



UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY –
SAIDA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE

N° d'ordre : 

Présentée par

TAB SLIMANE

Pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT LMD (3^{ème} Cycle)

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

THEME

*Etude des premiers principes des propriétés
d'alliages $B\text{Bi}_{1-x}\text{N}_x$*

Soutenu publiquement, le : 18/07/2021 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Qualité	Grade	Etablissement
1	M.DJAAFRI TAYEB	Président	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar
2	Boudali Abdelkader	Rapporteur	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar
3	DRISS KHODJA Mohammed	Co-rapporteur	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar
4	M.ZEMOULI MOSTEFA	Examineur	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar
5	M.MOKADDEM ALLEL	Examineur	Prof.	C.U D'EL BAYADH
6	M ^{lle} . BOUDIA Keltouma	Examinatrice	Prof.	C .U de tissemsilet

Année Universitaire 2020-2021

Thèse préparée au Laboratoire d'Etude Physico-Chimique – Université de Saida

Remerciements

Je remercie en premier lieu mon Dieu le tout puissant de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail. qui a été réalisé dans le laboratoire d'Etude Physico-Chimique – Université de Saida.

J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse le Professeur BOUDALI. AEK et mon co-encadreur le Professeur DRISS khoudja M^{ed}, qui m'ont dirigé et encadré durant mon travail.

J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur .DJAAFRI TAYEB. Professeur à l'université de Saida – Dr. Moulay Tahar pour avoir m'honoré et accepté de présider le Jury de ce mémoire.

Je tiens vivement à exprimer sincères remerciements Monsieur ZEMOULIMOSTEFA Professeur à l'Université de Saida, et à Monsieur MOKADDEM ALLEL Professeur au C.U D'EL BAYADH et a M^{elle}. BOUDIA Keltouma Professeur au C .U de tissemsilet pour avoir m'honoré et accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

J'exprime mes remerciements aussi à mon frère Dr Abedelkader et à mon Ami Dr Amiri ben amer et M^{elle} Dr Fatiha Sadaoui pour leurs conseils afin de terminer ce travail sans oublier tout les membres du Laboratoire d'Etude Physico-Chimique – Université de Saida.

.

Résumé :

Nous avons effectué une étude ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermoélectriques et thermodynamiques et optiques des composés

BBi_{1-x}N_x pour (x=1, 0.25, 0.50, 0.75, 0) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2K.

Pour évaluer le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation GGA PBE sol, version améliorée de l'approximation du gradient généralisé. La présence de l'élément (Bi) dans nos composés nous a amenés à ajouter la correction du couplage spin orbite.

Les paramètres de maille sont en bon accord avec les valeurs disponibles théoriquement à l'absence des résultats expérimentales.

Les constants élastiques calculés indiquent que les composés en question sont mécaniquement stables et fragiles.

Le changement de la fraction molaire x influe sur La structure des bandes nos composés sont des semi conducteurs avec des valeurs de gap très différent.

Les propriétés thermoélectriques suggèrent que BBi et BBi_{0.25}N_{0.75} sont de type p et qu'ils ont des facteurs de mérite (ZT) égale à l'unité alors ils peuvent être des candidats prometteurs pour les dispositifs thermoélectriques.

Aussi nous avons étudié les propriétés optiques et thermodynamiques les résultats sont comparés avec les données théoriques disponibles à l'absence des résultats expérimentales.

Abstract :

We carried out an ab initio study of the structural, elastic, electronic, thermoelectrical and thermodynamic and optical properties of the compounds.

B_{Bi}1-xN_x for (x = 1, 0.25, 0.50, 0.75, 0) using the method of linearly augmented plane waves with full potential (FP-LAPW), implemented in the WIEN2K code.

To assess the exchange and correlation potential we used the GGA PBE sol approximation, an improved version of the generalized gradient approximation. The presence of the element (Bi) in our compounds led us to add the correction of the spin orbit coupling.

The mesh parameters are in good agreement with the theoretically available values in the absence of experimental results.

The calculated elastic constants indicate that the compounds in question are mechanically stable and brittle.

The change of the molar fraction x influences the structure of the bands our compounds are semiconductors with very different gap values.

Thermoelectric properties suggest that B_{Bi} and B_{Bi}0.25N_{0.75} are p-type and have factors of merit (ZT) equal to unity so they may be promising candidates for thermoelectric devices.

Also we studied the optical and thermodynamic properties the results are compared with the theoretical data available in the absence of experimental results

ملخص :

لقد أجرينا دراسة من البداية للنواص التركيبية والمرونية والإلكترونية والكهربائية الحرارية والديناميكية الحرارية والبصرية للمركبات $B\text{Bi}1-x\text{N}x$ من أجل $(x = 1, 0.25, 0.50, 0.75, 0)$ باستخدام طريقة الموجات المستوية المعززة خطياً ذات المكونات الكاملة (FP-LAPW) ، المنفذة في برنامج WIEN2K.

لتقييم إمكانية التبادل والارتباط استخدمنا تقريب GGA PBE sol ، وهو نسخة محسنة من تقريب التدرج المعمم.

أدى وجود العنصر (Bi) في مركباتنا إلى إضافة تصحيح اقتران مدار الدوران. تتوافق معاملات الشبكة بشكل جيد مع القيم المتاحة نظرياً في حالة عدم وجود نتائج تجريبية.

تشير الثوابت المرنة المحسوبة إلى أن المركبات المعنية مستقرة ميكانيكياً وهشة. يؤثر تغيير الكسر المولي x على بنية العصابات مما يجعل مركباتنا أشباه موصلات ذات قيم فجوات طاقة متباينة جداً.

تشير الخصائص الكهروحرارية إلى أن $B\text{Bi}$ و $B\text{Bi}0.25\text{N}0.75$ من النوع p ولديهما عوامل الجدارة (ZT) مساوية للوحدة ، لذا فقد يكونان مرشحين واعدن للأجهزة الكهروحرارية.

كما قمنا بدراسة الخصائص البصرية والثرموديناميكية ومن ثم مقارنة النتائج مع البيانات النظرية المتوفرة في ظل عدم توفر نتائج تجريبية

DEDICACE :

Je dédie ce modeste travail à :

*- l'âme de mes chers père et mère, que Dieu leur fasse
miséricorde.*

-Ma chère femme et mes chers enfants

-Mes chers frères et sœurs et ma belle mère

-A tous ceux qui m'ont appris une lettre

TABLE DE MATIERES : :

I Généralités sur les semi-conducteurs III-V.

I-1	Introduction :.....	1
I-2	Composés binaires :.....	3
I-3	Composés ternaires :.....	4
I-4	Composés quaternaires :.....	5
I-5	Propriétés structurales :.....	5
I-6	Propriétés optiques :.....	8
I-7	Propriétés élastiques.....	9
I-8	Avantage des semi-conducteurs III-V:.....	10
I-9	Domaines d'application.....	11
I-9-1	Electronique :.....	11
I-9-2	Photovoltaïque.....	12
I-9-3	Photo-détecteur :.....	14
I-9-4	Détecteur de gaz :.....	14
I-9-5	Diode électroluminescente	15

II : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)..... 20

II-1	Introduction :.....	20
II-2	Equation de Schrödinger.	20
II-3	L'approximation de Born –Oppenheimer :.....	22
II-4	Approximation de Hartree :.....	22
II-5	Approximation de Hartree - Fock.....	23
II-6	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :.....	25
II-7	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ;.....	26
II-7-1	Premier théorème :.....	26
II-7-2	Deuxième théorème :.....	27
II-8	Les équations de Kohn et Sham.....	28
II-9	Différents types de fonctionnelles.....	30
II-9-1	Approximation de la densité locale (LDA).....	30
II-9-2	Approximation de la densité locale Spin (LSDA) :.....	31
II-9-3	Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :.....	32
II-9-4	Méta GGA	32
II-9-5	Les fonctionnels hybrides :.....	33

II-10	Résolution des équations de Kohn et Sham	33
II-11	Le cycle auto-cohérent	34
III : La méthode des ondes planes augmentées (APW). : ...		40
III-1	Introduction :	40
III-2	Principe de la méthode LAPW:	42
III-3	Le rôle des énergies de linéarisation E_l :	43
III-4	Construction des fonctions radiales :	44
III-5	Les fonctions radiales non relativistes :	44
III-6	Les fonctions radiales relativistes :	46
III-7	Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} :	48
III-8	Le concept de la méthode FP-LAPW :	49
III-9	Le code Wien2k :	50
III-9-1	La structure du code Wien2k.	50
III-9-2	L'initialisation	50
III-9-3	Le cycle auto cohérent (SCF) :	51
III-9-4	Le calcul des propriétés :	51
IV Résultats et discussions.		54
IV-1	: Introduction	54
IV-2	Détails de calcul	54
IV-3	Les Propriétés Structurales :	58
IV-4	Les propriétés élastiques :	64
IV-4-1	Le tenseur de déformation.	64
IV-4-2	Le tenseur des contraintes :	65
IV-4-3	La loi de Hooke.	66
IV-5	Les Propriétés Electroniques	74
IV-5-1	Structure de bandes d'énergie	74
IV-5-2	Densité d'états électronique :	78
IV-6	Propriétés optiques	83
IV-6-1	Rappel théorique	83
IV-6-2	Les fonctions diélectriques réelles et imaginaires. :	84
IV-6-3	La Réflectivité (R) :	86
IV-6-4	Coefficient d'absorption :	87

IV-6-5	Indice de réfraction (n) :.....	88
IV-7	Propriétés thermoélectriques.....	90
IV-7-1	Coefficient de Seebeck (S) :.....	92
IV-7-2	Conductivité électrique (σ) :.....	93
IV-7-3	Facteur de mérite (ZT) :.....	93
IV-8	Propriétés thermodynamiques :.....	96
IV-8-1	Capacité de Chaleur et Chaleur Spécifique :.....	97
IV-8-2	La capacité calorifique à volume constant :.....	98
IV-8-3	La capacité calorifique à pression constante :.....	101
IV-8-4	temperature debye :.....	104

Liste des figures :

Figure I- 1:	<i>Spectre d'émission de différents alliages [8]</i>	2
Figure I- 2 :	<i>Energie de gap à 300°K en fonction du paramètre de maille a,</i>	3
Figure I- 3 :	<i>Structure de la maille Zinc Blende</i>	5
Figure I- 4 :	<i>Représentation de la maille Hexagonal</i>	6
Figure I- 5 :	<i>Etat électronique résultant de l'hybridation sp^3</i>	8
Figure I- 6 :	<i>Représentation de transition</i>	9
Figure I- 7 :	<i>a) une image TEM à haute résolution d'une hétéro-structures $Al_2O_3 / GGO / Ge (100)$;]</i>	11
Figure I- 8	<i>a) image SEM d'un condensateur MOS ; b) Image SEM en coupe transversal</i>	12
Figure I- 9 :	<i>limite de l'efficacité théorique d'une cellule solaire à multiple jonction</i>	13
Figure I- 10 :	<i>Illustration schématique de différents concepts de cellules solaires multifonctions III V</i>	13
Figure I- 11 :	<i>Schéma d'un détecteur UV</i>	14
Figure I- 12 :	<i>schéma du détecteur à gaz a) diode schottky, b) transistor à hétérostructure GaN/AlGaN</i>	14
Figure I- 13	<i>schéma d'une coupe transversale d'une diode électroluminescente</i>	15
Figure III- 1 :	<i>Partition de l'espace selon la méthode APW.</i>	40
Figure III- 2 :	<i>L'organigramme de la méthode LAPW (code WIEN2K)</i>	52
Figure IV - 1 :	<i>Structure Zinc Blende</i>	55
Figure IV - 3 :	<i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BBi</i>	59
Figure IV - 4 :	<i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BBi_{0.75}N_{0.25}</i>	60
Figure IV - 5:	<i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BBi_{0.50}N_{0.50}</i>	61
Figure IV - 6 :	<i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BBi_{0.25}N_{0.75}</i>	61
Figure IV - 7 :	<i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BN</i>	62
Figure IV - 8:	<i>contraintes appliqués</i>	65
Figure IV - 9 :	<i>Première Zone de Brillouin pour structure Zinc Blende</i>	75
Figure IV - 10 :	<i>structure de band pour les composées BBi_{1-x}N_x</i>	76
Figure IV - 11 :	<i>TDos etP Dos dans le composée BBi</i>	78

Figure IV - 12 :	<i>TDos etP Dos dans le composée BBi0.75N0.25.....</i>	<i>79</i>
Figure IV - 13 :	<i>TDos etPDos dans le composée BBi0.50N0.50.....</i>	<i>79</i>
Figure IV - 14:	<i>TDos etPDos dans le composée BBi0.25N0.75.....</i>	<i>80</i>
Figure IV - 15 :	<i>TDos etPDos dans le composée BN.....</i>	<i>80</i>
Figure IV - 16:	<i>Les parties réelles de la fonction diélectrique pour les composés (BBi1-xNX).....</i>	<i>85</i>
Figure IV - 17:	<i>Les parties imaginaires de la fonction diélectrique pour les composés (BBi1-xNX).....</i>	<i>85</i>
Figure IV - 18:	<i>Spectres de réflectivité des composés (BBi1-xNX).....</i>	<i>86</i>
Figure IV - 19 :	<i>Spectres d'absorption des composés (BBi1-xNX).....</i>	<i>88</i>
Figure IV - 20:	<i>la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composées BBi1-xNx (x=0 ; 0.25 ; 0.50 ; 0.75 ; 1).....</i>	<i>89</i>
Figure IV-21:	<i>générateur thermoélectrique et refroidisseur thermoélectrique</i>	<i>91</i>
Figure IV -22 ,	<i>coefficient de Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique.....</i>	<i>92</i>
Figure IV - 23:	<i>Variation de la conductivité électrique divisée par le temps de relaxation (σ/τ) en fonction du potentiel chimique (E-E0).....</i>	<i>93</i>
Figure IV - 25 :	<i>Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique pour BBi0.75N0.25.....</i>	<i>94</i>
Figure IV-24 :	<i>Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique pour BBi.....</i>	<i>94</i>
Figure IV – 26 :	<i>Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique pour BBi0.50N0.50.....</i>	<i>95</i>
Figure IV - 27 :	<i>Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique pour BBi0.25N0.75.....</i>	<i>95</i>
Figure IV - 28:	<i>Variations de la capacité calorifique à volume constant (CV)en fonction de la température, à différentes pressions (BBi).....</i>	<i>99</i>
Figure IV – 29 :	<i>Variations de la capacité calorifique à volume constant (CV) en fonction de la température, à différentes pressions (BBi0.75N0.25).....</i>	<i>99</i>
Figure IV - 30 :	<i>Variations de la capacité calorifique à volume constant (CV) en fonction de la température, à différentes pressions (BBi0.75N0.25)..</i>	<i>100</i>
Figure IV - 31:	<i>Variations de la capacité calorifique à volume constant (CV)en fonction de la température, à différentes pressions (BBi0.25N0.75)....</i>	<i>100</i>
Figure IV - 32 :	<i>Variations de la capacité calorifique à volume constant (CV) en fonction de la température, à différentes pressions (BN)....</i>	<i>101</i>
Figure IV - 33 :	<i>Variations de la capacité calorifique à pression constante (CP) en fonction de la température, à différentes pressions (BBi).....</i>	<i>102</i>
Figure IV - 34:	<i>Variations de la capacité calorifique à pression constante (CP) en fonction de la température, à différentes pressions (BBi0.75N0.25)...</i>	<i>102</i>

Figure IV - 35 :	<i>Variations de la capacité calorifique à pression constante (CP) en fonction de la température, à différentes pressions (BBi0.50N0.50)...</i>	103
Figure IV - 36 :	<i>Variations de la capacité calorifique à pression constante (CP) en fonction de la température, à différentes pressions (BBi0.25N0.75).</i>	103
Figure IV - 37 :	<i>Variations de la capacité calorifique (CP).....</i>	104
Figure IV - 38 :	<i>Variations de la température de Debye (ϑ_D) en fonction de la température, à différentes pressions. (BBi).....</i>	105
Figure IV - 39 :	<i>Variations de la température de Debye (ϑ_D) en fonction de la température, à différentes pressions. (BBi0.75N0.25).....</i>	105
Figure IV - 40 :	<i>Variations de la température de Debye (ϑ_D) en fonction de la température, à différentes pressions. (BBi0.50N0.50).....</i>	106
Figure IV - 41 :	<i>Variations de la température de Debye (ϑ_D) en fonction de la température, à différentes pressions. (BBi0.25N0.75).....</i>	106
Figure IV - 42 :	<i>Variations de la température de Debye (ϑ_D) en fonction de la température, à différentes pressions. (BN)</i>	107

.Liste des tableaux :

Tableau I - 1: Matériaux dont la mixture peut former un semi-conducteur, les éléments en gras sont l'objet de notre étude.....	1
Tableau I - 2 : Structure, type et largeur du gap de quelques composés binaires	4
Tableau I - 3 : Différentes phases de cristallisation des III-V.....	6
Tableau I - 4 : Paramètres cristallin des différentes phases des semi-conducteurs	7
Tableau I - 5 : Quelques constantes élastique C_{ij} à 300°K.....	10
Tableau IV- 2 : Valeurs des R_{mt} utilisées.....	57
Tableau IV- 3: Les valeurs de $R_{mt} \times K_{max}$, G_{max} , Nombre de points K et I max	58
Tableau IV- 4 : constantes de réseau modules de compressibilité.....	63
Tableau IV- 5: constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} , en GPa), module de compressibilité (B , en GPa), module de cisaillement tétragonal (G' , en GPa), , pression de Cauchy (CP , en GPa) et facteur d'anisotropie de Zener (A), à $P = 0$ et $T = 0$	69
Tableau IV- 6 : module de cisaillement de Reuss (G_R , en GPa), module de cisaillement de Voigt (G_V , en GPa), module de cisaillement de Hill (G_H , en GPa), rapport de Pugh (G_H/B), module de Young (E , en GPa), coefficient de Poisson (σ) et coefficients de Lamé (λ et μ , en GPa), à $P = 0$ et $T = 0$	73
Tableau IV- 7 : les valeurs des Gap.....	77
Tableau IV- 8 : les valeurs $\varepsilon_1(0)$ pour les composés étudiés.....	86
Tableau IV- 9 : Les valeurs de $n(0)$	89

...

Introduction générale

La physique du solide a connu dans les dernières décennies un essor impressionnant à la fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie utilisant des outils et méthodes informatiques, [1], Au vu de ses succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines, allant de la physique du solide à la chimie moléculaire. L'arrivée sur le marché de processeurs de plus en plus puissants a permis l'implémentation de méthodes de calcul complexes, permettant ainsi de rendre compte toujours plus précisément des résultats expérimentaux.

. Plusieurs méthodes de simulation servent à mener des études théoriques permettant une bonne description des structures électroniques des solides et de leurs différentes propriétés [2] Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes, parfois elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire ou très dangereuse. Ces derniers reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Qui a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux tel que les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques, thermodynamiquesetc

Durant ces dernières années, une attention particulière a été donnée aux composés à base de bore et leurs alliages, lesquels ont une large gamme d'applications technologiques. Ces applications sont dues à leurs excellentes propriétés physiques, telles que les faibles ionicités [3,4], faibles longueurs de liaison, larges gaps énergétiques, conductivités thermiques élevées et importantes résistivités [5,6].

L'incorporation du bore dans les composés III-V peut ouvrir des voies pour l'ingénierie des gaps concernant les alliages III-

V, plus précisément, les matériaux de grande longueur d'onde d'absorption des cellules solaires, les dispositifs d'émission et de détection de lumière cohérente peuvent enrichir les applications optoélectroniques III-V.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés $B\text{Bi}_{1-x}\text{N}_x$. en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K [7] .

Notre travail comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique des propriétés physique des composés III-V. leurs domaine d'applications et leurs avantage.

Dans le deuxième chapitre nous rappelons le principe de la densité fonctionnelle de la théorie (DFT) [8] qui considère la densité électronique comme variable fondamentale et toutes les propriétés physiques. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham [9], pour un système d'équation de Schrödinger mono électroniques par des approximations dite LDA [10] ou GGA [11].

Dans le troisième chapitre nous parlons de la méthode FP-LAPW.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons et discutons nos résultats sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermoélectriques, optiques et thermodynamiques des matériaux étudiés. .

Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

...

Références :

- [1] V. G Dmitriev., G. G, Gurzadyhan., and D. N, Nikogosyan. Handbook of Nonlinear Optical crystal] Springer, New York, (1999).
- [2] R. Castagnou. M. Devalse. Bull. soc. Trav. Pharm. Bordeaux. 84. 67 (1946).
- [3] R.M.Wentzcovich,K.J.Chang,M.L.Cohen,Phys.Rev.B34(1986)1071.
- [4] A. Garcia, M.L.Cohen,Phys.Rev.B47(1993)4215.
- [5] O.A.Golikova,Phys.StatusSolidiA51(1997)11.
- [6] A. Zaoui, F. ElHajHassan,J.Phys.Condens.Matter13(2001)253.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane, Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2001.
- [8] D. N. Nikogosyan. “Nonlinear Optical Crystals :A Complete Survey”. Springer Science + Business Media.Inc
- [9] W. Kohn and L. J. Sham. Phys.Rev **140 (4A)** 1133 (1965).
- [10] Francois Bottin, et Gilles Zerah, Parallelisation d'un code de calcul de structure électronique. 26 janvier 2007 .
- [11] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996) .

I Généralités sur les semi-conducteurs III-V

I-1 Introduction :

La révolution technologique durant les dernières décennies est l'œuvre de l'étude et l'usage des matériaux semi-conducteurs. Dans la nature les matériaux semi-conducteurs purs sont le Silicium et le Germanium, qui sont des éléments de la quatrième colonne du tableau périodique. Cependant d'autres matériaux semi-conducteurs peuvent être formés par une mixture d'éléments III-V (AlAs, GaAs, InAs, AlSb, AlN...), d'éléments II-VI (ZnTe, CdTe, ZnSe, CdSe, ZnS, ZnO...), d'éléments I-VII (CuCl) et d'autre mixture ternaire ou quaternaire du tableau périodique, tout en respectant la règle que le nombre total des électrons de valence des deux atomes soit égal à huit. Le tableau I-1 représente les matériaux dont la mixture est susceptible de former des semi-conducteurs

Tableau I - 1: Matériaux dont la mixture peut former un semi-conducteur, les éléments en gras sont l'objet de notre étude

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

Le Silicium vue son abondance dans la croûte terrestre et vue la maîtrise du procédé de sa fabrication reste le semi-conducteur le plus utilisé dans la microélectronique. Cependant les propriétés fondamentales du Silicium ne conviennent pas aux divers domaines d'application, pour l'optoélectronique, les semi-conducteurs à gap direct conviennent le mieux.

Dans un premier temps, les études ont porté sur les composés II-VI notamment le CdSe [1]–[6], mais ils ont été progressivement abandonnés, suite aux directives de la communauté européenne en 2006, vu leur toxicité intrinsèque élevée, d'où la nécessité de réaliser des dispositifs contenant des éléments autres que le Hg, Pb et Cd.

Le recours aux semi-conducteurs III-V est devenu une alternative très prometteuse, en particulier les composés à base d'un élément ou plus de la colonne III « Al, Ga et In » et d'un élément ou plus de la colonne V « N, P, As et Sb » [7], qui sont moins toxiques et plutôt abondants et miscibles, leur efficacité a été prouvée dans divers dispositifs optoélectroniques (diode laser, photo-détecteur...), la figure I-1 montre les différentes radiations émises obtenues pour divers alliages [8].

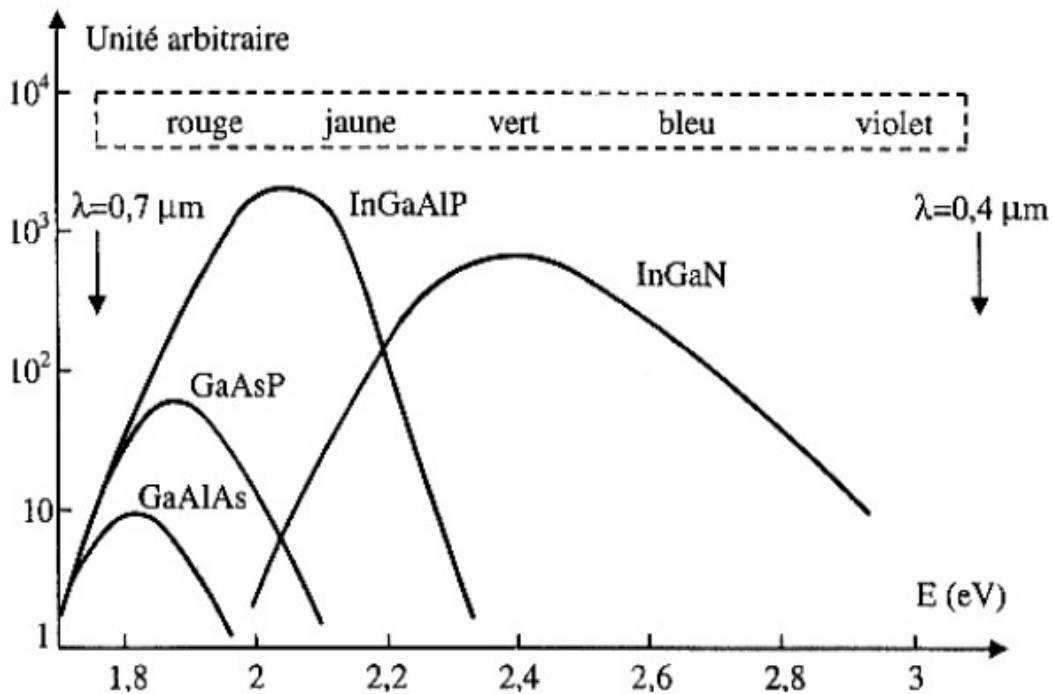


Figure I- 1: Spectre d'émission de différents alliages [8]

I-2 Composés binaires :

Les composés binaires sont formés par une mixture de deux éléments du tableau périodique soit III-V ou II-VI ou encore I-VII et ayant les propriétés caractéristiques des semi-conducteurs.

L'apparition des sources de lumière (laser GaAs) à base de semi-conducteurs, en 1962 a guidé les constructeurs dans le domaine des télécommunications vers l'utilisation des semi-conducteurs dans la transmission des signaux optiques, qui offre des avantages en célérité et en densité d'informations, les recherches ont montrés la performance ainsi que la résistance aux rayonnements cosmiques des alliages du GaAs et du InP, comparativement au silicium car leurs gap sont larges et directes. La figure I-2 représente la variation de l'énergie de gap en fonction du paramètre de maille « a » de quelques composés binaires[9].

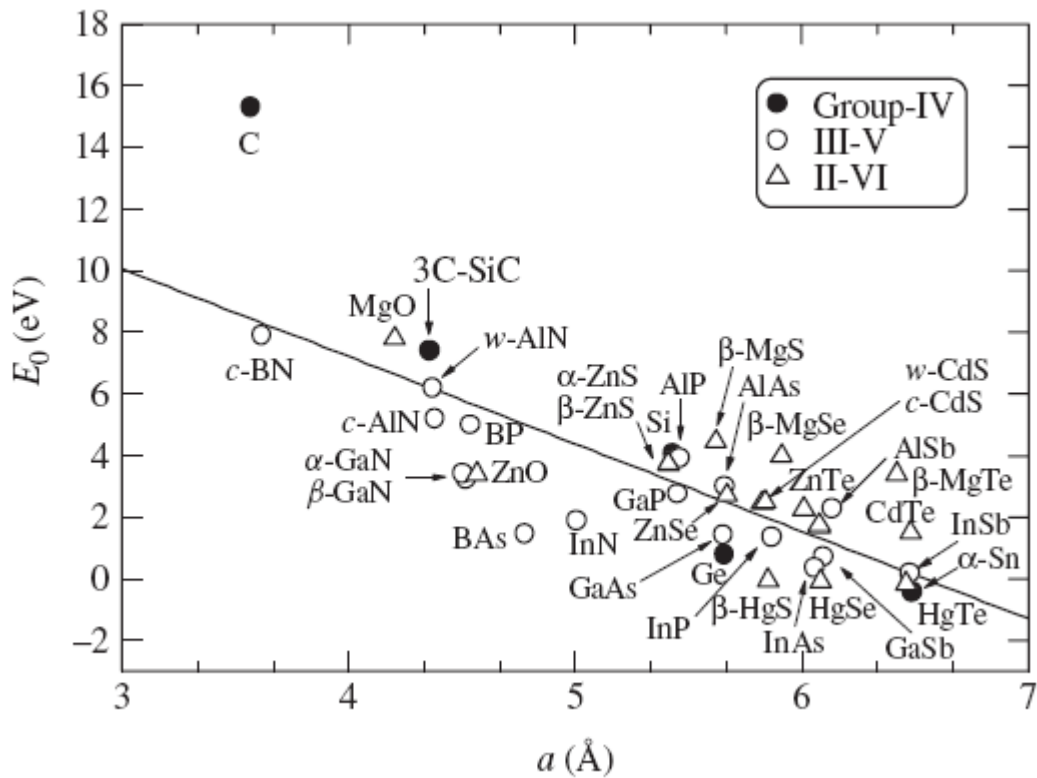


Figure I- 2 : Energie de gap à 300°K en fonction du paramètre de maille a, pour les composés

hexagonaux $a_{eff} = (\sqrt{3}a^2c)^{1/3}$ la droite en ligne continue à pour équation

$$E_0 = 18.55 - 2.84a \text{ [9]}$$

Les semi-conducteurs binaires cristallisent en général dans la phase Zinc Blende le tableau I-2 montre la structure, le type et la largeur du gap de quelques composés binaires [10].

