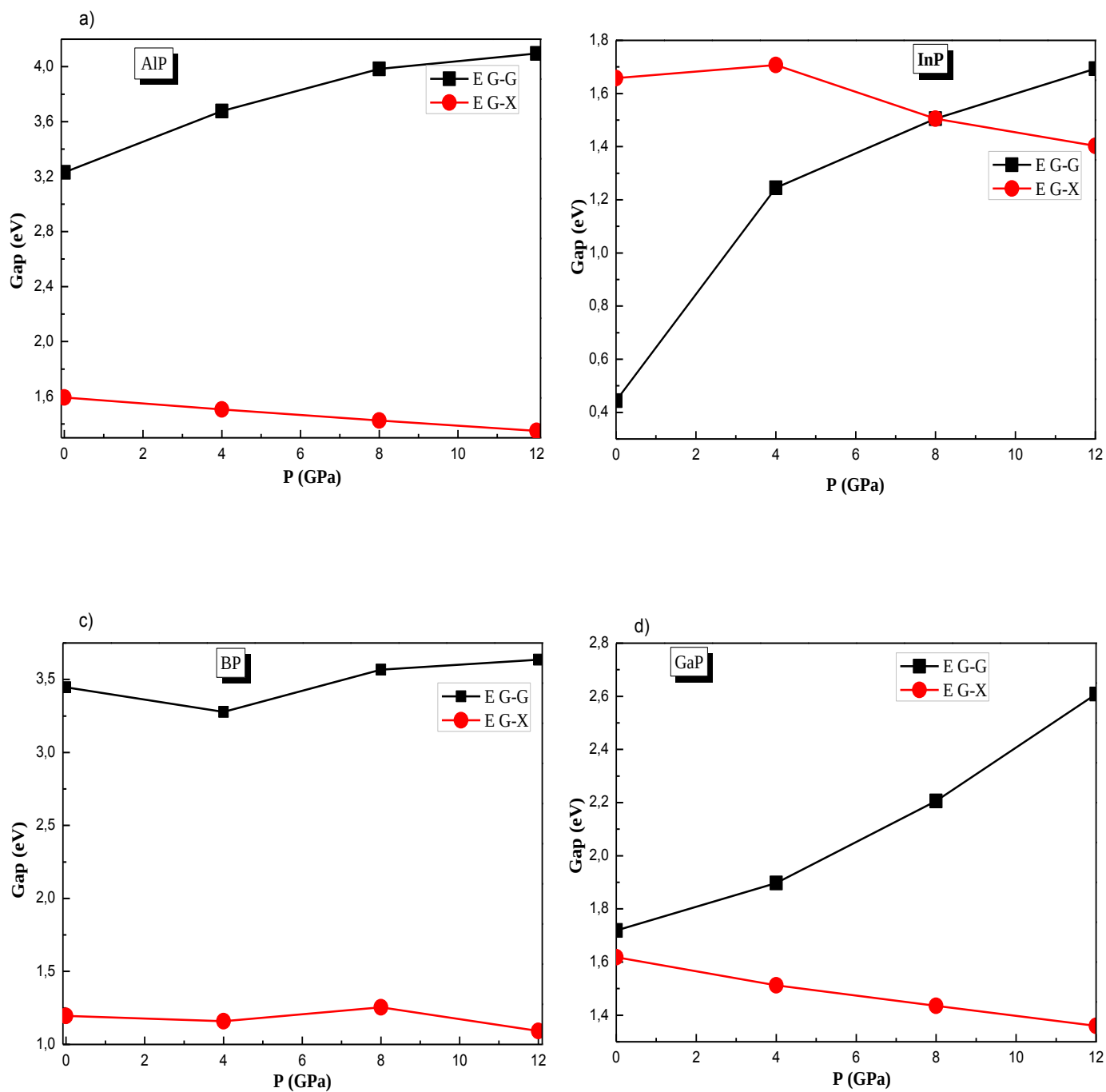
La variation du gap en fonction de la pression des composés III-P et leurs alliages est une propriété très importante à étudier. A cet effet, la structure de bande des alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  a été obtenue en utilisant la GGA pour différentes pressions allant de 0 à 12 GPa à différentes compositions  $x$  variant de 0 à 1. Il est bien connu, et comme il a été mentionné précédemment, la GGA sous-estime la valeur du gap énergétique, qui est la conséquence d'une défaillance de la DFT à décrire les états excités. A haute pression les propriétés physiques des semi-conducteurs et les liaisons inter atomiques changent.

Nous avons évoqué dans le présent travail l'étude des propriétés électroniques sous l'effet de la pression hydrostatique dans la gamme (0.0 – 12 GPa) pour les alliages ternaires  $Al_{0.75}B_{0.25}P$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}P$  et  $Al_{0.25}Ga_{0.75}P$  ainsi que leurs constituent binaires  $AlP$ ,  $BP$ ,  $InP$  et  $GaP$ . Les résultats obtenus par la méthode (PP - PW) avec l'approximation (PBE – GGA) sont montrés dans le tableau (III. 3). D'après ce tableau Les valeurs des énergies de gap indirect  $E_{G \rightarrow X}$  diminuent sur toute la gamme de pression (0.0 – 12 GPa) pour tous les matériaux binaire, avec une exception pour le composé  $BP$  à la valeur 8 GPa et le binaire  $InP$  à 4 GPa. Ces valeurs d'énergie augmentent sur toute la gamme de pression (0.0 – 12 GPa) pour les alliages ternaires  $Al_{0.75}B_{0.25}P$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}P$  et  $Al_{0.25}Ga_{0.75}P$ , avec une exception pour les deux alliages  $Al_{0.75}B_{0.25}P$  et  $Al_{0.25}Ga_{0.75}P$  aux valeurs de pression 8 et 12 GPa respectivement. En revanche, les valeurs des énergies de gap direct  $E_{G \rightarrow G}$  s'augmentent avec l'accroissance de la

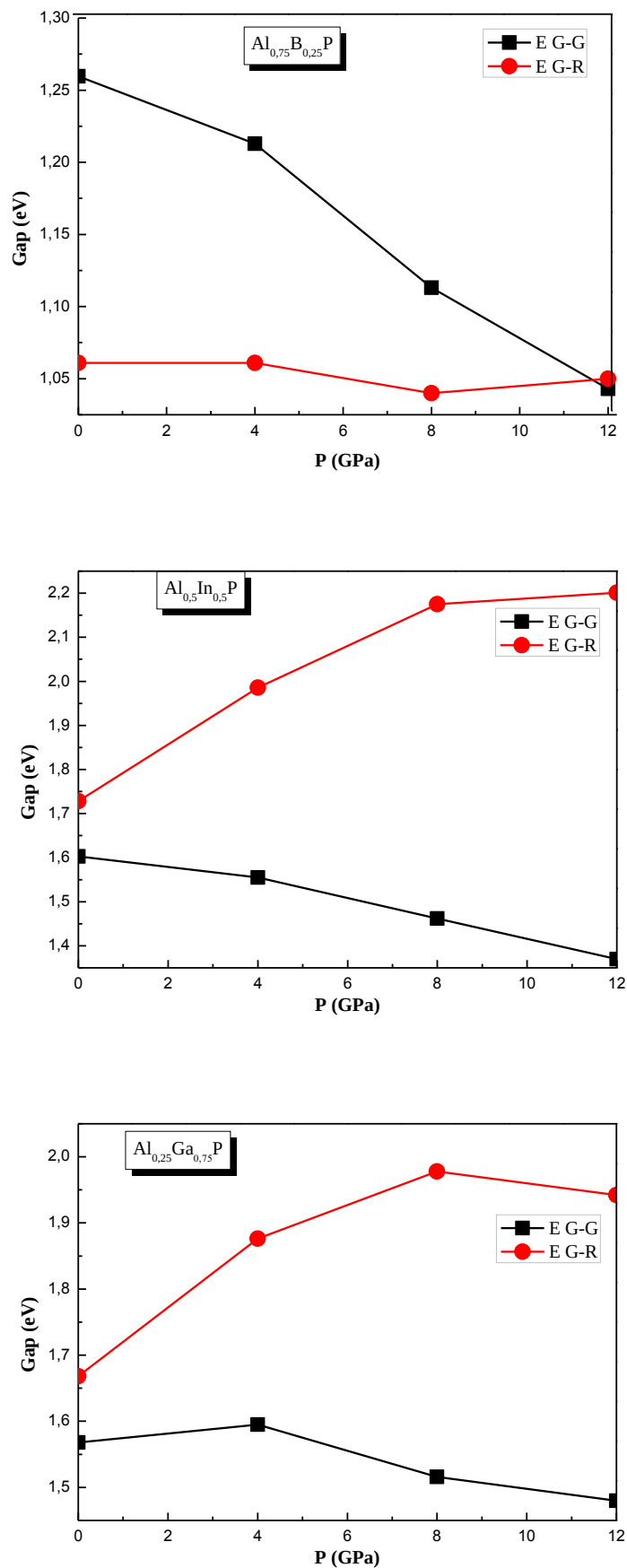
pression appliquée dans le cas des composés binaires AlP, BP, InP et GaP, tandis que les valeurs des énergies de gap direct  $E_{G \rightarrow G}$  diminuent avec l'augmentation de pression sur toute la gamme de ( 0 à 12 GPa) pour les alliages  $Al_{0.75}B_{0.25}P$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}P$  et  $Al_{0.25}Ga_{0.75}P$ , avec une exception pour l'alliages  $Al_{0.25}Ga_{0.75}P$  à la valeur de pression 4 GPa.

**Tableau III.3** Les énergies de gap direct et indirect aux différentes valeurs de pression pour les alliages ternaires  $Al_{0.75}B_{0.25}P$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}P$  et  $Ga_{0.75}Al_{0.25}P$  et leurs composés binaires AlP, BP, InP et GaP en phase zinc-blende.

| Matériaux                               | Énergie de gap<br>(eV) | P (GPa) |       |       |       |
|-----------------------------------------|------------------------|---------|-------|-------|-------|
|                                         |                        | 0       | 4     | 8     | 12    |
| <b>AlP</b>                              | $E_{G-G}$              | 3.232   | 3.677 | 3.984 | 4.097 |
|                                         | $E_{G-X}$              | 1.594   | 1.507 | 1.426 | 1.351 |
| <b>BP</b>                               | $E_{G-G}$              | 3.447   | 3.279 | 3.567 | 3.635 |
|                                         | $E_{G-X}$              | 1.195   | 1.159 | 1.255 | 1.092 |
| <b>InP</b>                              | $E_{G-G}$              | 0.444   | 1.245 | 1.505 | 1.643 |
|                                         | $E_{G-X}$              | 1.658   | 1.708 | 1.505 | 1.403 |
| <b>GaP</b>                              | $E_{G-G}$              | 1.719   | 1.897 | 2.206 | 2.609 |
|                                         | $E_{G-X}$              | 1.618   | 1.512 | 1.435 | 1.360 |
| <b><math>Al_{0.75}B_{0.25}P</math></b>  | $E_{G-G}$              | 1.260   | 1.213 | 1.113 | 1.043 |
|                                         | $E_{G-R}$              | 1.061   | 1.061 | 1.010 | 1.274 |
| <b><math>Al_{0.5}In_{0.5}P</math></b>   | $E_{G-G}$              | 1.603   | 1.555 | 1.462 | 1.370 |
|                                         | $E_{G-R}$              | 1.988   | 1.986 | 2.175 | 2.201 |
| <b><math>Al_{0.25}Ga_{0.75}P</math></b> | $E_{G-G}$              | 1.568   | 1.595 | 1.516 | 1.480 |
|                                         | $E_{G-R}$              | 1.668   | 1.876 | 1.978 | 1.942 |



**Figure III. 28** Évolution des énergies de gap direct et indirect en fonction de la pression pour les matériaux binaires AlP, BP, InP et GaP.



**Figure III. 29** Évolution des énergies de gap direct et indirect en fonction de la pression pour les alliages  $Al_{0.75}B_{0.25}P$ ,  $Al_{0.5}In_{0.5}P$  et  $Al_{0.25}Ga_{0.75}P$ .



Les résultats du tableau (III. 3) précédent sont illustrés sur les figures III. 28 et III.29, dont le but principal est de comprendre l'effet de pression sur les propriétés électroniques, nous avons calculé le paramètre du réseau d'après équation (III. 7) pour chaque valeur de pression appliquée, en suite les valeurs des énergies de gap direct et indirect sont déterminés par l'approche (PBE – GGA) à partir d'un calcul autocohérent. Nous avons également observé deux cas distingués de l'effet de pression, le premier cas c'est que la pression appliquée décale les niveaux des énergies vers le haut au point de symétrie G, dans le deuxième cas les niveaux énergétiques se décalent vers le bas au point de symétrie X. Comme il est montré par la figure (III. 28b), le composé binaire InP montre une transition de gap d'un semi-conducteur direct à un semi-conducteur indirect commence à la valeur de pression 8 GPa, cependant les semi-conducteurs AlP, BP et GaP restent de gap indirect sur toute la gamme pression appliquée, ces résultats sont donnés par les figures (III. 28a), (III. 28c) et (III. 28d) respectivement. Nous observons clairement sur la figure (III. 29a) que l'alliage ternaire  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$  montre une transition de gap d'un semi-conducteur indirect à un semi-conducteur direct commence à la valeur de pression 12 GPa. Nous observons aussi dans la figure (III. 29b) que l'alliage ternaire  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  reste un semi-conducteur de gap direct dans la gamme de pression (0.0 – 12 GPa), la même caractéristique a été enregistré pour l'alliage semi-conducteur  $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$  de la figure (III. 29c), mais ce gap direct augment jusqu'à la valeur de pression 4 GPa et après il diminue sur le reste des valeurs de pression.

### III.4 Propriétés élastiques

#### III.4.1 Les constants élastiques des alliages $\text{Q}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ (Q= B, In et Ga)

Les propriétés élastiques des solides ont montré plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que l'équation d'état, la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion. À partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

Dans l'étude des forces mécaniques, l'élasticité des solides (c'est-à-dire la réponse du matériau aux forces appliquées) doit être prise en compte. Les forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Le rapport contrainte/déformation est appelé module élastique. Pour de petites contraintes, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique, et retourne aux conditions initiales une fois les contraintes sont supprimées.

Le module de compressibilité et le module de cisaillement de Voigt ( $B_V$ ,  $G_V$ ) et de Reuss ( $B_R$ ,  $G_R$ ) sont exprimés par les expressions suivantes :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (III.7)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (III.8)$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44} / 3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44} \quad (III.9)$$

Les constantes élastiques caractérisent la capacité du matériau à se déformer sous de petites contraintes. Ils déterminent également la contribution du premier ordre à la teneur en énergie de la déformation lorsque le matériau est soumis à une contrainte. L'effet de la contrainte sur les propriétés physiques est très important en termes d'obtenir une certaine connaissance des propriétés nano-mécaniques des matériaux. En générale, les constantes élastiques sont définies au moyen d'un développement de Taylor de l'énergie totale  $E(V, \delta)$  du système par rapport à une  $\delta$  de déformation du volume  $V$  de la maille élémentaire. L'énergie de contrainte d'un système est exprimée comme suit [36]:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \sum_i \tau_i \xi_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij} \delta_i \xi_i \delta_j \xi_j \right) \quad (III.10)$$

Où  $E(V_0, 0)$  est l'énergie du système avec  $V_0$  le volume d'équilibre,  $\tau_i$  est un élément du tenseur des contraintes. Il est bien connu qu'un cristal cubique tel que la structure zinc blende a seulement trois constantes élastiques indépendantes à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , qui sont rapportés comme étant liée à la variation du second ordre de l'énergie interne d'un cristal sous déformation. Les critères de stabilité mécanique pour un cristal cubique sont donnés par [37].

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

Les constantes élastiques, Le module de Young ( $E$ ), le module de cisaillement ( $G$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et le rapport  $B/G$  des alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  calculées, sont représentés dans les tableaux III.4, III.5 et III.6.

Nous remarquons que les valeurs des constantes élastiques changent continuellement de ceux de AlP à ceux de InP comme la concentration d'indium augmente de 0 jusqu'à 100%, bien que la tendance générale peut être formulée comme suit, dans toute la gamme de concentration  $x$ , les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  diminuent avec l'augmentation de concentration  $x$ .

De toute évidence, à partir des valeurs calculées dans les tableaux III.4-6, les restrictions ci-dessus sont toutes satisfaites, ce qui implique que les trois alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  en fonction de la concentration sont mécaniquement stables.

On sait que la valeur du rapport entre le module de compression et le module de cisaillement ( $B/G$ ) est utilisée comme critère qui permet la séparation entre la ductilité et la fragilité des matériaux.

Si  $B/G < 1.75$ , le matériau a un comportement fragile, autrement dit, d'une manière ductile. Pour les alliages  $Al_{1-x}B_xP$  à 0 GPa, la valeur calculée de  $B/G$  est de 1.75, 1.60, 1.43, 1.25, 0.98 à ( $x=0$  ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1) respectivement, ce qui indique que le  $Al_{1-x}B_xP$  est fragile. Le tableau III.6 montre que la valeur calculée de  $B/G$  pour l'alliage  $Ga_xAl_{1-x}P$  est de 1.75, 1.69, 1.56, 1.49 à ( $x=0$ , 0.25, 0.5, 0.75, 1) respectivement, ce qui montre que le  $Al_{1-x}Ga_xP$  est fragile. Le tableau III.5 montre que la valeur calculée de  $B/G$  pour l'alliage  $Al_{1-x}In_xP$  est de 1.75, 1.79, 1.86, 1.88, 1.90 à ( $x=0$ , 0.25, 0.5, 0.75, 1) respectivement, ce qui révèle que l'alliage  $Al_{1-x}In_xP$  est ductile.

D'autre part, Frantsevich et al [38] ont rapporté que les comportements ductile/fragile des matériaux pourraient être liés empiriquement à leurs constantes élastiques par le coefficient de Poisson  $\sigma$ . En se basant sur ces résultats, on peut dire que les alliages ternaire  $Al_{1-x}B_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  est moins fragile que le composé binaire AlP.