Tableau I - 2 : Structure, type et largeur du gap de quelques composés binaires

Matériau	Structure	a (Å)	E_g (eV)	Type	λ_g (μm)	$n(\lambda_g)$ (nm)
AlAs	ZB	5,661	2,16	I	0,57	3,2
AlP	ZB	5,451	2,45	I	0,52	3
AlSb	ZB	6,135	1,58	I	0,75	3,7
GaAs	ZB	5,653	1,42	D	0,87	3,6
GaN	W	3,190 <i>a</i> 5,190 <i>c</i>	3,44	D	0,36	2,6
GaP	ZB	5,451	2,26	I	0,40	3,4
GaSb	ZB	6,096	0,73	D	1,7	4
InP	ZB	5,869	1,35	D	0,91	3,4
InAs	ZB	6,058	0,36	D	3,5	3,8
InSb	ZB	6,479	0,18	D	7	4,2

I-3 Composés ternaires :

En pratique la possibilité de faire des substitutions partielle d'un élément ou de l'autre sur le réseau par un élément de la même colonne a permis de modérer les propriétés du semi-conducteur en fonction des proportions, la formule générale du composé obtenu est : $A_xA'_{(1-x)}B$

Avec : A et A' consécutivement les éléments substituant et substitué appartenant à la même colonne, x et (1-x) leurs proportions respectives.

Exemple :

$Ga_xAl_{(1-x)}Sb$ et on écrit GaAlSb si la composition n'a pas d'intérêt.

Les alliages ternaires GaAlSb et GaInP sont d'excellents candidats pour des applications en optoélectronique dans le domaine des longueurs d'ondes non couverte par les dispositifs à base de silicium et le GaAs/GaAlAs.

Pour les alliages $GaAs_{1-y}P_y$ constitué d'Arséniure de Galium et de Phosphore, la proportion y de Phosphore introduite dans le réseau permet de régler la largeur du Gap et donc un bon contrôle de la longueur d'onde du rayonnement émis par ce matériau utilisé comme diode électroluminescente ce qui nous permet de balayer toutes les radiations du spectre visible.

I-4 Composés quaternaires :

Dans le domaine de la détection et de l'émission infrarouge, les composés quaternaires sont les plus utilisés, ce sont des alliages composés de quatre éléments comme le $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ qui permet d'obtenir des gaps correspondant à des longueurs d'onde variant de 1,1 à 1,6 μm avec x et y les proportions respectives de Ga et de As substituées aux atomes d'Indium et de Phosphore, ce composé est de la forme $\text{A}_x\text{A}'_{(1-x)}\text{B}_y\text{B}'_{(1-y)}$.

Les composés quaternaires peuvent aussi être formés par une substitution de trois atomes sa formule générale sera du type $\text{A}_x\text{A}'_y\text{A}''_{(1-x-y)}\text{B}$ comme le $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Al}_{(1-x-y)}\text{As}$.

Les paramètres cristallins et la largeur de la bande interdite évoluent progressivement avec les proportions x et y de substitutions.

I-5 Propriétés structurales :

Les semi-conducteurs III-V cristallisent en général dans la phase Zinc Blende et peuvent aussi cristalliser dans la phase hexagonale.

Pour la structure Zinc Blende représentée sur la figure I-3, chaque famille d'atomes forme un réseau cubique face centré les deux cubes sont décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube, le vecteur de déplacement est $(a/4, a/4, a/4)$ avec a représentant le paramètre du réseau.

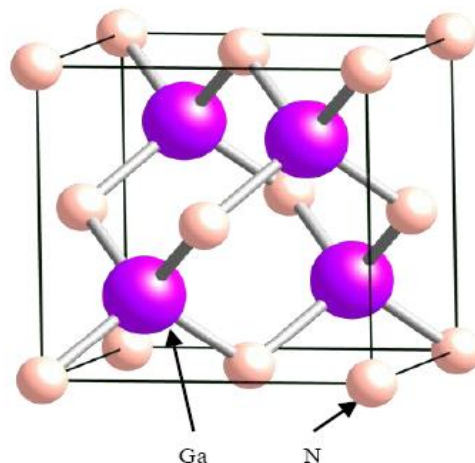


Figure I- 3 : Structure de la maille Zinc Blende

Pour la structure hexagonal, chaque famille d'atomes forme un réseau hexagonal, les deux réseaux ainsi formés sont décalés dans la direction de

l'axe c par une valeur de $3c/8$ avec c représentant le paramètre de la maille, figure I-4.

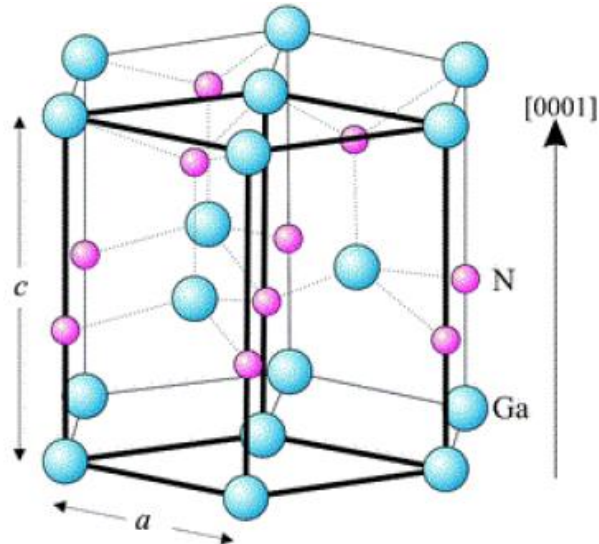


Figure I- 4 : Représentation de la maille Hexagonal

Le tableau I-3 représente les différentes phases de cristallisation des semi-conducteur III-V [9]

Tableau I - 3 : Différentes phases de cristallisation des III-V

III/V	N	P	As	Sb
B	zb, h	zb	zb	
Al	h	zb	zb	zb
Ga	h	zb	zb	zb
In	h	zb	zb	zb

Le tableau I-4 représente les phases ainsi que les paramètres de mailles de divers familles de semi-conducteurs[9]

Tableau I - 4 : Paramètres cristallin des différentes phases des semi-conducteurs

System	Material	Crystal structure	Space group	a (Å)	c (Å)
IV	Diamond	d	$Fd\bar{3}m (O_h)$	3.5670	
	Si	d	$Fd\bar{3}m (O_h)$	5.4310	
	Ge	d	$Fd\bar{3}m (O_h)$	5.6579	
	α -Sn	d	$Fd\bar{3}m (O_h)$	6.4892	
	3C-SiC	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	4.3596	
	6H-SiC	h	$P6_3mc (C_{6v})$	3.0806	15.1173
	15R-SiC	rh	$R3m (C_{3v})$	3.079	37.78
				$(\alpha = 13^\circ 54.5')$	
III-V	c -BN	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	3.6155	
	h -BN	h	$P6_3/mmc (D_{6h})$	2.5040	6.6612
	BP	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	4.5383	
	BAs	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	4.777	
	w -AlN	w	$P6_3mc (C_{6v})$	3.112	4.982
	c -AlN	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	4.38	
	AlP	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.4635	
	AlAs	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.66139	
	AlSb	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	6.1355	
	α -GaN	w	$P6_3mc (C_{6v})$	3.1896	5.1855
	β -GaN	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	4.52	
	GaP	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.4508	
	GaAs	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.65330	
	GaSb	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	6.09593	
	InN	w	$P6_3mc (C_{6v})$	3.548	5.760
	InP	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.8690	
	InAs	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	6.0583	
	InSb	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	6.47937	
II-VI	MgO	rs	$Fm\bar{3}m(O_h)$	4.203	
	β -MgS	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.62	
	β -MgSe	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.91	
	β -MgTe	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	6.42	
	ZnO	w	$P6_3mc (C_{6v})$	3.2495	5.2069
	α -ZnS	w	$P6_3mc (C_{6v})$	3.8226	6.2605
	β -ZnS	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.4102	
	ZnSe	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.6692	
	ZnTe	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	6.009	
	c -CdS	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.825	
	w -CdS	w	$P6_3mc (C_{6v})$	4.1367	6.7161
	c -CdSe	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	6.077	
	w -CdSe	w	$P6_3mc (C_{6v})$	4.2999	7.0109
	CdTe	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	6.481	
	β -HgS	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.8514	
	HgSe	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	6.084	
	HgTe	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	6.4603	

I-6 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur dépendent essentiellement de son gap, le rayonnement visible est transmis par les semi-conducteur à large gap alors qu'il est absorbé par ceux à faible gap.

Le gap découle de la présence d'une bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence du semi-conducteur qui n'est que le résultat de l'hybridation des orbitales atomique des atomes formant le matériau, dans notre cas c'est une hybridation sp^3 qui donne lieu à quatre orbitales liantes et quatre autres anti-liantes comme montrer sur la figure I-5 [8]

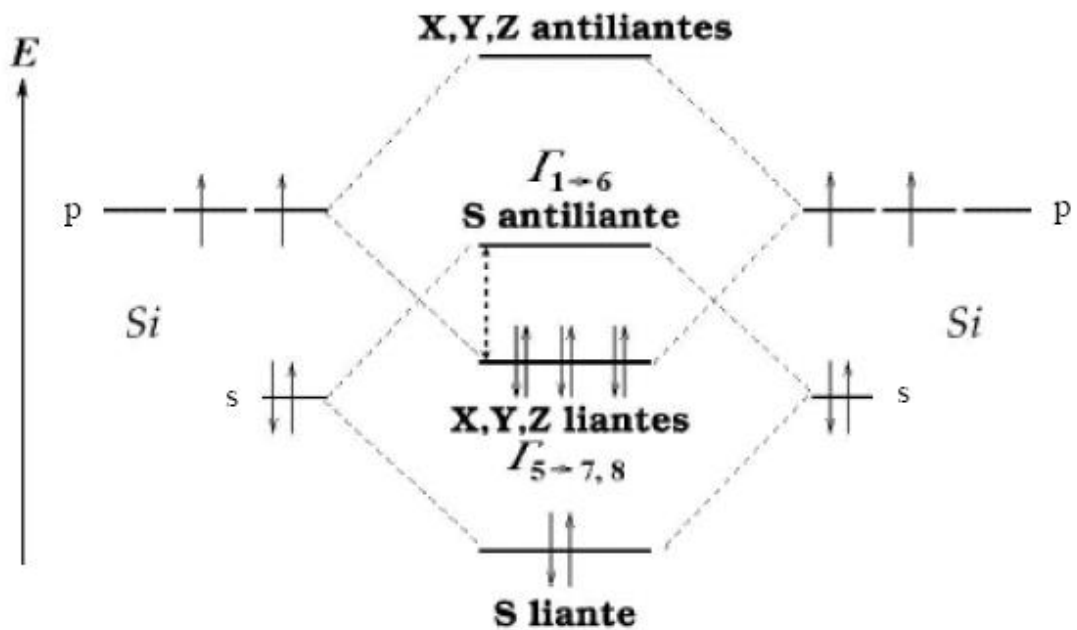


Figure I- 5 Etat électronique résultant de l'hybridation sp^3

Cependant le gap peut être direct ou indirect selon la position du maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, s'ils coïncident au même point de symétrie on dit que le gap est direct et s'ils ne coïncident pas, le gap est indirect comme montrer sur la figure I-6 [11].

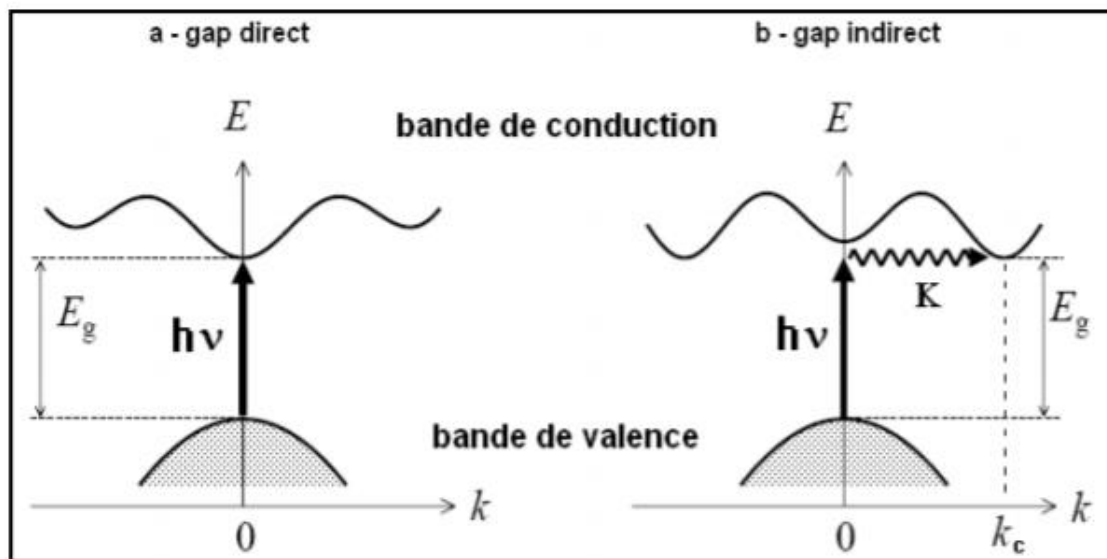


Figure I- 6 Représentation de transition entre la bande de valence et la bande de conduction
a) gap direct b) gap indirect [11] .

La nature du gap influe aussi sur les propriétés électroniques du matériau, les semi-conducteurs à gap direct ont des électrons de conduction à faible masse effective alors que pour ceux à gap indirect ils ont une grande masse effective ce qui influe énormément sur la mobilité des électrons.

I-7 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques traduisent la réponse du matériau sous l'effet d'une contrainte extérieure, elles diffèrent d'un matériau à un autre selon la structure et le type de liaisons mise en jeu, le tableau donne un comparatif des valeurs des constantes élastique C_{ij} à 300°K de quelques matériaux des groupes IV et III-V [9]

Tableau I - 5 : Quelques constantes élastique C_{ij} à 300°K

System	Material	C_{ij} (10^{11} dyn/cm ²)		
		C_{11}	C_{12}	C_{44}
IV	Diamond (d)	107.9	12.4	57.8
	Si (d)	16.564	6.394	7.951
	Ge (d)	12.870	4.770	6.670
	Sn (d) ^a	6.90	2.93	3.62
	3C SiC (zb)	39.0	14.2	25.6
III V	BN (zb)	82.0	19.0	48.0
	BP (zb)	31.5	10	16
	BAs (zb) ^b	27.9	12.0	11.3
	AlN (zb) ^b	31.5	15.0	18.5
	AlP (zb) ^b	15.0	6.42	6.11
	AlAs (zb)	11.93	5.72	5.72
	AlSb (zb)	8.769	4.341	4.076
	GaN (zb) ^b	29.1	14.8	15.8
	GaP (zb)	14.050	6.203	7.033
	GaAs (zb)	11.88	5.38	5.94
	GaSb (zb)	8.838	4.027	4.320
	InN (zb) ^b	19.2	7.30	9.35
	InP (zb)	10.22	5.73	4.42
	InAs (zb)	8.329	4.526	3.959
	InSb (zb)	6.608	3.531	3.027

I-8 Avantage des semi-conducteurs III-V:

Les principaux avantages des semi-conducteurs III-V peuvent être résumés comme suit :

- Leur propriété semi-isolante permet leur utilisation comme substrat pour la fabrication des circuits intégrés hyperfréquences.
- Ils sont résistant aux radiations et à la chaleur ce permet de les utiliser pour des applications militaires.

- Ils présentent des performances vitesse/consommation meilleurs à celles des calculateurs à base de Silicium.
- Ils couvrent un domaine très important de fréquences allant au-delà de 100 GHz comparé à quelques GHz pour le Silicium.

I-9 Domaines d'application

L'étroite liaison entre la largeur de bande interdite avec la composition des alliages III-V et la possibilité d'avoir des transitions directes de bande à bande sont des propriétés remarquables, qui rendent ce type de semi-conducteurs attrayant pour plusieurs types d'applications dont on cite :

I-9-1 Electronique :

Les semi-conducteur III-V sont utilisés dans la réalisation des transistors à effet de champ , avec des structures : métal oxide semi-conducteur « MOSFET » la figure I-7 illustre un MOSFET[12].

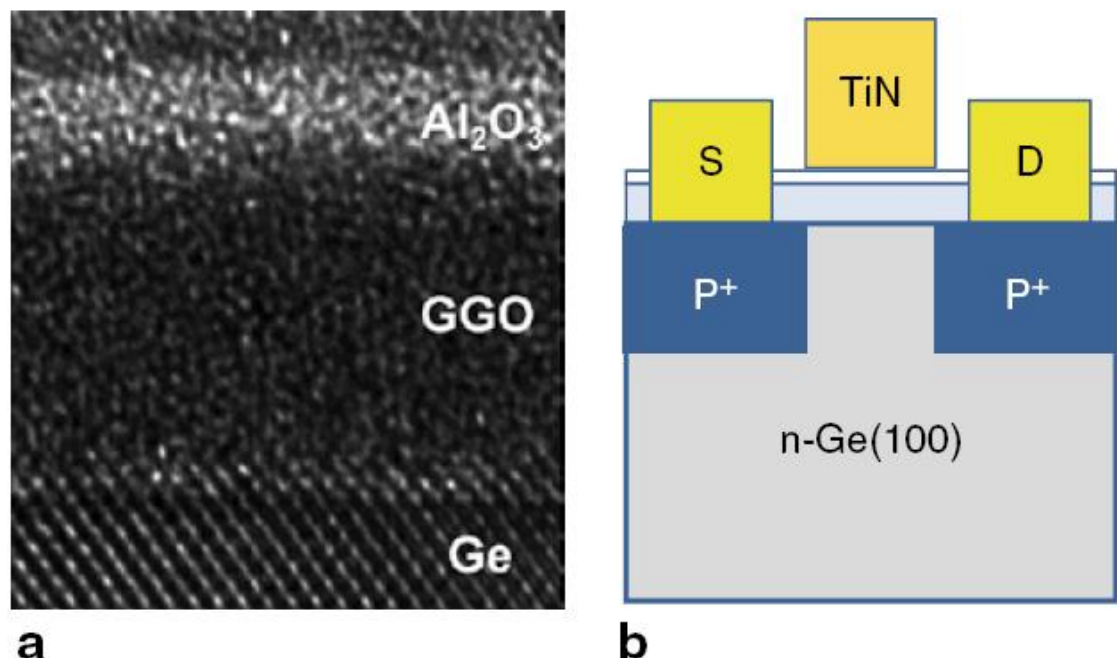


Figure I- 7 a) une image TEM à haute résolution d'une hétéro-structures Al_2O_3 / GGO / Ge (100) ; b) Coupe schématique d'un MOSFET avec grille métallique TiN et diélectriques bicouches Al_2O_3 / GGO [12]

Ils sont aussi utilisés pour la fabrication des condensateurs comme illustré sur la figure I-8 [13]

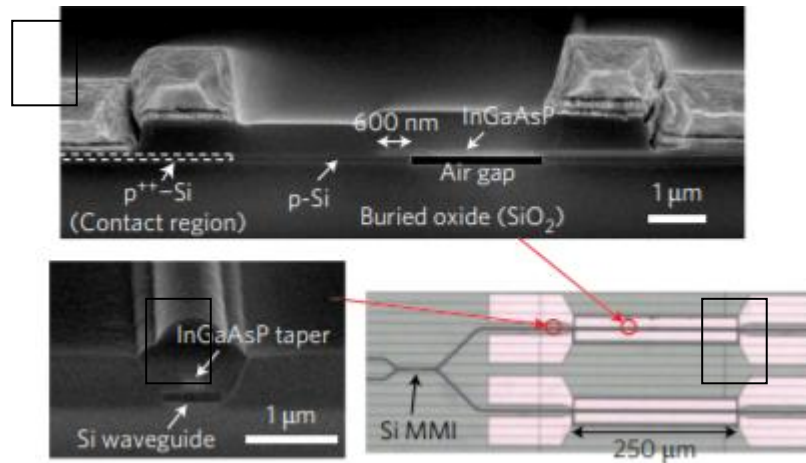


Figure I- 8 a) image SEM d'un condensateur MOS ; b) Image SEM en coupe transversal
c) Image microscopique d'un modulateur MZ fabriqué avec un déphaseur

I-9-2 Photovoltaïque

Plusieurs travaux ont été faits pour la réalisation de cellule photovoltaïque à haute efficacité, les calculs ont montré que l'efficacité augmente avec le nombre de jonction pn comme le montre la figure I-9 [14]

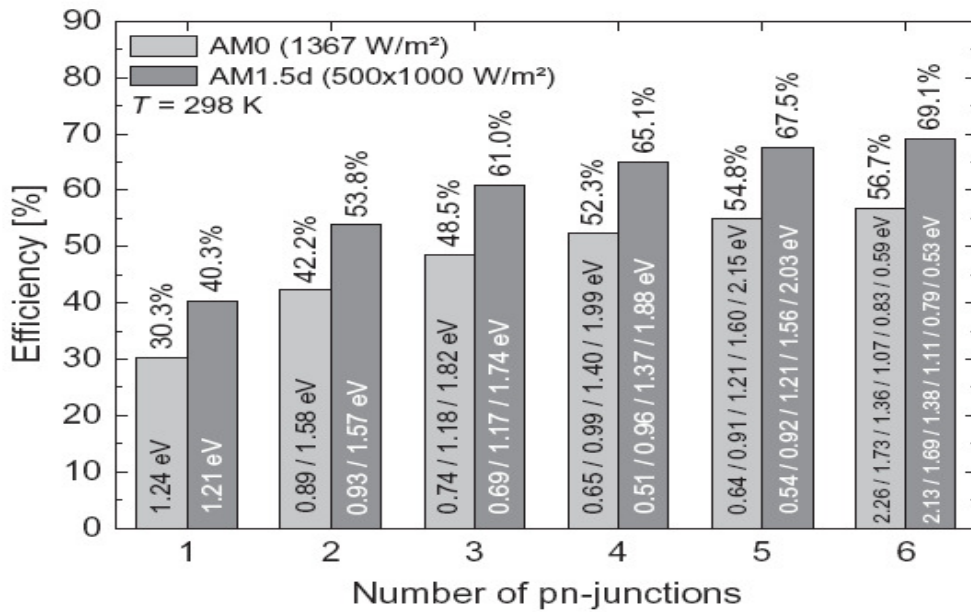


Figure I-9 limite de l'efficacité théorique d'une cellule solaire à multiple jonction

La figure I-10 donne une illustration des diverses multi-jonctions proposées à base de Matériaux III-V [14]

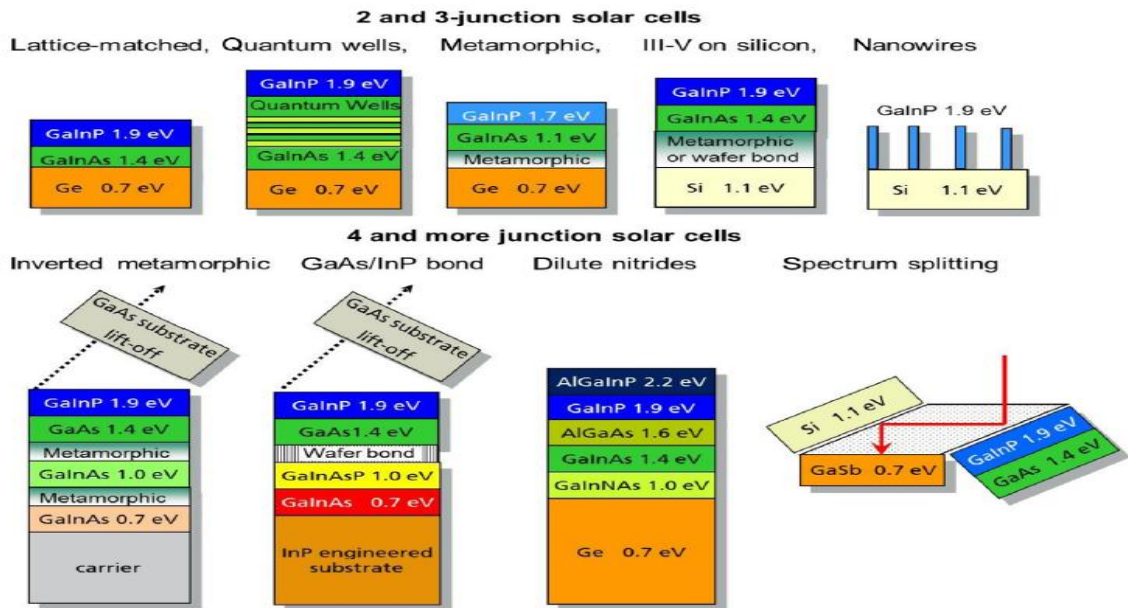


Figure I-10 Illustration schématique de différents concepts de cellules solaires multifonctions III-V [14]

I-9-3 Photo-détecteur :

Les semi-conducteurs III-V se sont avéré plus efficace comme photo-détecteur [15], la figure I-11 illustre un schéma d'un photo détecteur.

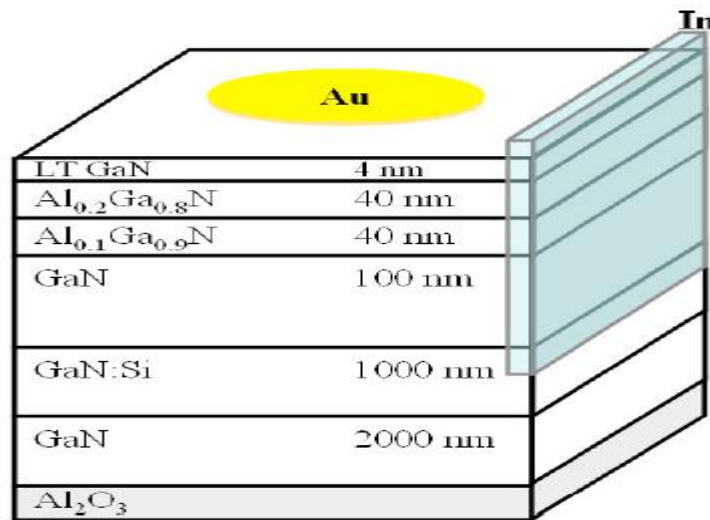


Figure I- 11 Schéma d'un détecteur UV [15]

I-9-4 Détecteur de gaz :

J. Schalwig et all ont montré que les composés III-N peuvent être utilisés comme détecteur de gaz [16] la figure : I-12 montre la structure du détecteur proposé

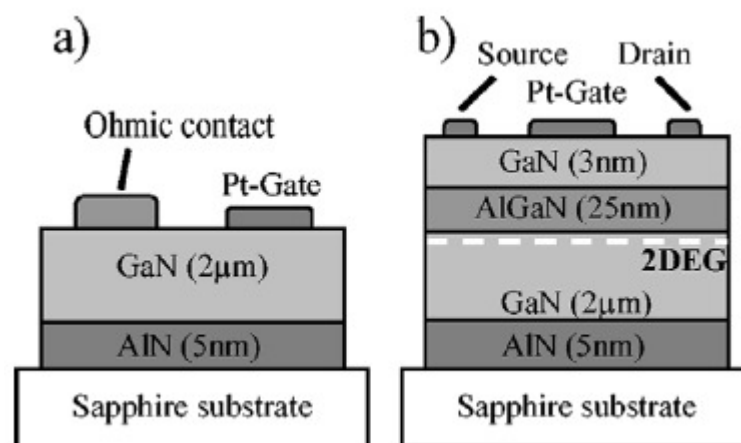


Figure I- 12 schéma du détecteur à gaz a) diode schottky, b) transistor à hétérostructure GaN/AlGaN [16]

I-9-5 Diode électroluminescente

La figure I-13 donne une schématisation d'une diode électroluminescente à base des composé III-N [17].

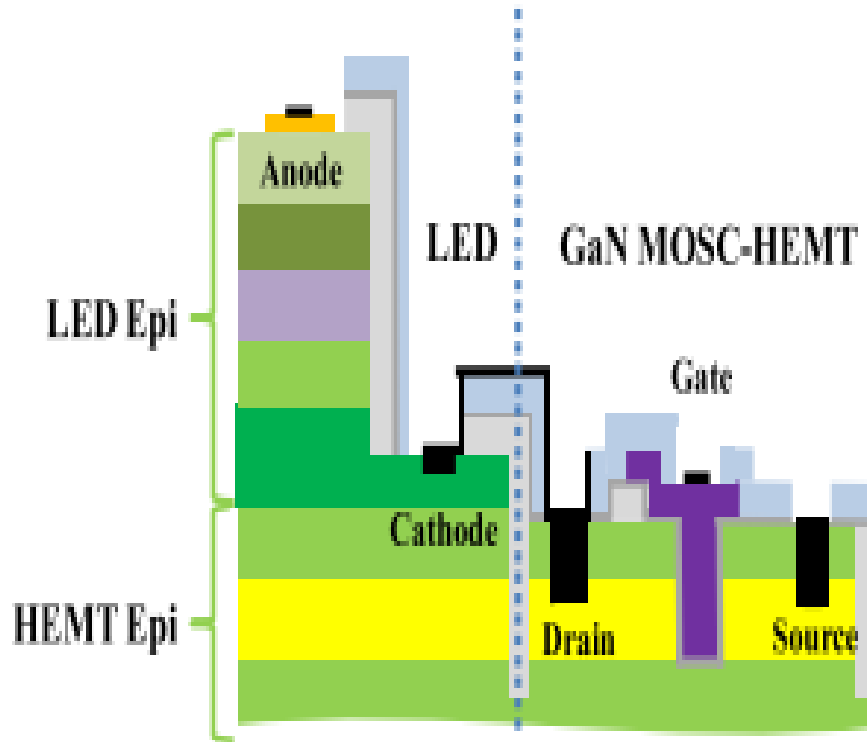


Figure I- 13 schéma d'une coupe transversale d'une diode électroluminescente [17]

Références :

- [1] Cb. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 19, pp. 8706–8715, 1993.
- [2] G. Gordillo, J. M. Florez, and L. C. Hernandez, “Preparation and characterization of CdTe thin films deposited by CSS,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 37, no. 3–4, pp. 273–281, 1995.
- [3] X. Peng et al., “Shape control of CdSe nanocrystals,” *Nature*, vol. 404, no. 6773, pp. 59–61, 2000.
- [4] N. Gaponik et al., “Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 29, pp. 7177–7185, 2002.
- [5] L. Carbone et al., “Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach,” *Nano Lett.*, vol. 7, no. 10, pp. 2942–2950, 2007.
- [6] Y. Li et al., “Improved photovoltaic performance of heterostructured tetrapod- shaped CdSe/CdTe nanocrystals using C60 interlayer,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 44, pp. 4461–4466, 2009.
- [7] V. Brunetti et al., “InP/ZnS as a safer alternative to CdSe/ZnS core/shell quantum dots: in vitro and in vivo toxicity assessment,” *Royal Society of Chemistry*, 2013.
- [8] A. Bechiri, “These doctorat :Effetd du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V,” université Mentouri Constantine UMC (Algerie), 2006.
- [9] S. Adachi, *Properties of group-iv, iii-v and ii-vi semiconductors*, vol. 16. John Wiley & Sons, 2005.
- [10] A. Maurice, “These Doctorat: Nano-objets semi-conducteurs III-V éocompatibles,” Université de Grenoble, 2013.
- [11] N. Touka, “These Doctorat: Dispersion des nano-cristaux semi conducteurs dans des matrices à large bande interdite,” Université Mentouri Constantine, 2012.

- [12] S. Oktyabrsky and D. Y. Peide, *Fundamentals of III-V semiconductor MOSFETs*. Springer, 2010.
- [13] T. Hiraki et al., “Heterogeneously integrated iii-v/si mos capacitor mach-zehnder modulator,” *Nat. Photonics*, vol. 11, no. 8, pp. 482–485, 2017.
- [14] S. P. Philipps, F. Dimroth, and A. W. Bett, “High-efficiency III–V multijunction solar cells,” in *McEvoy’s Handbook of Photovoltaics*, Elsevier, 2018, pp. 439–472.
- [15] A. Drabinska, K. P. Korona, K. Pakula, and J. M. Baranowski, “Electroreflectance and photorefectance spectra of tricolor III- nitride detector structures,” *Phys. status solidi*, vol. 204, no. 2, pp. 459–465, 2007.
- [16] J. Schalwig, G. Müller, M. Eickhoff, O. Ambacher, and M. Stutzmann, “Group III-nitride-based gas sensors for combustion monitoring,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 93, no. 1–3, pp. 207–214, 2002.
- [17] Z. Li, J. Waldron, T. Detchprohm, C. Wetzel, R. F. Karlicek Jr, and T. P. Chow, “Monolithic integration of light-emitting diodes and power metal-oxide-semiconductor channel high-electron-mobility transistors for light-emitting power integrated circuits in GaN on sapphire substrate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 19, p. 192107, 2013.

II : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

II-1 Introduction :

L'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique.

II-2 Equation de Schrödinger.

Considérons un système matériel constitué par N électrons et M noyaux atomiques positionnés en $\{\vec{r}_i\}$ et $\{\vec{R}_j\}$ respectivement. En mécanique quantique non-relativiste toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger. dite dépendante du temps,

$$\widehat{H} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad \text{II- 1}$$

Où H est l'hamiltonien du système.

Lorsque la partie potentielle de l'Hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres.

L'équation indépendante du temps.

$$(T + U + V + W) \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad \text{II- 2}$$

Où l'on définit les termes comme suit :

◊Energie cinétique :

$$T = T_e + T_n \equiv \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_K^M -\frac{\hbar^2 \nabla_K^2}{2m_K} \quad \text{II- 3}$$

◊ Interaction coulombienne :

$$U = \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{II- 4}$$

◊ Energie potentielle à un corps :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) \quad \text{II- 5}$$

◊ Pour un atome :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = -\sum_i^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad \text{II- 6}$$

Où \vec{R} est le vecteur-position du noyau et Z la charge nucléaire.

Pour une molécule ou un solide :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = -\sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad \text{II- 7}$$

Où les $\{\vec{R}_k\}$ sont les vecteur-positions des noyaux et Z_k leur charge nucléaire.

Energie potentielle d'interactions inter-noyaux :

$$W = \sum_{i<j} W(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{II- 8}$$

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable.

Parmi ces approximations on commence par l'approximation de Born – Oppenheimer ou (approximation adiabatique).

II-3 L'approximation de Born –Oppenheimer :

Cette approximation à été proposer par Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904 – 1967) pour simplifier la résolution l'équation de Schrödinger [1] elle s'est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux (1/1836) pour ça ils ont considéré les positions des noyaux comme fixes donc les interactions entre eux constantes .

$$D'où \quad T = T_e$$

$$w = c^{te} \quad (\text{on peut le rendre nulle par un choix convenable de l'origine.})$$

Alors l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$(T_e + U + V) \Psi (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E \Psi (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad \text{II- 9}$$

Malgré que cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . Elle ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [2] .

II-4 Approximation de Hartree :

Même que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour plus d'un seul électron.

Douglas Hartree (1927) [3] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. L'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé.

Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r_2 . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad \text{II- 10}$$

Où h est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique appelée produit de Hartree [2] .

$$\Psi^{HP}(x_1; x_2; \dots \dots x_N) = |\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) \dots \dots \varphi_k(x_N)| \quad \text{II- 11}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin.

Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique. Elle a quatre conséquences importantes :

La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.

Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.

Chaque électron ressent son propre charge.

Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [4] .

L'approximation de «Hartree- Fock » [5] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

II-5 Approximation de Hartree - Fock

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c-à-

d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1; x_2) = -\Psi(x_2; x_1) \quad \text{II- 12.}$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique. La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par Fock [6], Slater est connue par la méthode de Hartree – Fock. Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé sur N spin orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [6]. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater, c.-à-d. le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme

$$\Psi^s(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\Phi_i(x_1)\Phi_j(x_2) \dots \Phi_k(x_N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \dots & \phi_k(x_1) \\ \phi_i(x_2) & \phi_j(x_2) & \dots & \phi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(x_N) & \phi_j(x_N) & \dots & \phi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad \text{II- 13}$$

Sous la forme développée, ce déterminant de Slater s'exprime :

$$\Psi^s(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{P_q} P_q \{ \phi_i(x_1)\phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_N) \} \quad \text{II- 14}$$

Où P_q est un opérateur de permutation, P_q est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

Dans l'équation (II.19), le facteur $(N!)^{-1/2}$ assure que la condition de normalisation est réalisée [7], comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé:

$$\langle \Psi^s | \Psi^s \rangle = 1 \quad \text{II- 15}$$

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c-à-d le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Cette méthode cherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [8] pour trouver le ϕ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les $\{x_1\}$ (à condition qu'ils gardent l'ortho normalité) pour obtenir l'énergie minimale [3] :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E[\phi_{SD}] \quad \text{II- 16}$$

Qui est :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \phi_{SD} \rangle \quad \text{II- 17}$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe.

Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \phi_{SD} | \hat{V}_{ee} | \phi_{SD} \rangle = E_H[\phi_{SD}] + E_X[\phi_{SD}] \quad \text{II- 18}$$

- Le premier terme est la contribution de Hartree.
- Le deuxième terme est l'intégrale d'échange

II-6 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

La DFT s'est donné pour but de déterminer, à laide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels.

La DFT a été élaborée dans les années 60 par Hohenberg - kohn [9] et kohn – sham [10]. Bien que ses origines remontent à la fin des années 20 (1927) dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico fermi [11] .

Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [12] .

II-7 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ;

II-7-1 Premier théorème :

Les principes de base peuvent s'exprimer en considérant un système de N_e électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} . L'hamiltonien est alors :

$$H_{\text{el}} = T + V_{\text{ee}} + \sum_{i \neq j}^{N_e} V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad \text{II- 19}$$

Où T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons.

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_{el} , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnel $E[\Psi]$.

Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons N du système, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Il existe deux façons d'envisager un système atomique, soit à partir de son nuage électronique via la densité électronique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités.

Ce résultat obtenu par Hohenberg et Kohn montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique c-à-d l'une semblant être l'image de l'autre.

$$E = E[\rho(r)] \quad \text{II- 20}$$

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cette dernière, les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculés.

II-7-2 Deuxième théorème :

Pour tout système multiélectronique avec un nombre d'électron N et un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ la fonctionnelle $E[\rho]$ atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{II- 21}$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HX}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II- 22}$$

Dans laquelle $V_{ext}\rho(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules et $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V_{ext} | \Psi \rangle \quad \text{II- 23}$$

La connaissance de la fonctionnelle $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ permet de déterminer l'énergie total et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ et que cette fonctionnelle demeure inconnue à ce jour. Il n'existe pas une formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. Les équations de Kohn et Sham présentent la seule solution de ce problème qui est

établies dans l'objectif de fournir des fondements, nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [13]

II-8 Les équations de Kohn et Sham

Les calculs DFT sont principalement basés sur la résolution des équations de Kohn et Sham, à l'absence d'une forme exacte de potentiel d'échange-corrélation V_{xc} . Walter Kohn et Lu Sham [14] proposent en 1967 de ramener le problème à un système d'équations mono-électroniques pouvant être résolu de la même manière que la méthode Hartree-Fock.

Kohn et Sham ont remplacé le système réel interactif par un système fictif non interactif dont l'état fondamental en chacun de ses points a la même densité que le système électronique en interaction, dans l'espoir d'obtenir une expression plus précise du terme d'énergie cinétique. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également.

La fonctionnelle de la densité pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II- 24}$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: le terme de Hartree.

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: Energie d'échange-corrélation est une fonctionnelle additive qui décrit l'interaction inter électronique.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclus l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant

$E_H[\rho(\vec{r})]$: Le terme de Hartree

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: énergie d'échange - corrélation

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: interaction coulombienne des électrons avec les noyaux

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle de s 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

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

Dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham l'équation de Schrödinger à résoudre est :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, i = 1, \dots, N \quad II- 25$$

Où le potentiel effectif à la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad II- 26$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

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

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad II- 28$$

La forme la plus exacte possible de terme échange-corrélation reste toujours à l'heure actuelle un véritable défi.

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham, le seul inconnu est le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho]$.

Afin de déterminer ce potentiel il existe plusieurs approximations. La plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes, où la densité varie lentement en fonction de position. Vient ensuite l'approximation de la densité locale Spin (LSDA) qui présente le modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes d'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées, en suite les méthodes méta-GGA et les fonctionnelles hybrides.

II-9 Différents types de fonctionnelles.

A part le terme d'échange et de corrélation tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués Pour surmonter ce problème Il existe de nombreuses approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

II-9-1 .Approximation de la densité locale (LDA)

L'idée de cette approximation est de considérer le potentiel d'échange corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . et que la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée r .

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad II- 29$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante est égale à sa valeur en r .

Cet approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes ; Il nous faut de présenter une forme algébrique à ε_{xc} qui permettant de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons.

L'approximation LDA est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ indique l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(r)$ de plus, $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad II- 30$$

Le terme d'échange, communément appelé échange de Dirac [15] (symbolisé par S fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\varepsilon_x^S(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad II- 31$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho(r))$ ne peut pas être exprimée exacte. L'approximation de ce terme établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN)

[16] . a obtenu plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperly et Alder [17] . L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [18]

II-9-2 Approximation de la densité locale Spin (LSDA) :

Pour les systèmes magnétiques le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire, la LDA doit être alors étendue à LSDA,

Afin de tenir en compte l'énergie d'échange et corrélation. Il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle pour les deux densités de spin : haut et bas à savoir ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} qui désignent respectivement les densités d'électrons associés aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow).

L'équation (II-28) se met sous la forme [19] .

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad II- 32$$

$$\text{avec: } \rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$$

et $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

En général, les approximations LDA et LSDA donnent de bons résultats pour décrire les propriétés structurales pour la majorité de solides et de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compressibilité isotrope. Mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes. [12] .

II-9-3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Au niveau moléculaire, les inhomogénéités de la densité peuvent se révéler les conséquentes et le besoin d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Ainsi, dans le but de rechercher de meilleures performances et des résultats bien précis, et comme une tentative de hiérarchisation des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation[19] . Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [20] .

Dans la quelle la densité électronique dépend la densité électronique et ainsi de son gradient et cela pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

L'approche GGA, aussi dénommée approche semi-locale [21] .

II-9-4 Méta GGA

L'approche de méta-GGA est une extension qui ajoute les laplaciens de la densité ainsi que les densités d'échange cinétique associées aux orbitales τ défini comme :

$$\tau(\vec{r}) = \sum_i^{occupée} \frac{1}{2} |\nabla \phi_i(\vec{r})|^2 \quad II- 33$$

Où les ϕ sont les orbitales auto-cohérents déterminés par Kohn et Sham [22] .

Le calcul de la densité d'énergie cinétique orbitale est plus stable numériquement que le calcul de Laplacien de la densité. Une des premières tentatives pour inclure des fonctionnelles d'échange fut celle de Beck et Roussel [23] . Suite aux travaux de Proynov & Slahub qui ont étudié la même possibilité pour la fonctionnelle de corrélation.

Ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn-Sham en un point donné, \vec{r} , et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point.

II-9-5 Les fonctionnels hybrides :

Afin d'améliorer encore les performances de la DFT, une troisième génération de fonctionnelles a été définie. Ces fonctionnelles comportent un certain pourcentage de l'échange non local Hartree-Fock, l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{hypride} = \alpha E_X^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{LDA} + b E_X^{GGA} + E_e^{LDA} + c E_c^{GGA} \quad \text{II- 34}$$

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW8. Ces fonctionnelles sont appelées fonctionnelles hybrides. Elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition [23] .

II-10 Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad \text{II- 35}$$

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

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La

résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

II-11 Le cycle auto-cohérent

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent,

Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir la figure II.1)

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération
2. Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul

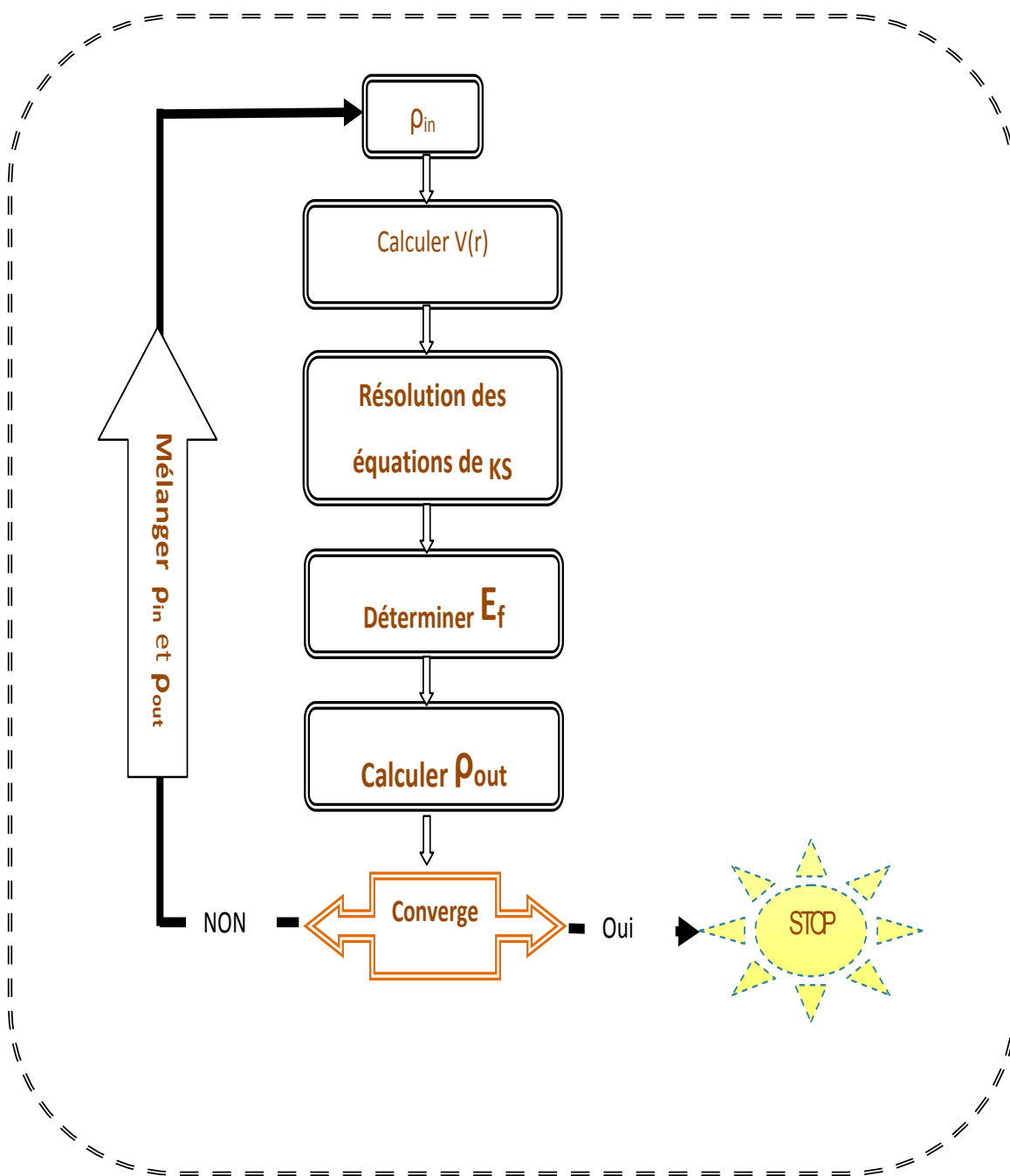


Figure II- 1 : le cycle auto cohérent

Références :

- [1] E. O. Chi, W. S. Kim, N. H. Hur, and D. Jung, "New Mg-based antiperovskites $PnNMg_3$ ($Pn = As, Sb$)," *Solid State Commun.*, vol. 121, no. 6–7, pp. 309–312, 2002, doi: 10.1016/S0038-1098(02)00011-X.
- [2] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field Part I Theory and methods," *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 89–110, 1928.
- [3] C. J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons, 2013.
- [4] M. G. Silk, "Ultrasonic transducers for nondestructive testing," 1984.
- [5] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 126–148, 1930, doi: 10.1007/BF01340294.
- [6] S. Cottenier and S. Cottenier, "Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction," 2004.
- [7] M. Probert, "Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, by Richard M. Martin," *Contemp. Phys.*, vol. 52, no. 1, pp. 77–77, 2011, doi: 10.1080/00107514.2010.509989.
- [8] R. Pollet, "Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Épigraphe," pp. 1–37.
- [9] O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka, and O. Fukunaga, "High-temperature cubic boron nitride pn junction diode made at high pressure," *Science (80-.)*, vol. 238, no. 4824, pp. 181–183, 1987.
- [10] O. Mishima, K. Era, J. Tanaka, and S. Yamaoka, "Ultraviolet light-emitting diode of a cubic boron nitride pn junction made at high pressure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, no. 11, pp. 962–964, 1988.
- [11] Fatiha SAADAOU, "THESE DE DOCTORAT: Etude des premiers principes des propriétés des anti-pérovskites $AIICNi_3$ et $AIICNi_3$,"

UNIVERSITE DJILLALILIABES FACULTE DES SCIENCES EXACTES SIDI-BEL-ABBES, 2016.

[12] B. Aicha, “Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers Soutenance,” 2014.

[13] CHAMI Sabah, “FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES DE L’INGENIORAT Département de Physique MEMOIRE Présenté pour l’obtention du diplôme de Magistère Spécialité : Physique Option : Sciences des Matériaux Par Etude Théorique des SUJET Propriétés Electroniques , Struc,” 2009.

[14] L. Soonckindt and L. Lassabatere, “Sur une approximation de l’intégrale $F_{1/2}$ de Fermi Dirac par un développement polynomial,” *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 13, no. 11, pp. 581–583, 1978.

[15] Noudjoud LEBGA, “Remerciements,” Université Ferhat Abbas-Sétif, 2011.

[16] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.

[17] T. Martens et al., “Disclosure of the nanostructure of MDMO-PPV: PCBM bulk hetero-junction organic solar cells by a combination of SPM and TEM,” *Synth. Met.*, vol. 138, no. 1–2, pp. 243–247, 2003.

[18] A. x J. P. P. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B Vol.*, vol. 23, no. 10, 1981.

[19] M. Jos, “Relativistic effects in the optical response of low-dimensional structures : new developments and applications within a time-dependent density functional theory framework,” 2008.

[20] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, “Pseudopotentials that work: From H to Pu,” *Phys. Rev. B*, vol. 26, no. 8, p. 4199, 1982.

[21] C. Slate and W. Functions, “Wave Functions in a Periodic Potential,” vol. 51, 1937.

[22] M. Erko, D. Wallacher, A. Brandt, and O. Paris, “research papers In-situ small-angle neutron scattering study of pore filling and pore emptying in ordered mesoporous silica research papers,” pp. 1–7, 2010, doi: 10.1107/S0021889809044112.

[23] GATT FAYROUZ, “Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés III- P ATTAF,” Université Med Khider Biskra, 2014.

III : La méthode des ondes planes augmentées (APW). :

III-1 Introduction :

En 1937, Slater [1] . a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cela fait introduire l'approximation de Muffin tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux régions, illustré sur la figure (III- 1).

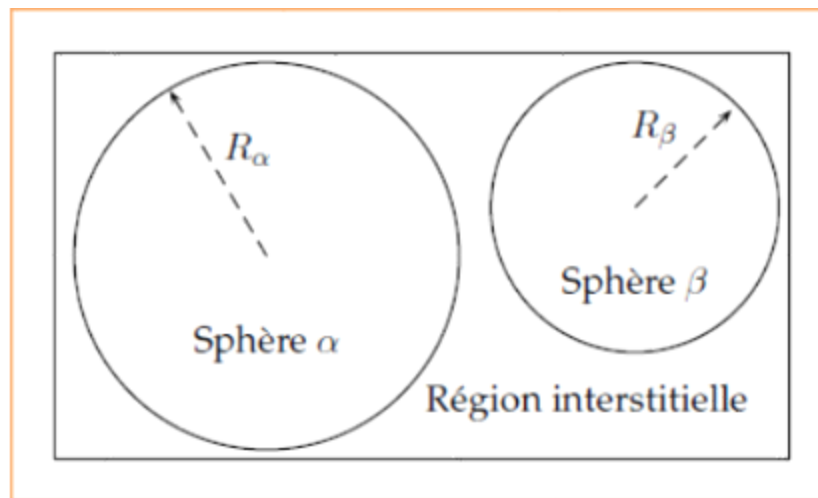


figure III- 1 :: Partition de l'espace selon la méthode APW.

La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées. La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes. Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{bm} A_{tm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III- 2}$$

Ω est le volume de la cellule C_G et A_{lm} sont des coefficients d'expansion

\vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),

G vecteur de l'espace réciproque

u_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l

C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm}

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad III- 3$$

$V(r)$ est la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.3) sont orthogonales à n'importe quel état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère [3] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad III- 4$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a noté que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

A fin d'assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des

coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G J_l(|\mathbf{K} + \mathbf{g}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad \text{III- 5}$$

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [3] et par Andersen en 1975 [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie U_l , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III-2 Principe de la méthode LAPW:

Dans cette méthode, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r) Y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie donc :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{III- 6}$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(\mathbf{r}) \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r})] Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III- 7}$$

la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée U' et de l'énergie E_l . [5].

$$U_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = U_l(\mathbf{E}_l, \mathbf{r}) + (\mathbf{E} - \mathbf{E}_l) \dot{U}_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) + O((\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^2) \quad \text{III- 8}$$

$O((E - E_l)^2)$ Représente l'erreur quadratique énergétique.

Dans cette méthode si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Singh [5] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes

III-3 Le rôle des énergies de linéarisation E_l :

La condition d'orthogonalité des fonctions d'ondes augmentées

$U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}$ et $\dot{U}_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r})$ n'est pas satisfaite dans le cas où il y a des états de cœur avec le même l . Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

Un problème très fréquent rencontré lorsqu'il y a chevauchement entre la base LAPWs et les états de cœur, c'est l'apparition d'une fausse composante dans le spectre d'énergie appelée " bande fantôme ". Ces bandes fantômes sont facilement identifiables; elles ont une petite dispersion et elles sont hautement localisées dans la sphère. La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et

dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Cependant, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes et pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

III-4 Construction des fonctions radiales :

La construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du cut-off G_{\max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FPLAPW est assurée pour $R_\alpha G_{\max}$ compris entre 5 et 9.

III-5 Les fonctions radiales non relativistes :

les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad \text{III- 9}$$

où $V(r)$ est la partie radiale de l'harmonique du réseau pour $l=0$.