**Tableau III. 4** Les constantes élastiques calculées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (GPa) le module de compression  $B$  (GPa); le module de cisaillement  $G$ (GPa), le module de Young  $E$ (GPa), le rapport  $B/G$  et le coefficient de Poisson  $\sigma$  de l'alliage  $Al_{1-x}B_xP$ .

| $(Al_{1-x}B_xP)_x$                                                                                                                          | 0         |                     |                     | 0.25   | 0.5    | 0.75   | 1      |                  |                                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|------------------|-------------------------------------|
|                                                                                                                                             | Nos calc. | Exp.                | Autres cal.         |        |        |        |        | Nos calc         | Exp.                                |
| $C_{11}$                                                                                                                                    | 125.39    | 132.25 <sup>a</sup> | 122.23 <sup>b</sup> | 151.95 | 169.87 | 241.55 | 344.44 | 315 <sup>c</sup> | 337 <sup>d</sup> ; 359 <sup>e</sup> |
| $C_{12}$                                                                                                                                    | 61.01     | 61.2 <sup>f</sup>   | 62.67 <sup>b</sup>  | 66.33  | 74.74  | 73.49  | 71.13  | 100 <sup>c</sup> | 78 <sup>d</sup> ; 81 <sup>e</sup>   |
| $C_{44}$                                                                                                                                    | 60.61     | 61.5 <sup>b</sup>   | 57.63 <sup>b</sup>  | 73.64  | 90.48  | 119.40 | 189.76 | 160 <sup>c</sup> | 200 <sup>d</sup> ; 202 <sup>e</sup> |
| $B$                                                                                                                                         | 82.47     | 86 <sup>g</sup>     | 82.46 <sup>b</sup>  | 94.87  | 109.38 | 129.51 | 162.23 | 173 <sup>h</sup> | 170 <sup>i</sup> ; 160 <sup>j</sup> |
| $G$                                                                                                                                         | 47.02     | -                   | 44.21 <sup>b</sup>  | 59.24  | 76.40  | 103.72 | 166.38 | -                | 173 <sup>k</sup>                    |
| $B/G$                                                                                                                                       | 1.75      | -                   | 1.866 <sup>b</sup>  | 1.60   | 1.43   | 1.25   | 0.97   | -                | -                                   |
| $E$                                                                                                                                         | 85.45     | -                   | 112.54 <sup>b</sup> | 111.64 | 129.99 | 207.26 | 320.09 | -                | 390.6 <sup>k</sup>                  |
| $\sigma$                                                                                                                                    | 0,33      | -                   | -                   | 0,30   | 0,18   | 0,23   | 0,17   | -                | -                                   |
| <sup>a</sup> Ref. [39]. <sup>b</sup> Ref. [40]. <sup>c</sup> Ref.[41]. <sup>d</sup> Ref.[42]. <sup>e</sup> Ref.[43]. <sup>f</sup> Ref.[44]. |           |                     |                     |        |        |        |        |                  |                                     |
| <sup>g</sup> Ref.[45]. <sup>h</sup> Ref.[46]. <sup>i</sup> Ref.[47]. <sup>j</sup> Ref.[48]. <sup>k</sup> Ref.[48]                           |           |                     |                     |        |        |        |        |                  |                                     |

**Tableau III. 5** Les constantes élastiques calculées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (GPa) le module de compression  $B$  (GPa); le module de cisaillement  $G$ (GPa), le module de Young  $E$ (GPa), le rapport  $B/G$  et le coefficient de Poisson  $\sigma$  de l'alliage  $Al_{1-x}In_xP$ .

| $(Al_{1-x}In_xP)_x$     | 0             |                         |                     | 0.25                   | 0.5          | 0.75                   | 1            |                        |                          |                   |
|-------------------------|---------------|-------------------------|---------------------|------------------------|--------------|------------------------|--------------|------------------------|--------------------------|-------------------|
|                         | Nos calc.     | Exp.                    | Autres cal.         |                        |              |                        |              | Nos calc.              | Exp.                     | Autres cal.       |
| $C_{11}$                | <b>125.39</b> | 132.25 <sup>a</sup>     | 122.23 <sup>b</sup> | 115.10                 | 101.87       | 95.40                  | 86.69        | 101.1 <sup>c</sup>     | 101.1 <sup>d</sup>       | 98.4 <sup>e</sup> |
| $C_{12}$                | <b>61.01</b>  | 61.2 <sup>f</sup>       | 62.67 <sup>b</sup>  | 56.96                  | 53.38        | 49.52                  | 45.39        | 56 <sup>c</sup>        | 56.1 <sup>d</sup>        | 45.4 <sup>e</sup> |
| $C_{44}$                | <b>60.61</b>  | 61.5 <sup>b</sup>       | 57.63 <sup>b</sup>  | 54.88                  | 49.24        | 44.94                  | 40.88        | 45.6 <sup>c</sup>      | 45.6 <sup>d</sup>        | 39.5 <sup>e</sup> |
| $B$                     | <b>82.47</b>  | 86 <sup>g</sup>         | 82.46 <sup>b</sup>  | <b>76.34</b>           | <b>70.01</b> | <b>64.81</b>           | <b>59.15</b> | <b>67<sup>h</sup></b>  | <b>59.24<sup>i</sup></b> |                   |
| $G$                     | <b>47.02</b>  | -                       | 44.21 <sup>b</sup>  | <b>42.52</b>           | <b>37.61</b> | <b>34.30</b>           | <b>31.07</b> | -                      | -                        |                   |
| $B/G$                   | <b>1.75</b>   | -                       | 1.866 <sup>b</sup>  | <b>1.79</b>            | <b>1.86</b>  | <b>1.88</b>            | <b>1.90</b>  | -                      | -                        |                   |
| $E$                     | <b>85.45</b>  | -                       | 112.54 <sup>b</sup> | <b>77.38</b>           | <b>65.64</b> | <b>61.55</b>           | <b>55.49</b> | -                      | -                        |                   |
| $\sigma$                | <b>0,33</b>   | -                       | -                   | <b>0,33</b>            | <b>0,33</b>  | <b>0,34</b>            | <b>0,35</b>  | -                      | -                        |                   |
| <sup>a</sup> Ref. [39]. |               | <sup>b</sup> Ref. [40]. |                     | <sup>c</sup> Ref.[50]. |              | <sup>d</sup> Ref.[51]. |              | <sup>e</sup> Ref.[52]. |                          |                   |
| <sup>f</sup> Ref.[44].  |               | <sup>g</sup> Ref.[45].  |                     | <sup>h</sup> Ref.[53]. |              | <sup>i</sup> Ref.[43]. |              |                        |                          |                   |

**Tableau III. 6** Les constantes élastiques calculées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (GPa) le module de compression  $B$  (GPa); le module de cisaillement  $G$ (GPa), le module de Young  $E$ (GPa), le rapport  $B/G$  et le coefficient de Poisson  $\sigma$  de l'alliage  $Al_{1-x}Ga_xP$ .

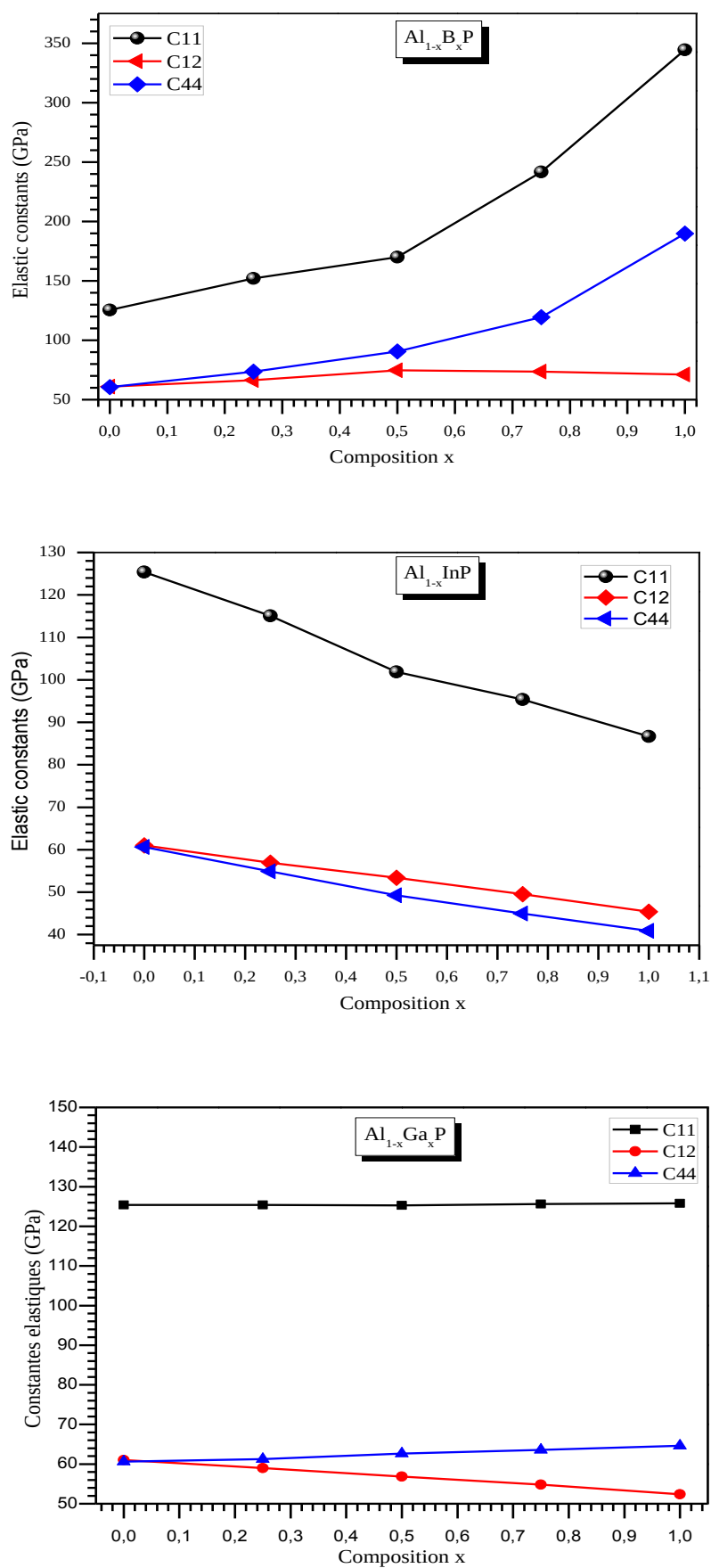
| $(Al_{1-x}Ga_xP)_x$     | 0             |                         |                     | 0.25                   | 0.5           | 0.75                   | 1             |                        |                    |                        |
|-------------------------|---------------|-------------------------|---------------------|------------------------|---------------|------------------------|---------------|------------------------|--------------------|------------------------|
|                         | Nos calc.     | Exp.                    | Autres cal.         |                        |               |                        |               | Nos calc.              | Exp.               | Autres cal.            |
| $C_{11}$                | <b>125.39</b> | 132.25 <sup>a</sup>     | 122.23 <sup>b</sup> | <b>125.41</b>          | <b>125.29</b> | <b>125.61</b>          | <b>125.77</b> | 140.5 <sup>h</sup>     | 150.7 <sup>i</sup> |                        |
| $C_{12}$                | <b>61.01</b>  | 61.2 <sup>f</sup>       | 62.67 <sup>b</sup>  | <b>58.99</b>           | <b>56.86</b>  | <b>54.81</b>           | <b>52.37</b>  | 62.03 <sup>h</sup>     | 62.8 <sup>i</sup>  |                        |
| $C_{44}$                | <b>60.61</b>  | 61.5 <sup>b</sup>       | 57.63 <sup>b</sup>  | <b>61.24</b>           | <b>62.65</b>  | <b>63.58</b>           | <b>64.65</b>  | 70.3 <sup>h</sup>      | 76.3 <sup>i</sup>  |                        |
| $B$                     | <b>82.47</b>  | 86 <sup>g</sup>         | 82.46 <sup>b</sup>  | <b>81.13</b>           | <b>79.71</b>  | <b>78.41</b>           | <b>76.83</b>  | -                      | -                  |                        |
| $G$                     | <b>47.02</b>  | -                       | 44.21 <sup>b</sup>  | <b>47.90</b>           | <b>48.92</b>  | <b>50.25</b>           | <b>51.51</b>  | -                      | -                  |                        |
| $B/G$                   | <b>1.75</b>   | -                       | 1.866 <sup>b</sup>  | <b>1.69</b>            | <b>1.63</b>   | <b>1,56</b>            | <b>1,49</b>   | -                      | -                  |                        |
| $E$                     | <b>85.45</b>  | -                       | 112.54 <sup>b</sup> | <b>87.66</b>           | <b>89.83</b>  | <b>92.31</b>           | <b>94.98</b>  | -                      | -                  |                        |
| $\sigma$                | <b>0,3273</b> | -                       | -                   | <b>0,32</b>            | <b>0,31</b>   | <b>0,30</b>            | <b>0,29</b>   | -                      | -                  |                        |
| <sup>a</sup> Ref. [39]. |               | <sup>b</sup> Ref. [40]. |                     | <sup>f</sup> Ref.[44]. |               | <sup>g</sup> Ref.[45]. |               | <sup>h</sup> Ref.[54]. |                    | <sup>i</sup> Ref.[19]. |

Les valeurs obtenues de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  des alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  sont comparés avec les données expérimentales [39,40,43,44,54]. Les constantes élastiques sont en bon accord avec l'expérience.

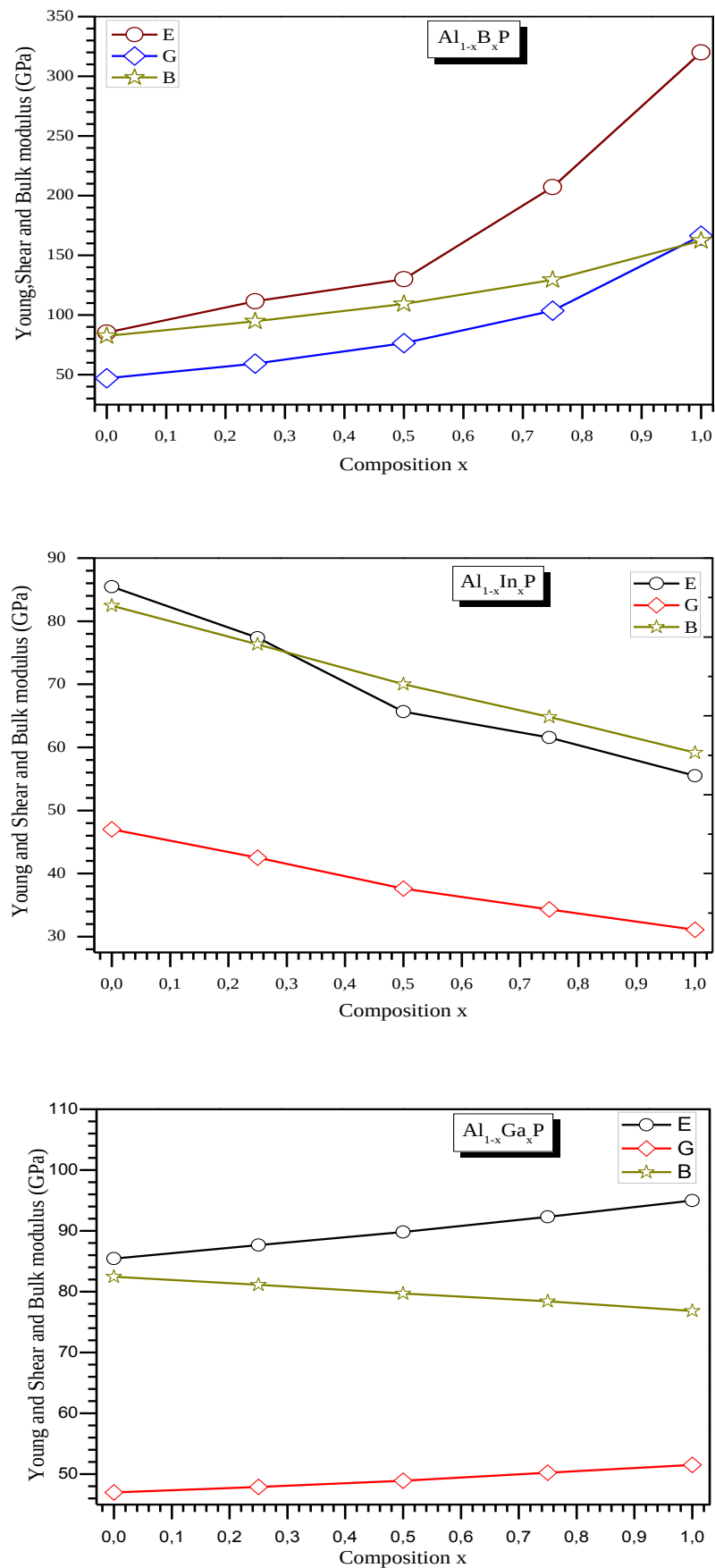
Les valeurs calculée du module de compression (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le rapport (B/G) pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  de  $x=(0,0.25,0.5,0.75,1)$  sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [45,46,53] et théoriques [12,47,48,49].

Les figures III.30 représentent la variation des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  des alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  en fonction de la concentration  $x$ . On constate que ces constantes augmentent avec l'augmentation de concentration  $x$  pour les deux alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  avec une exception pour la constante  $C_{12}$  de l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  est diminué. C-à-d les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  augmentent avec l'augmentation de dopage de l'atome de bore 'B' et de galium 'Ga', tandis que ces trois constantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  sont diminué avec l'augmentation de concentration  $x$  (In) pour l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ .

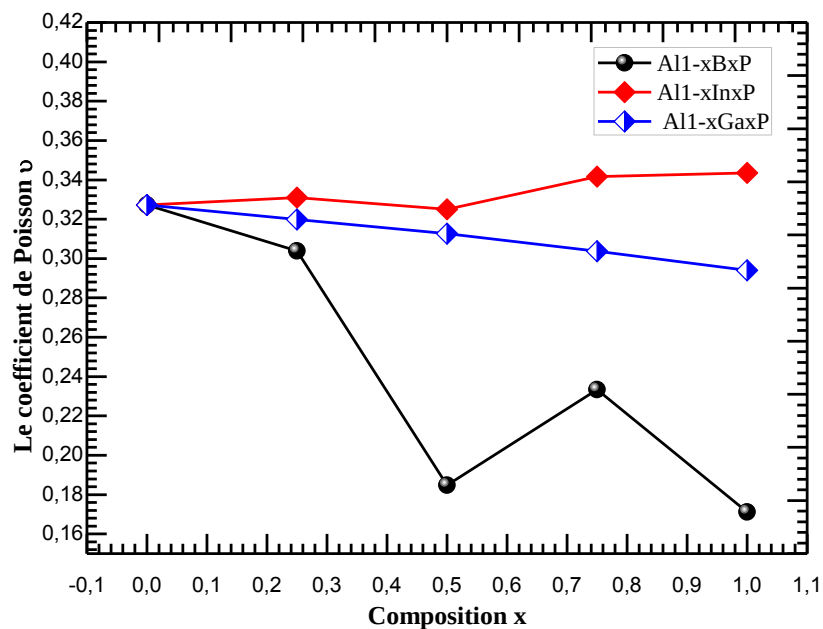
Dans les figures III.31, nous présentons la dépendance de la concentration ( $x$ ) du module de compression (B), le module de cisaillement (G) et le module de Young (E). On constate que ces modules augmentent graduellement avec l'augmentation de la concentration pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  sauf le module de cisaillement (G) de l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  diminué. La variation de ces modules en fonction de la composition ( $x$ ) est presque linéaire. On constate aussi que ces dernies modules ont diminués lorsque la concentration (In) augmente de l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ . Nous montrons aussi dans les figures III.32 et III.33 la variation de coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et le rapport (B/G) des alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  en fonction de concentration  $x$ . Nous constatons que le coefficient de Poisson  $\sigma$  est diminué avec l'augmentation de composition  $x$  pour les deux alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ , ce coefficient augmente pour l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ , tandis que le rapport B/G diminue avec l'augmentation de composition  $x$  pour les deux alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  par contre ce rapport augmente dans le cas de l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ .



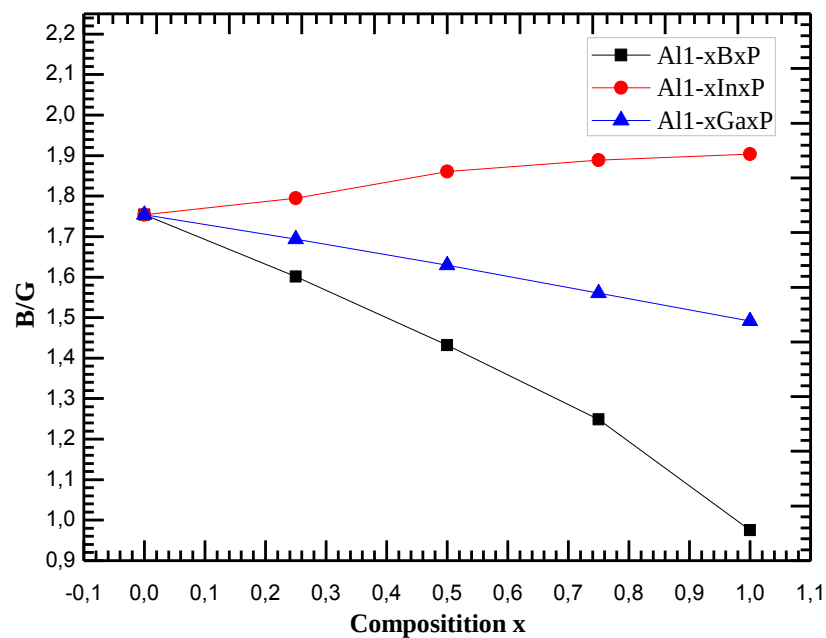
**Figure III. 30** Variation des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (GPa) de l'alliage (a)  $Al_{1-x}B_xP$ , (b)  $Al_{1-x}In_xP$  et (c)  $Al_{1-x}Ga_xP$  en fonction de concentration  $x$ .



**Figure III. 31** Variation du module de compression; le module de cisaillement et le module de Young (en GPa) de l'alliage (a)  $Al_{1-x}B_xP$ , (b)  $Al_{1-x}In_xP$  et (c)  $Al_{1-x}Ga_xP$  en fonction de concentration  $x$ .



**Figure III. 32** Variation de coefficient de Poisson de l'alliage (a)  $Al_{1-x}B_xP$ , (b)  $Al_{1-x}In_xP$  et (c)  $Al_{1-x}Ga_xP$  en fonction de concentration  $x$ .



**Figure III. 33** Variation de rapport B/G de l'alliage (a)  $Al_{1-x}B_xP$ , (b)  $Al_{1-x}In_xP$  et (c)  $Al_{1-x}Ga_xP$  en fonction de concentration  $x$ .



### III.4.2 Effet de la pression sur les constants élastiques des alliages $\text{Al}_{1-x}\text{Q}_x\text{P}$ (Q= B, In et Ga)

Dans cette partie nous déterminons l'évolution des modules d'élasticité sous l'effet de la pression. L'importance de ces modules tient au fait qu'ils décrivent complètement les propriétés élastiques des solides et qu'ils contrôlent les forces qui sont à l'origine des déformations. Il existe ainsi une relation étroite entre la phase structurale d'un semi-conducteur et le comportement de ses modules d'élasticité sous l'action d'une pression externe. La plupart des discussions sur les transformations structurales induites par l'instabilité de la structure déformée font référence aux critères de stabilité développés en fonction des modules d'élasticité. D'un point de vue théorique, la difficulté réside dans la formulation des critères régissant la stabilité structurale de ces solides.

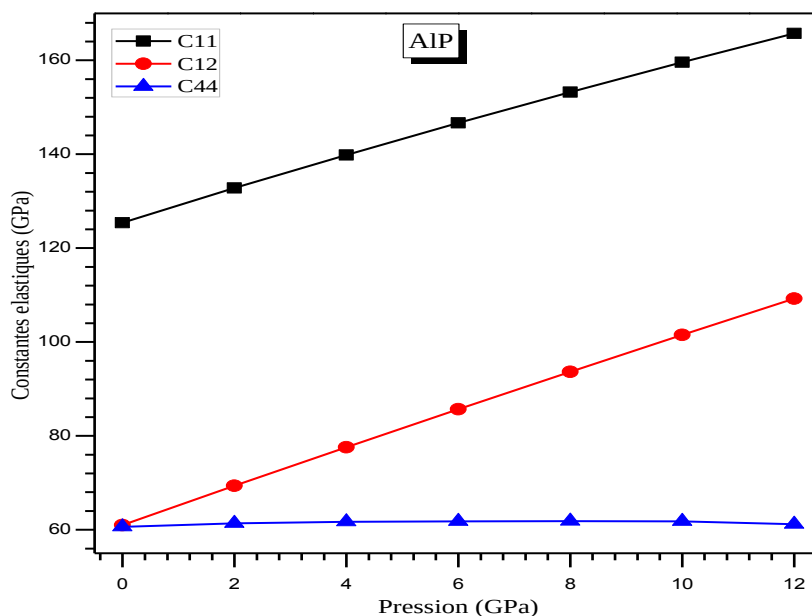
Afin d'étudier l'effet de la pression sur l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  peut nous donner des informations sur l'instabilité mécanique qui est associée avec la transition de phase. Nous avons calculé les trois constantes élastiques pour une gamme de pression allant jusqu'à 12 GPa. Par exemple, on a montré sur les figures III.34, III.35, III.40 la variation des constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$  et  $C_{44}$  en fonction de la pression hydrostatique dans la gamme (0-12 GPa) de l'alliage  $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$  pour ( $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et 1) dans la phase zinc blende. On voit bien que les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$  et  $C_{44}$  augmentent linéairement avec l'augmentation de la pression et la variation de ces constants est linéaire pour des pressions inférieures à 12 GPa pour différents compositions ( $x$ ).

La variation de coefficient de Poisson et le rapport  $B/G$  en fonction de la pression pour les composés AlP, BP et  $\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{P}$  sont montrés dans les figures III.36, III.37 et III.42 respectivement. Nous constatons qu'avec l'augmentation de pression le coefficient de Poisson et le rapport  $B/G$  augmentent pour ces trois composés.

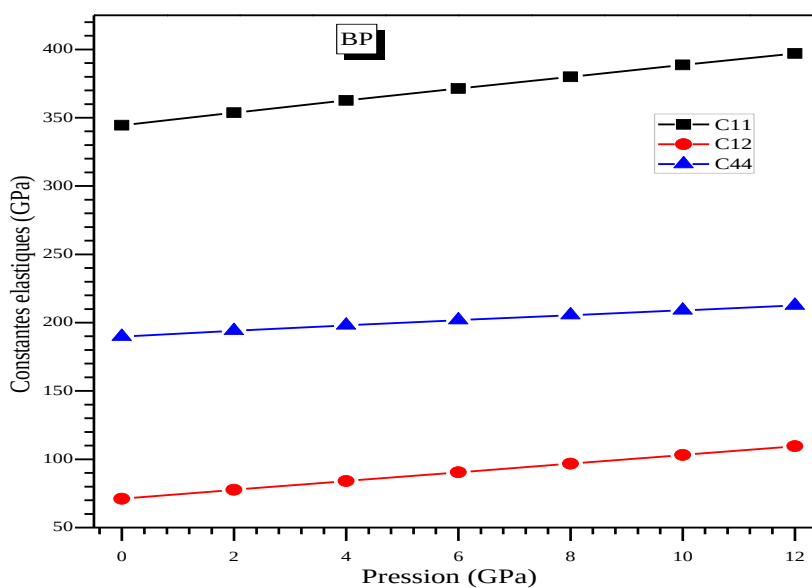
Les figures III.40, III.41 et III.42 représentent la variation du module de compression; le module de cisaillement et le module de Young de l'alliage  $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ , à ( $x=0.25 ; 0.5 ; 0.75$ ) respectivement, en fonction de la pression hydrostatique dans la phase zinc blende. On voit bien que les trois modules augmentent linéairement avec l'augmentation de la pression et la variation de ces constants est linéaire pour des pressions inférieures à 12 GPa pour différents compositions ( $x$ ), sauf le module de Young de l'alliage  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}$  diminue avec l'augmentation de la pression.

La variation du module de compression, le module de Young et le module de cisaillement en (GPa) en fonction de la pression des composés binaires AlP, BP et leurs

alliages  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}$  et  $\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{P}$  sont représentés dans les figures III.38, III.39 et III.41 respectivement. On voit bien que ces trois modules augmentent avec l'augmentation de pression dans la gamme de 0 à 12 GPa, sauf le module de Young de l'alliage  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}$  diminue.



**Figure III. 34** Variation des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  en fonction de la pression pour le composé AlP.



**Figure III. 35** Variation des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  en fonction de la pression pour le composé BP.

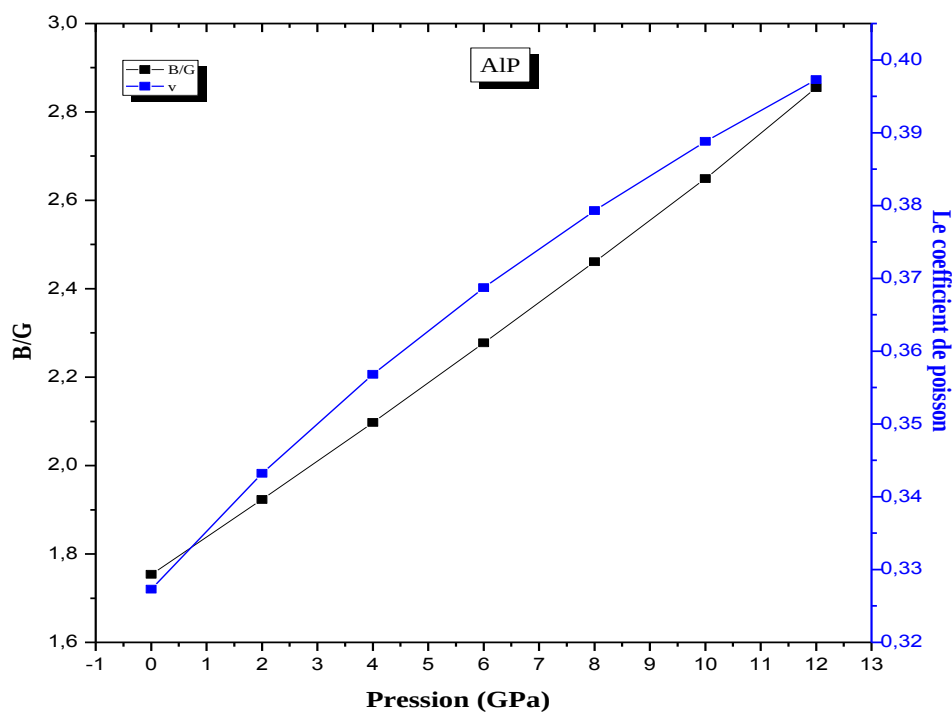


Figure III. 36 Variation de coefficient de Poisson et le rapport  $B/G$  en fonction de la pression pour le composé AIP.

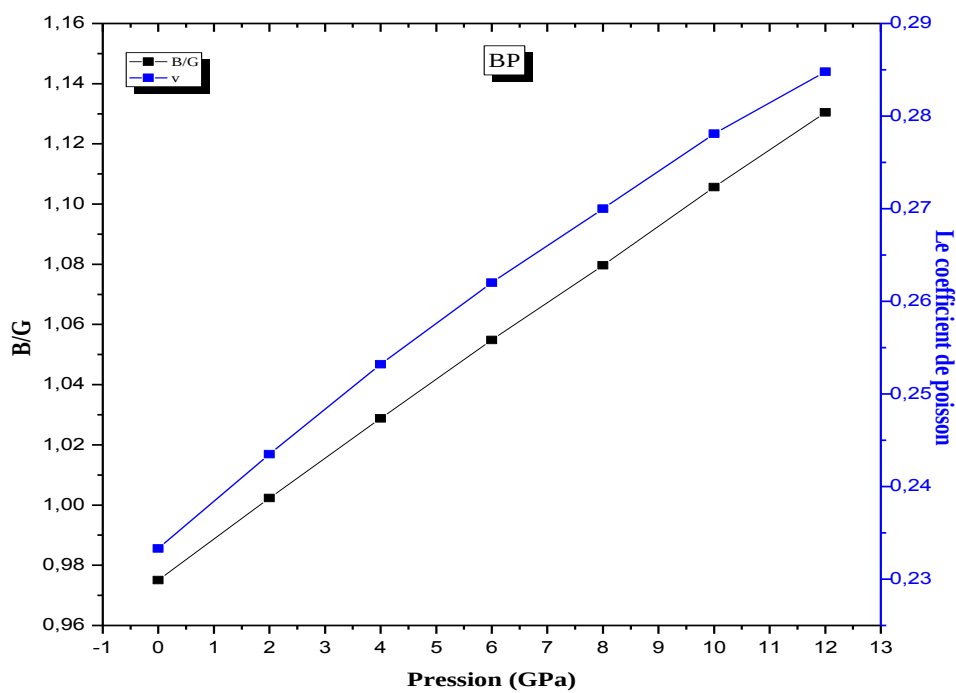
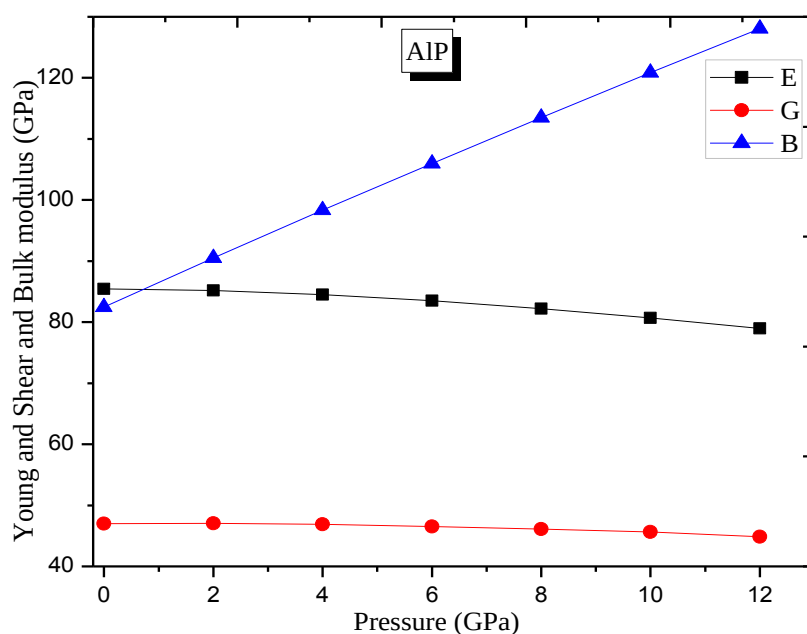
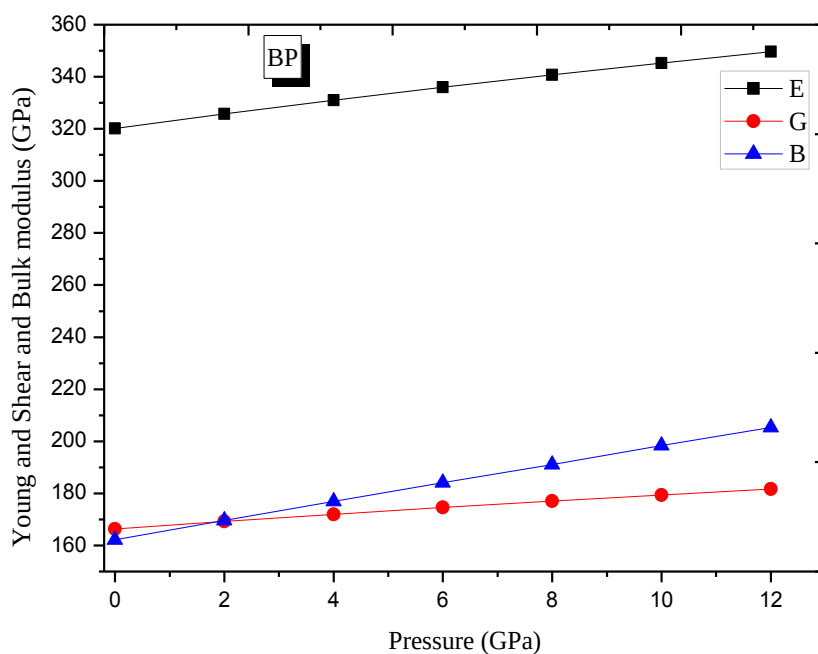


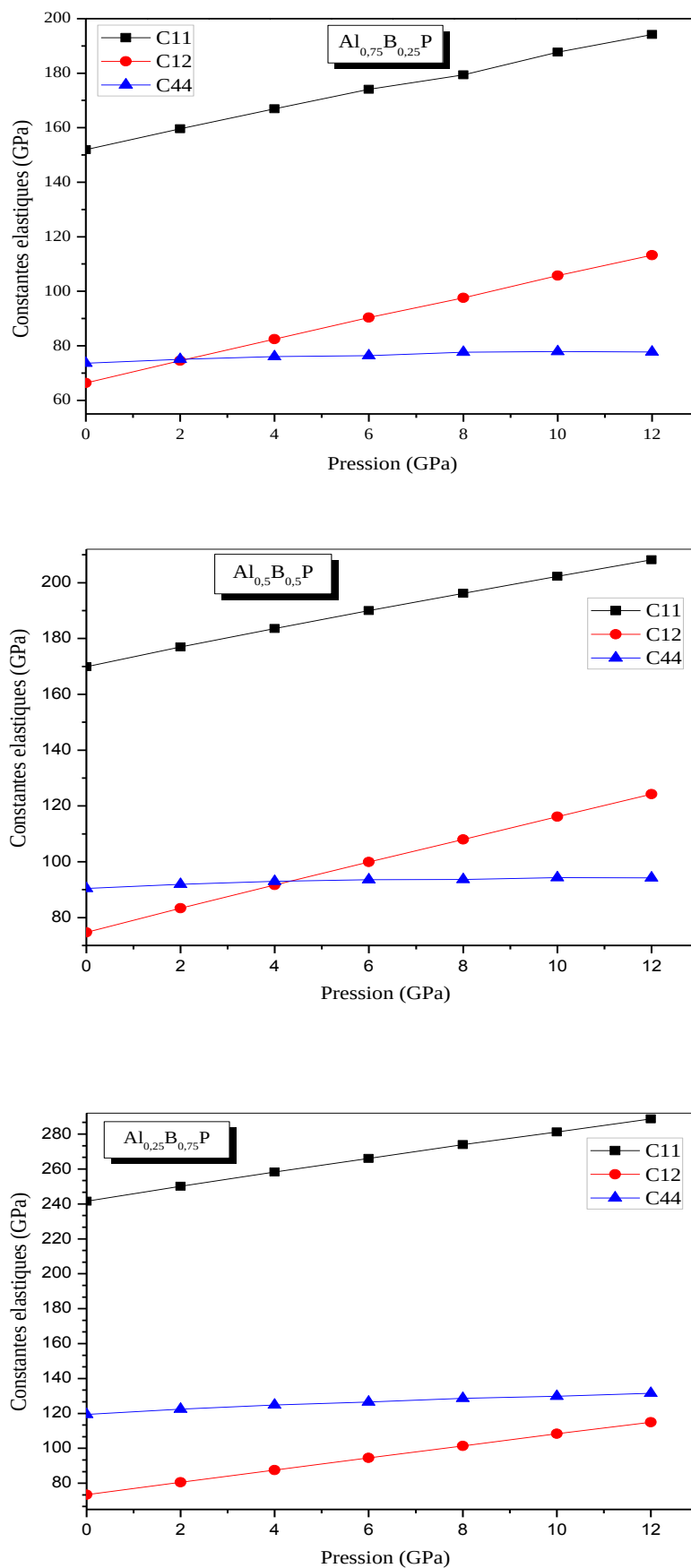
Figure III. 37 Variation de coefficient de Poisson et le rapport  $B/G$  en fonction de la pression pour le composé BP.