La condition aux limites qu'on doit vérifier est :

$$rU_l(0) = 0$$

La dérivée par rapport à l'énergie pour une énergie de linéarisation E_l est :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{III- 10}$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad \text{III- 11}$$

$U_l(r)$ est une solution homogène de l'équation inhomogène (III- 12) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E_l U_l = U_l \quad \text{III- 13}$$

En utilisant la condition de normalisation (III- 14), il apparaît que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad \text{III- 15}$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée

$$N = \int_0^{R_\alpha} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr \quad \text{III- 16}$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad \text{III- 17}$$

Avec :

$$U'_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial r) \text{ et } \dot{U}_l(E, r) \equiv \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \quad \text{III- 18}$$

Selon Anderson [4] quand :

$$\| \dot{U}_l \| |E_l - \varepsilon| \leq 1 \quad \text{III- 19}$$

E_l est le paramètre d'énergie et ε est l'énergie de bande.

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

- ✓ *Diviser l'intervalle d'énergie en fenêtres et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appropriée à chaque état.*
- ✓ *- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales.*
- ✓ *- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de U_l .*

Les deux premières options sont les plus utilisées.

III-6 Les fonctions radiales relativistes :

Lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière Les corrections relativistes sont nécessaires.

Dans la méthode FPLAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle.

En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des k

Macdonald et al [6] ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut-être inséré ultérieurement.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT est écrite comme suit :

$$\Phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k & \chi & k\mu \\ -if_k & \sigma_r & \chi_{k\mu} \end{bmatrix}, \quad \text{III- 20}$$

où k est le nombre quantique relativiste donné par l et j .

$\chi_{\kappa\mu}$ Représente l'opérateur de spin (la coordonnée radiale a été supprimée).

Koelling et Harmon [14] ont introduit une nouvelle fonction:

$$\Phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad \text{III- 21}$$

Avec

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad \text{III- 22}$$

Où g'_k la dérivée radiale de g_k , c 'est la vitesse de la lumière et m est la masse.

On réécrit la solution au niveau de l'énergie E , avec les nombres quantiques habituels lm tout en négligeant le terme spin-orbite :

$$\Phi_{lms} = \left[\frac{i}{2Mc} \sigma_r \begin{pmatrix} g_l & Y_{lm} & X_s \\ -g'_l + \frac{1}{r} g_l & \sigma \cdot L & \end{pmatrix} Y_{lm} \chi_s \right] \quad \text{III- 23}$$

Où c_s est la composante spin-orbite non relativiste (spin haut, spin bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes, Louks [9] définit les fonctions suivantes :

$$P_l = r g_l \text{ et } Q_l = r c \phi_l \quad \text{III- 24}$$

Alors :

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r}P_l \quad \text{III- 25}$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r}Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V + E_l) \right] P_l \quad \text{III- 26}$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1)+1-(\frac{2Z}{c})^{1/2}]-1}{(\frac{2Z}{c})} \quad \text{III- 27}$$

III-7 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères MT, elles s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques.

$$\varphi(\mathbf{k}_n) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} \exp i \mathbf{k}_n \mathbf{r} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \end{cases} \quad \text{III- 28}$$

Avec :

$$\kappa_n \equiv \kappa + K_n$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, \mathbf{k} le vecteur d'onde, et \mathbf{K}_n un vecteur du réseau réciproque.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(\kappa_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(\kappa_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(\kappa_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad \text{III- 29}$$

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

$$\begin{cases} A_{lm}(\kappa_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(\kappa_n) a_l(\kappa_n) \\ B_{lm} = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(\kappa_n) b_l(\kappa_n) \end{cases} \quad \text{III- 30}$$

Avec a_n et b_n définis comme suit :

$$\begin{cases} a_n(\kappa_n) = \frac{U_l \left(\frac{dj_l(\kappa_n R_\alpha)}{dr} \right) - \left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(\kappa_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) U_l - U_l \left(\frac{dU_l}{dr} \right) \right]} \\ \mathbf{et} \\ b_n(\kappa_n) = \frac{\dot{U}_l \left(\frac{dj_l(\kappa_n R_\alpha)}{dr} \right) - \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) j_l(\kappa_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) U_l - U_l \left(\frac{dU_l}{dr} \right) \right]} \end{cases} \quad \text{III- 31}$$

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

III-8 Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [7] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles.

Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad \text{III- 32}$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm}^K \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III- 33}$$

III-9 Le code Wien2k :

III-9-1 La structure du code Wien2k.

aujourd'hui les simulations numériques permettent de prédire les propriétés structurales et électroniques de la matière étudiée, parmi ces méthodes ab-initio on a la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui est utilisé pour calculer les structures électroniques, cette méthode est introduite dans le code wien2k développé par Blaha et ces collaborations [8] .

Dans la figure (III-2).. Nous avons montré les différentes étapes de ce programme dont le calcul se fait en trois étapes :

III-9-2 L'initialisation

La création du fichier case.struct qui contient le paramètre du réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline.

NN : Calcul la distance entre les plus proches voisins jusqu'à une distance indiqué pour vérifier le non chevauchement des sphères muffin-tin.

LSTART : Pour choisir le potentiel d'échange et de corrélation.

SYMMETRY : Génération et vérification des opérations de symétrie spatiale.

KGEM : Génère des points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.

DSTART : Calcul la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques

III-9-3 Le cycle auto cohérent (SCF) :

Les étapes de l'initialisation sont établies pour la préparation du cycle auto cohérent (SCF), qui se fait avec un script des programmes comme suit :

LAPW0 : Calcul le potentiel à partir de la densité calculée
par LSTART.

LAPW1 : Calcul des valeurs et des vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul de la densité de charge de valence.

LCORE : Calcul des états du cœur.

III-9-4 Le calcul des propriétés :

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

OPTIMIZE : a fin de déterminer l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre du réseau et le module de compressibilité.

LAPW5 : a fin de générer la densité de charge.

TETRA : pour déterminer la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : Ce programme calcul la structure de bandes.

OPTIC : Calcul les propriétés optiques.

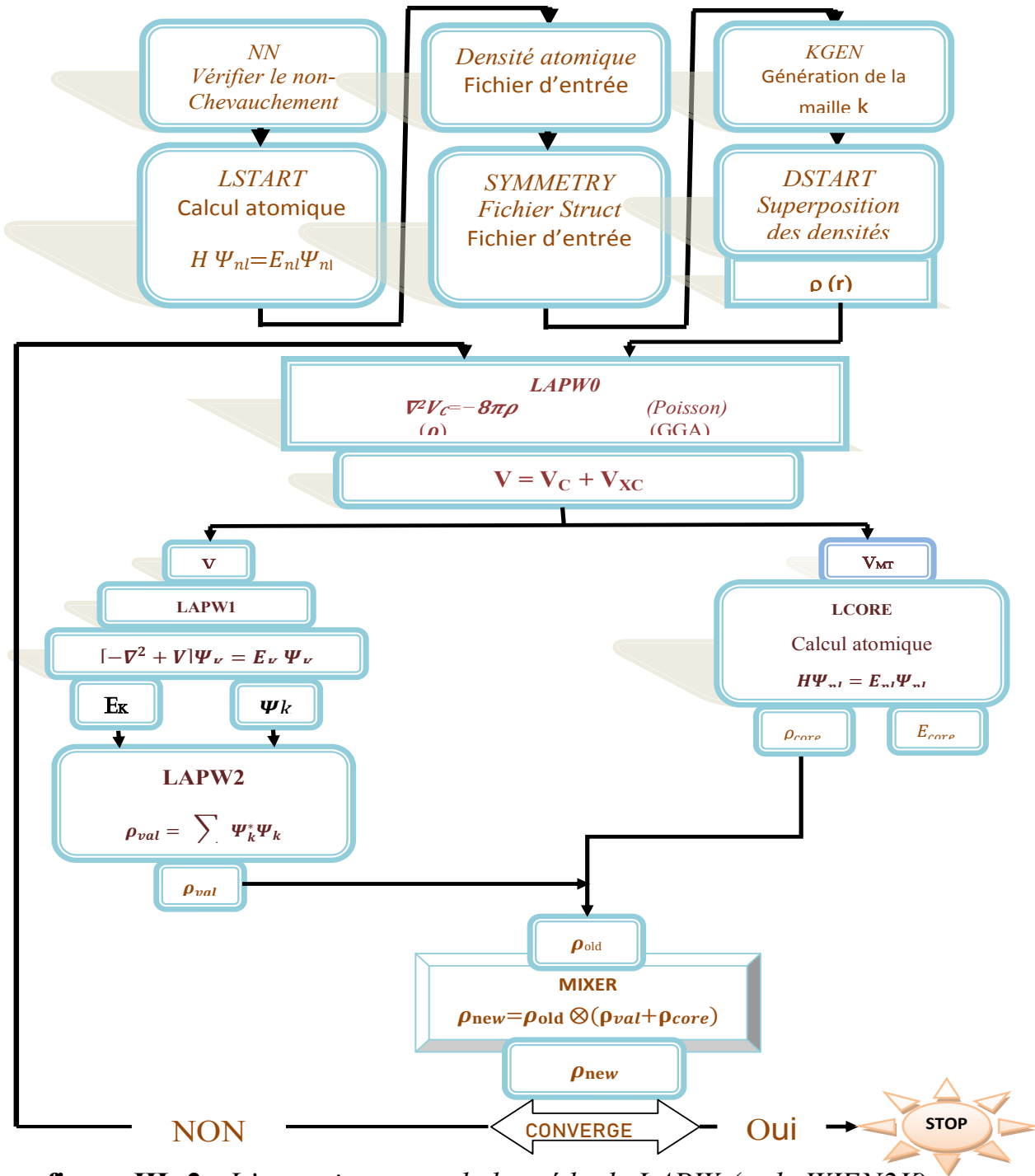


figure III- 2 : L'organigramme de la méthode LAPW (code WIEN2K)

Bibliographie :

- [1] J. C. Slater, “Wave functions in a periodic potential,” *Phys. Rev.*, vol. 51, no. 10, p. 846, 1937.
- [2] J. C. Slater, “Energy band calculations by the augmented plane wave method,” in *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, Elsevier, 1964, pp. 35–58.
- [3] D. D. Koelling and G. O. Arbman, “Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 5, no. 11, p. 2041, 1975.
- [4] D. D. Koelling and G. O. Arbman, “Linear methods in band theory* O.,” *Phys. BE VIEWB*, vol. 5, no. 11, p. 2041, 1975.
- [5] J. P. Perdew and Y. Wang, “Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 20, p. 12947, 1992.
- [6] A. H. MacDonald, W. E. Pickett, and D. D. Koelling, “A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 13, no. 14, p. 2675, 1980.
- [7] D. R. Hamann, “Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, no. 10, p. 662, 1979.
- [8] F. Tran and P. Blaha, “Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009.

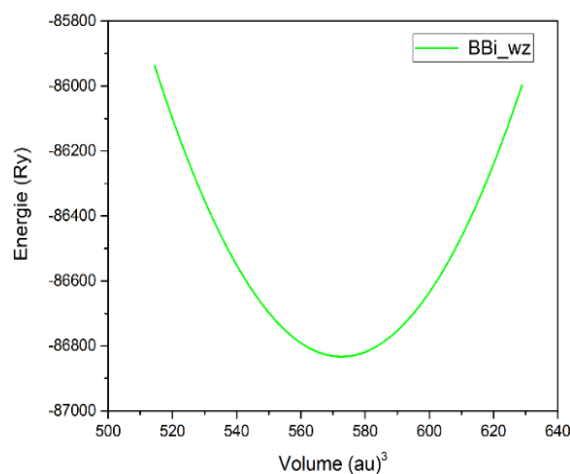
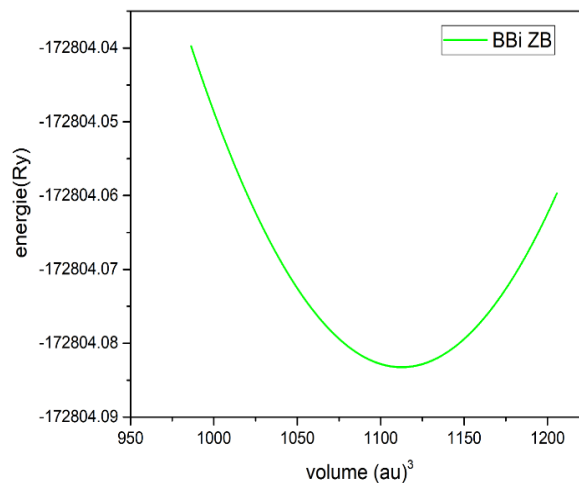
IV Résultats et discussions.

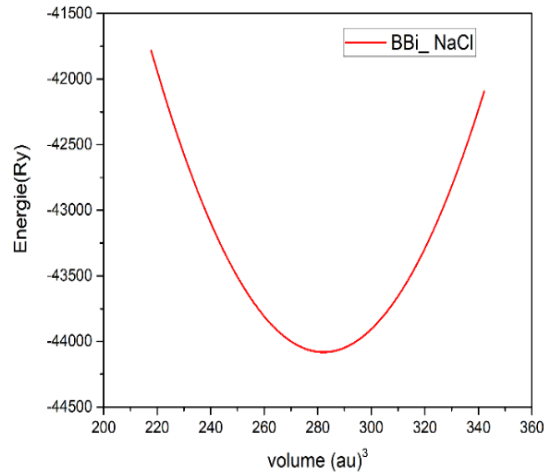
IV-1 : Introduction

Dans ce travail nous avons présenté les résultats de calculs de différentes propriétés des composées $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$. Que nous avons obtenus en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW). basée sur la DFT et est implémentée dans le code wien2K commencent par les composées binaires BBi ($x = 0$) et BN ($x=1$) en suite leurs alliages ternaire pour ($x= 0.25, 0.50, 0.75$).

IV-2 Détails de calcul

La phase ZB est plus stable que les autres phases pour tous les matériaux étudiés. Par conséquent, nous l'avons utilisé pour obtenir les différents résultats.





: Variation d'énergie en fonction de volume
 Pour BBi dans les phases WZ –ZB- NaCl

La structure ZB est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées. Ces deux réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale le long de la direction [111]. Dans cette structure, la maille conventionnelle est cubique et contient huit atomes occupant les positions suivantes : $(0\ 0\ 0)$; $(0\ 1/2\ 1/2)$; $(1/2\ 0\ 1/2)$; $(1/2\ 1/2\ 0)$; $(1/4\ 1/4\ 1/4)$; $(1/4\ 3/4\ 3/4)$; $(3/4\ 1/4\ 3/4)$; $(3/4\ 3/4\ 1/4)$, l'unité de longueur étant le paramètre de maille a .

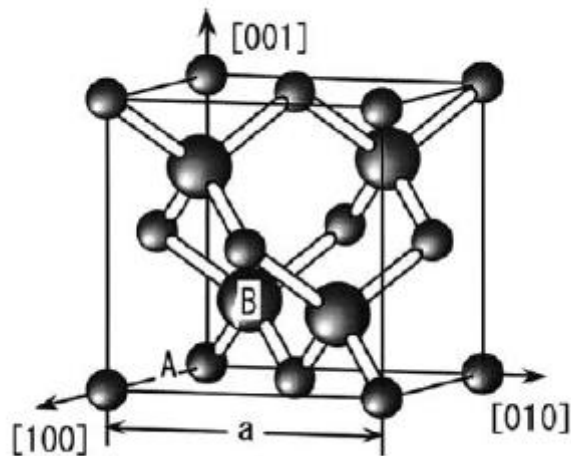
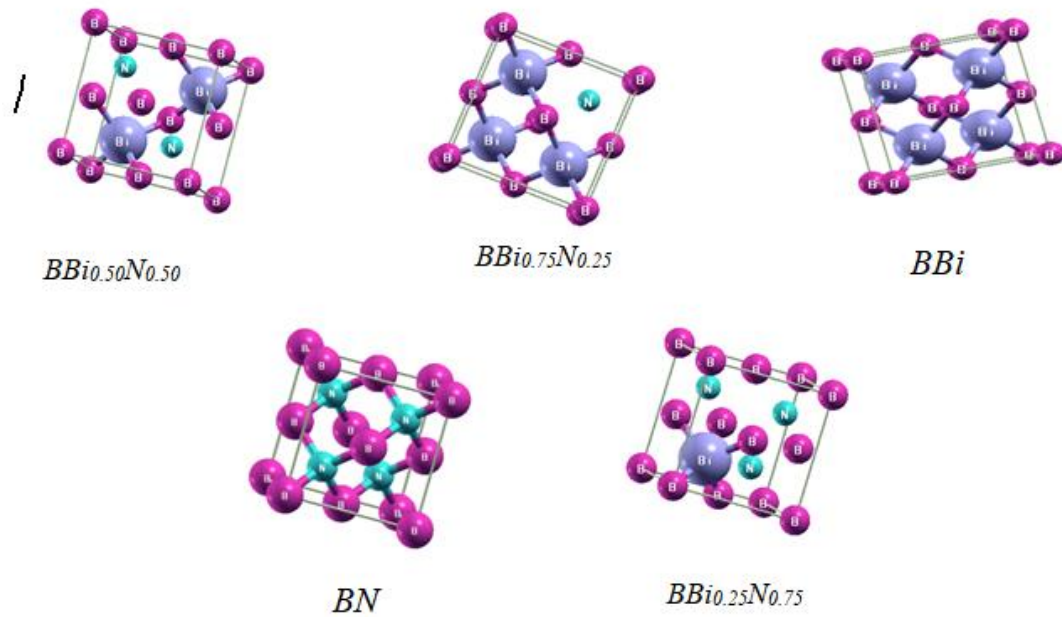


Figure IV - 1 : Structure Zinc Blende

Pour l'alliage ternaire $BBi_{1-x}N_x$, ou $x = 0.25, 0.50, 0.75$ nous avons utilisé une super cellule cubique avec quatre atomes de B et quatre atomes de Bi et en remplace un atome Bi par un atome N puis deux en suite trois pour satisfaire la fraction molaire voulu.

Tableau IV- 1: Structures des alliages $BBi_{1-x}N_x$

Ainsi Pour estimer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé la fonctionnelle proposée en 2008 par Perdew et coll. [2], connue sous l'acronyme GGA-PBESol, afin d'avoir de bon résultats pour la constante du réseau à l'équilibre et le module de compressibilité [3] car l'amélioration de la précision de ces résultats devrait permettre une meilleure description des propriétés élastiques, électroniques et thermodynamiques ...[4]..

D'autre part l'exactitude des calculs auto-cohérents dépend de la résolution de l'ensemble de base ψ_k , de l'échantillonnage des points spéciaux k dans la zone de Brillouin.

Il existe alors deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. :

- Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin R_{mt} et le vecteur K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$, noté RK_{max}).

- Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux k utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin.

Avant d'accéder au calcul il faut tester la convergence de ces paramètres alors nous avons effectué plusieurs tests de convergence afin de

déterminer les paramètres $R_{mt} \times K_{max}$ et le nombre des points spéciaux dans les méthodes FP-LAPW.

Les rayons muffin-tin sont choisis de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères muffin-tin.

Le tableau (IV-2) donne les différents R_{mt} utilisés.

Tableau IV- 2 : Valeurs des Rmt utilisées

R_{mt}	B	Bi	N
<i>Composées</i>			
<i>BBi</i>	1.74	2.48	/
<i>BBi_{0.75}N_{0.25}</i>	1.68	2.4	2.14
<i>BBi_{0.50}N_{0.50}</i>	1.2	2.29	1.54
<i>BBi_{0.25}N_{0.75}</i>	1.2	2.32	1.78
<i>BN</i>	1.33	/	1.47

Le choix de la grille des points spéciaux k dans la zone de Brillouin irréductible, le $R_{mt} \times K_{max}$, le l_{max} ainsi que le G_{max} , choisis pour nos calculs sont donnés dans le tableau (IV-3).

Tableau IV- 3: Les valeurs de $R_{mt} \times K_{max}$, G_{max} , Nombre de points K et l_{max}

Paramètre Composées	$R_{mt} \times K_{max}$	G_{max}	K IBZ	l_{max}
<i>BBi</i>	8	12	500	10
<i>BBi_{0.75}N_{0.25}</i>	8	12	600	10
<i>BBi_{0.50}N_{0.50}</i>	8	12	600	10
<i>BBi_{0.25}N_{0.75}</i>	8	12	600	10
<i>BN</i>	8	12	600	10

IV-3 Les Propriétés Structurales :

Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [3] donnée par :

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

Où B et B' sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(v)$ et le module de compression B est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{IV- 2}$$

Sachant que Le module de compressibilité (B) d'un matériau est un indicateur de sa rigidité. Plus qu'il est grand, plus le matériau est rigide et l'énergie requise pour produire une déformation est plus importante.

Les figures (IV-4,5,6,7,8,) ci-dessous représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composées étudiées dans leurs structures zinc-blende.

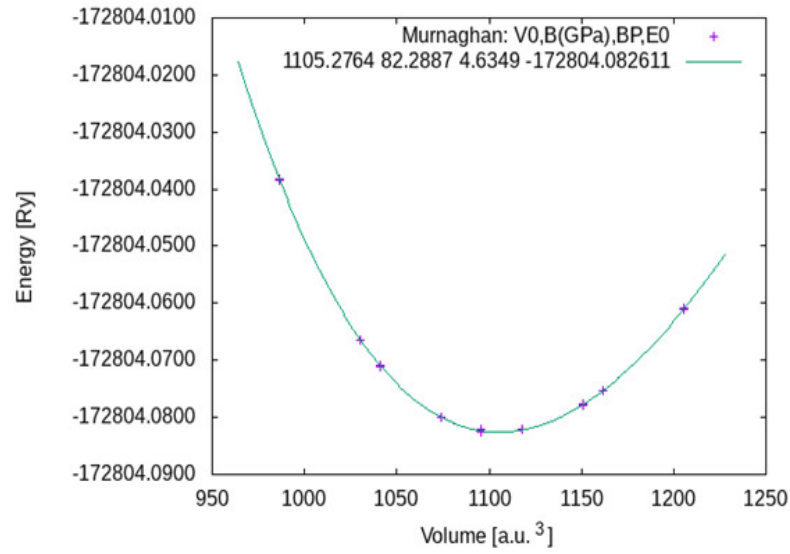
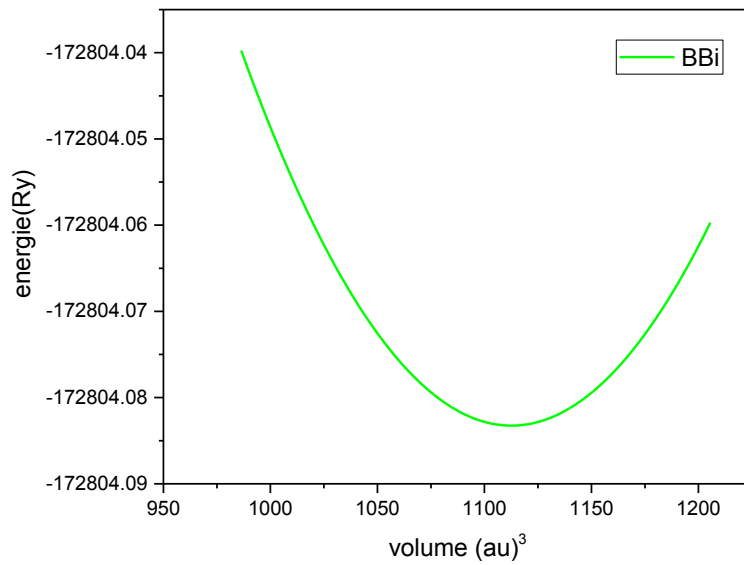


Figure IV - 2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BBi



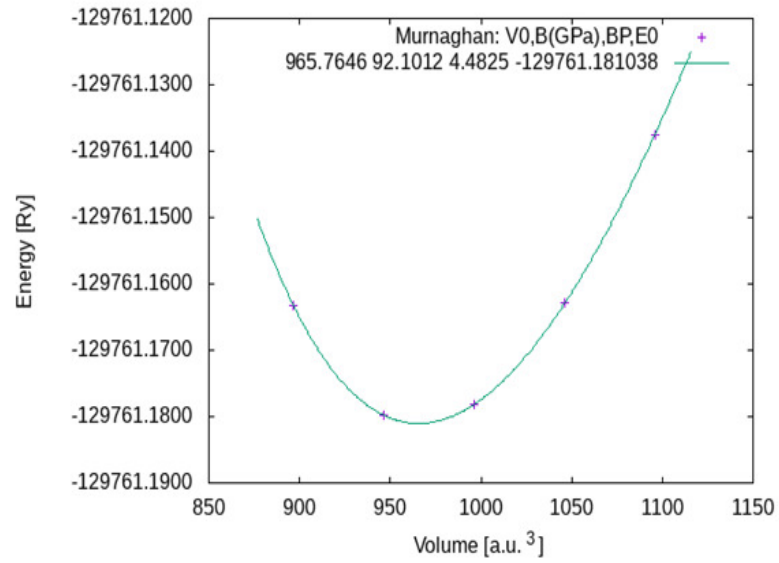
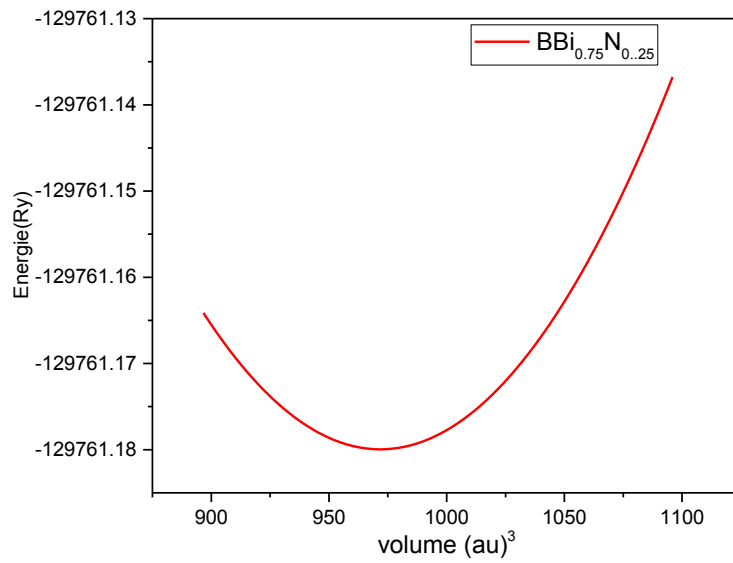


Figure IV - 3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $\text{BBi}_{0.75}\text{N}_{0.25}$



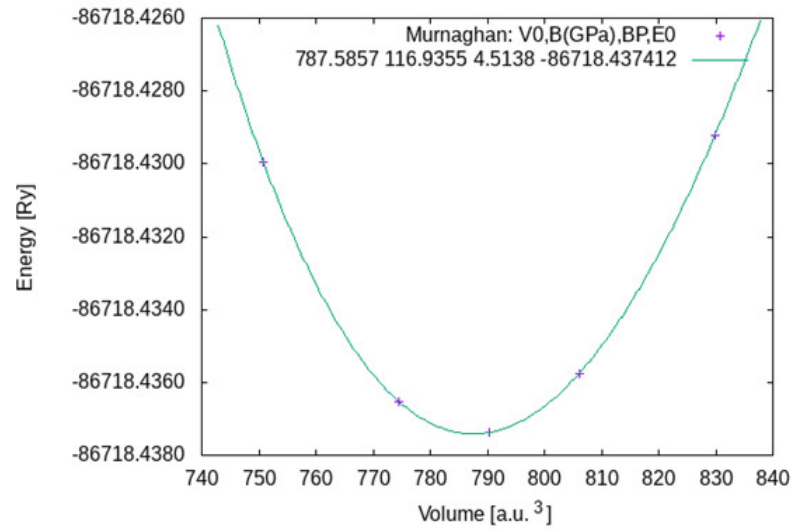


Figure IV - 4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BBi_{0.50}N_{0.50}

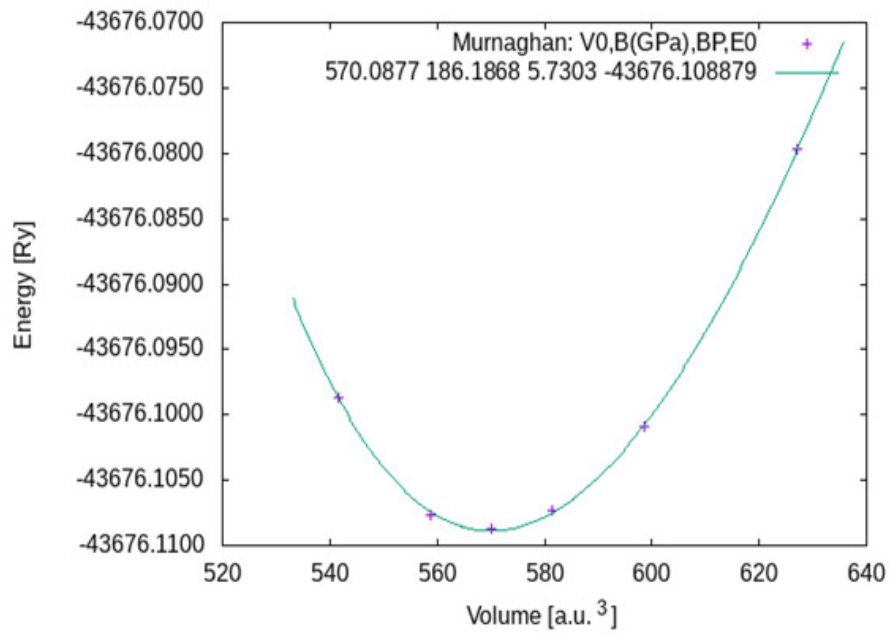


Figure IV - 5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BBi_{0.25}N_{0.75}

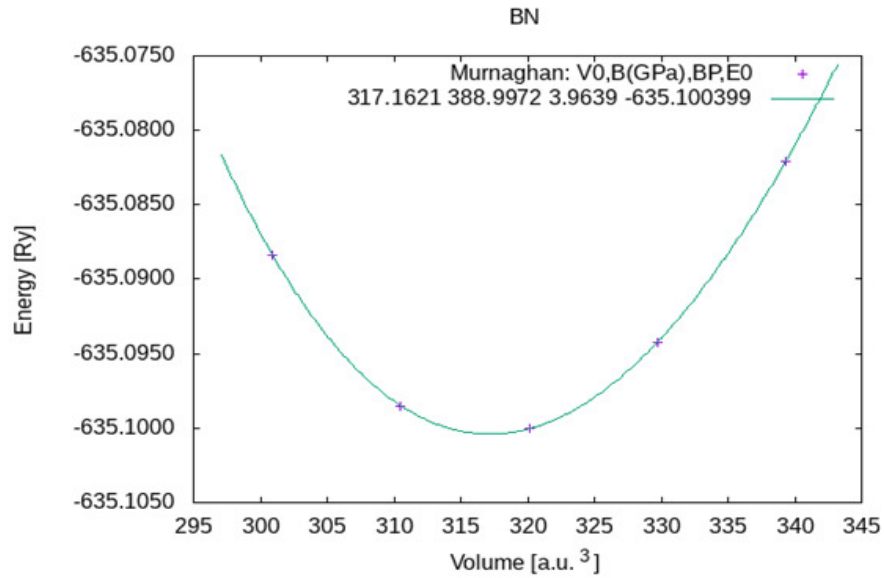


Figure IV - 6 :Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BN

Le tableau (IV-4) rassemble les résultats calculés telles que la constante du réseau, le module de compression et l'énergie totale minimale.

Nous avons aussi inclus les valeurs expérimentales et celle d'autres calculs disponibles pour comparaison.

Tableau IV- 4 : constantes de réseau modules de compressibilité

Composées	$a_0 (\text{Å})$	B	B'	Energie (Ry)	Référence
BBi	5.479	82.288	4.63	-172804.08	ce travail
	5.437	88.210	/		[1]
	5.529	72.209	/		[5]
	5.448	85.87	2.903		[6]
	5.531	66.846	4.395		[7]
BBi _{0.75} N _{0.25}	5.239	92.101	4.48	-12971.18	ce travail
	5.043y	105.425	/		[1]
BBi _{0.50} N _{0.50}	4.894	116.935	4.51	-86718.44	ce travail
	4.627	150.946	/		[1]
BBi _{0.25} N _{0.75}	4.39	186.186	5.73	-43676.109	ce travail
	4.159	233.157	/		[1]
BN	3.614	388.997	3.96	-635.1002	ce travail
	3.628	383.66	/		[1]
	3.615	369.00			[8]
	3.627	375.923	3.0		[7]

Les valeurs que nous avons obtenus pour les paramètres des réseaux en utilisant l'approximation GGA-PBEsol sont très proche des résultats théoriques disponibles pour BBi , BBi_{0.75}N_{0.25} , BBi_{0.50} N_{0.50} , BBi_{0.25} N_{0.75} en absence des résultats expérimentales et aussi pour les résultats expérimentales et théoriques pour le composée BN .

Nous remarquons que les valeurs du module de compression B augmentent avec l'augmentation de la fraction molaire X pour atteindre une valeur assez importante B= 388.997 Gpa pour x=1 (BN) sachant que ce matériau est classer parmi les matériaux très durs après le diamant.

IV-4 Les propriétés élastiques :

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

IV-4-1 Le tenseur de déformation.

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment [9] Ils changent de forme et de volume. Ses déformations sont mesurées à partir de la position au repos de l'objet.

Les éléments du tenseur des déformations sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{IV- 3}$$

Avec ($x_1 = x$; $x_2 = y$; $x_3 = z$)

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} & \epsilon_{yz} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{IV- 4}$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions x, y ou z alors que les déformations notées ϵ_{xy} , ϵ_{xz} , ϵ_{yz} représentent les variations d'angles entre les axes Ox, Oy et Oz. Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension

L'allongement relatif $\left(\frac{\delta l}{l}\right)$ mesuré dans une direction quelconque indiquée par le vecteur unitaire $\vec{d} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ est donné par :

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} & \epsilon_{yz} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} \quad \text{IV- 5}$$

IV-4-2 Le tenseur des contraintes :

Par définition La contrainte est la force exercée sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes, noté σ , est également représenté par une matrice 3×3 symétrique, comme le tenseur des déformations

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{IV- 6}$$

Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale à la facette sur laquelle s'applique la force (voir figure : IV - 10), ci-dessous.

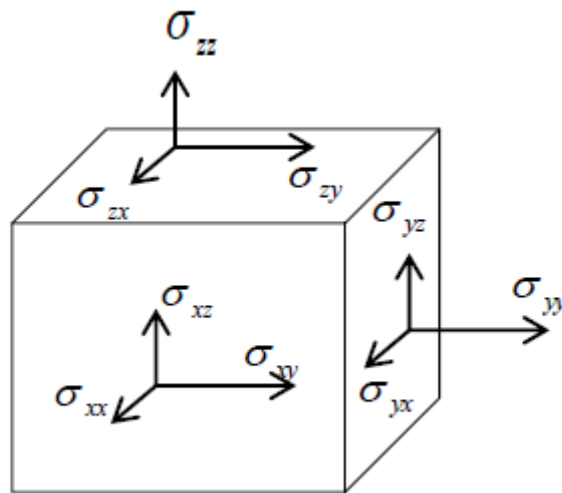


Figure IV - 7: contraintes appliqués.

Les composantes C_{ii} sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale Ox, Oy ou Oz. Les éléments C_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles puisque elles agissent dans le plan de la surface. Les composantes de la contrainte ont la

dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume

IV-4-3 La loi de Hooke.

En dessous de la limite élastique, les déformations subies par un cristal sont réversibles. De plus, pour de faibles déformations, on constate que la déformation est proportionnelle aux contraintes appliquées. Cela implique que le tenseur des déformations d'un cristal peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire (loi de Hooke). On définit ainsi un tenseur de rang 4, de composantes C_{ijkl} où i,j,k et l varient de 1 à 3 tel que :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{kl} \tag{IV- 7}$$

Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations ne font que ce tenseur de rang 4. C_{ijkl} se ramène généralement à une matrice 6x6 $C_{\alpha\beta}$ (en notation de Voigt [10]).

Notation tensorielle	XX	YY	ZZ	YZ	XZ	XY
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des contraintes devient un vecteur σ_{α} tel que

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \sigma_{\alpha} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} = \sigma_1 \\ \sigma_{yy} = \sigma_2 \\ \sigma_{zz} = \sigma_3 \\ \sigma_{yz} = \sigma_4 \\ \sigma_{xz} = \sigma_5 \\ \sigma_{xy} = \sigma_6 \end{bmatrix}; \alpha = 1, 2, \dots, \dots, 6 \tag{IV- 8}$$

Le tenseur des déformations devient un vecteur ϵ_{β} tel que

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \varepsilon_{\beta} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} = e_1 \\ \varepsilon_{yy} = e_2 \\ \varepsilon_{zz} = e_3 \\ 2\varepsilon_{yz} = e_4 \\ 2\varepsilon_{xz} = e_5 \\ 2\varepsilon_{xy} = e_6 \end{bmatrix}; \quad \beta = 1, 2, \dots, 6 \quad \text{IV- 9}$$

La loi de Hooke s'exprime alors :

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad \text{IV- 10}$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{bmatrix} \quad \text{IV- 11}$$

Les C_{ii} représentent les composantes du tenseur des constantes élastiques qui est réduit maintenant à une matrice 6X6, possédant 36 coefficients. Des considérations sur le travail et l'énergie permettent de ramener ce nombre à 21 (cette matrice de 6x6 éléments est symétrique).

La symétrie du cristal diminue encore le nombre de paramètres indépendants. Par exemple, pour les matériaux de symétrie cubique, il n'y a que trois éléments indépendants non nul: C_{11} , C_{12} , C_{44} . La matrice C s'écrit dans ce cas:

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$$

Décrivant la réponse à une contrainte macroscopique appliquée à un solide les constantes élastiques sont des paramètres importants qui contiennent pas mal d'informations sur la stabilité et les propriétés mécaniques des solides.

Ces constantes sont importantes dans les solides car elles sont étroitement liés à divers phénomènes fondamentaux à l'état solide comme les équations d'état et divers paramètres comme le module de Young, le coefficient de Poisson, la température de Debye...etc.

De plus, les constantes élastiques peuvent apporter des informations sur la stabilité de phase et la dureté des matériaux calculés. Nous avons utilisé la méthode développée par Thomas Charpin intégré dans Le code WIEN2k pour obtenir les constantes élastiques des structures considérées.

Nous avons estimé ces constantes élastiques à partir des déformations produites par des forces appliquées à la maille unitaire à l'équilibre.

Le module de compressibilité (B), la compressibilité (β), le module de cisaillement (G), le module de cisaillement tétragonal (G_0), la pression de Cauchy (CP) et le facteur d'anisotropie élastique de Zener (A) peuvent être exprimés, en fonction des constantes élastiques, comme suit :

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad \text{IV- 12}$$

$$\beta = \frac{1}{B} = \frac{3}{C_{11}+2C_{12}} \quad \text{IV- 13}$$

$$G = C_{44} \quad \text{IV- 14}$$

$$G' = \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \quad \text{IV- 15}$$

$$CP = C_{11} - C_{44} \quad \text{IV- 16}$$

$$A = \frac{G}{G'} = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad \text{IV- 17}$$

Le tableau (IV-5) rassemble les valeurs calculées des paramètres élastiques des matériaux étudiés ainsi que les valeurs disponibles théoriquement et expérimentalement.

Tableau IV- 5 : constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} , en GPa), module de compressibilité (B , en GPa), module de cisaillement tétragonal (G' , en GPa), pression de Cauchy (C_p , en GPa) et facteur d'anisotropie de Zener (A), à $P = 0$ et $T = 0$.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C'	B	G'	C_p	A	Références
BBi	145.25	49.62	95.93		81.50	47.82	-46.31	2.01	Ce travail
	142.300	49.781	93.951	46.260				2.03	[1]
	128.573	39.799	85.223	44.387		65.59		1.92	[7]
	154.65	51.48	76.22					1.47	[6]
BBi_{0.75}N_{0.25}	153.66	61.04	101.79	91.91	46.31	-40.75	2.20	Ce travail
	194.036	69.972	100.050	62.032				1.61	[1]
BBi_{0.50}N_{0.50}	215.68	65.62	124.18	115.64	75.03	-58.56	1.66	Ce travail
	230.201	76.496	124.763	76.852				1.62	[1]
BBi_{0.25}N_{0.75}	372.64	86.768	215.71	182.06	142.94	-128.9	1.51	Ce travail
	315.361	108.016	185.876	103.673				1.79	[1]
BN	790.66	186.38	458.53	387.81	302.14	-272.2	1.52	Ce travail
	795.971	198.071	462.750	298.800				1.54	[1]
	820	190	480	315					[12]
	778.51	194.63	432.51	291.94					[13]
	782.3	167.286	442.639	307.507					[7]

Sachant que :

- C_{11} représente la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales [11] .
- La constante C_{44} reflète la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010].
- C_{12} n'a pas de signification physique simple à lui tout seul.
- le module de Young E (défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de traction ou de compression uni axiale,) fourni une mesure de la rigidité du solide.

- le module de cisaillement G mesure la résistance au mouvement de glissement des plans.
- Le facteur d'anisotropie A pour un cristal isotrope égal à 1.
- le coefficient de Poisson ν permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

A partir de ces résultats, nous remarquons que :

- ❖ Les constantes élastiques sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques [12].

$$(C_{11}-C_{12}) > 0; (C_{11}+2C_{12}) > 0; C_{11} > 0; C_{44} > 0.$$

- ❖ Le module de compressibilité satisfait aussi la condition $C_{12} < B < C_{11}$, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure cubique pour nos matériaux.
- ❖ Les valeurs calculées du rapport B/G pour nos matériaux sont inférieures à la valeur limite ($B/G = 1.75$) proposée par Pugh [12]. pour séparer entre les matériaux malléables (ductile) et les matériaux fragiles ce qui signifie que tous nos matériaux sont fragiles.
- ❖ On peut aussi obtenir le même résultat à partir des valeurs négatives de la pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44} < 0$).

Les valeurs de B calculées à partir des constantes élastiques sont très proches de celles trouvées par l'étude des propriétés structurelles.

Nous avons également estimé les paramètres élastiques polycristallins des matériaux étudiés. Pour ce faire, nous avons utilisé l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [13]. Les modules de cisaillement de Reuss (G_R) et de Voigt (G_V) sont considérés comme les limites inférieure et supérieure du module de cisaillement G , respectivement, et sont exprimés comme suit :

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad \text{IV- 18}$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{IV- 19}$$

Le module de cisaillement de Hill (G_H) est la moyenne arithmétique des valeurs de Reuss et Voigt.

$$G_H = \frac{G_R + G_V}{2} \quad \text{IV- 20}$$

Le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (σ) sont donnés par :

$$E = \frac{9BG_H}{3B + G_H} \quad \text{IV- 21}$$

$$\sigma = \frac{1}{2} - \frac{E}{6B} \quad \text{IV- 22}$$

Les coefficients de Lamé, μ et λ , sont obtenus en utilisant le coefficient de Poisson et le module de Young

$$\mu = \frac{E}{2(1+\sigma)} \quad \text{IV- 23}$$

$$\lambda = \frac{\sigma E}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} \quad \text{IV- 24}$$

Les vitesses acoustiques longitudinale et transversale, v_l et v_t respectivement, s'expriment à partir de l'équation de Navier [4].

$$v_l = \left[\frac{3B+4G_H}{3\rho} \right]^{1/2} \quad \text{IV- 25}$$

$$v_t = \left[\frac{G_H}{\rho} \right]^{1/2} \quad \text{IV- 26}$$

Où ρ est la masse volumique. La vitesse moyenne du son, v_m , est définie par [14].

$$\frac{1}{v_m^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \quad \text{IV- 27}$$

La température de Debye θ_D peut être estimée, à partir de la connaissance de la vitesse moyenne du son, v_m , de la manière suivante [15] .

$$\theta_D = \left(\frac{h}{k_B} \right) \left(\frac{3n}{4\pi V} \right)^{1/3} v_m \quad \text{IV- 28}$$

Où h est la constante de Plank, k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes dans la maille unitaire et V est le volume de l'unité de formule.

Les résultats sont regroupés dans le tableau (IV-6) .

Tableau IV- 6 : module de cisaillement de Reuss (G_R , en GPa), module de cisaillement de Voigt (G_V , en GPa), module de cisaillement de Hill (G_H , en GPa), rapport de Pugh (G_H/B), module de Young (E , en GPa), coefficient de Poisson (σ) et coefficients de Lamé (λ et μ , en GPa), à $P = 0$ et $T = 0$.

Matériaux	BBi	BBi0.75N0.25	BBi 0.50N 0.50	BBi0.25N0.75	BN
GR	68.39 ^a	68.81 ^a	98.40 ^a	179.21 ^a	379.8 ^a
GV	76.68 ^a	79.60 ^a	104.52 ^a	186.60 ^a	395.9 ^a
GH	72.54 ^a	74.21 ^a	101.52 ^a	182.91 ^a	387.8 ^a
	70.69 [1]	82.59 [1]	102.73 [1]	147.06 [1]	388.32 [1]
	72.24 [19]				382.53 [16]
GH/B	0.89 ^a	0.81 ^a	0.88 ^a	1.00 ^a	1.00 ^a
	0.864 [1]	0.74 [1]	0.68 [1]	0.79 [1]	1.04 [1]
E	167.83 ^a	175.41 ^a	235.50 ^a	411.06 ^a	872.6 ^a
	164.68 [1]	198.56 [1]	251.15 [1]	349.25 [1]	864.76 [1]
	149.63 [7]				854.80 [7]
	156.06 [6]				
σ	171.99 [17]				
	0.16 ^a	0.18 ^a	0.16 ^a	0.12 ^a	0.13 ^a
	0.165 [1]	0.20 [1]	0.16 [1]	0.175	0.13 [1]
	0.14 [16]				0.117 [16]
λ	0.197 [6]				
	33.14 ^a	42.44 ^a	48.00 ^a	60.12 ^a	129.2 ^a
μ	34.73 [1]	56.23 [1]	61.22 [1]	79.942 [1]	136.20 [1]
	72.54 ^a	74.21 ^a	101.46 ^a	182.91 ^a	387.9 ^a
v_m	70.69[1]	82.55 [1]	106.16 [1]	148.63 [1]	382.17 [1]
	3142.01 ^a	3377.00 ^a	4207.00 ^a	6166.00 ^a	11550 ^a
Θ_D	2965 [6]				
	344.76 ^a	370..53 ^a	461.61 ^a	676.56 ^a	1367.3 ^a
	324.11 [6]				

^a notre travail

D'après ce tableau nous constatons bien que les résultats que nous avons trouvés sont comparables à ceux d'autres travaux malgré le peu des résultats disponible dans les littératures.

IV-5 Les Propriétés Electroniques.

L'objectif de l'étude des propriétés électroniques est d'obtenir des informations sur la structure de bandes, la densité d'états en utilisant l'approximation GGA-PBEsol pour estimer le potentiel d'échange et de corrélation

IV-5-1 Structure de bandes d'énergie

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie possibles à prendre par les électrons à l'intérieur d'un solide. De façon générale les électrons prennent des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, qui sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites.

Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes d'énergie qui sont représentées dans l'espace réciproque en fonction du vecteur d'onde.,

. Pour les semi conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction séparées par une bande interdite. (Gap).

Les structures de bandes des matériaux étudiés le long des directions de haute symétrie R- Γ -X-M- Γ figure (IV - 8) ... de la zone de Brillouin du réseau cubique simple sont présentées dans les figures (IV - 9).

L'origine de l'échelle des énergies pour les courbes de structures de bandes et de densités d'états est le niveau de Fermi.

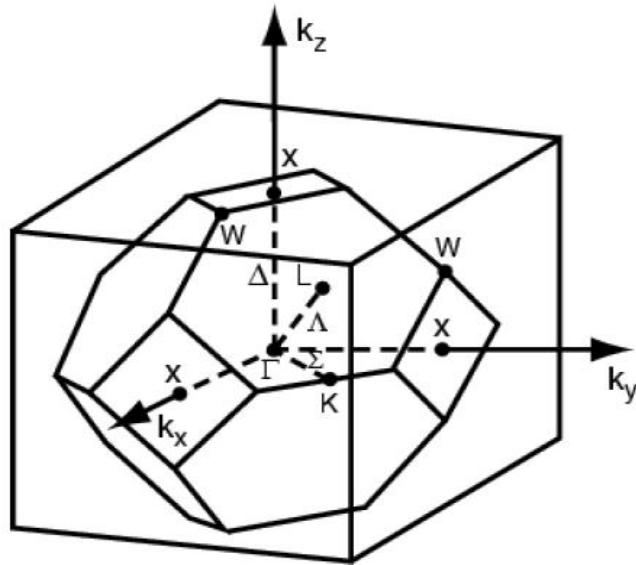


Figure IV - 8 :Première Zone de Brillouin pour structure Zinc Blende

Le centre de la zone de Brillouin est noté Γ , les trois directions de haute symétrie sont $[100]$, $[110]$ et $[111]$.

Direction $[100]$: Γ ----- X (Δ)

Direction $[110]$: Γ ----- L (Λ)

Direction $[111]$: Γ ----- K (Σ)

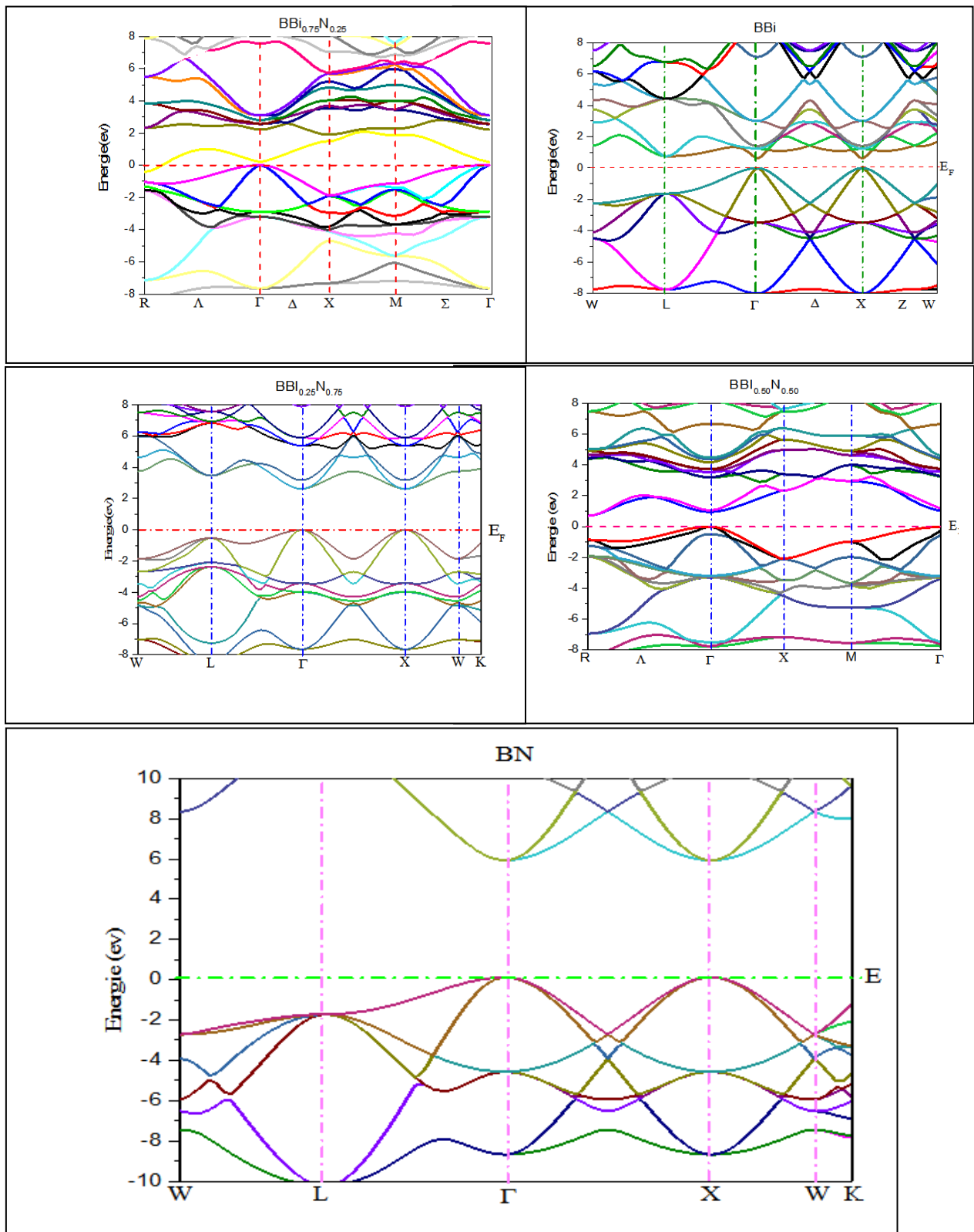


Figure IV - 9 : structure de band pour les composées $BBi_{1-x}N_x$

La structure de bandes pour le composé BBi montre un gap direct de 0.85 eV au point Γ . Qui est en accord avec la valeur trouvée dans la référence [18].

Pour le composé BN on remarque aussi la présence d'un gap direct au point Γ de 6.3 eV cette valeur est près de celle trouvée expérimentalement [18]

Mais concernant les composées $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ nous avons trouvé que :

Pour $x = 0.25$ – le composé a un comportement métallique (montrent un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction. Ce recouvrement, dû aux états N : 2P croisant le niveau de Fermi suivant les directions $\Gamma-\Gamma$, indique la nature métallique de ce composé)

Pour $x = 0.50$ – la structure de bande révèle un gap direct.

Aussi pour $x = 0.75$ on remarque l'existence d'un gap direct.

Mais malheureusement pour ces trois derniers composés ($x=0.25$, $x=0.50$, $x=0.75$) on n'a pas trouvé des résultats expérimentaux ni théoriques pour la comparaison.

Le tableau : IV-7 résume les valeurs de gap que nous avons trouvées et des valeurs trouvées

Tableau IV- 7 : les valeurs des Gap

composé	Gap (eV)	référence
BBi	0.37	GGA ce travail
	0.85	MBJ ce travail
	0.94	[17]
$\text{BBi}_{0.75}\text{N}_{0.25}$	Metal	GGA ce travail
	0.55	MBJ ce travail
$\text{BBi}_{0.50}\text{N}_{0.50}$	0.18	GGA ce travail
	0.80	MBJ ce travail
$\text{BBi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$	2.02	GGA ce travail
	2.97	MBJ ce travail
BN	4.86	GGA ce travail
	6.35	MBJ ce travail
	6.00	[18]

IV-5-2 Densité d'états électronique :

La densité d'état électronique comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Les densités d'états partielles sont obtenues en projetant la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. Ces densités nous permettent de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) sont rapportées dans les figures (IV - 10; IV - 11 ; IV - 12 ; IV - 13 ; IV - 14).