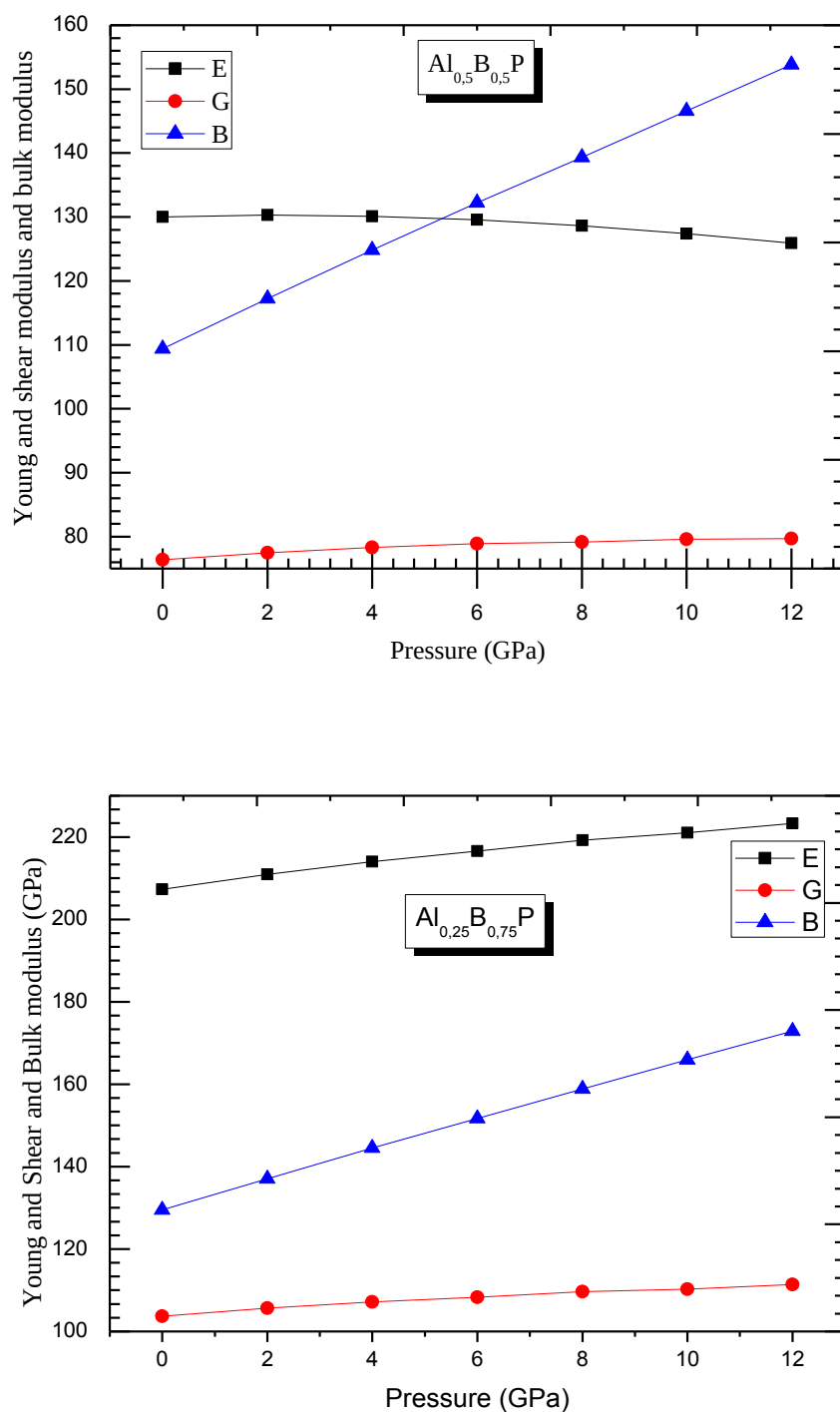
**Figure III. 38** Variation de module de Young, le module de compression et le module de cisaillement en fonction de la pression pour le composé AIP.



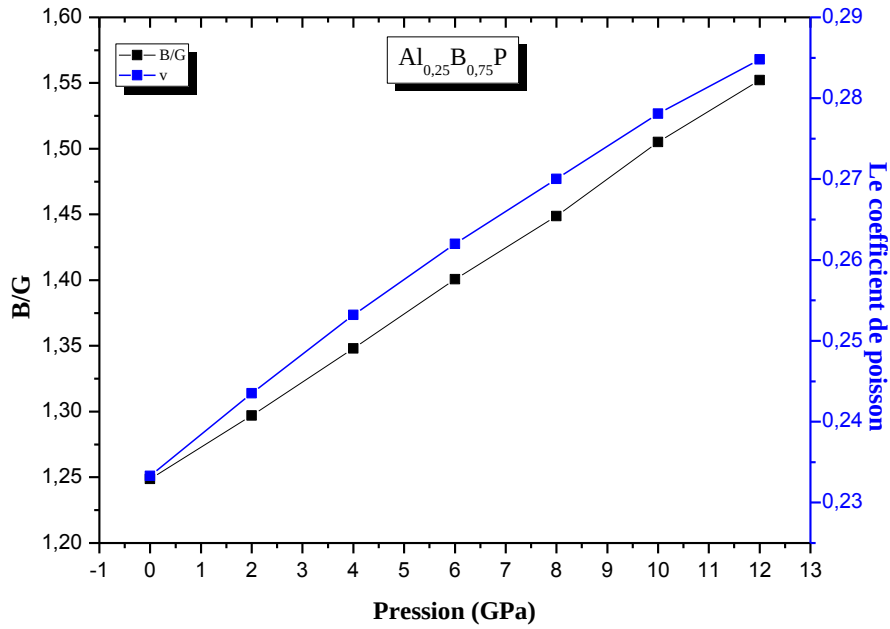
**Figure III. 39** Variation de module de Young, le module de compression et le module de cisaillement en fonction de la pression pour le composé BP.



**Figure III. 40** Variation des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  en fonction de la pression pour le composé  $Al_{1-x}B_xP$  à  $x = (0.25 ; 0.5 ; 0.75)$ .



**Figure III. 41** Variation de module de Young, le module de compression et le module de cisaillement en fonction de la pression pour le composé  $Al_{1-x}B_xP$  à  $x = (0.5 ; 0.75)$ .



**Figure III. 42** Variation de coefficient de Poisson et le rapport B/G en fonction de la pression pour le composé  $Al_{0.25}B_{0.75}P$ .

### III.4.2 Calcul de la température de Debye

La température de Debye est un paramètre plus important qui détermine plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion et l'énergie de vibration.

Nous avons calculé la température de Debye ( $\theta_D$ ) des alliages  $Al_{1-x}B_xP$ ,  $Al_{1-x}In_xP$  et  $Al_{1-x}Ga_xP$  à  $x = (0; 0.25; 0.5; 0.75; 1)$  à partir de la vitesse moyenne du son  $v_m$  selon l'équation suivante [55]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (III.12)$$

Avec  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est le nombre d'atomes par molécule,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho$  est la densité et  $M$  est la masse moléculaire.  $v_m$  est la vitesse moyenne du son, et elle est reliée à la vitesse transversale ( $v_t$ ) et à la vitesse longitudinale ( $v_l$ ) du son selon l'équation suivante [55]:

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (III.13)$$

$v_t$  et  $v_l$  sont les vitesses de propagation des ondes acoustiques transversales et longitudinales poly-cristallin respectivement peuvent être estimées à partir du module de cisaillement  $G$  et le module de rigidité  $B$  en utilisant l'équation de Navier suivante [56]:

$$v_t = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad v_l = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (III.14)$$

Où  $\rho$  est la densité des composés obtenue à partir des constantes du réseau et des masses moléculaires du cristal, et  $B$  représente le module de compressibilité,  $G$  le module de cisaillement.

Les valeurs de la température de Debye  $\theta_D$  de nos composés calculées par l'utilisation de l'approximation GGA sont représentées dans les tableaux III.7-9. Les vitesses transversales et longitudinales et les vitesses moyennes  $V_m$  sont calculées à partir des modules élastiques alors que la température de Debye  $\theta_D$  est calculée à partir de la vitesse moyenne du son.

**Tableau III. 7** la vitesse de propagation de l'onde acoustique longitudinale et transversale, la vitesse moyenne du son ( $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$  en  $10^3$  m/s) et la température de Debye ( $\theta_D$  en K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour  $Al_{1-x}B_xP$ .

| $(Al_{1-x}B_xP) \times$ | 0         |      |                  | 0.25   | 0.5    | 0.75   | 1       |                  |      |                    |
|-------------------------|-----------|------|------------------|--------|--------|--------|---------|------------------|------|--------------------|
|                         | Nos cals. | Exp. | Autres cal       |        |        |        |         | Nos cals         | Exp. | Autres cal         |
| $v_l$                   | 4507.7    | -    | -                | 4912.3 | 5256.6 | 6127   | 7445.8  | -                | -    | 7550 <sup>a</sup>  |
| $v_t$                   | 7916.9    | -    | -                | 6216.5 | 8740.8 | 9845.1 | 11312.8 | -                | -    | 11554 <sup>a</sup> |
| $v_m$                   | 5000.6    | -    | -                | 5224   | 5803.5 | 6739.8 | 8135.8  | -                | -    | 8275 <sup>a</sup>  |
| $\theta_D$              | 541.5     | -    | 588 <sup>b</sup> | 590.9  | 700.9  | 837    | 1071    | 980 <sup>c</sup> | -    | 1095 <sup>a</sup>  |

<sup>a</sup> Ref. [49].      <sup>b</sup> Ref. [57].      <sup>c</sup> Ref. [58].

**Tableau III. 8:** la vitesse de propagation de l'onde acoustique longitudinale et transversale, la vitesse moyenne du son ( $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$  en  $10^3$  m/s) et la température de Debye ( $\theta_D$  en K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour  $Al_{1-x}In_xP$ .

| $(Al_{1-x}In_xP) \times$ | 0         |      |                  | 0.25    | 0.5     | 0.75    | 1        |           |      |                  |
|--------------------------|-----------|------|------------------|---------|---------|---------|----------|-----------|------|------------------|
|                          | Nos cals. | Exp. | Autres cal       |         |         |         |          | Nos cals. | Exp. | Autres cal       |
| $v_l$                    | 4507.7    | -    | -                | 3759.31 | 3674.67 | 2885.63 | 2612.68  | -         | -    | -                |
| $v_t$                    | 7916.9    | -    | -                | 6649.21 | 6567.60 | 5179.97 | 44700.39 | -         | -    | -                |
| $v_m$                    | 5000.6    | -    | -                | 4181.01 | 4090.36 | 3213.19 | 2909.77  | -         | -    | -                |
| $\theta_D$               | 541.5     | -    | 588 <sup>a</sup> | 443.91  | 425.36  | 327.4   | 290.26   | -         | -    | 420 <sup>b</sup> |

<sup>a</sup> Ref. [57].      <sup>b</sup> Ref. [59].



**Tableau III. 9** la vitesse de propagation de l'onde acoustique longitudinale et transversale, la vitesse moyenne du son ( $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$  en  $10^3$  m/s) et la température de Debye ( $\theta_D$  en K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour  $Al_{1-x}Ga_xP$ .

| $Al_{1-x}Ga_xP$ x | 0         |      |                  | 0.25    | 0.5     | 0.75    | 1       |           |      |                  |
|-------------------|-----------|------|------------------|---------|---------|---------|---------|-----------|------|------------------|
|                   | Nos cals. | Exp. | Autres cal       |         |         |         |         | Nos cals. | Exp. | Autres cal       |
| $v_l$             | 4507.7    | -    | -                | 1321.77 | 3928.86 | 3738.32 | 3577.51 | -         | -    | -                |
| $v_t$             | 7916.9    | -    | -                | 5649.63 | 6762.65 | 6359.19 | 6012.83 | -         | -    | -                |
| $v_m$             | 5000.6    | -    | -                | 1509.83 | 4359.37 | 4143.51 | 3960.80 | -         | -    | -                |
| $\theta_D$        | 541.5     | -    | 588 <sup>a</sup> | 163.49  | 462.06  | 448.69  | 428.98  | -         | -    | 500 <sup>b</sup> |

<sup>a</sup> Ref. [57].

<sup>b</sup> Ref. [60].

### III.5 Propriétés optiques

#### III.5.1 Les constants optiques des alliages $Q_xAl_{1-x}P$ (Q= B, In et Ga)

L'étude des propriétés optiques des alliages  $B_xAl_{1-x}P$ ,  $In_xAl_{1-x}P$  et  $Ga_xAl_{1-x}P$  a ( $x=0,0.25, 0.5 ; 0.75 ; 1$ ) est d'une grande importance à leurs applications dans des dispositifs optoélectroniques. Les propriétés optiques peuvent être obtenues à partir de la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega)$  écrit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (III.15)$$

Où  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique respectivement. La connaissance des gaps énergétiques est nécessaire pour le calcul de ces paramètres. Il est bien connu que les gaps énergétiques sont systématiquement sous-estimés dans les calculs DFT, par conséquent pour effectuer nos calculs des propriétés optiques, on fait un décalage d'énergie à l'aide d'un opérateur "scissor". Ce décalage est la différence entre le gap expérimental et le gap calculé. Dans notre cas, on n'a pas effectué ce décalage, vu l'indisponibilité des gaps expérimentaux des alliages pour les concentrations choisies.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  est exprimée comme suit: [61]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{k,v,c} \left| \langle \phi_k^c | \mu \cdot r | \phi_k^v \rangle \right|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \omega) \quad (III.16)$$

Où  $e$  est la charge électrique,  $\Omega$  est le volume de la cellule unitaire,  $u$  est le vecteur définissant la polarisation du champ électrique incident,  $\omega$  est la fréquence de la lumière,  $\phi_k^c$  et  $\phi_k^v$  sont des fonctions d'onde des bandes de conduction et de valence, respectivement. La

partie réelle de la fonction diélectrique peut être évaluée à partir  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant la relations Kramers-Kronig [62]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (III.17)$$

Où  $\omega$  est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Avec la connaissance de la fonction diélectrique, d'autre constantes optique telles qu'une autre grandeur liée à cette fonction et qui est très importante dans la description des propriétés optiques d'un milieu est l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  peut être calculé à l'aide de la formules [63, 64, 65]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1]^{1/2} \quad (III.18)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1]^{1/2} \quad (III.19)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega [\sqrt{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)} - \varepsilon_1]^{1/2} \quad (III.20)$$

$$L(\omega) = \text{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_1^2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (III.21)$$

Les figures III.43-48 présentent les fonctions optiques calculées pour les alliages ternaires  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  la gamme d'énergie jusqu'à 25 eV. Lors du calcul des fonctions optiques, la largeur de bande est ajustée à des valeurs de l'opérateur des « scissor » de 0,926, 1,15, 1,03, 1,25 et 0,808 eV pour  $\text{AlP}$ ,  $\text{B}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{P}$ ,  $\text{B}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}$ ,  $\text{B}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$ ,  $\text{BP}$ , respectivement et 0,665, 0,431, 0,549, 0,916 eV pour  $\text{In}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{P}$ ,  $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}$ ,  $\text{In}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$  et  $\text{InP}$ , respectivement et 1,07, 0,806, 0,696, 0,692 eV pour  $\text{Ga}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{P}$ ,  $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}$ ,  $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$  et  $\text{GaP}$ , respectivement.

Ces valeurs montrent la différence entre les gaps énergétiques calculés et mesurés dans le tableau III.2.

La figure III.43 représente la partie imaginaire de la fonction diélectrique des alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  avec différente concentration x. Notre analyse de courbe  $\varepsilon_2(\omega)$  montre que le premier point critique de la fonction diélectrique à  $x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$  se produit autour de 2.51 eV, 2.40 eV, 2.27 eV, 2.14 eV 2.05 eV pour  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  respectivement, et 2.51 eV, 2.23 eV, 1.93 eV, 1.65 eV et 1.34 eV pour  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$

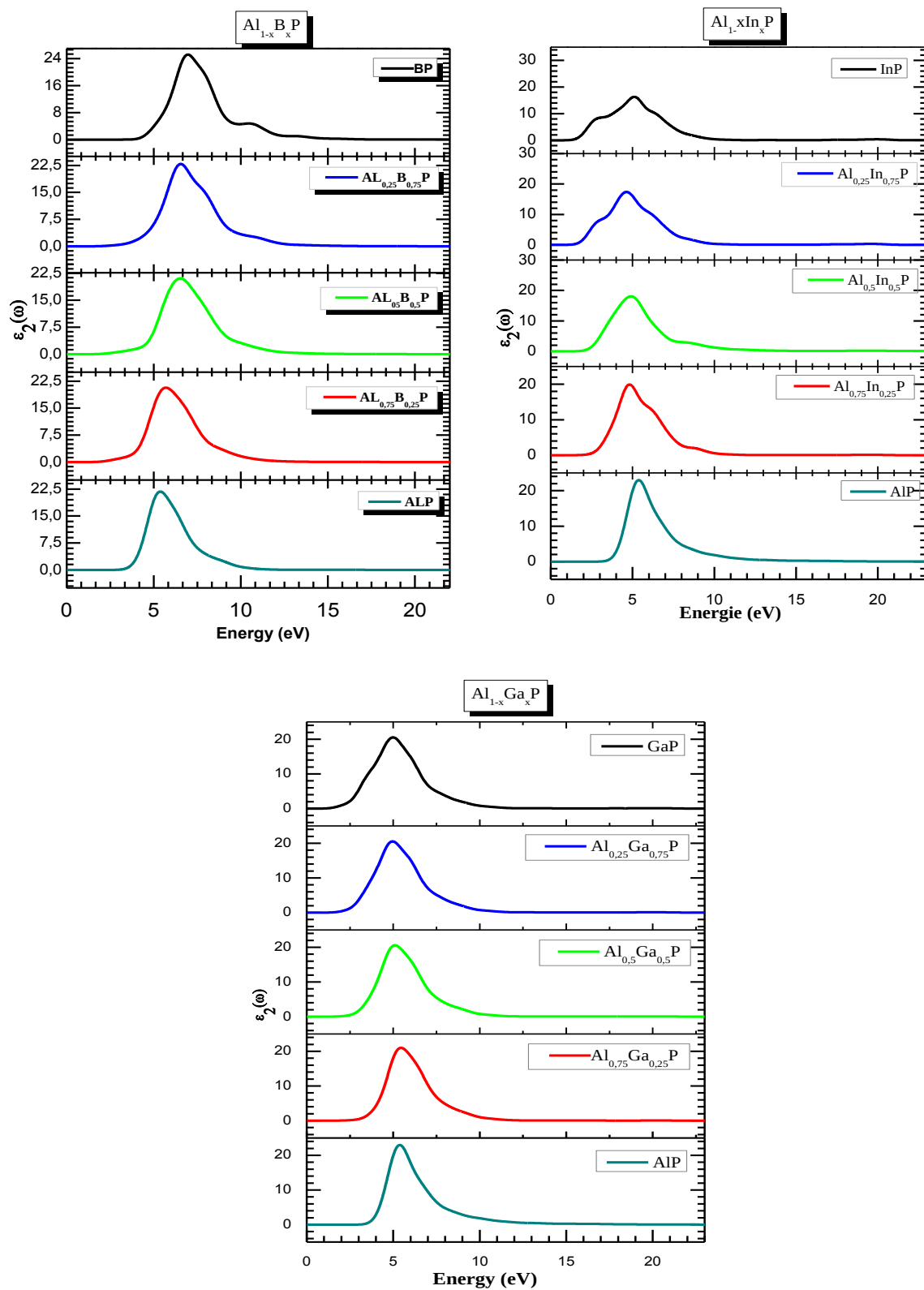
respectivement. Et 2.51 eV, 2.46 eV, 2.40 eV, 2.33 eV, 2.26 eV pour  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  respectivement.