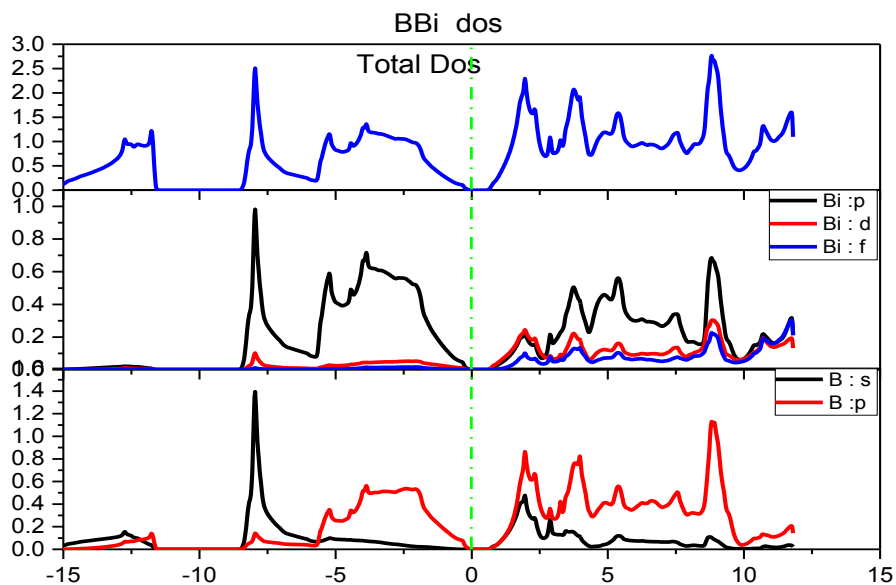


Figure IV - 10 : TDOS et PDOS dans le composé BBi

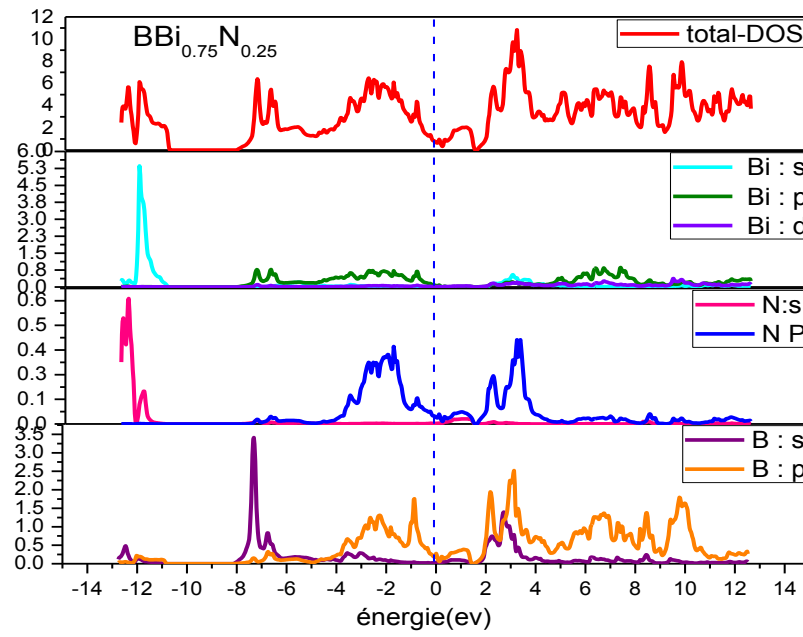


Figure IV - 11 :TDos etP Dos dans le composé BBi_{0.75}N_{0.25}

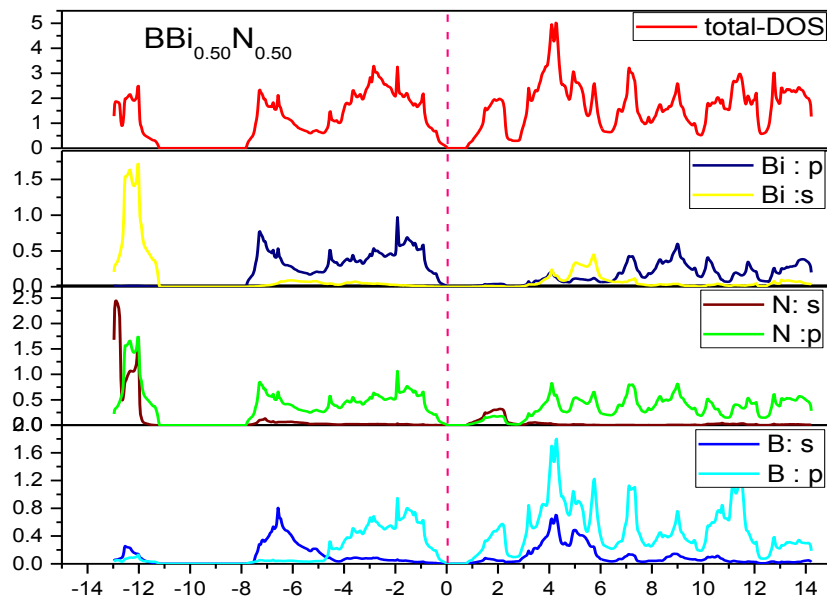


Figure IV - 12 :TDos etPDos dans le composé BBi_{0.50}N_{0.50}

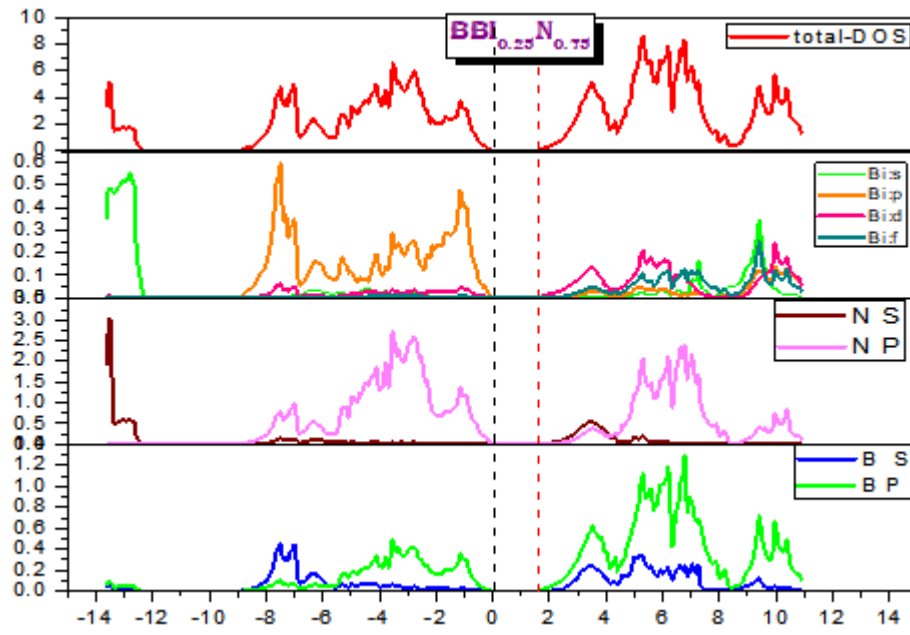


Figure IV - 13: TDos etPDos dans le composé $\text{BBi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$

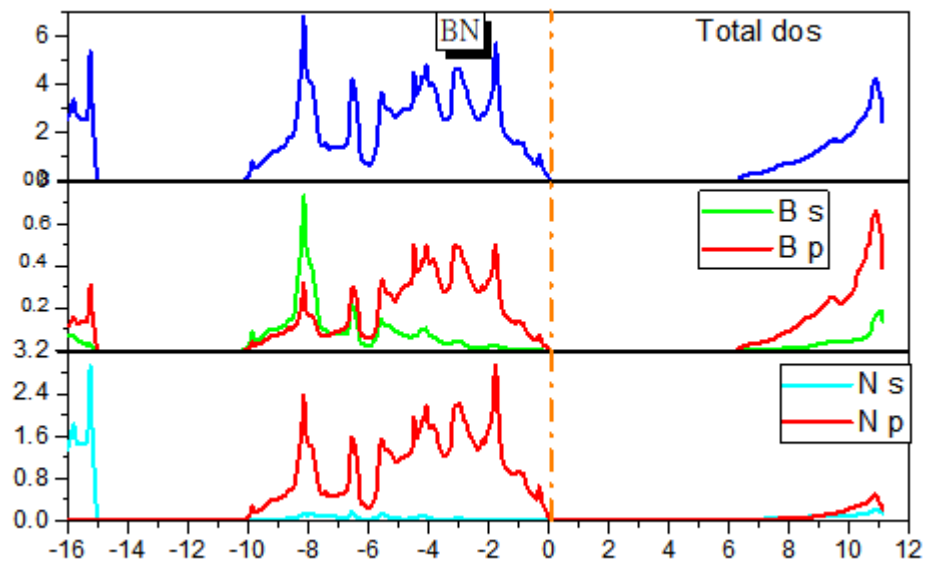


Figure IV - 14 TDos etPDos dans le composé BN

D'après ces figures nous constatons:

Pour BBi (fig :10) :

La présence de deux régions de valence importantes appelées : BV1 et BV2.

- La première bande de valence (BV1) est située entre (-12 eV,- 15 eV). Dans cette région la contribution de l'orbitale s et p de (B) est dominante.
- La deuxième bande de valence (BV2) est située entre (-8 eV, 0 eV). Elle provient avec une forte participation de l'orbitale p de (Bi) et les orbitaux s et p de (B).
- La bande de conduction CB est formée principalement des orbitaux s de B et P de Bi avec une faible contribution de d et f de Bi et p de B.

Pour BBi_{0.75}N_{0.25} (fig :11) :

La présence de deux régions de valence importantes appelées : BV1 et BV2.

- La première bande de valence (BV1) est située entre (-11eV,- 13 eV). Dans cette région la contribution de l'orbitale s de (N) est s de (Bi).
- La deuxième bande de valence (BV2) est située entre (-8 eV, 0 eV). Elle provient avec la participation de l'orbitale s et p de (B) et p de (Bi) et p de Bi.
- La bande de conduction CB est formée principalement des orbitaux p de B et P de N avec une contribution de P de Bi.
- Nous remarquons un chevauchement entre la bande de valence et celle de conduction au niveau de fermi a cause de la présence des états p de N et p de B.

Pour $\text{BBi}_{0.50}\text{N}_{0.50}$ (fig :12) :

La présence de deux régions de valence importantes appelées :

BV1 et BV2.

- La première bande de valence (BV1) est située entre (-11eV,- 13 eV). Dans cette

région la contribution de l'orbitale s et p de (N) est s de (Bi)avec faible contribution de s de B.

- La deuxième bande de valence (BV2) est située entre (-8 eV, 0 eV). Elle provient avec la participation de l'orbitale s et p de (B) et p de B et p de N.

- La bande de conduction CB est formée principalement des orbitaux p de B et P de N avec une contribution de P de Bi.

Pour $\text{BBi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$ (fig :13) :

La présence de deux régions de valence importantes appelées : BV1 et BV2.

- La première bande de valence (BV1) est située entre (-12 eV,- 13.6 eV). Dans cette région la contribution de l'orbitale s de (Bi)et s de N est dominante.

- La deuxième bande de valence (BV2) est située entre (-10 eV, 0 eV). Elle provient avec une forte participation de l'orbitale p de (Bi) et p de (B) et p de (N).

- La bande de conduction CB est formée par la contribution importante de p de N et p de B avec faible présence de d et f de Bi et p de B.

Pour BN (fig. : 14) :

Loin du niveau de fermi une première bande de valence pour énergie inférieure de -15ev principalement du aux états S de l'atome N est les états p de l'atome B Puis en remarque l'existence d'un pseudo gap d'environ 5év après ca une deuxième bande de valence constitue des états p de N ainsi que les états s de B avec une légère Contribution des états p

de l'atome B après un large gap d'environ 6 eV la bande de conduction est formée de la contribution des états s et p de l'atome B avec une faible contribution des états S de l'atome N.

IV-6 Propriétés optiques.

IV-6-1 Rappel théorique.

Les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, comme elles peuvent impliquer les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition de l'échantillon.

La réponse des électrons dans un solide à un champ électrique peut être décrite macroscopiquement par le constant diélectrique complexe $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ qui relie le vecteur de champ électrique \vec{E} à l'induction électrique dans le solide \vec{D} [19] .

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \epsilon(\omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad \text{IV- 29}$$

ϵ peut être considérée comme une grandeur locale qui dépend seulement de ω , car dans le domaine optique \vec{k} est petit.

Dans le cas d'un champ dynamique, la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ est une fonction complexe :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad \text{IV- 30}$$

La partie imaginaire ϵ_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ϵ_1 est liée à la polarisation du milieu.

La formulation détaillée pour la détermination de la fonction diélectrique linéaire (tenseur) $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ avec la méthode FP-LAPW a été discuté par Draxl et Sofo [20] .

La partie imaginaire de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence a été calculée directement à partir du calcul de la structure électronique à travers la densité des états joints et des éléments du moment de la matrice entre les états propres occupés et inoccupés:

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum_{i,j} \langle i|M|j\rangle^2 f_i(1-f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad \text{IV- 31}$$

Où les $\langle i|M|j\rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire,

i et j sont les états initiaux et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi du ième état et E_i est l'énergie de l'électron du ième état. Le produit $|\langle i|M|j\rangle|^2 f_i(1-f_j) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac

$$\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad \text{IV- 32}$$

La partie réelle de la fonction diélectrique peut être extraite à partir de $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers-Kroning

$$\epsilon_1(\omega) = \mathbf{1} + \frac{2}{\pi} \mathbf{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} \quad \text{IV- 33}$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy. La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet le calcul des constantes optiques, telles que la réflectivité $R(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$. Dans ce chapitre, nous présentons et analysons également la fonction optique importante de l'indice de réfraction $n(\omega)$ donné par:

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV- 34}$$

IV-6-2 Les fonctions diélectriques réelles et imaginaires. :

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique pour les composés étudiés sont donnés sur les figures (IV -15; IV -16). respectivement.

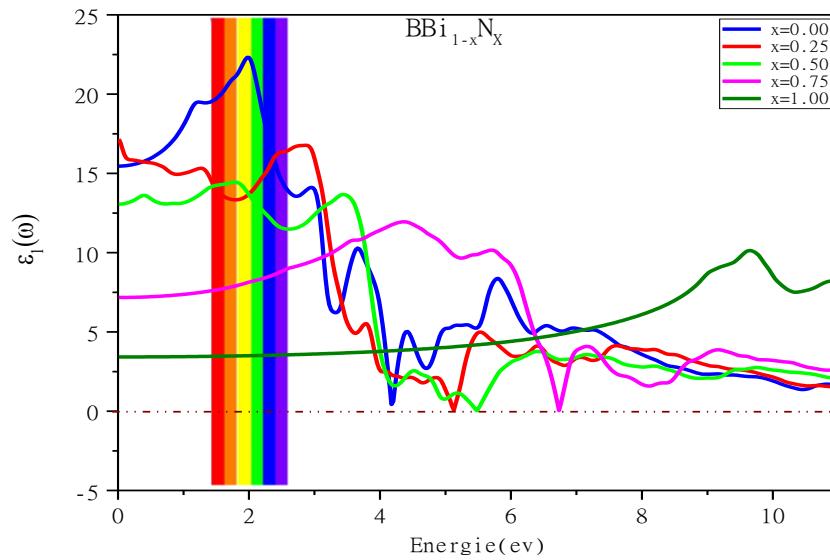


Figure IV - 15: Les parties réelles de la fonction diélectrique pour les composés (BBi_{1-x}N_x)

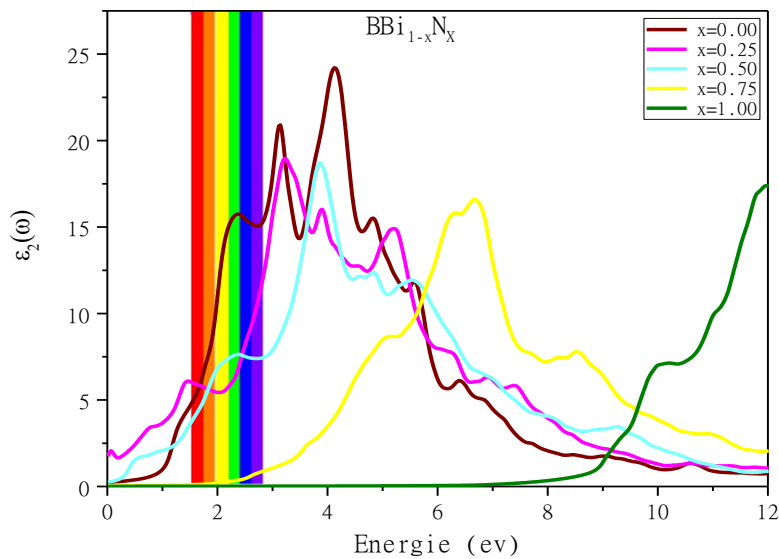


Figure IV - 16: Les parties imaginaires de la fonction diélectrique pour les composés (BBi_{1-x}N_x)

Nous remarquons que l'absorption fondamentale varie de la région des infra rouge pour BBi et BBi_{0.75}N_{0.25} passant par la zone de la lumière visible pour BBi_{0.25}N_{0.75} et des UV pour BN. Balisant ainsi une large gamme de fréquences.

Le tableau IV-8 donne les valeurs $\epsilon_1(0)$.

Tableau IV- 8 : les valeurs $\epsilon_1(0)$,pour les composées étudiés

composée	BBi	BBi _{0.75} N _{0.25}	BBi _{0.50} N _{0.50}	BBi _{0.25} N _{0.75}	BN
$\epsilon_1(0)$	15.45	17.16	13.06	7.17	3.42

IV-6-3 La Réflectivité (R) :

La réflexion est décrite par le coefficient de réflectivité ou réflexion donné par le symbole R et est défini comme rapport de la puissance réfléchie à la puissance incidente sur le matériau.

Les spectres de réflectivité calculés pour BBi_{1-x}N_x pour (x=0 ; 0.25 ; 0.50 ; 0.75 ; 1.00) sont illustrés dans Fig IV - 17. Au moyen de la fonction diélectrique, la réflectivité peut être calculée comme suit :

$$R(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right)^2 \tag{IV- 35}$$

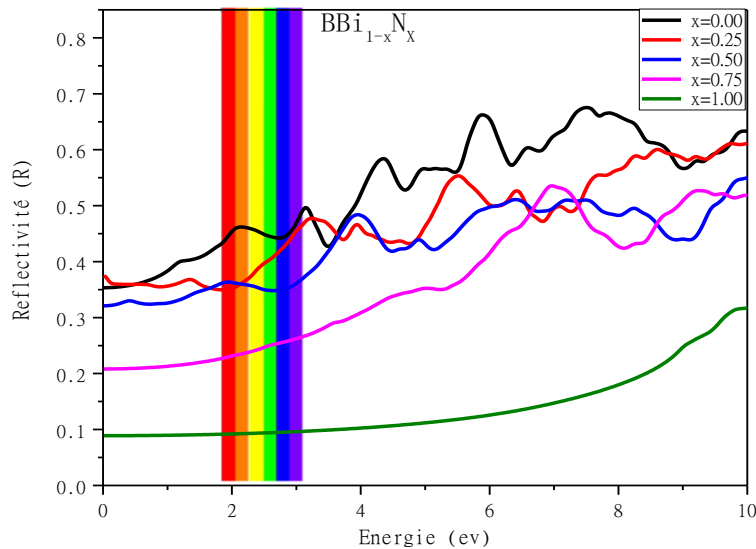


Figure IV - 17: Spectres de réflectivité des composés (BBi_{1-x}N_x)

La réflectivité commence à environ 35% pour BBi et 37% pour BBi_{0.75}N_{0.25} ; 32% pour BBi_{0.50}N_{0.50} ; 21% pour BBi_{0.25}N_{0.75} et moins de 9% pour BN .ces valeurs augmentent avec l'augmentation de l'énergie.

La réflectivité atteint des valeurs importantes à l'écart de BN soit 67% pour BBi. Et 61% pour BBi_{0.75}N_{0.25}. Ces résultats se situent dans la région ultraviolette et peut être utile pour le dépistage des rayonnements ultraviolets.

IV-6-4 Coefficient d'absorption (α):

La décroissance de l'intensité lumineuse dans une unité de longueur de milieu est définie par le coefficient d'absorption donné par la relation :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left(\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right)^{1/2} \quad \text{IV- 36}$$

Le coefficient d'absorption inter-bandes $\alpha(\omega)$ caractérise la partie de l'énergie absorbée par le solide. Il détermine jusqu'où la lumière, d'une longueur d'onde particulière, peut pénétrer un matériau avant qu'il ne soit absorbé. Dans un matériau à faible coefficient d'absorption, la lumière n'est que faiblement absorbée et, si le matériau est suffisamment fin, elle apparaît transparent pour cette longueur d'onde. Le coefficient d'absorption dépend du matériau et également de la longueur d'onde de la lumière absorbée. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $K(\omega)$ par la relation

Les résultats de calcul que nous avons obtenus pour les composés de cette étude sont illustrés dans la figure :IV - 18) .

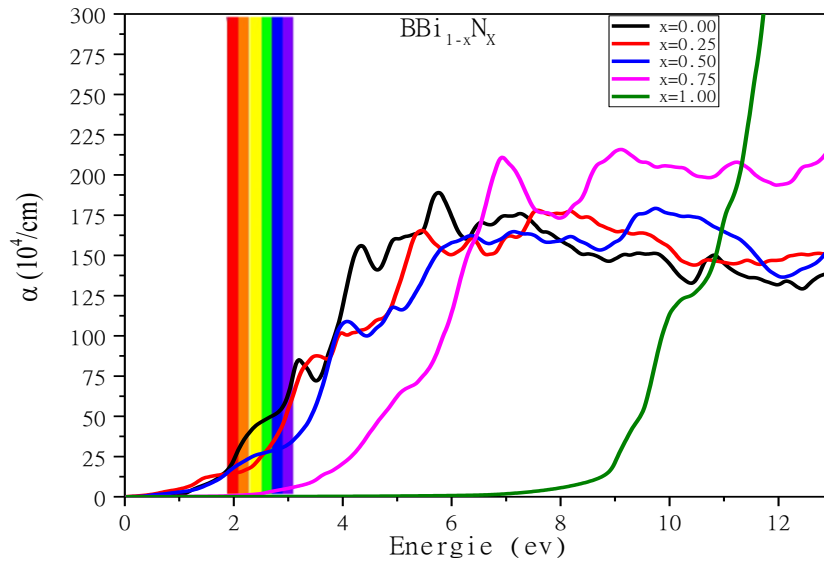


Figure IV - 18 : Spectres d'absorption des composés (BBi_{1-x}N_x)

On observe clairement que l'absorption augmente dans le spectre visible du rouge au violet pour les composés BBi ; BBi0.75N0.25 ; BBi0.50N0.50 ; BBi0.25N0.75 mais pour BN elle est nulle. Les pics observés sont dus aux transitions interbandes.

IV-6-5 Indice de réfraction (n):

La réfraction provoque la propagation d'ondes lumineuses avec une vitesse inférieure à celle dans un espace libre (par exemple: l'air). La réduction de la vitesse conduit à la flexion des rayons lumineux aux interfaces décrites par la loi de la réfraction de Snell. La réfraction, en elle-même, n'affecte pas l'intensité de la lumière lors de sa propagation.

La propagation d'un faisceau lumineux à travers un milieu translucide est décrite par l'indice de réfraction n . Cette dernière est définie par la relation entre la vitesse de la lumière dans l'espace libre c et celle dans le milieu v selon la relation

$$n = \frac{v}{c}$$

IV- 37

L'indice de réfraction dépend de la fréquence du faisceau lumineux. Cet effet s'appelle: dispersion. L'indice de réfraction $n(\omega)$ est calculé par la relation suivante :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega) \right)^{1/2} \quad \text{IV- 38}$$

La figure IV – 19 montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composées $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ ($x=0 ; 0.25 ; 0.50 ; 0.75 ; 1$).

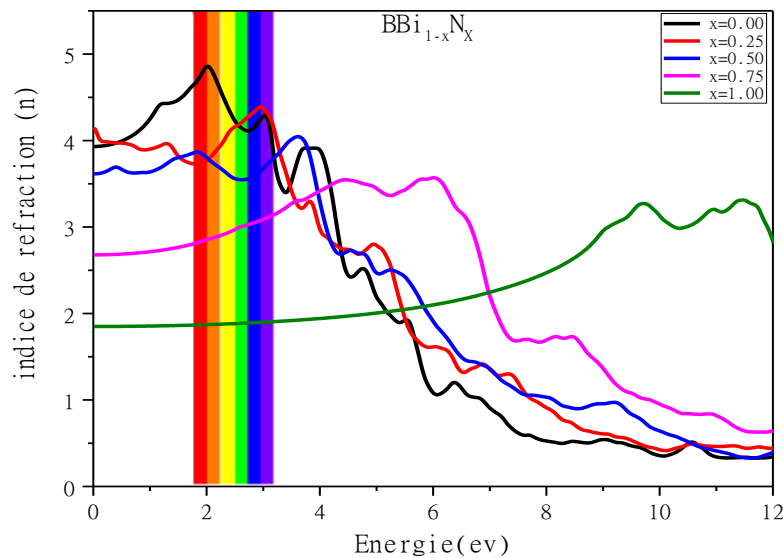


Figure IV - 19: la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composées $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ ($x=0 ; 0.25 ; 0.50 ; 0.75 ; 1$).

Les valeurs de $n(0)$ sont regroupées dans le tableau IV-9.

Tableau IV- 9 : Les valeurs de $n(0)$

Composée	BBi	$\text{BBi}_{0.75}\text{N}_{0.25}$	$\text{BBi}_{0.50}\text{N}_{0.50}$	$\text{BBi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$	BN
$n(0)$	3.93	4.15	3.61	2.68	1.85

IV-7 Propriétés thermoélectriques

La thermoélectricité est la conversion directe d'une température gradient à une différence de potentiel électrique. Le phénomène est décrit par trois effets [21] .

- ❖ *L'effet Seebeck découvert par Thomas Seebeck en 1821 est la conversion de la température gradient entre les jonctions de deux métaux différents en une tension électrique de l'ordre du milli volt par différence de Kelvin. cet effet n'est pas linéaire avec la température et dépend de la structure des matériaux. Le coefficient Seebeck S est la quantité de différence de tension ΔV généré pour une différence de température appliquée ΔT .*

$$s = \Delta V / \Delta T \quad \text{IV- 39}$$

- ❖ *L'effet Peltier découvert par John Peltier en 1934; est qu'un courant provoque un gradient de température entre les jonctions de deux métaux différents. Le transfert de chaleur se fait dans le même sens que les porteurs de charge. La densité de courant thermique q est donnée par l'équation suivante, où π et j sont le coefficient de Peltier et la densité de courant électrique*

$$q = \pi j \quad \text{IV- 40.}$$

- ❖ *L'effet Thomson découvert par William Thomson en 1851. est le flux de chaleur à travers un conducteur, avec des bornes à différentes températures, en raison du flux de courant. Le flux de chaleur est donné par :*

$$\frac{dQ}{dx} = \mu I \frac{dT}{dx} \quad \text{IV- 41}$$

L'effet Thomson est le seul effet mesurable parmi les trois effets thermoélectriques, pour un certain matériau, puisque les deux autres effets sont liés à des paires de matériaux. La relation de Thomson et Kelvin décrite dans les équations suivantes concerne les trois effets thermoélectriques

$$\pi = ST \quad \text{IV- 42}$$

$$\mu = T \frac{dS}{dT} \quad \text{V- 43}$$

π , S , T , μ sont le coefficient de Peltier, le coefficient de Seebeck, la température absolue et le coefficient de Thomson. La performance d'un dispositif thermoélectrique est indiquée par le facteur de mérite ZT ; c'est une quantité sans dimension, qui est donné par:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{K_l + K_e} \quad \text{IV- 44}$$

Où σ , K_l , K_e et T sont respectivement la conductivité électrique, la conductivité thermique du réseau, la conductivité thermique électronique et la température moyenne absolue.

Les dispositifs thermoélectriques peuvent être utilisés pour le chauffage, le refroidissement, ou produire de l'électricité. Leurs applications peuvent couvrir différents domaines et industries. Les chercheurs se concentrent sur le développement Des matériaux thermoélectriques optimaux pour les exploiter et donc pour améliorer leurs performances. Cependant, l'obtention d'un un matériau thermoélectrique avec une valeur ZT élevée est une tâche difficile, car un bon matériau thermoélectrique doit satisfaire certaines exigences de critères: coefficient Seebeck élevé et conductivité électrique, mais faible conductivité thermique. Une application prometteuse de cette technologie est la récupération d'énergie à partir de la chaleur perdue dans les auto-mobiles.