Il est évident que le point critique décale vers des énergies plus faibles avec l'augmentation de la concentration. Celles-ci correspondent à la transition  $G_v-X_c$  pour AlP, BP et GaP et la transition  $G_v-G_c$  de  $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ ,  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$  et  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$  a ( $x= 0.25; 0.50; 0.75$ ) sont montrées dans les figures III.15-17, et de donner le seuil pour les transitions optiques directes entre la plus haute des bandes de valence et les bandes de conduction les plus basses, qui est connu sous le nom du seuil d'absorption fondamentale. Avec l'augmentation de l'énergie, nous notons que la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  montre un pic principal situé à 5.40, 5.75, 6.15, 6.55 et 7.12 pour les composés AlP,  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{P}$  et BP, respectivement. Un pic situé à 4.85, 4.72, 4.68 et 3.22 pour les composés  $\text{Al}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{P}$  et InP respectivement. Un pic situé à 5.62, 5.09, 4.91 et 5.00 pour les composés  $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$  et GaP respectivement.

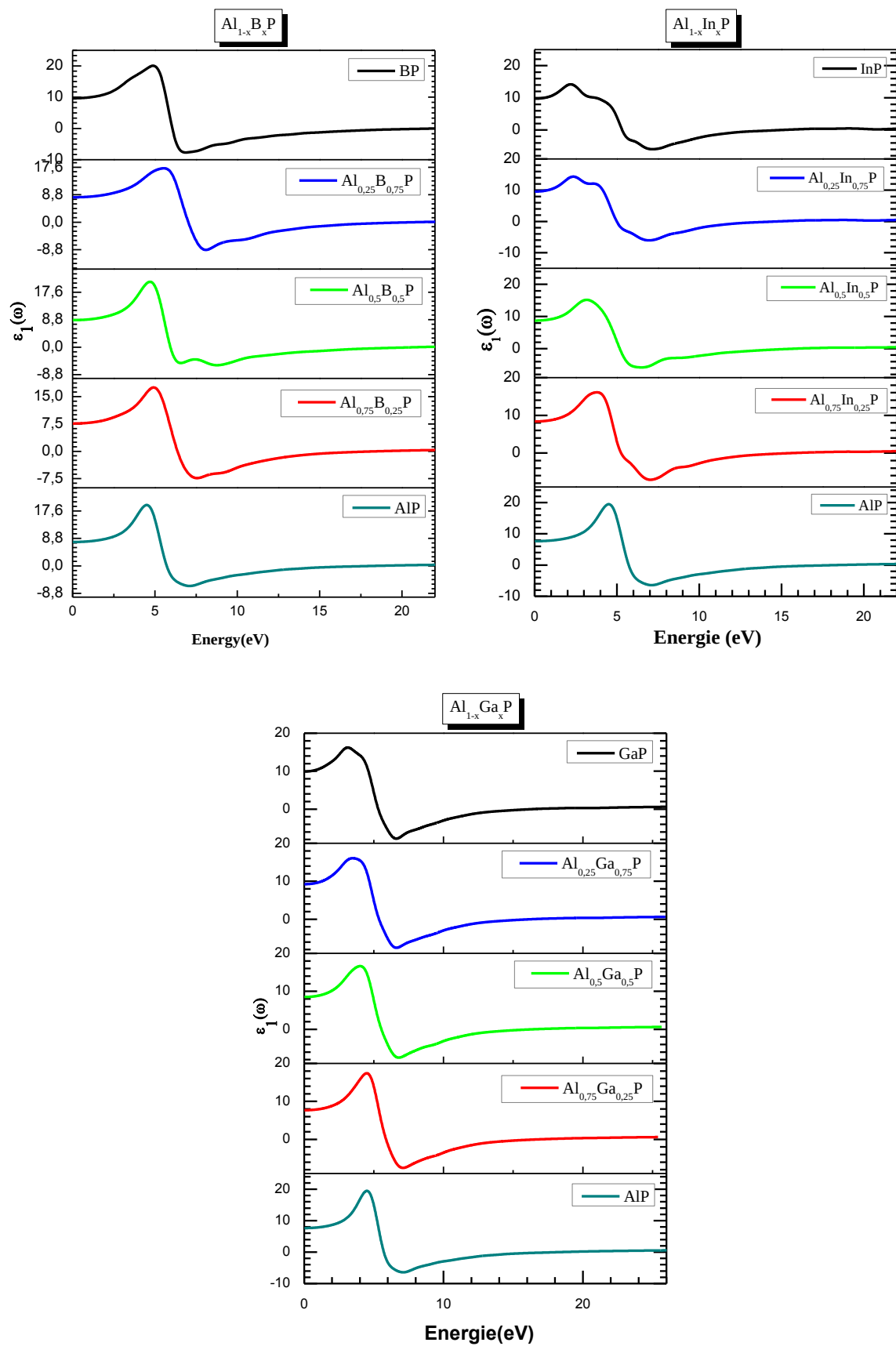
Lorsque l'augmentation de la concentration de bore, d'autant structures en  $\epsilon_2(\omega)$  sont décalées vers des énergies plus élevées, ce qui est attribué à l'augmentation de la bande passante de la bande de conduction figures III. 11-24. Nous notons également que les hauteurs des pics sont élevées lorsque la concentration de bore  $x$  augmente et diminue lorsque la concentration d'indium  $x$  augmente, et diminue lorsque la composition de gallium  $x$  augmente, respectivement pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ . Les parties réelles de la fonction diélectrique pour les composés examinés sont montrées sur la figure III.44. Il est bien connu que  $\epsilon_1(0)$  représente la réponse diélectrique au champ électrique statique. Les constantes diélectrique statique en fonction de la concentration  $x$  sont 7,40 eV 7,68 eV 7,77 eV 8,10 eV et 8,15 eV, pour les composés AlP,  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{P}$  et BP, respectivement, et 8.47 eV, 9.71 eV, 10.15 eV, et 12.84 eV pour les composés binaire et ternaire  $\text{Al}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{P}$  et InP respectivement et 7.67eV, 8.50eV, 9.23eV et 9.51eV pour les composés  $\text{Ga}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{P}$ ,  $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}$ ,  $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{P}$  et GaP respectivement.

Les résultats obtenus pour les fonctions optiques ( $\epsilon_1(0)$  et  $n(0)$ ) sont donnés dans le tableau III.10, en comparaison avec d'autres données théoriques et expérimentales disponibles. Ça peut être vu que nos résultats pour les composés binaires sont en bon accord avec l'expérimentale [66,67] et d'autres résultats théoriques [68,69]. Aucune donnée expérimentale ou théorique sur les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  a ( $x = 0,25, 0,50$  et  $0,75$ ) ont été publiés dans la littérature.

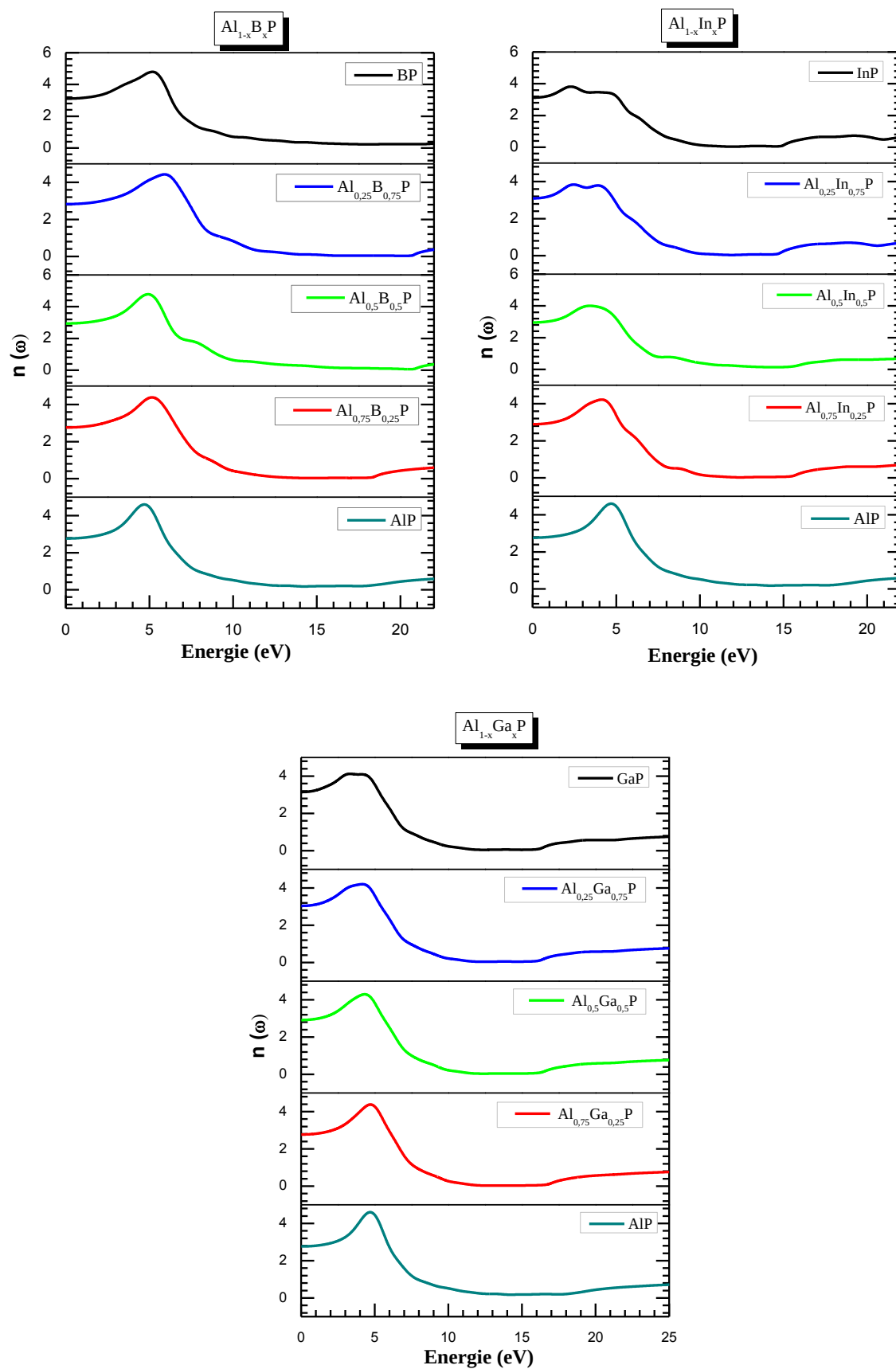
L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  avec différente concentration  $x$  sont présentés sur les figures III.45 et III.46. Dans la figure III.45, nous pouvons voir que l'indice de réfraction  $n(0)$  est 2,73 eV, 2,78 eV, 2,81 eV, 2,84 eV et 2,88 eV, pour les composés  $\text{AlP}$ ,  $\text{Al}_{0,75}\text{B}_{0,25}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0,25}\text{B}_{0,75}\text{P}$  et  $\text{BP}$  respectivement, est 2.93 eV, 3.15 eV, 3.21 eV et 3.49 eV pour les composés  $\text{Al}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0,25}\text{In}_{0,75}\text{P}$  et  $\text{InP}$  respectivement, et 2.77, 2.92, 3.04 et 3.15 pour les composés  $\text{Ga}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{P}$ ,  $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{P}$ ,  $\text{Ga}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{P}$  et  $\text{GaP}$  respectivement. Qui sont en bon accord avec les valeurs dérivée de la partie réelle de la fonction diélectrique. C'est aussi noter que pour tous les composés étudiés, le premier indice de réfraction augmente puis diminue à mesure que l'énergie augmente. A partir de cette figure, lorsque les augmentations de l'indice de réfraction que l'énergie augmente, le cristal présente des propriétés de dispersion normale, tandis que le cristal montre la propriété de dispersion anormale lorsque l'indice de réfraction et l'énergie sont inversement proportionnels. À basse énergie, il existe une corrélation positive entre l'indice de réfraction et l'énergie. D'après la figure III.46, il est clair que le coefficient d'extinction suit la tendance de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. La figure III.47 présente les coefficients d'absorption de tous les composés étudiés. De plus, nous notons également que la région d'absorption forte est progressivement élargie lorsque  $x$  augmente. Les composants des coefficients d'absorption,  $\alpha(\omega)$  sont  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , pour les trois alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ , montrant que ces alliages possèdent une bonne propriété d'absorption.



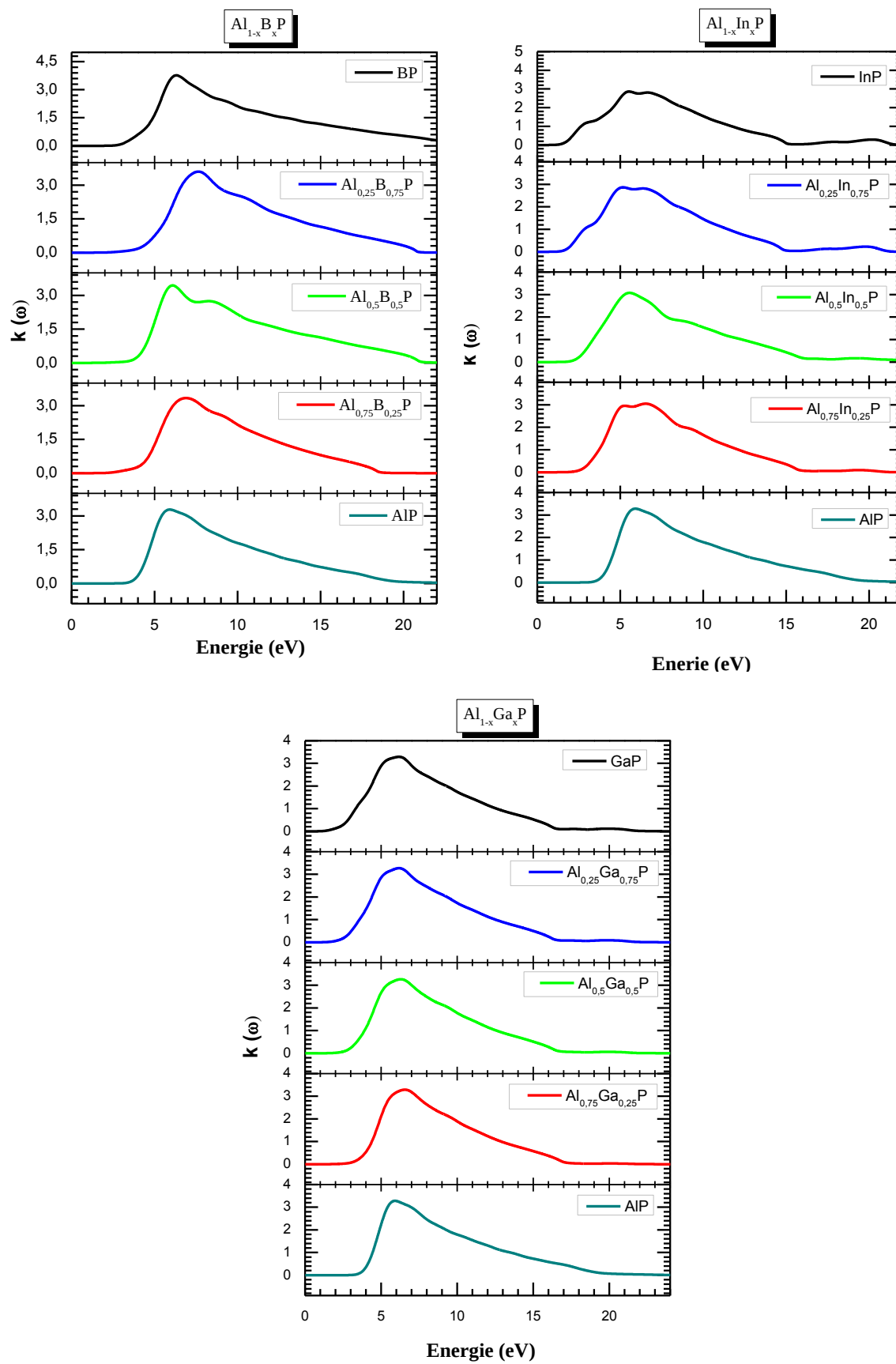
**Figure III. 43** Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .