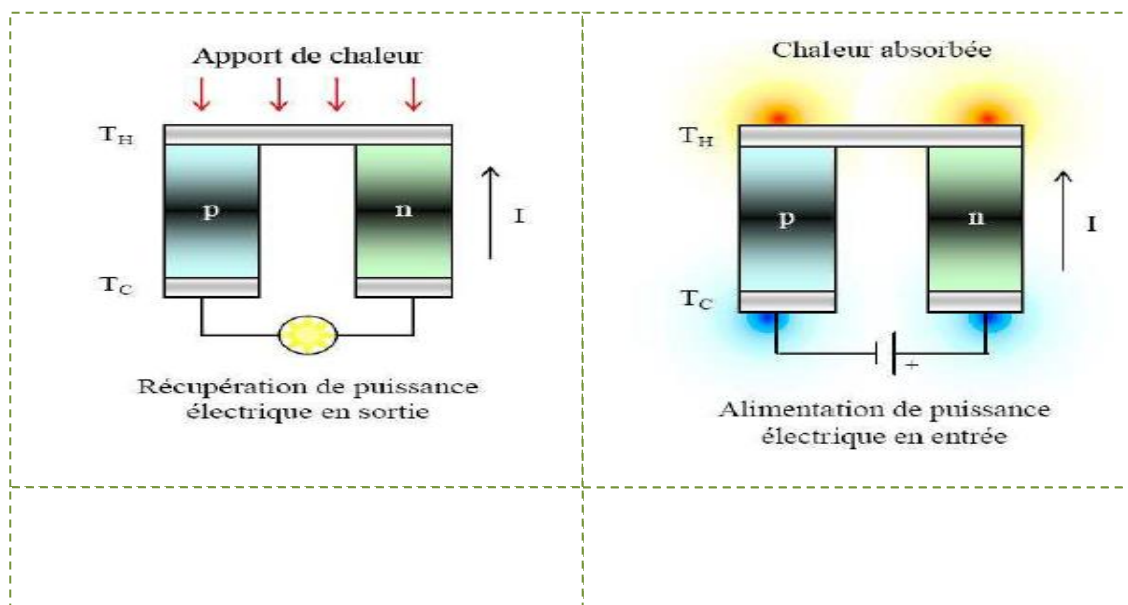


Figure IV - 20: générateur thermoélectrique et refroidisseur thermoélectrique

Nous présentons et discutons nos résultats sur les propriétés thermoélectriques des composés en question dans la suite de ce travail.

Nos calculs ont été effectués en utilisant la théorie de Boltzmann incorporée dans le code BoltzTraP [22], avec un maillage dense de la première zone de Brillouin (3000 points k). Nous avons étudié les variations des paramètres thermoélectriques en fonction du potentiel chimique, pour plusieurs températures.

IV-7-1 Coefficient de Seebeck (S) :

LES figures IV.21 montrent les variations, du coefficient de Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique, dans des températures différentes. Pour les composés étudiés.

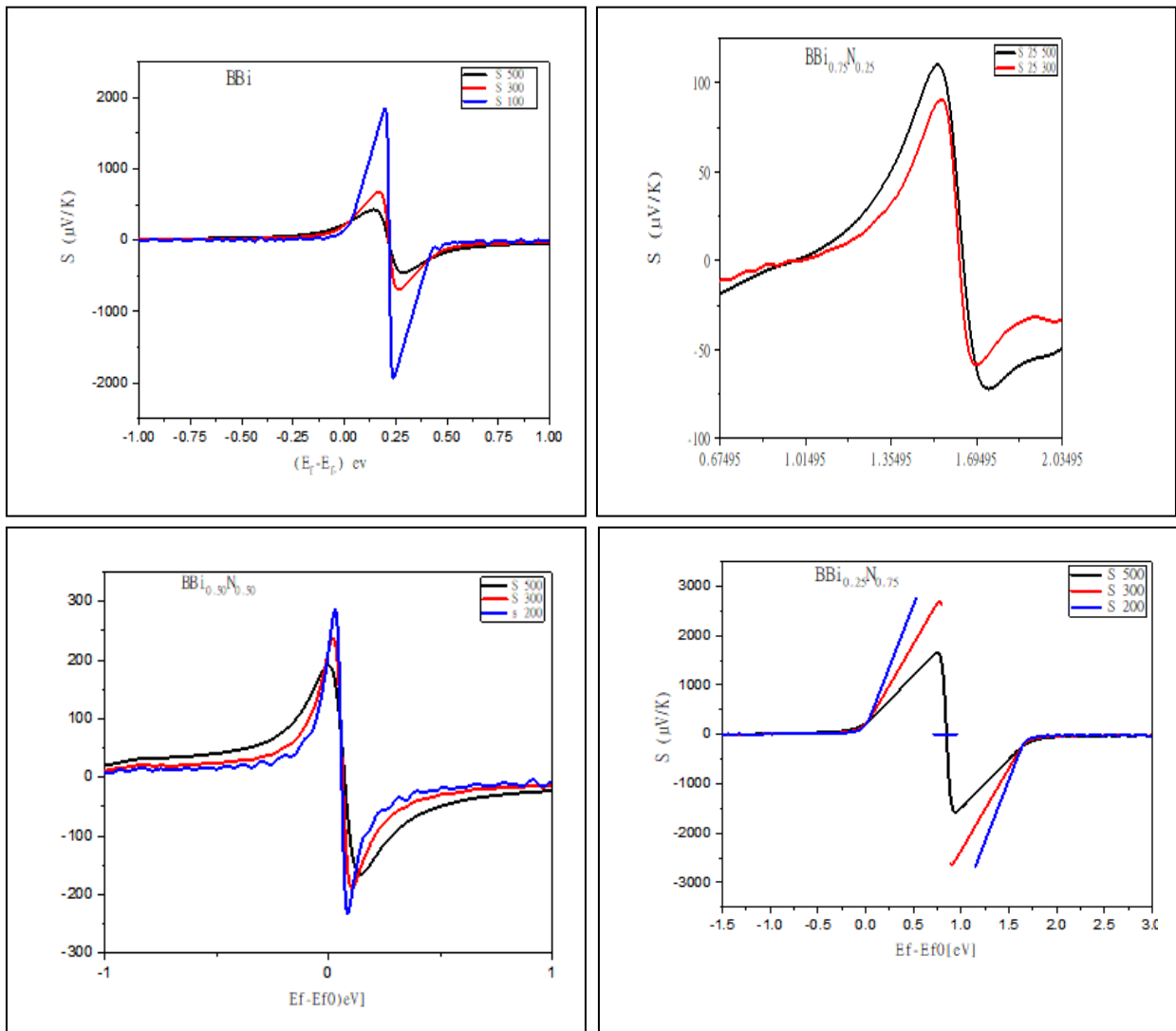


Figure IV - 21 : , du coefficient de Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique

IV-7-2 Conductivité électrique (σ) :

Dans la figure IV.22, nous avons tracé les variations de la conductivité électrique divisée par le temps de relaxation σ/τ en fonction du potentiel chimique à plusieurs valeurs de température.

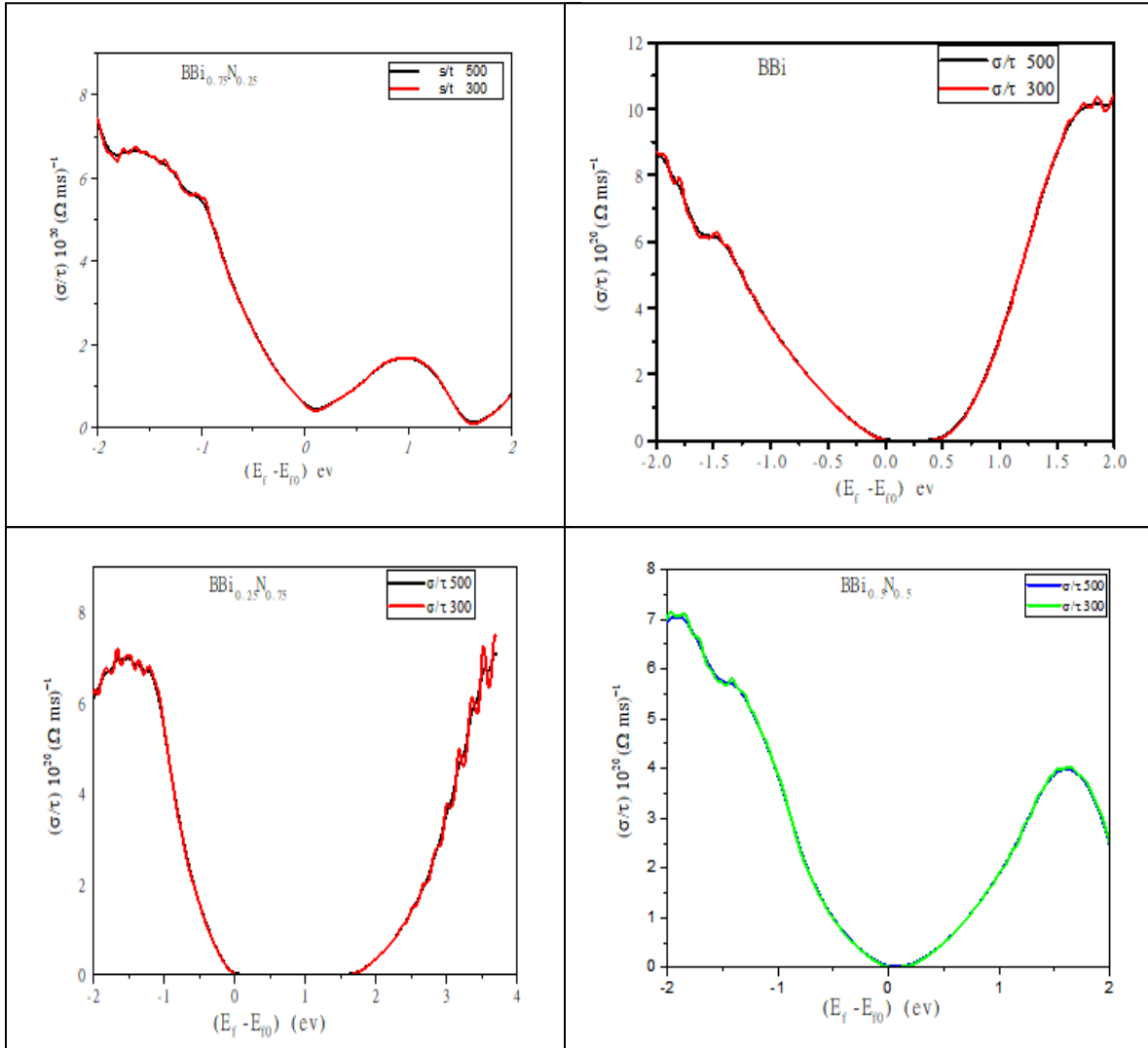


Figure IV - 22: Variation de la conductivité électrique divisée par le temps de relaxation (σ / τ) en fonction du potentiel chimique ($E-E_0$)

IV-7-3 Facteur de mérite (ZT) :

Le facteur de mérite (ZT) définit si le matériau a de bonnes propriétés thermoélectriques ou non. Plus le facteur de mérite est élevé plus le matériau est bon.

Un matériau est bon quand il a un pouvoir thermoélectrique élevé les meilleurs matériaux actuels présentent des ZT légèrement supérieur à 1. [23] .Les figures IV.23....26 montrent les variations du facteur de mérite (ZT)

en fonction du potentiel chimique pour les composées de cette étude dans des différentes tem-pératures.

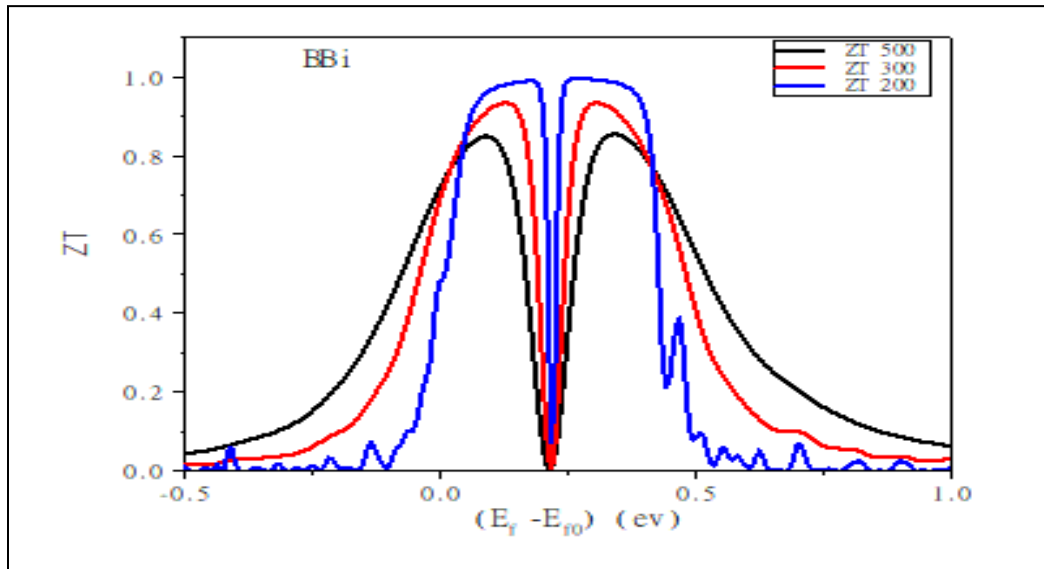


Figure IV - 23 : Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique pour BBi

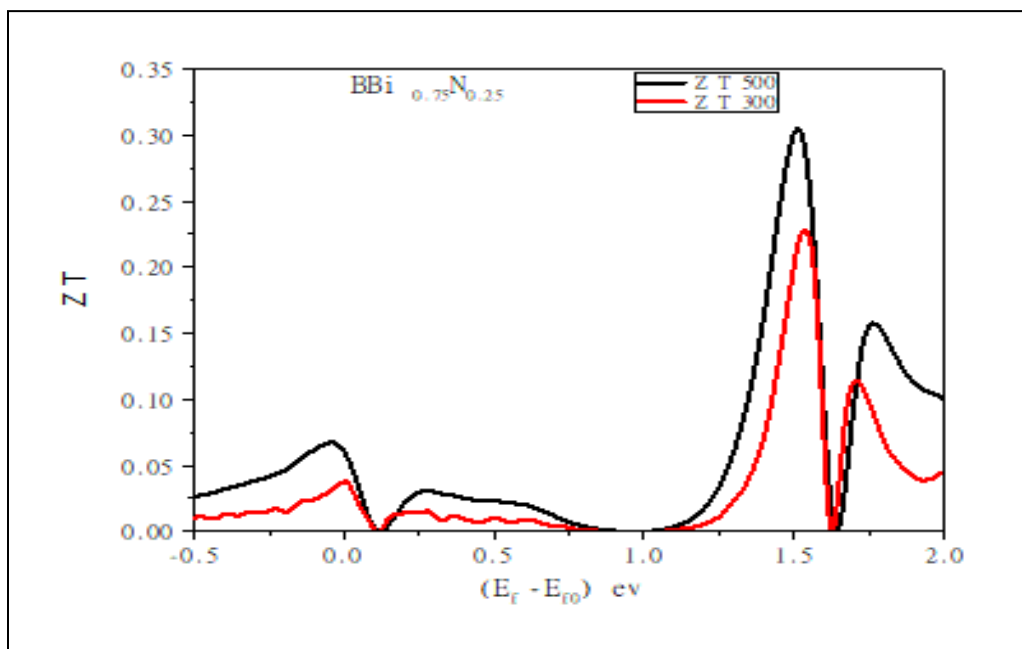


Figure IV - 24 Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique pour $BBi_{0.75}N_{0.25}$

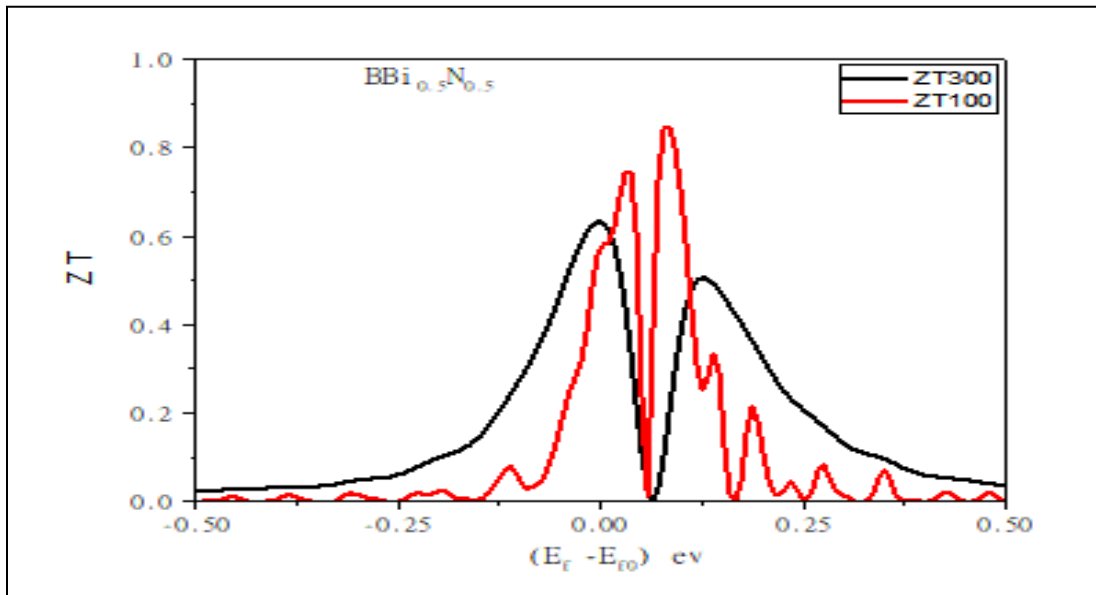


Figure IV - 25 Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique pour $BBi_{0.5}N_{0.5}$

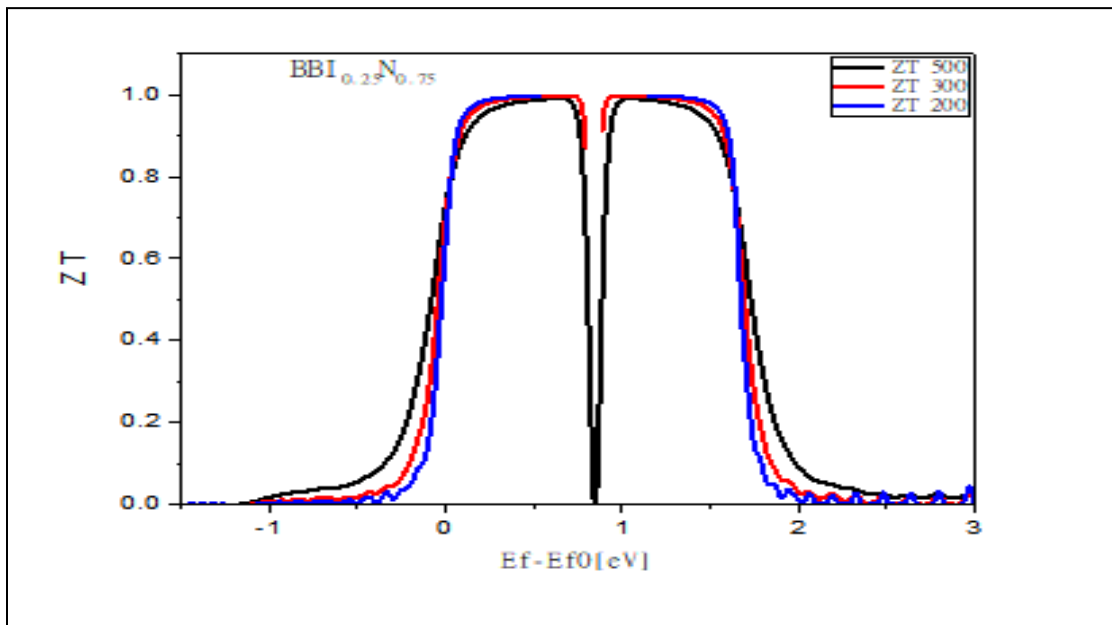


Figure IV - 26 Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique pour $BBi_{0.25}N_{0.75}$

IV-8 Propriétés thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques des composés étudiés qui expriment le comportement spécifique du matériau lorsqu'il subit de fortes contraintes de pression ou de température sont calculées au moyen du modèle de Debye quasi-harmonique [24]. Dans ce modèle la fonction de non-équilibre de Gibbs peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta_D(V); T) \quad \text{IV- 45}$$

où $E(V)$ est l'énergie totale par maille élémentaire, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, θ_D est la température de Debye et $A_{vib}(\theta_D, T)$ est l'énergie libre de Helmholtz qu'on peut l'avoir à partir de :

$$A_{vib}(\theta_D(V); T) = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T} - D(\theta/T)) \right] \quad \text{IV- 46}$$

Où n est le nombre d'atomes par unité de formule, k est la constante de Boltzmann et $D(\theta/T)$ -l'intégrale de Debye La température caractéristique de Debye du solide, θ_D dans l'équation. (18), est liée à la vitesse moyenne du son, puisque dans la théorie de Debye les vibrations du solide sont considérées comme des ondes élastiques [24].

En supposant un solide isotrope, avec un coefficient de Poisson σ , θ_D peut être exprimé comme [25].

$$\theta = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad \text{IV- 47}$$

Où M est la masse moléculaire par maille élémentaire, B_s est le module de masse adiabatique, qui peut être approché par la compressibilité statique :

$$B_s \cong B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad \text{IV- 48}$$

$f(\sigma)$ est donné dans les références [26] par

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{21+\sigma}{31-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{11+\sigma}{31-\sigma} \right) \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad \text{IV- 49}$$

. Dans ce travail, les coefficients de Poisson $\sigma = 0,16 ; 0,18 ; 0,16 ; 0,12$ et $0,13$ sont utilisés pour BBi , $\text{BBi}_{0,75}\text{N}_{0,25}$; $\text{BBi}_{0,50}\text{N}_{0,50}$; $\text{BBi}_{0,25}\text{N}_{0,75}$ et BN , respectivement.

Une minimisation de G^* permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS) [24] .

$$\left(\frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V} \right)_{P,T} = 0 \quad \text{IV- 50}$$

Les relations thermodynamiques standards en température et en pression, sont utilisées pour déduire les propriétés macroscopiques : la capacité calorifique à volume constant C_V , l'entropie et le coefficient de dilatation thermique α qui sont donnés par [27] .

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad \text{IV- 51}$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad \text{IV- 52}$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad \text{IV- 53}$$

Où γ est le paramètre de Gruneisen, défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad \text{IV- 54}$$

A fin de déterminer les quantités thermiques de nos composés nous avons utilisé le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code GIBBS en utilisant seulement un ensemble de points $\{V, E(V)\}$ calculés à l'état équilibre pour $T = 0$ et $P=0$.

IV-8-1 Capacité de Chaleur et Chaleur Spécifique :

L'énergie nécessaire pour changer la température de 1 K d'une mole d'un matériau est connu comme capacité de chaleur de ce dernier. Mais pour une quantité de matériau égale à l'unité de masse on parle de la chaleur spécifique la relation entre la chaleur spécifique et la capacité calorifique est :

$$\text{Chaleur spécifique} = (\text{capacité calorifique/la masse atomique}) \times 1000.$$

La capacité calorifique peut être exprimée soit à pression constante C_P , ou à volume constant C_V . Pour un solide, C_P et C_V se définissent comme les dérivées de son énergie interne U par rapport à la température, respectivement à volume constante et à pression constante :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{IV- 55}$$

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P \quad \text{IV- 56}$$

IV-8-2 La capacité calorifique à volume constant :

Les figures IV.27-...-31 représente l'évolution de la capacité calorifique C_V avec la température, pour les pressions : 0, 10, 20, 30 GPa. Pour nos cinq composés, les courbes de capacité calorifique C_V affichent deux comportements différents dans la gamme de température considérée. A basse température, C_V augmente rapidement avec la température, vérifiant ainsi la loi en T^3 trouvée expérimentalement pour les basses températures. Tandis que, pour les températures élevées, elle tend graduellement vers la limite de Dulong et Petit ($C_V=199.44 \text{ J./mol.K}$); ce comportement est commun à tous les solides à haute température.

A la température ambiante (300 K) et pression nulle, C_V est égale à : 191.47 ; 188.62 ; 181.55 ; 162.60 ; 78.39 $\text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$ pour BBi ; BBi_{0.75}N_{0.25} ; BBi_{0.5}N_{0.5} ; BBi_{0.25}N_{0.75} ; BN respectivement.

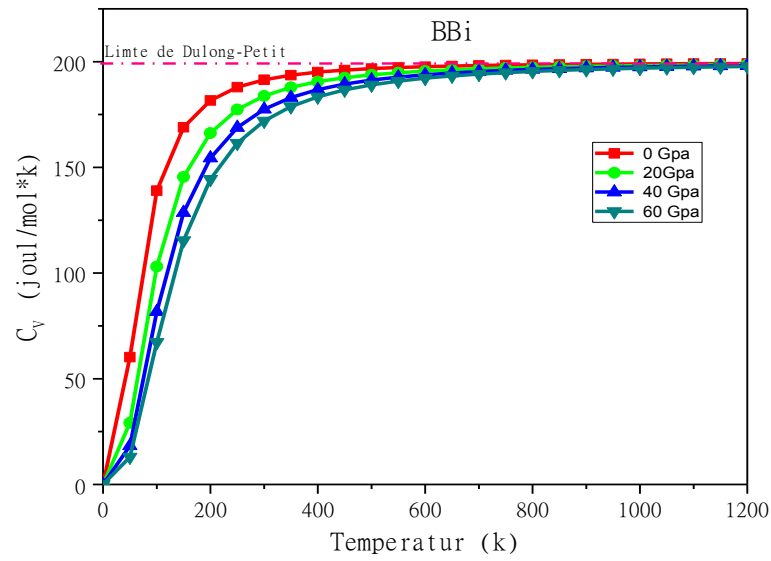


Figure IV - 27: Variations de la capacité calorifique à volume constant (C_v) en fonction de la température, à différentes pressions (BBi)

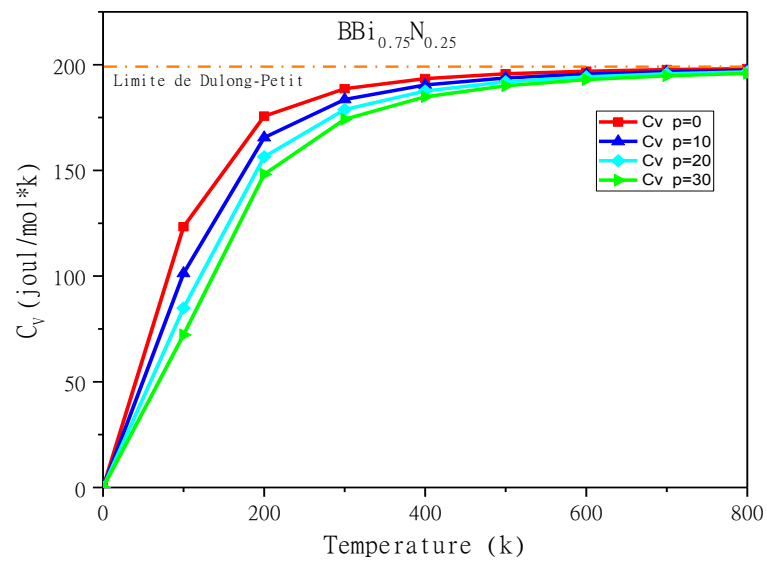


Figure IV - 28 Variations de la capacité calorifique à volume constant (C_v) en fonction de la température, à différentes pressions ($BBi_{0.75}N_{0.25}$)

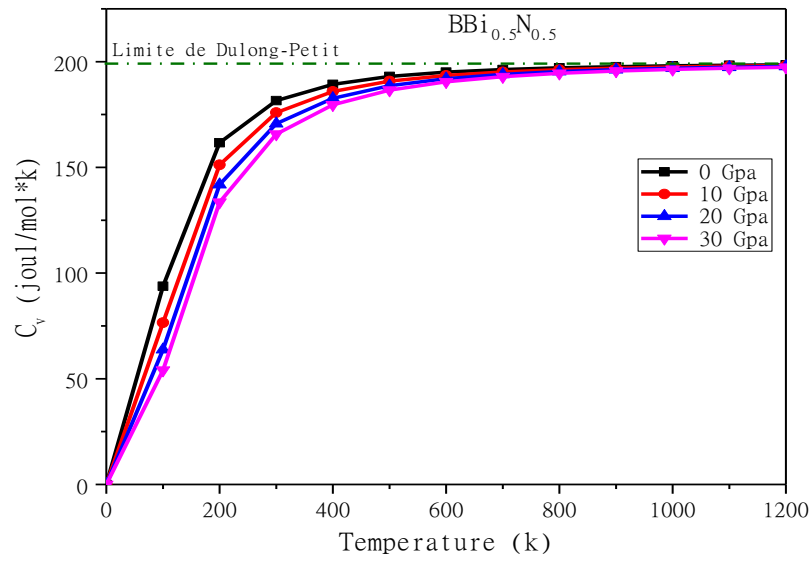


Figure IV - 29 Variations de la capacité calorifique à volume constant (C_v) en fonction de la température, à différentes pressions ($\text{BBi}_{0.75}\text{N}_{0.25}$)

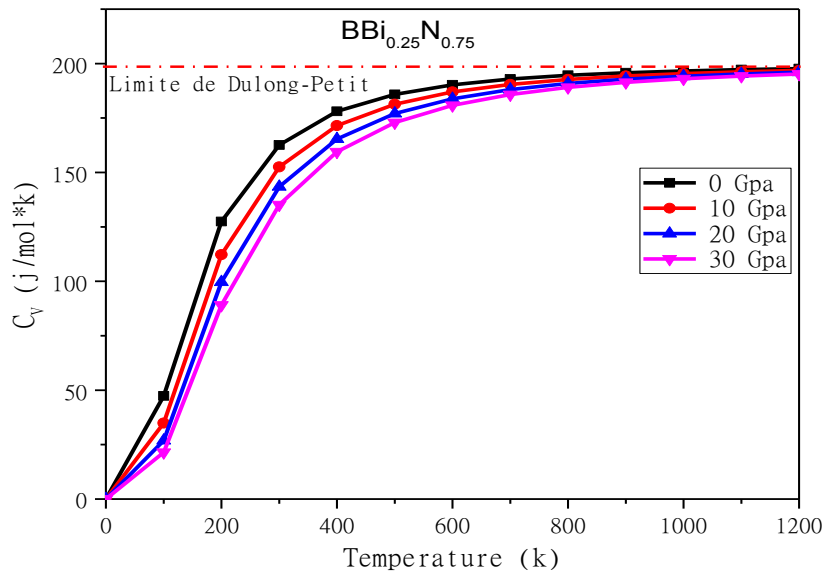


Figure IV - 30: Variations de la capacité calorifique à volume constant (C_v) en fonction de la température, à différentes pressions ($\text{BBi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$).