**Figure III. 44** Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .



**Figure III. 45** Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .



**Figure III. 46** Variation de coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .



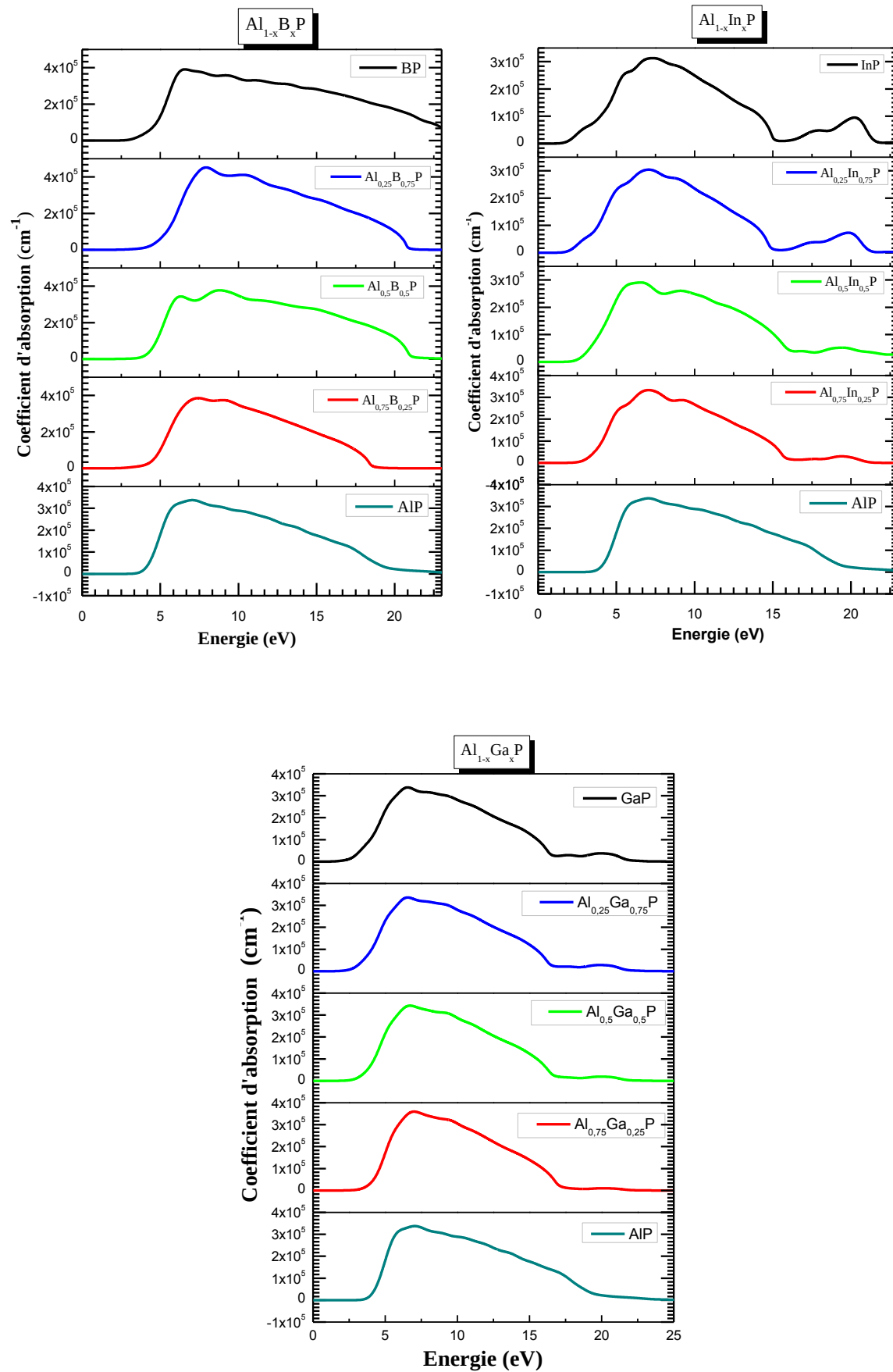
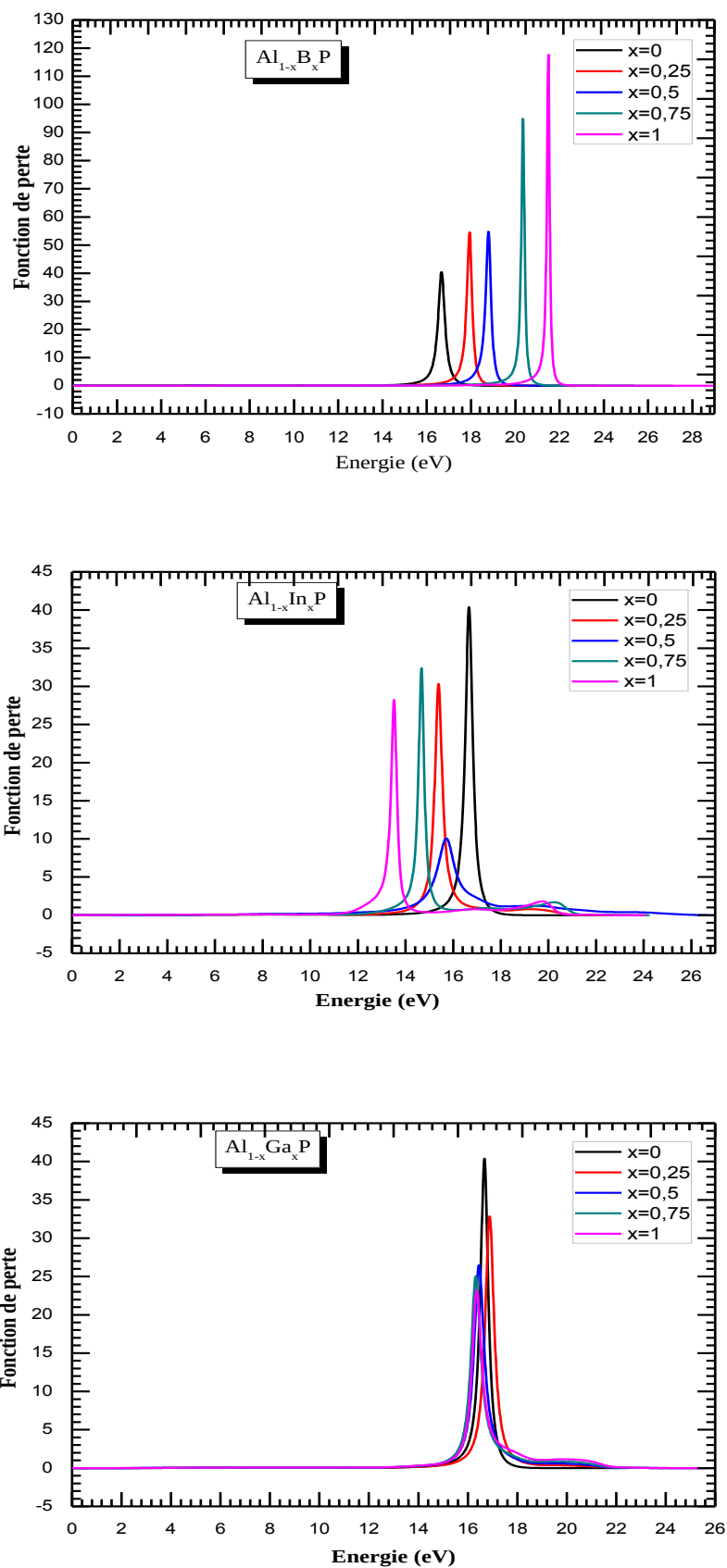


Figure III. 47 Variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les alliages  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .



**Figure III. 48** Variation de la fonction de perte en fonction de l'énergie pour les composées  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .

Les valeurs statiques de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction de nos alliages sont illustrées dans le tableau III.10. Ce tableau contient également d'autres résultats théoriques. Les résultats obtenus par nos calculs en utilisant l'approximation (GGA) ; concordent bien avec d'autres théoriques. Concernant nos alliages ternaires (c.-à-d. aux concentrations  $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ; aucune comparaison n'a été faite pour l'indice de réfraction de ces alliages vu la non disponibilité de travaux publiés.

**Tableau III. 10** Fonction diélectrique statique  $\epsilon(0)$  et indice de réfraction statique  $\eta(0)$  pour les composés et les alliages étudiés.

| Composition x                                                                                                           | $\epsilon(0)$ |                |                                         | $\eta(0)$   |                   |                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------|-----------------------------------------|-------------|-------------------|---------------------------------------|
|                                                                                                                         | Present       | Exp            | Other calculation                       | Present     | Exp               | Other calculation                     |
| 0.00 (AlP)                                                                                                              | <b>7.41</b>   | 8 <sup>c</sup> | 7.67 <sup>a</sup> ; 6.92 <sup>b</sup>   | <b>2.73</b> | 2.75 <sup>c</sup> | 2.77 <sup>a</sup> ; 2.63 <sup>b</sup> |
| 0.25 (Al <sub>0.75</sub> B <sub>0.25</sub> P)                                                                           | <b>7.98</b>   | -              | -                                       | <b>2.78</b> | -                 | -                                     |
| 0.50 (Al <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub> P)                                                                             | <b>7.78</b>   | -              | -                                       | <b>2.81</b> | -                 | -                                     |
| 0.75 (Al <sub>0.25</sub> B <sub>0.75</sub> P)                                                                           | <b>8.10</b>   | -              | -                                       | <b>2.84</b> | -                 | -                                     |
| 1.00 (BP)                                                                                                               | <b>8.26</b>   | -              | 8.12 <sup>a</sup> , 7.90 <sup>b</sup>   | <b>2.88</b> | 3.10 <sup>d</sup> | 2.47 <sup>a</sup> ; 2.81 <sup>b</sup> |
| 0.25 (Al <sub>0.75</sub> In <sub>0.25</sub> P)                                                                          | <b>8.47</b>   | -              | -                                       | <b>2.93</b> | -                 | -                                     |
| 0.50 (Al <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub> P)                                                                            | <b>9.71</b>   | -              | -                                       | <b>3.15</b> | -                 | -                                     |
| 0.75 (Al <sub>0.25</sub> In <sub>0.75</sub> P)                                                                          | <b>10.15</b>  | -              | -                                       | <b>3.12</b> | -                 | -                                     |
| 1.00 (InP)                                                                                                              | <b>12.84</b>  | -              | 12.12 <sup>e</sup> , 12.15 <sup>f</sup> | <b>3.49</b> | 3.48 <sup>g</sup> | 3.53 <sup>h</sup>                     |
| 0.25 (Al <sub>0.75</sub> Ga <sub>0.25</sub> P)                                                                          | <b>7.67</b>   | -              | -                                       | <b>2.77</b> | -                 | -                                     |
| 0.50 (Al <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> P)                                                                            | <b>8.50</b>   | -              | -                                       | <b>2.92</b> | -                 | -                                     |
| 0.75 (Al <sub>0.25</sub> Ga <sub>0.75</sub> P)                                                                          | <b>9.23</b>   | -              | -                                       | <b>3.04</b> | -                 | -                                     |
| 1.00 (GaP)                                                                                                              | <b>9.51</b>   | -              | 8.40 <sup>i</sup> , 9.10 <sup>j</sup>   | <b>3.15</b> | -                 | 2.91 <sup>i</sup>                     |
| <sup>a</sup> Réf. [68]. <sup>b</sup> Réf. [69]. <sup>c</sup> Réf. [67]. <sup>d</sup> Réf. [66]. <sup>e</sup> Réf. [70]. |               |                |                                         |             |                   |                                       |
| <sup>f</sup> Réf. [71]. <sup>g</sup> Réf. [72]. <sup>h</sup> Réf. [73]. <sup>i</sup> Réf. [74]. <sup>j</sup> Réf. [75]. |               |                |                                         |             |                   |                                       |

### III.5.2 Effet de la pression sur les différents paramètres optiques des alliages

#### $\text{Q}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ (Q=B, In et Ga)

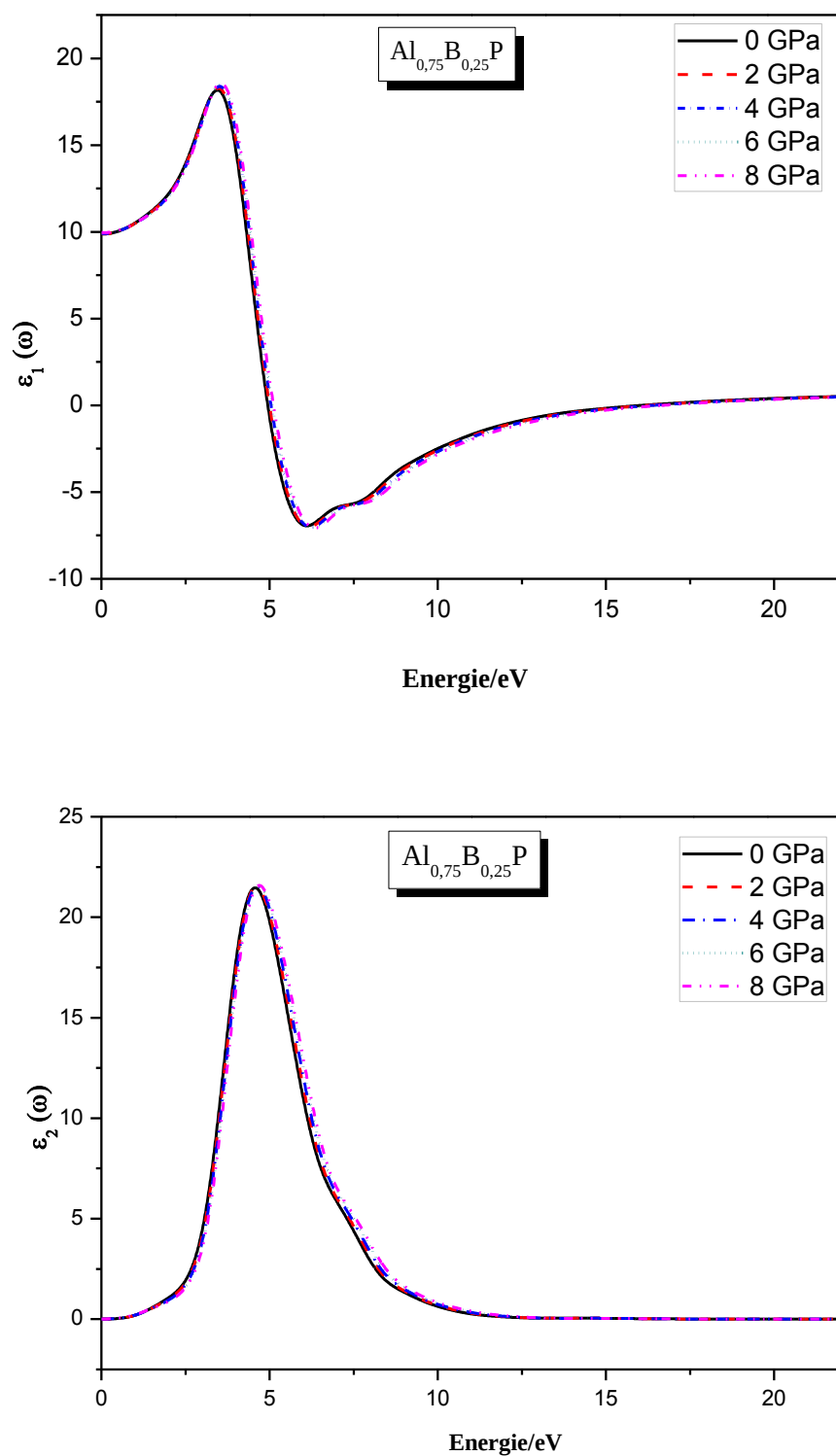
Les semi-conducteurs à petit gap d'énergie possèdent des propriétés électroniques et optiques spéciales et avantageuses pour des applications technologiques à savoir : la détection et l'émission des radiations infrarouge (IR), associées aux transitions optiques interbandes, ainsi que l'amplification de la lumière par l'émission stimulée des radiations (LASER). Les lasers à semi-conducteurs à petit gap d'énergie, sont opérationnels à des longueurs d'ondes correspondantes au domaine d'absorption de quelques molécules intéressantes [76]. Nous

avons remarqué qu'il y a des variations remarquables dans les écarts d'énergie entre les bandes de valence et de conduction sous l'effet de la pression hydrostatique appliquée. Cette pression induit alors, une variation dans le gap d'énergie, ce qui entraîne une influence sur le type des transitions optiques et les autres principaux paramètres optiques.

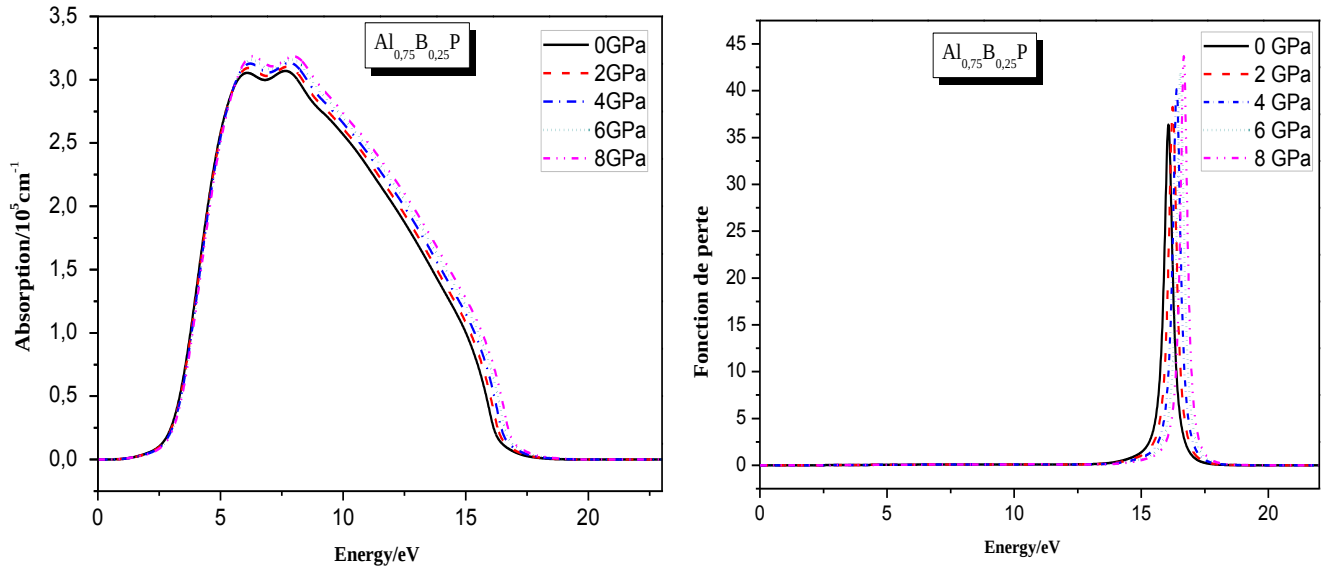
Les figures III.49-51 présentent les fonctions optiques calculées pour l'alliage ternaire  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  à  $x=0.25$ . Les résultats obtenus par nos calculs en utilisant l'approximation (GGA). Ces figures montrent la variation des parties réelles, parties imaginaires et les indices de réfraction de l'alliage ternaire  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  sous différentes valeurs de pression 0 GPa, 2 GPa, 4 GPa, 4 GPa et 8 GPa.

Nous constatons que les spectres sous effet de pression sont décalés vers les valeurs d'énergies élevées avec une légère augmentation dans leurs amplitudes. Lorsque la pression est appliquée, les courbes des parties réelles se coïncident et ils restent presque identiques. La pression élevée appliquée sur ces matériaux pousse la bande de valence vers les faibles énergies, par contre le minimum de la bande de conduction est poussé vers les énergies élevées, ce qui entraîne par conséquent un changement dans l'énergie de gap dû à la transition entre gap direct et gap indirect, en plus une augmentation de l'énergie de gap. Cet effet provoque ainsi un changement de transition optique entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction et par la suite un changement de la transition optique direct à une transition indirect.