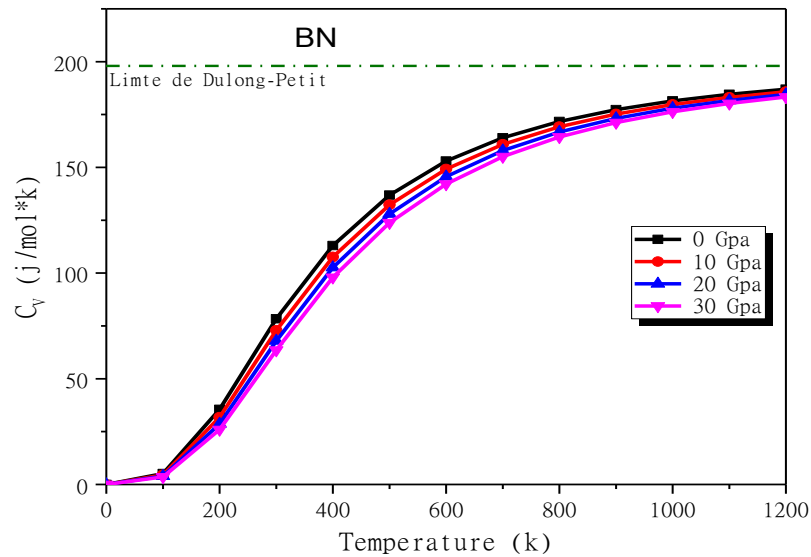


Figure IV - 31 :Variations de la capacité calorifique à volume constant (C_v) en fonction de la température, à différentes pressions (BN).

IV-8-3 La capacité calorifique à pression constante :

L'évolution de la capacité calorifique C_p en fonction de la température, pour les pressions : 0, 10, 20, 30 GPa est donnée par les figures IV.32-36. On peut constater clairement, qu'à basse température, C_p varie de la même manière que C_v , c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à T^3 . Tandis qu'à haute température, le comportement de C_p diffère de celui de C_v et C_p car elle ne tend pas vers une valeur limite mais continue son évolution.

A la température ambiante (300 K) et pression nulle, C_p est égale à : 198.30 ; 195.22 ; 186.00 ; 169.77 ; 78.96 J.mol⁻¹.K⁻¹ pour BBi ; BBi_{0.75}N_{0.25} ; BBi_{0.5}N_{0.5} ; BBi_{0.25}N_{0.75} ; BN respectivement

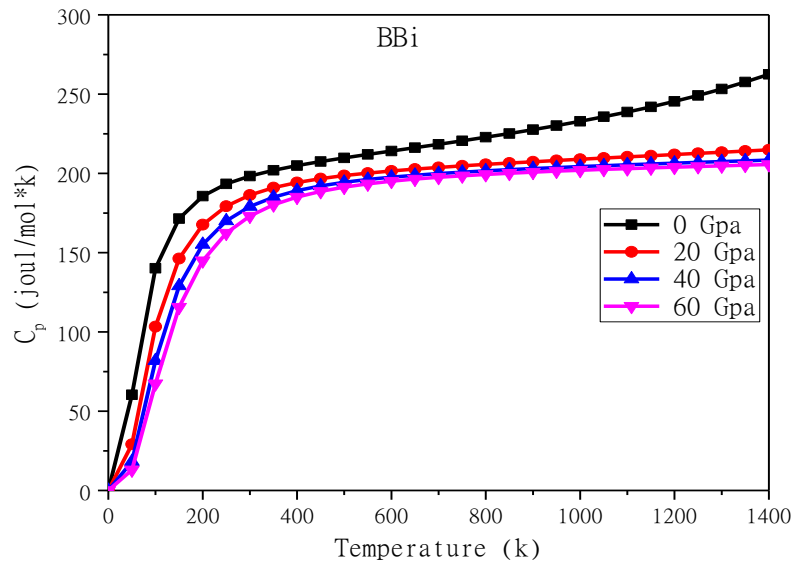


Figure IV - 32 Variations de la capacité calorifique à pression constante (C_p) en fonction de la température, à différentes pressions (BBi)

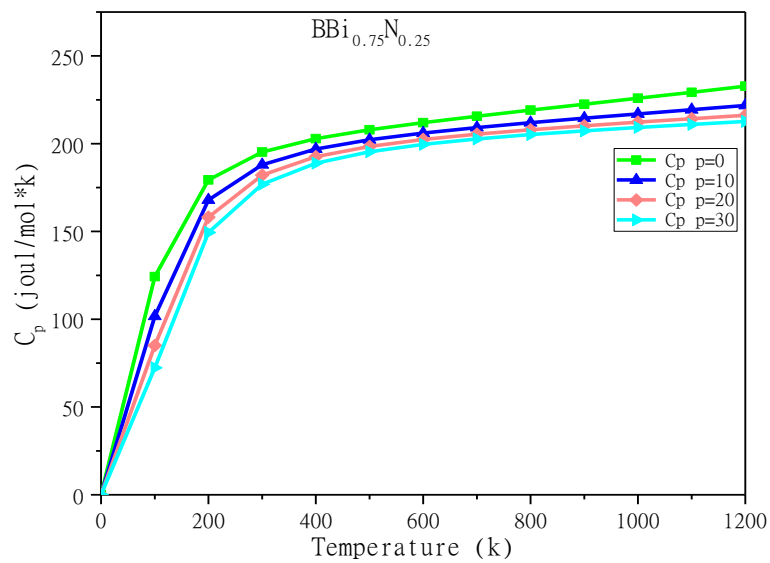


Figure IV - 33: Variations de la capacité calorifique à pression constante (C_p) en fonction de la température, à différentes pressions ($BBi_{0.75}N_{0.25}$).

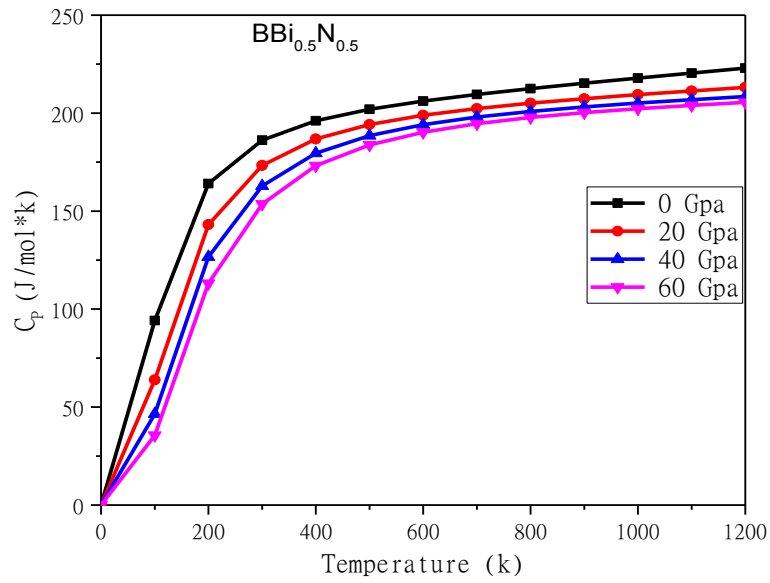


Figure IV - 34 Variations de la capacité calorifique à pression constante (C_p) en fonction de la température, à différentes pressions ($BBi_{0.5}N_{0.5}$).

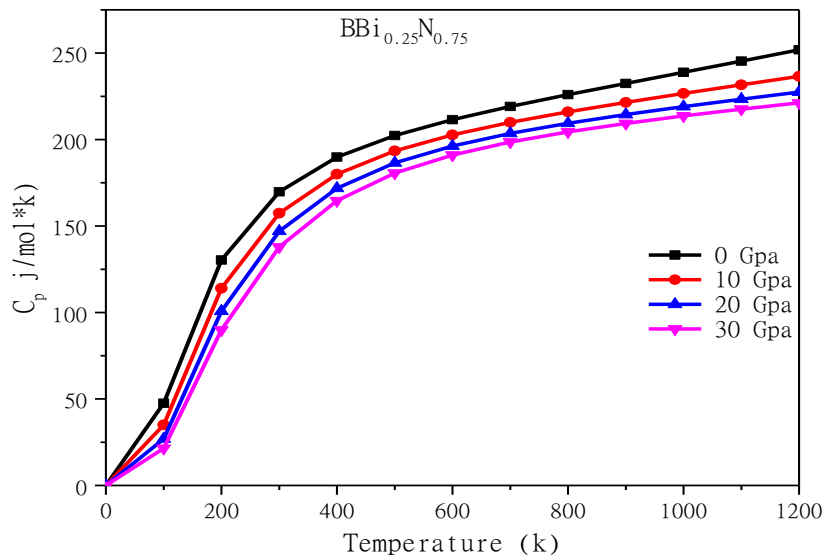


Figure IV - 35 Variations de la capacité calorifique à pression constante (C_p) en fonction de la température, à différentes pressions ($BBi_{0.25}N_{0.75}$).

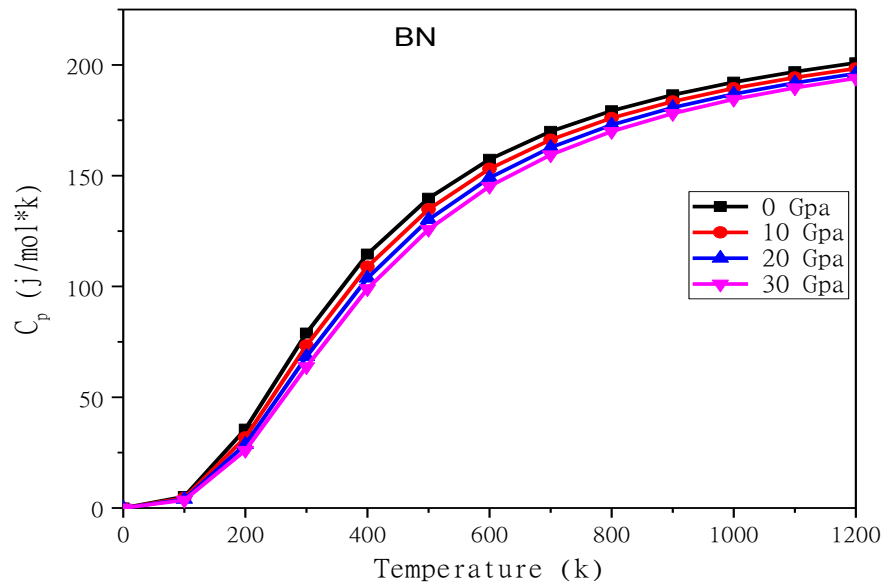


Figure IV - 36 Variations de la capacité calorifique à pression constante (C_p) en fonction de la température, à différentes pressions (BN).

IV-8-4 temperature debye :

Les atomes d'un solide entrent progressivement en vibration avec une amplitude et une fréquence croissante. À mesure que la température monte au-dessus du zéro absolu, jusqu'à une température-seuil appelée température de Debye.

Nous avons représenté dans les figures IV.37-41, les résultats relatifs à la variation de la température de Debye θ_D avec la température et pour différentes pressions (0, 2, 4, 6 et 8GPa).

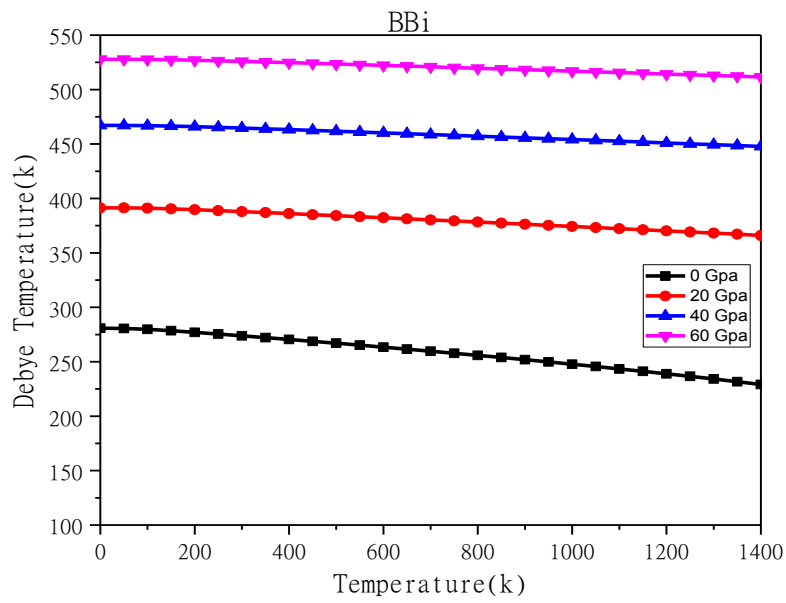


Figure IV - 37 Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température, à différentes pressions. (BBi).

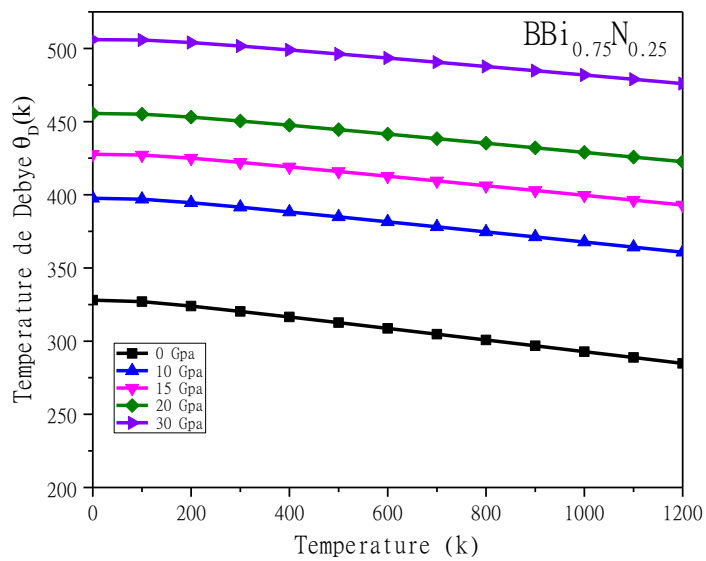


Figure IV - 38 Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température, à différentes pressions. (BBi_{0.75}N_{0.25})

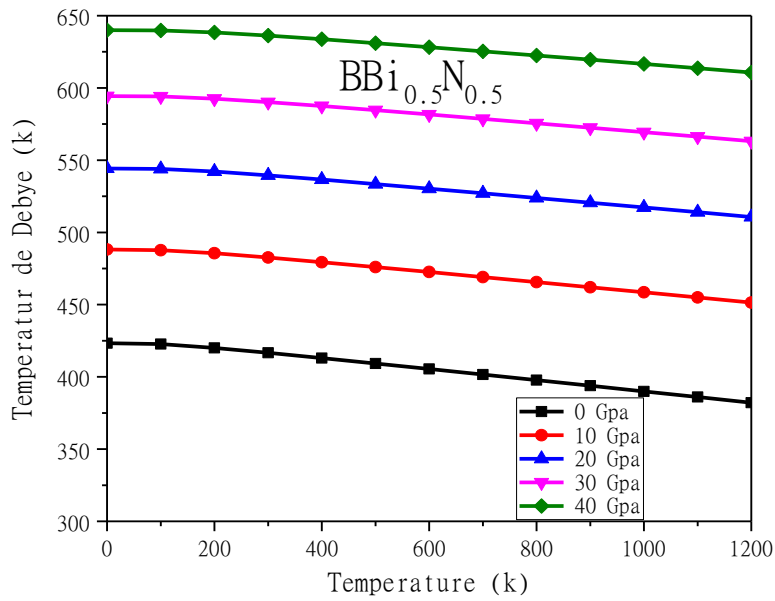


Figure IV - 39 : Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température, à différentes pressions. ($BBi_{0.5}N_{0.5}$).

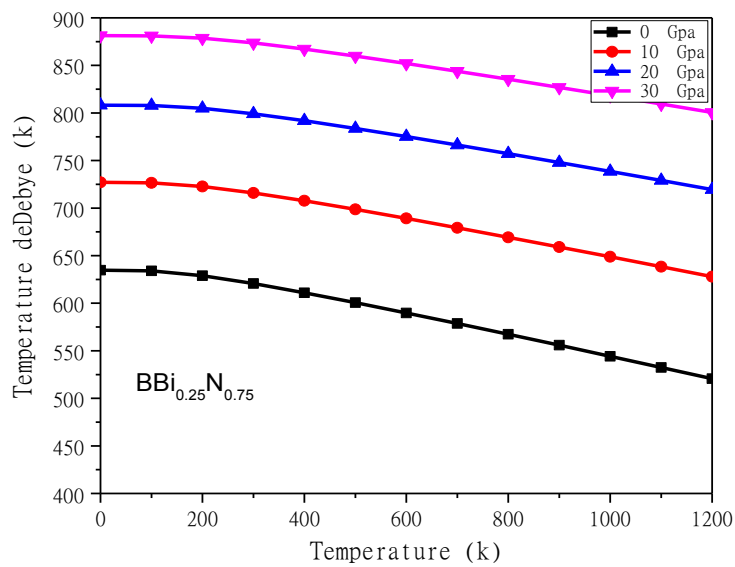


Figure IV - 40 Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température, à différentes pressions. ($BBi_{0.25}N_{0.75}$)

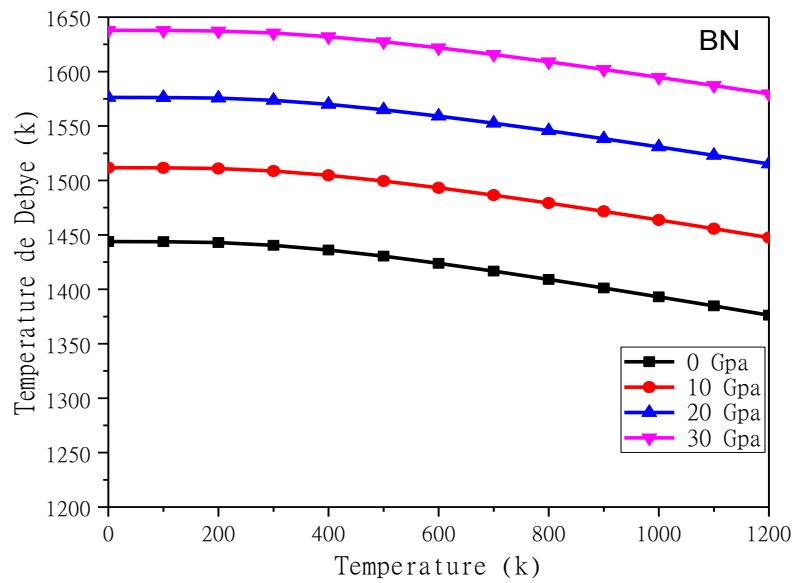


Figure IV - 41 Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température, à différentes pressions. (BN)

Pour des températures inférieures à 100 k, la température Debye reste quasiment constante, son changement est léger, mais elle commence à diminuer avec l'augmentation de la température. Alors que pour une température constante, la température de Debye augmente avec la pression.

Il est à noter que les valeurs statiques de la température de Debye (à $T=0$ et $P=0$) calculées à partir du modèle quasi-harmonique pour les cinq composés ($\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$) ($x=0; 0.25; 0.50; 0.75; 1$) sont proches aux valeurs calculées à partir des C_{ij} .

Référence :

- [1] Battal G. Yalcin1, “Structural , mechanical and thermodynamic properties of N-dope BBi compound under pressure,” *Appl. Phys. A*, vol. 122, no. 4, pp. 1–17, 2016, doi: 10.1007/s00339-016-0003-1.
- [2] E. O. Chi, W. S. Kim, and N. H. Hur, “Nearly zero temperature coefficient of resistivity in antiperovskite compound CuNMn_3 ,” *Solid State Commun.*, vol. 120, no. 7–8, pp. 307–310, 2001.
- [3] W. S. Kim, E. O. Chi, J. C. Kim, H. S. Choi, and N. H. Hur, “Close correlation among lattice, spin, and charge in the manganese-based antiperovskite material,” *Solid State Commun.*, vol. 119, no. 8–9, pp. 507–510, 2001.
- [4] Fatiha SAADAoui, “THESE DE DOCTORAT: Etude des premiers principes des propriétés des anti- pérovskites AlICNi_3 et AlIICNi_3 ,” UNIVERSITE DJILLALI LIABES FACULTE DES SCIENCES EXACTES SIDI-BEL-ABBES, 2016.
- [5] M. Ferhat and A. Zaoui, “Structural and electronic properties of III-V bismuth compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 11, p. 115107, 2006.
- [6] K. Amara, B. Soudini, D. Rached, and A. Boudali, “Molecular dynamics simulations of the structural, elastic and thermodynamic properties of cubic BBi,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 2, pp. 635–640, 2008.
- [7] B. G. Y. M. Ustundag, M. Aslan, “The first-principles study on physical properties and phase stability of Boron-V (BN, BP, BAs, BSb and BBi) compounds,” Elsevier B.V., 2014.
- [8] R. H. Wentorf Jr, “Cubic form of boron nitride,” *J. Chem. Phys.*, vol. 26, no. 4, p. 956, 1957.
- [9] A. Sani, B. Noheda, I. A. Kornev, L. Bellaiche, P. Bouvier, and J. Kreisel, “High-pressure phases in highly piezoelectric $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 2, p. 20105, 2004.
- [10] K. Bouamama, P. Djemia, K. Daoud, and S. M. Chérif, “Ab initio calculation of the elastic properties and the lattice dynamics of the $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ alloy,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 308–313, 2009.
- [11] Souad BENLAMARI and DIRECTRICE, “Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés ternaires (hydrures),” UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA, 2016.
- [12] T. Takeshita, K. A. Gschneidner Jr, D. K. Thome, and O. D. McMasters, “Low-temperature heat-capacity study of Haucke compounds CaNi_5 , YNi_5 , LaNi_5 , and ThNi_5 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 21, no. 12, p. 5636, 1980.
- [13] P. J. T. Joseph and P. P. Singh, “A first-principles comparison of the electronic properties of MgCyNi_3 and ZnCyNi_3 alloys,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 23, p. 5333, 2006.
- [14] O. L. Anderson, “A simplified method for calculating the Debye temperature from

- elastic constants,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 24, no. 7, pp. 909–917, 1963.
- [15] F. Saadaoui, F. Z. D. Khodja, M. D. Khodja, A. Elias, and A. Boudali, “First-principles calculations of structural, elastic, thermodynamic, and electronic properties of antiperovskites $A III CNi_3$ ($A III = Al, Ga, In$),” *Eur. Phys. J. B*, vol. 88, no. 12, pp. 1–11, 2015.
- [16] M. Ustundag, M. Aslan, and B. G. Yalcin, “The first-principles study on physical properties and phase stability of Boron-V (BN, BP, BAs, BSb and BBi) compounds,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 81, pp. 471–477, 2014.
- [17] M. A. Battal G. Yalcin \uparrow , Sadik Bagci, Mehmet Ustundag, “Electronic and optical properties of BBi and AlBi: Hybrid (YS-PBE0) function,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 98, pp. 136–141, 2015, doi: 10.1016/j.commatsci.2014.11.010.
- [18] B. G. Yalcin, “Band gap characterization of ternary BBi1-xNx Alloys: A First-Principles Study,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 128, no. 2, pp. 46–48, 2015, doi: 10.12693/APhysPolA.128.B-46.
- [19] BOUBENDIRA KHALED, “Thème : Etude des propriétés structurales , électroniques , Remerciements,” 2015.
- [20] C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, “Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 175, no. 1, pp. 1–14, 2006.
- [21] I. U. T. D. E. Saint Nazaire, “La Thermoélectricité,” 2008.
- [22] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, “BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 175, no. 1, pp. 67–71, 2006.
- [23] J.-H. Lee, J. Wu, and J. C. Grossman, “Enhancing the thermoelectric power factor with highly mismatched isoelectronic doping,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 1, p. 16602, 2010.
- [24] M. A. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, “GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 158, no. 1, pp. 57–72, 2004.
- [25] M. A. Blanco, A. M. Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, and R. Franco, “Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF_2 and Al_2O_3 ,” *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 368, pp. 245–255, 1996.
- [26] E. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco, A. M. Pendás, and A. Costales, “Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF_2 ,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, no. 9, pp. 1595–1601, 1998.
- [27] R. Hill, “The elastic behaviour of a crystalline aggregate,” *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, vol. 65, no. 5, p. 349, 1952.

Conclusion générale :

En utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2K. Nous avons effectué l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermoélectriques et thermodynamiques et optique des composés $B\text{Bi}1-x\text{N}x$ pour $x=(0,0.25,0.50,0.75,1)$.

Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation GGA-PBEsol,

À cause de la présence de l'élément lourd Bi dans nos composés, nous avons ajouté la correction du couplage spin-orbite.

Les paramètres structuraux des composés en question calculés avec l'approximation GGAPBEsol+SOC sont en accord avec les valeurs trouver théoriquement dans d'autres travaux alors que nous n'avons pas trouvé des valeurs expérimentales.

Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} satisferont les critères de stabilité des cristaux cubique, donc ces composés sont stables mécaniquement.

Nous avons également calculé le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , les coefficients d'anisotropie, le module de Young E et le coefficient de Poisson.

Les résultats montrent une grande anisotropie élastique et ils sont fragiles.

L'étude des structures de bandes nous informe que nos matériaux sont des semi conducteurs avec un gap qui varier avec la fraction molaire x et couvre une large gamme.

Nous avons calculé les propriétés thermoélectriques de nos composés tels que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique, le facteur de mérite,

. Les valeurs Positif du coefficient de Seebeck, sont supérieures, en valeur absolue,. Ceci indique que les matériaux sont de type p.

. Les valeurs du facteur de mérite ZT pour $B\text{Bi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$ et $B\text{Bi}$ sont très proche de l'unité. Ce qui indique que ces composés sont de bons candidats pour les applications thermoélectriques

. Essentiellement pour $B\text{Bi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$ qui maintient cette valeur pour un large intervalle de températures.

Pour les propriétés thermodynamique nous avons calculé les capacités calorifiques C_V et C_P , le coefficient de dilatation thermique α , la température de Debye à l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye, implémenté dans le programme Gibbs.

En fin nous voyons bien que la variation de la fraction molaire nous à permis d'obtenir des nouveaux matériaux avec des propriétés différentes.