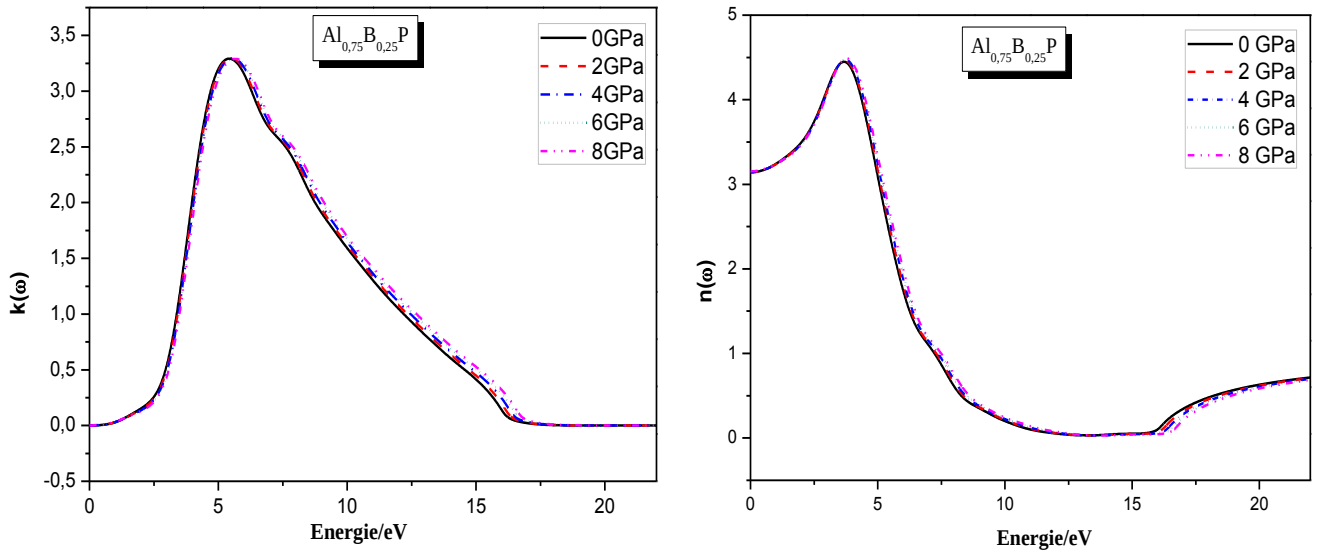
Nous avons également calculé l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  de l'alliage ternaire  $\text{B}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{P}$  à pression nulle et sous pression, les résultats obtenus sont tracés sur les figures III.51. Nous observons que les courbes des indices de réfraction sont décalées vers les valeurs des énergies élevées avec une légère augmentation dans leurs amplitudes a été enregistré. Cette variation est proportionnelle à l'effet de pression qui change les bandes des énergies de gap et affecte par la suite les énergies de transitions de chaque matériau.



**Figure III. 49** Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie de l'alliage  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$  aux valeurs de pression 0GPa, 2GPa, 4GPa, 6GPa et 8GPa.



**Figure III. 50** Variation de coefficient d'absorption et de la fonction de perte en fonction de l'énergie de l'alliage  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$  aux valeurs de pression 0 GPa, 2 GPa, 4 GPa, 6 GPa et 8 GPa.



**Figure III. 51** (a) Variation de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et (b) coefficient d'extinction  $k(\omega)$  de l'alliage  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$  aux valeurs de pression 0 GPa, 2 GPa, 4 GPa, 6 GPa et 8 GPa.

### III.6 Propriétés phononiques

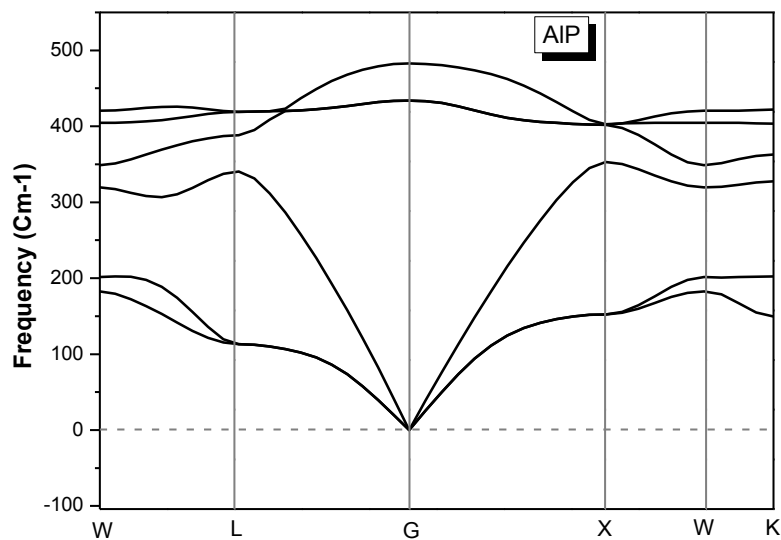
Il est connu que les atomes s'organisaient dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à 0 K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quanta d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons). On notera  $\vec{q}$  le vecteur d'onde du phonon.

Les propriétés phononiques des solides montrent plusieurs propriétés fondamentales très importantes comme les excitations des phonons dans le transport électronique, le processus de relaxation des électrons non radiatifs et autres propriétés ont un grand intérêt pour la caractérisation des matériaux et des dispositifs d'ingénierie [77,78].

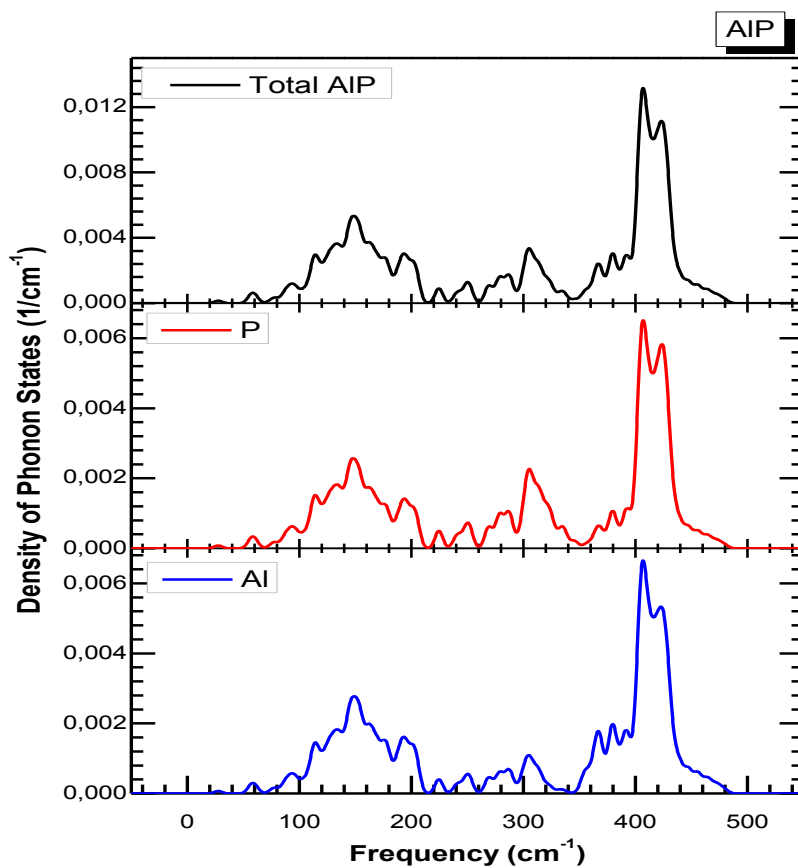
Nous avons fait des calculs *ab initio* avec la DFPT dans l'approximation GGA pour déterminer les fréquences de vibration des phonons des composés  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  à  $x = (0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 \text{ et } 1)$ . Dans les composés de symétrie cubique (zinc blende), il y a deux atomes par maille élémentaire, et donc il y a trois branches optiques et trois branches acoustiques, dont deux correspondent à des vibrations transversales (TO) et une vibration longitudinale (LO) pour chaque type de mode.

Nos résultats pour les spectres de dispersion des phonons le long des différentes lignes de symétrie de l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  pour plusieurs concentrations différentes  $x$  ( $x = 0 ; 0.25 ; 0.50 ; 0.75 \text{ et } 1$ ) sont illustrés sur les figures III.52, III.54, III.56, III.58 et III.60, nous avons utilisé les valeurs de paramètre de maille rapporté dans tableau III.1. D'après ces figures, on constate que l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  est dynamiquement stable dans la structure zinc blende car toutes les fréquences des phonons sont positives (aucune fréquence de phonon imaginaire). Notons qu'au centre de la zone de Brillouin, les fréquences des modes acoustiques sont nulles. Les courbes de dispersion des phonons indiquent que les fréquences des modes optiques de l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$  augmentent avec l'augmentation de la concentration  $x$ .

Les densités d'états partielles et totales des phonons (PDOS), correspondant à chacun des composés  $\text{AlP}$ ,  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{P}$  et  $\text{BP}$  dans la structure zinc blende sont également montrées dans les figures III.53, III.55, III.57, III.59 et III.61. D'après ces figures, nous considérons qu'il y a un pic le plus intense dans la gamme optique dû à la planéité des branches optiques transversales le long des directions de hautes symétries de la zone de Brillouin.

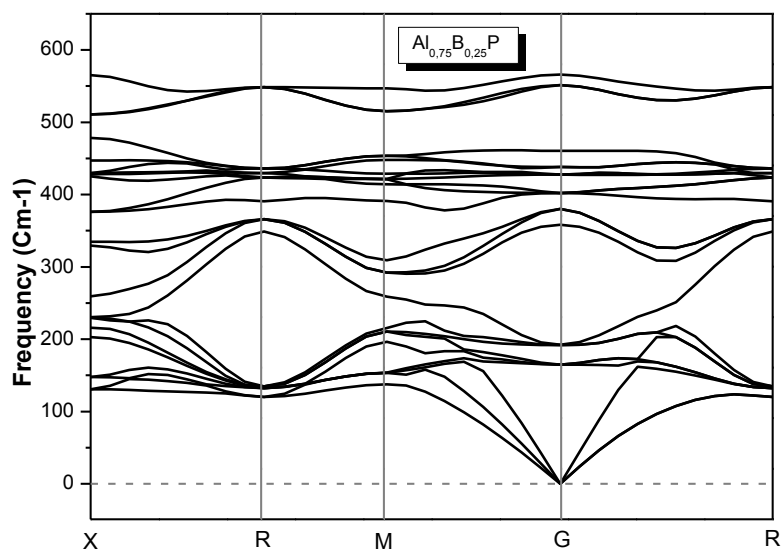


**Figure III. 52** Courbes de dispersion des phonons de AIP dans la structure zinc blende.

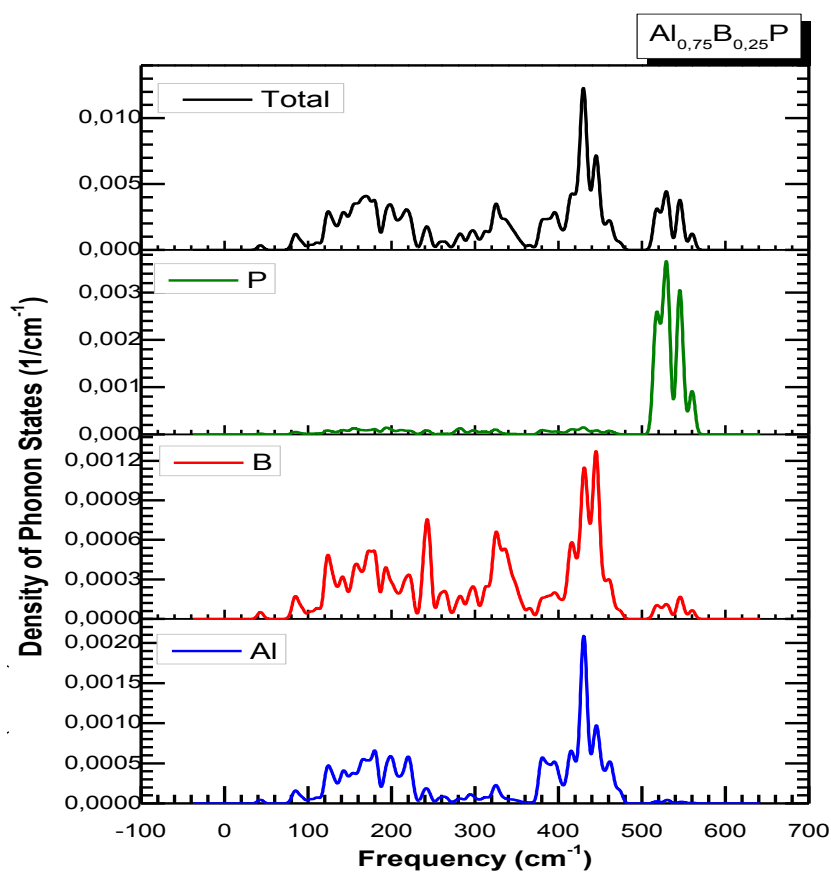


**Figure III. 53** Densité des phonons totale et partielle PDOS du composé AIP dans la structure zinc blende.

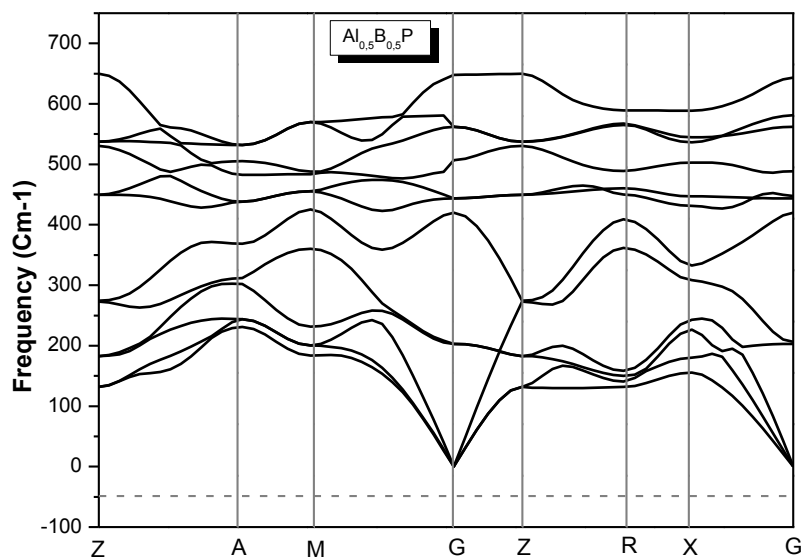




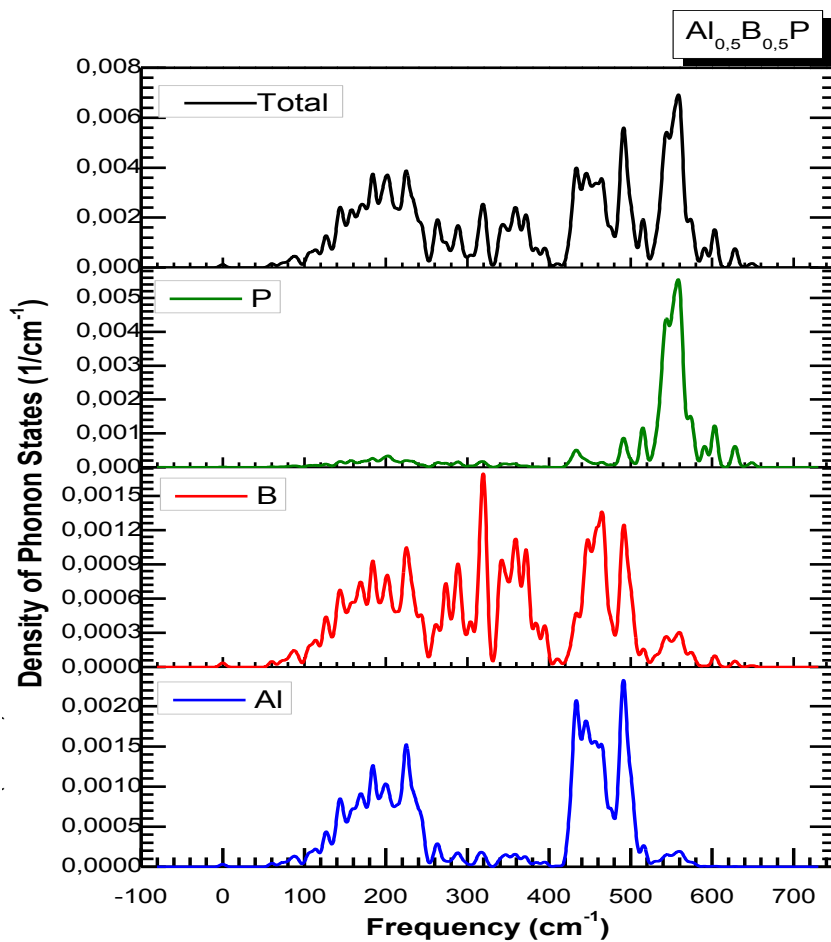
**Figure III. 54** Courbes de dispersion des phonons de  $Al_{0.75}B_{0.25}P$  dans la structure zinc blende.



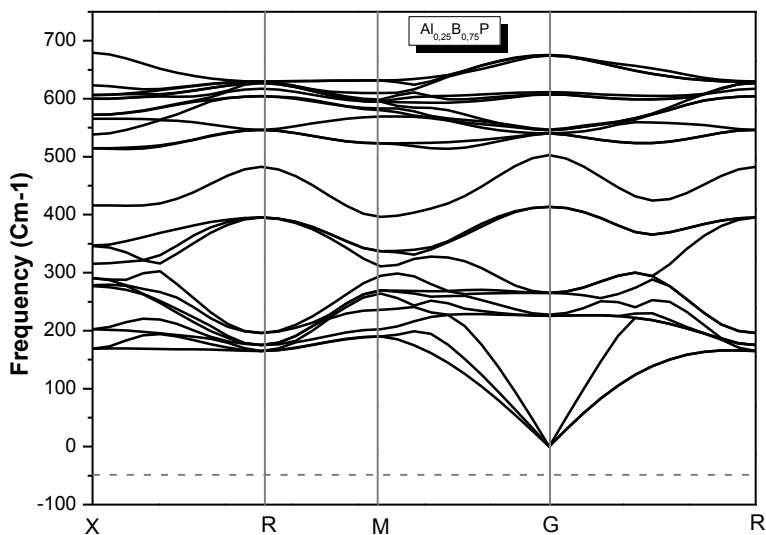
**Figure III. 55** Densité des phonons totale et partielle PDOS du composé  $Al_{0.75}B_{0.25}P$  dans la structure zinc blende.



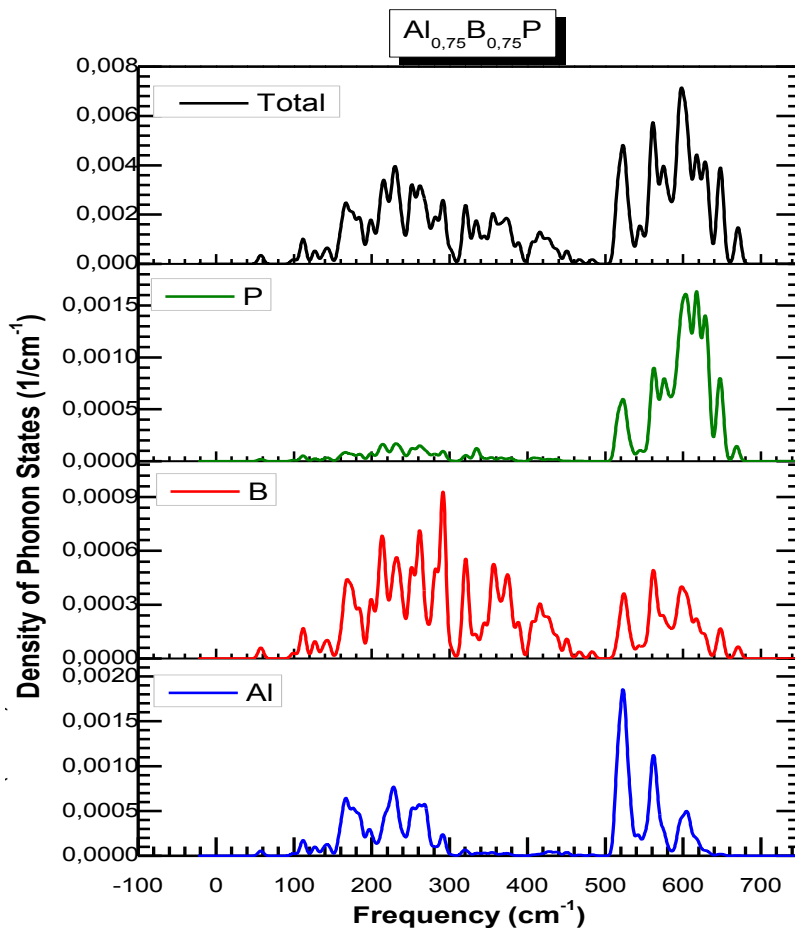
**Figure III. 56** Courbes de dispersion des phonons de  $Al_{0.5}B_{0.5}P$  dans la structure zinc blende.



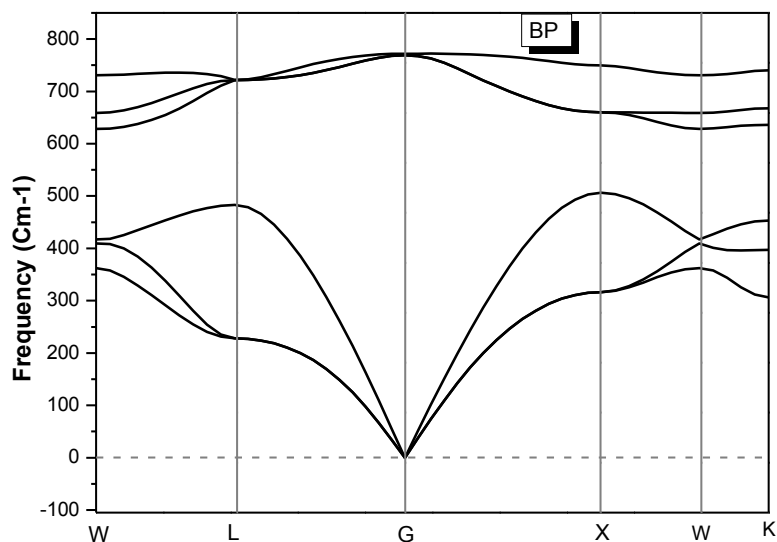
**Figure III. 57** Densité des phonons totale et partielle PDOS du composé  $Al_{0.5}B_{0.5}P$  dans la structure zinc blende.



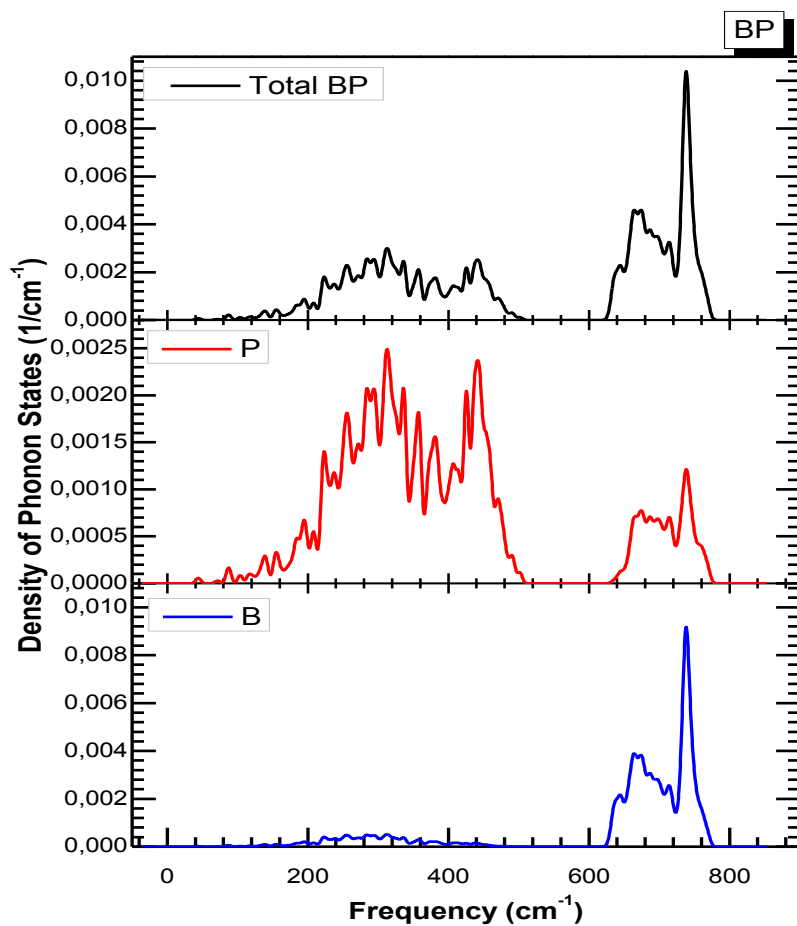
**Figure III. 58** Courbes de dispersion des phonons de  $Al_{0.25}B_{0.75}P$  dans la structure zinc blende.



**Figure III. 59** Densité des phonons totale et partielle PDOS du composé  $Al_{0.25}B_{0.75}P$  dans la structure zinc blende.



**Figure III. 60** Courbes de dispersion des phonons de BP dans la structure zinc blende.



**Figure III. 61** Densité des phonons totale et partielle PDOS du composé BP dans la structure zinc blende.

## Références

- [1] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [2] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390
- [3] K.-H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), Semi-Conductor, Intrinsic Properties of Group IV Elements and III–V, II–VI and I–VII Compounds, Landolt-Bornstein New Series Group III, vol. 22, Pt Springer, Berlin, (1982).
- [4] F. Annane, et al., Comput. Mater. Sci. 50 (2010) 274–278.
- [5] M. Briki, M. Abdelouhaba, A. Zaoui, M. Ferhat, Superlattices Microstruct. 45(2009) 80.
- [6] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815–5875.
- [7] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, second ed., Krieger, Malabar, (1986).
- [8] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, Comput. Mater. Sci. 45 (2009) 474–479.
- [9] O. Madelung, Semiconductors: Data Handbook, Springer, Berlin, 2004.
- [10] O. Arbouche, B. Belgoumène, B. Soudini, Y. Azzaz, H. Bendaoud, K. Amara, Comput. Mater. Sci. 47 (2010) 685–692.
- [11] B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll, Phys. Rev. B: Condens. Matter 54 (1996) 2556.
- [12] Z. Y. Jiao et al. / Computational and Theoretical Chemistry 970 (2011) 79–84
- [13] O. Madelung, Landolt-BORNstein, Semiconductors Physics of Group IV Elements and III–V Compounds New Series, vol. 17, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [14] M.J. Herrera-Cabrera, P. Rodriguez-Hernandez, A. Mun´ oz, Phys. Stat. Sol. (b) 223 (2001) 411–415.
- [15] M. Levinstein, S. Rumyantsev and M. Shur, Handbook Series on Semiconductor Parameters vols 1, 2 (London: World Scientific) (1999).
- [16] C. O. Rodríguez, R. A. Casali, E. L. Peltzer, O. M. Cappannini and M. Methfessel, Phys. Rev. B 40, 3975 (1989).
- [17] S. Kalvoda, B. Paulus and P. Fulde, Phys. Rev. B 55, 4027 (1997).
- [18] S. Q. Wang and H. Q. Ye, J. Phys.: Condens. Matter. 14, p 9579 (2002).
- [19] R. Ahmed, Fazal-e-Aleem, S.J. Hashemifar, and H. Ak-barzadeh, Physica B 403 (2008) 1876.
- [20] M. Yousaf, M.A. Saeed, R. Ahmed, M.M. Alsardia, Ahmad Radzi Mat Isa, and A. Shaari, Commun. Theor. Phys. 58 (2012) 777–784.

- [21] M.P. Thompson, G.W. Auner, T.S. Zheleva, K.A. Jones, S.J. Simko, J.N. Hilfiker, J. Appl. Phys. 89 (2001) 3321.
- [22] M. Z Huang, W.Y. Ching, Phys. Rev. B: Condens. Matter 47 (1993) 9449.
- [23] A. Hussain Reshak, S. Auluck, Physica B 395 (2007) 143–150.
- [24] M.P. Thompson, G.W. Auner, T.S. Zheleva, K.A. Jones, S.J. Simko, J.N. Hilfiker, J. Appl. Phys. 89 (2001) 3331–3336.
- [25] P. Rodríguez-Hernández, M. González-Díaz, A. Muñoz, Phys. Rev. B: Condens. Matter 51 (1995) 14705–14708.
- [26] A. Zaoui, F. El Haj Hassan, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 253–262.
- [27] S.X. Cui, W.X. Feng, H.Q. Hu, Z.B. Feng, Y.X. Wang, Comput. Mater. Sci. 44 (2009) 1386–1389.
- [28] W.R.L. Lambrecht, B. Segall, Phys. Rev. B: Condens. Matter 43 (1991) 7070–7085.
- [29] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869–4876.
- [30] I. Gorczyca, N.E. Christensen, M. Alouani, Phys. Rev. B 39 (1989) 7705–7712.
- [31] S.S. Parashari, S. Kumar, S. Auluck, Solid-state Electron. 52 (2008) 749–755.
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, Institute of Material Chemistry, TU Vienna. <http://www.wien2k.at/>.
- [33] R. Godby, M. Schlüter, L. Sham, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 2415.
- [34] M. Städele, J.A. Majewski, P. Vogl, A. Görling, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 2089.
- [35] S. Adachi, Properties of Group- IV, III -V and II-VI Semiconductors (New York: Wiley, 2005) (Chapter 2).
- [36] L. Fast, J.M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson, Phys. Rev. B 51 (1995) 17431–17438.
- [37] D. N Nichols, D. S. Rimai, and R. J. Sladek, Solid State Commun. 36, 8 (1980) 667-669.
- [38] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, in: I.N. Frantsevich (Ed.), Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators: Handbook, Naukova Dumka, Kiev, 1983.
- [39] M.J. Herrera-Cabrera, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, Physica Status Solidi (b) 223 (2001) 411–415.
- [40] B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, M. Fatmi, T. Chihi, S. Boucetta, Journal of Alloys and Compounds 507 (2010) 120–125.
- [41] W. Wettling, J. Windscheif, Solid State Commun. 50 (1984) 33–34.
- [42] H. Meradji, S. Drablia, S. Ghemid, H. Belkhir, B. Bouhafs, A. Tadjer, Phys. Status Solidi B 241 (2004) 2881–2885.
- [43] A. Inaba, A. Yoshiasa, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 5644–5645.
- [44] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, Journal of Physics: Condensed Matter 8 (1996) 3111–3119.
- [45] M.L. Cohen, Physical Review B 32 (1985) 7988–7991.

- [46] R. M Knittle, Wentzcovitch, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, *Nature* 337, 349 (1989).
- [47] A. Zaoui and F. El Haj Hassan, *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 253 (2001).
- [48] H. Meradji et al.: *phys. stat. sol. (b)*, 1–5 (2004) / DOI 10.1002/pssb.200302064.0
- [49] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349–354.
- [50] D. N Nichols , D. S. Rimai, and R. J. Sladek, *Solid State Commun.* **36**, 8 (1980) 667-669.
- [51] Landolt-Börstein, *semiconductors : Physics of Group IV Elements and III-V compounds*, vol III/17a. Springer-verlag, Berlin (1992).
- [52] C Hajlaoui, L Pedesseau, F Raouafi, F Ben Cheikh Larbi, J Even, J-M Jancu. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 121-2 (2015) 246-249
- [53] M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 7988–7991.
- [54] Landolt-Börstein, *semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V compounds*, vol III / 17a. Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [55] I. Johnston, G. Keeler, R. Rollins, S. Spicklemire, *Solid State Physics Simulations*, The Consortium for Upper-Level Physics Software, John Wiley, New York, 1996.
- [56] M. Rousseau, J. Nouet, A. Zarembowitch, *J. Phys. Chem. Solids.* 35, 921 (1974).
- [57] E. F Steigmeier, *Appl. Phys. Lett.* 3 (1963) 6.
- [58] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed., CRC Press, Boca Raton, 1999.
- [59] L. Pavesi, F. Piazza, A. Rudra, T. F. Carlin, and M. Illegems, *Phys. Rev B* 44, 9052 (1991)
- [60] M. R. Lorenz, G. D. Pettit, and R. C. Taylor, *phys. Rev.* 171, 876 (1968).
- [61] A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson, J. M. Wills, *Int. J. Quantum Chem.* 69 (1998) 349–358.
- [62] M. Alouani, J. Wills, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 54 (1996) 2480.
- [63] M. Dressel, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*, Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [64] A. M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [65] S. Saha, T. Sinha, A. Mookerjee, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 62 (2000) 8828.
- [66] E. Schroten, A. Geossens, J. Schoonman, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 1660–1663.
- [67] Y. F. Tsay, A. J. Corey, S. S. Mitra, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 12 (1975) 1354–1357.
- [68] Z. Y. Jiao, S. H. Ma, Y. L. Guo, *Comp. Theor. Chem.* 970 (2011) 79.
- [69] M. Yousaf, M. A. Saeed, R. Ahmed, M. M. Alsardia, A. Radzi, Mat Isa, A. Shaari, *Commun. Theor. Phys.* 58 (2012) 777–784.

- [70] M. Levinstein, S. Rumyantsev and M Shur (1999) Handbook Series on Semiconductor Parameters vol 1, 2 (London: World Scientific)
- [71] T L Tansley (1994) Properties of Group III Nitrides ed J H Edgar (London: INSPEC)
- [72] S. Adachi, J. Appl Phys. **66**, 12 (1989) 6030-6040.
- [73] D. E. Aspnes, and A. A. Studna, Phys. Rev. **B27**, 2 (1983) 985-1009.
- [74] P. J. L. Herve, L. K. J. Vandamme, Infrared Phys. Technol. 35 . (1994) 611.
- [75] R. R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, K. Rama Gopal, D.V. Raghuram, Opt. Mater.10 (1998) 98. R. R. Reddy and Y. Nazeer Ahammed, Infrared Phys. Technol. 36(1995) 826. R. R. Reddy, M. Ravi Kumar, T. V. R. Rao, Infrared Phys. 34(1993) 99–102.
- [76] C. R. Pidgeon, CM. Ciesla et B. N. Murdin .prog. Quant. Electr. 21 (1998) 361-419.
- [77] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, Phy.Rev.B. 43, 7231(1991).
- [78] S. Baroni, P. Giannozzi and A .Testa, Green's-fuction approch to linear response in solides, Phys. Rev. Lett. 58, 1861 (1987).



# ***CONCLUSION***

## ***GENERALE***

## ***Conclusion générale***

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales telles que, la constante de réseau, le module de compressibilité ainsi que l'énergie totale d'équilibre, les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états), (constantes élastiques, le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson ( $\sigma$ ), le module de Young (E), les vitesses transversale et longitudinale et la température de Debye), optique (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction...) et phononiques (les calculs des fréquences des phonons ainsi que les spectres de dispersion des phonons le long des différentes lignes de symétrie ) des composés de type III-V à base de phosphore (AlP, GaP, InP et BP) à l'équilibre et sous l'effet d'une pression hydrostatique. Nous avons déterminé, ces propriétés dans la structure zinc blende. Les mêmes propriétés ont été étudiées pour les alliages ternaires  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$  en fonction de la composition  $x$  et sous l'effet de la pression. Les calculs ont été effectués par la technique pseudo-potentielle et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, on le traite avec l'approximation gradient généralisée (GGA), implantée dans le code CASTEP.

L'étude structurale des alliages a montré que le paramètre du réseau varie presque linéairement en fonction de la concentration. Ces résultats sont expliqués par les faibles écarts entre les paramètres cristallins des composés binaires parents.

Ainsi, que les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibre, des modules de compressibilité sont trouvés en bon accord avec ceux calculés par l'expérience et d'autres travaux théoriques.

Concernant l'étude des propriétés électroniques, notre calcul de la structure de bande des composés binaires AlP, GaP, InP et BP révèle la présence d'un gap fondamental indirect pour (BP, AlP, GaP) qui correspond à des transitions indirectes entre le maximum de la bande de valence au point de haute symétrie G et le minimum de la bande de conduction au point de haute symétrie X. Mais concernant le composé binaire InP est à gap direct parce que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au même point G. Nous avons aussi représenté leurs structures de bandes et nous avons contribué à l'amélioration de la valeur du gap en utilisant l'approximation GGA sont loin de ceux trouvées expérimentalement. L'évolution du gap énergétique en fonction de la concentration a montré que celui-ci varie non linéairement ce qui est traduit par un facteur de désordre "bowing".

Parmi les grandeurs que nous avons calculées figurent les densités d'états totales et partielles (DOS) des quatre binaires AlP, BP, GaP et InP, et leurs alliages ( $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ).

Les valeurs calculées des modules d'élasticité des systèmes étudiés confirment la rigidité importante de ces composés. Cette rigidité leur confère des propriétés de stabilité intéressantes pour leur incorporation dans les systèmes optoélectroniques.

Les propriétés optiques nous ont permis de déterminer la constante diélectrique et l'indice de réfraction des composés binaires, ternaires comparée avec quelques résultats empirique et théorique largement utilisés dans la littérature. Nos résultats sont en très bon accord avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponible dans la littérature.

Nous avons déterminé les constantes et les modules élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ,  $B$ ,  $G$ ,  $B/G$ ,  $v_{..}$ ), les vitesses longitudinales et transversales ( $V_l$ ,  $V_t$ ) et la température de Debye pour les alliages ternaires  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ . Les résultats obtenus sont prédictifs vu l'absence de données expérimentales et théoriques relatives à ces propriétés dans la littérature.

Dans cette étude nous avons également étudiés les propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques des alliages ternaires  $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{P}$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$  et  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  sous l'effet de pression hydrostatique dans la gamme 0.0 à 12 GPa.

Le composé binaire InP est devenu à gap indirect à la valeur de pression 8 GPa, tandis que les autres binaires BP, AlP et GaP conservent la même nature du gap indirect (G→X) sur toute la gamme de pression. En ce qui concerne les alliages ternaires  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  et  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$  le gap direct (G→G) est observé sur toutes les valeurs de pression d'une part sauf l'alliage  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$  est devenu à gap direct à la valeur de pression 12GPa.

D'autre part, les énergies de transition directe des composés binaires AlP, BP, InP et GaP s'augmentent avec l'augmentation de pression, par contre les énergies de transition indirecte des même composés binaires se décroissent en fonction de la pression dans la gamme 0 à 12 GPa. Nous avons constaté aussi que les énergies de transition directe des alliages ternaires  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  et  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$  montrent une décroissance quand la pression augmente, tandis que les énergies de transition indirecte des même alliages ternaires augmentent avec l'augmentation de pression, avec une exception pour les deux alliages  $\text{Al}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{P}$  et  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$  aux valeurs de pression 8 et 12 GPa respectivement.